



POLICONDENSAÇÃO DE MONÔMEROS ORIUNDOS DE FONTES
RENOVÁVEIS

Frederico Wegenast Gomes

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

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

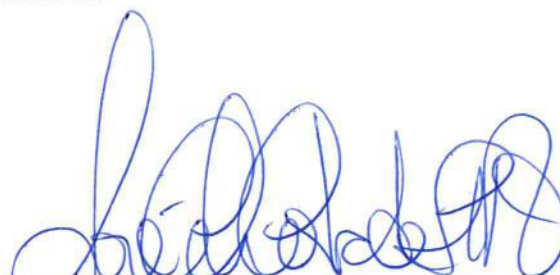
Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

POLYCONDENSAÇÃO DE MONÔMEROS ORIUNDOS DE FONTES
RENOVÁVEIS

Frederico Wegenast Gomes

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

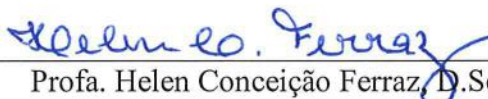
Examinada por:



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



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



Profa. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.



Dra. Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc.



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

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Gomes, Frederico Wegenast

Policondensação de Monômeros Oriundos de Fontes Renováveis/ Frederico Wegenast Gomes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXIV, 256 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Fernando Gomes de Souza Júnior

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 227-244.

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

AGRADECIMENTOS

A minha esposa, Martina, pelo amor, companheirismo e paciência ao longo dos anos que culminaram na presente tese. Martina foi pilar fundamental que garantiu minha caminhada, com carinhosos “puxões de orelha” e com onipresentes palavras de incentivo e amor. Muito obrigado por ser minha companheira e amiga em todas as esferas da vida.

A meus pais, Celina e Claudio, por terem garantido o desenvolvimento das ferramentas que eu usaria ao longo dos anos. Muito obrigado pelo amor, incentivo e inúmeros conselhos que permitiram que eu trilhasse o caminho que escolhesse.

A meu irmão, Eduardo, pelo amor e por garantir leveza e risadas que aliviaram as muitas horas de trabalho.

A meu orientador José Carlos, por ter compartilhando todo seu conhecimento e experiência, com alegria e amizade inigualáveis.

A meu orientador Fernando, pelo conhecimento transmitido, atenção e amizade ao longo dos anos.

A Remzi Becer, professor que me abriu as portas de seu laboratório em Londres e tornou o período de aprendizado profissional e pessoal muito mais fácil e enriquecedor.

À Helen, Márcia e Paulo por terem aceitado fazer parte da banca de avaliação e por toda a ajuda em muitos momentos da longa caminhada.

A Amanda, Bruno, Rafael e Renato, essenciais no desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigado pela amizade dentro e fora do laboratório.

A meus amigos que, mesmo com minha frequente ausência, foram sempre fonte de apoio e de alegria.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE pela oportunidade.

A Braskem pela confiança depositada, pelo apoio financeiro e por toda a contribuição ao longo do projeto.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

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

POLICONDENSAÇÃO DE MONÔMEROS ORIUNDOS DE FONTES
RENOVÁVEIS

Frederico Wegenast Gomes

Dezembro/2018

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Fernando Gomes de Souza Júnior

Programa: Engenharia Química

O presente estudo avaliou o uso de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) - PEF - modificados com ácido succínico e glicerol como possíveis substitutos ao poli(tereftalato de etileno) - PET, com ênfase na produção e processamento. Buscou-se também elucidar o comportamento da polimerização em relação às taxas de transferências de massa entre as fases fundida e gasosa, assim como desenvolver um modelo matemático capaz de descrever a evolução da reação, baseado nas massas de subprodutos e distribuições de massas molares ao longo do tempo. Foi observado que, apesar da síntese dos copolímeros furânicos por rota ambientalmente correta ser viável, a menor estabilidade térmica destes poliésteres sob condições de processamento (227 ± 12 °C) dificulta a substituição direta do PET em diversas aplicações comerciais. Os modelos desenvolvidos apresentaram boa reprodutibilidade dos dados experimentais e permitiram observar que a policondensação é altamente afetada pelas taxas de transferência de massa dos subprodutos, sobretudo durante a esterificação. Por fim, estudou-se também a síntese de poliésteres derivados do ácido succínico e a manipulação de sua estrutura. Com o auxílio de técnicas de funcionalização foi demonstrado ser possível realizar a inserção de grupamentos específicos na cadeia polimérica (6 a 100%) em diversas etapas da polimerização, permitindo a síntese de polímeros que não seriam facilmente obtidos por técnicas convencionais de polimerização.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

POLYCONDENSATION OF MONOMERS FROM RENEWABLE SOURCES

Frederico Wegenast Gomes

December/2018

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

Department: Chemical Engineering

The present study evaluated the use of poly(ethylene-2,5-furandicarboxylate) - PEF – copolymers modified with succinic acid and glycerol as possible substitutes for poly(ethylene terephthalate) - PET, with emphasis on the production and processing. The present study also sought to elucidate the polymerization behavior in relation to the mass transfer rates between the molten and gaseous phases, as well as to develop a mathematical model capable of describing the evolution of the reaction based on the masses of by-products and molar masses distributions over time. It was observed that although the synthesis of furanic copolymers by an environment friendly route is feasible, the lower thermal stability of the furanic polyesters under processing conditions (227 ± 12 °C) hinders the direct substitution of PET in several commercial applications. The developed models showed good reproducibility of the experimental data and allowed to observe that the polycondensation is highly affected by the mass transfer rates of the byproducts, especially during the esterification. Finally, the synthesis of polyesters derived from succinic acid and the manipulation of the structure of such polymers were also studied. Aided by functionalization techniques it was possible to insert specific groups in the polymer chain (6 to 100%) in different steps of the polymerization, allowing the synthesis of polymers that would not be easily obtained by conventional polymerization techniques.

Sumário

1.	Introdução.....	1
1.1.	Objetivos.....	8
1.2.	Estrutura da tese de doutorado.....	10
2.	Síntese e Caracterização de Poliésteres.....	11
2.1.	Síntese de polímeros.....	11
2.2.	Revisão de síntese de poliésteres furânicos.....	13
2.2.1.	Comentários adicionais.....	33
2.3.	Metodologia de síntese dos poliésteres furânicos.....	34
2.4.	Metodologia de caracterização.....	43
2.4.1.	Análise termogravimétrica (TGA).....	44
2.4.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	44
2.4.3.	Identificação da temperatura máxima de processamento.....	46
2.4.4.	Reologia.....	47
2.4.5.	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	48
2.5.	Insumos químicos.....	49
2.6.	Comentários finais.....	50
3.	Estudos de Processamento.....	51
3.1.	Contextualização.....	51
3.2.	Processamento de poliésteres furânicos.....	52
3.3.	Estudo do processamento por injeção.....	63
3.3.1.	Estudo da injeção do poli(tereftalato de etileno).....	64
3.3.2.	Primeiro estudo de injeção de copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).....	80
3.3.3.	Segundo estudo de injeção dos copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).....	95
3.3.4.	Ensaio de tração dos corpos de prova sintetizados com os copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol	111
3.3.5.	Ensaio de impacto IZOD.....	112
3.4.	Conclusão do estudo de injeção.....	113
4.	Estudos de Modelagem.....	116

4.1.	Revisão de modelagem da polimerização de poliésteres furânicos	116
4.2.	Modelagem empírica	123
4.2.1.	Desenvolvimento dos modelos empíricos	124
4.2.2.	Influência da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação na estabilidade térmica avaliada por análise termogravimétrica	144
4.2.3.	Conclusões dos estudos de modelagem empírica	146
4.3.	Modelagem fenomenológica.....	147
4.3.1.	Síntese do PEF	147
4.3.2.	Caracterização por cromatografia por permeação em gel (GPC) .	149
4.3.3.	Caracterização por cromatografia gasosa (GC).....	149
4.3.4.	Desenvolvimento dos Modelos.....	150
4.3.5.	Estimação de Parâmetros	159
4.3.6.	Resultados e Discussão.....	160
4.3.7.	Conclusões da modelagem fenomenológica.....	170
5.	Poliésteres succínicos	172
5.1.	Revisão bibliográfica sobre poliésteres succínicos para aplicações biomédicas	173
5.2.	Síntese de poliésteres succínicos e funcionalização	182
5.2.1.	Caracterização de poliésteres succínicos funcionalizados.....	183
5.2.2.	Insumos químicos	184
5.2.3.	Síntese do poliéster succínico-itacônico	185
5.3.	Funcionalização de poliésteres succínico-itacônicos.....	194
5.3.1.	Primeira metodologia de funcionalização - funcionalização do ácido itacônico como monômero	196
5.3.2.	Segunda metodologia de funcionalização - funcionalização do éster derivado do ácido itacônico.....	209
5.3.3.	Terceira metodologia de funcionalização – funcionalização do poliéster	214
5.4.	Conclusões do estudo de síntese e funcionalização de poliésteres succínicos	220
6.	Conclusão	222
6.1.	Sugestões para trabalhos futuros.....	225
	Referências Bibliográficas.....	227

Apêndice.....	245
---------------	-----

Índice de Figuras

Figura 1. Comportamento dos preços dos petróleos Brent e WTI no mercado internacional (em US\$/b). Adaptado de ANP (2016).....	2
Figura 2. Comportamento dos preços do petróleo WTI (em US\$/b). Adaptado de: https://www.tradingview.com/symbols/USOIL/	3
Figura 3. Reação em etapas para monômeros contendo apenas um tipo de grupamento funcional cada (polimerização do tipo AA-BB).....	13
Figura 4. Reação em etapas para um monômero contendo dois tipos de grupamentos funcionais distintos (polimerização do tipo A-B).....	13
Figura 5. Comparação entre as estruturas químicas do (a) ácido 2,5-furanodicarboxílico e do (b) ácido tereftálico.	14
Figura 6. Comparação entre as estruturas químicas do (a) poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e do (b) poli(tereftalato de etileno). “n” representa um número inteiro qualquer de unidades de repetição.	14
Figura 7. Fórmulas estruturais dos monômeros furânicos utilizados na síntese de poliésteres: (a) ácido 2,5-furanodicarboxílico; (b) cloreto de 2,5-furanodicarbonila; (c) ésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico, sendo “n” um número inteiro qualquer.	15
Figura 8. Esquema ilustrativo da unidade reacional: 1) reator; 2) impelidor tipo âncora; 3) linha de N ₂ ; 4) coluna de fracionamento; 5) manômetro; 6) condensador; 7) exaustão de N ₂ ou linha de vácuo; 8) vaso coletor de condensados.....	38
Figura 9. Possíveis produtos da esterificação completa de duas moléculas de ácido 2,5-furanodicarboxílico com moléculas de etilenoglicol. Partindo de duas moléculas de ácido 2,5-furanodicarboxílico obtêm-se quatro moléculas de água, independentemente da rota.	39
Figura 10. Esquema da transesterificação. Partindo de três moléculas de diéster (logo três anéis furânicos oriundos de três moléculas de ácido 2,5-furanodicarboxílico) foram geradas duas moléculas de etilenoglicol.	40
Figura 11. Comportamento reológico característico de materiais submetidos a diferentes taxas de cisalhamento.	47
Figura 12. Termograma de análise termogravimétrica obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial.....	65

Figura 13. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial.....	66
Figura 14. Corpos de prova de poli(tereftalato de etileno) usado para as análises de reologia.	68
Figura 15. Curva de viscosidade vs. taxa de cisalhamento obtida para o poli(tereftalato de etileno). As setas indicam o sentido do aumento e da diminuição da taxa de cisalhamento.....	68
Figura 16. Curva de tensão vs. taxa de cisalhamento obtida para o poli(tereftalato de etileno). As setas indicam o sentido do aumento e da diminuição da taxa de cisalhamento.	69
Figura 17. Cromatograma de permeação em gel obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial.	70
Figura 18. Corpo de prova Tipo V, segundo ASTM D638-10.....	71
Figura 19. Corpo de prova Tipo IV, segundo ASTM D638-10.....	72
Figura 20. Distribuição dos canais e frente de avanço da massa polimérica no interior do molde Tipo V.	73
Figura 21. Distribuição dos canais e frente de avanço da massa polimérica no interior do molde Tipo IV.....	73
Figura 22. Corpos de prova Tipo IV sintetizados com poli(tereftalato de etileno) nas condições reunidas na Tabela 5.....	76
Figura 23. Exemplos de corpos de prova de poli(tereftalato de etileno) antes e após ensaios de tração.....	78
Figura 24. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para os copolímeros após a polimerização em estufa (mudar cor).....	83
Figura 25. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 10, antes e após a polimerização em estufa (mudar padrão pontos).	83
Figura 26. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 3 após a polimerização em estufa.	85
Figura 27. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 5 após a polimerização em estufa.	85
Figura 28. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10 antes a polimerização em estufa.....	86

Figura 29. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10 após a polimerização em estufa.	86
Figura 30. Corpos de prova defeituosos sintetizados por compressão utilizando os copolímeros furânicos.	88
Figura 31. Corpos de prova sintetizados por compressão a 200 °C e 6 ton, utilizando os copolímeros furânicos.	89
Figura 32. Corpo de prova conformado por compressão a 200 °C e 6 ton, utilizando os copolímeros furânicos a ser analisado no reômetro.	89
Figura 33. Curva de viscosidade vs. taxa de cisalhamento característica dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.	90
Figura 34. Curva de tensão vs. taxa de cisalhamento característica dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.	90
Figura 35. Cromatograma de permeação em gel obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10.	91
Figura 36. Corpos de prova Tipo V para ensaios de tração (direita) e corpos de prova para ensaios de impacto (esquerda), confeccionados com os copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.	94
Figura 37. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 18, antes e depois da polimerização em estufa.	98
Figura 38. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 19, antes e depois da polimerização em estufa.	99
Figura 39. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 22, antes e depois da polimerização em estufa.	99
Figura 40. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para os copolímeros antes da polimerização em estufa.	100
Figura 41. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para os copolímeros após a polimerização em estufa.	100
Figura 42. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 22 após a polimerização em estufa.	102

Figura 43. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 18 após a polimerização em estufa.	102
Figura 44. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 19 após a polimerização em estufa.	103
Figura 45. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 19 antes da polimerização em estufa.....	103
Figura 46. Cromatograma de permeação em gel obtido para o copolímero sintetizado no experimento 18, antes e após a polimerização em estufa.....	105
Figura 47. Cromatograma de permeação em gel obtido para o copolímero sintetizado no experimento 19, antes e após a polimerização em estufa.....	106
Figura 48. Comparação dos cromatogramas de permeação em gel obtidos para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de experimentos, antes da polimerização em estufa.....	106
Figura 49. Comparação dos cromatogramas de permeação em gel obtidos para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de experimentos, após a polimerização em estufa.....	107
Figura 50. Corpo de prova de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificado com ácido succínico e glicerol fixado à garra da máquina universal de ensaios.	112
Figura 51. Corpo de prova fixado ao equipamento responsável pelo entalhe. .	112
Figura 52. Estrutura molecular do furoato de 2-hidróxietila.	119
Figura 53. Modelo cinético funcional de polimerização, sendo [COOH] o grupo ácido carboxílico; [OH] o grupo álcool e [COO] um grupo éster de qualquer tamanho.	120
Figura 54. Modelo descritivo do sistema de polimerização, no qual “A” representa os componentes contendo grupamentos ácido carboxílico; “G” representa os componentes contendo grupamentos hidroxila; “P” representa os ésteres de qualquer tamanho; “EG” representa o etilenoglicol; “H2O” representa a água e “N2” representa o nitrogênio.....	121
Figura 55. Distribuição de massas de subprodutos acumuladas como função do tempo de reação. O período em que a pressão do sistema é mantida em 760 mmHg corresponde à etapa de esterificação, enquanto o período caracterizado por pressões inferiores corresponde à etapa de transesterificação.	126

Figura 56. Distribuição de massas de subprodutos como função do tempo de reação para todos os experimentos do plano experimental.	128
Figura 57. Distribuição de massas de subprodutos como função do tempo de reação para a etapa de esterificação em todos os experimentos do plano experimental.	128
Figura 58. Distribuição de massas de subprodutos como função do tempo de reação para a etapa de transesterificação em todos os experimentos do plano experimental.	129
Figura 59. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletada na etapa de esterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	134
Figura 60. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo primeiro modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	135
Figura 61. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo segundo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	136
Figura 62. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletada na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo terceiro modelo. A reta de referência é aquela em que valores calculados e medidos são iguais.	138
Figura 63. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo primeiro modelo não-normalizado. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	139
Figura 64. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo segundo modelo não-normalizado. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	140
Figura 65. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado total obtidos experimentalmente e os preditos pelo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	142

Figura 66. Gráfico comparativo dos valores de eficiência de remoção de condensados obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.	143
Figura 67. Termogramas de análise termogravimétrica para amostras de polímero obtidas nas réplicas do ponto central do plano experimental.	144
Figura 68. Termogramas de análise termogravimétrica de amostras de polímeros obtidos em todas as condições do plano experimental.	145
Figura 69. Reação de esterificação do grupo carboxila do FDCA com o grupo hidroxila do EG.	151
Figura 70. Reação de esterificação do grupo carboxila do FDCA com grupos hidroxila presentes no final das cadeias.	151
Figura 71. Reação de transesterificação de dois grupos terminais hidroxilados.	151
Figura 72. Esquema ilustrativo do sistema de reação e variáveis utilizadas na modelagem: (1) reator; (2) alimentação de N ₂ ; (3) coluna de fracionamento; (4) manômetro; (5) condensador; (6) linha de vácuo; (7) coletor de subprodutos.	152
Figura 73. Massa de EG e de água condensados na esterificação: (a) condição A; (b) condição B. (MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predições do modelo; ED = dados experimentais.	162
Figura 74. Regiões de confiança para os parâmetros estimados para a condição A na esterificação. Os valores dos parâmetros estimados são representados pelo círculo central.	163
Figura 75. Massas de EG e de água condensados: (a) condição C; (b) condição D. MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predição do modelo; ED = dado experimental.	164
Figura 76. Gráfico de Arrhenius para os parâmetros estimados na esterificação com E_{app} e A_{app} iguais a 589,3 kJ mol ⁻¹ e 5,5x10 ⁶⁹ L.mol ⁻¹ .min ⁻¹ , respectivamente.	165
Figura 77. Valores experimentais e preditos para a transesterificação para as condições A e C: (a) massa de condensado acumulada; (b) massa molar média. (MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predição do modelo e ED = dado experimental).	167

Figura 78. Valores experimentais e preditos para a transesterificação para as condições B e D: (a) massa de condensado acumulada; (b) massa molar média. (MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predição do modelo e ED = dado experimental).....	169
Figura 79. Gráfico de Arrhenius para os parâmetros estimados na esterificação com E_{app} e A_{app} iguais a $50,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $2,7 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.....	169
Figura 80. Influência da temperatura nas constantes de transferência de massa do EG na etapa de transesterificação.....	170
Figura 81. Esquema ilustrativo da síntese do poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno).....	186
Figura 82. Termograma de TGA para o ácido itacônico.....	187
Figura 83. Esquema ilustrativo da unidade reacional usada para a síntese de poliésteres succínicos, na qual: 1) reator; 2) agitador magnético; 3) linha de N ₂ ; 4) linha de interligação isolada; 5) condensador; 6) exaustão de N ₂ ou linha de vácuo; 7) vaso coletor de condensados.....	187
Figura 84. Cromatogramas de GPC para os produtos de policondensação das reações conduzidas com ácido succínico na presença de hidroquinona.....	189
Figura 85. Produtos obtidos ao final da etapa de esterificação para as reações: R2 e R3.....	190
Figura 86. Espectro de ressonância magnética nuclear do produto R3 contendo picos característicos.....	190
Figura 87. Espectro de ressonância magnética nuclear do produto R8 contendo picos característicos.....	192
Figura 88. Comparação dos cromatogramas de permeação em gel obtidos para os produtos das reações R3 e R8.....	193
Figura 89. Funcionalização do IA como monômero.....	195
Figura 90. Funcionalização do éster após a etapa de esterificação.....	195
Figura 91. Funcionalização do polímero após a etapa de transesterificação....	195
Figura 92. Esquema simplificado da funcionalização do ácido itacônico com tiofenol usando benzilamina como catalisador.....	196
Figura 93. Esquema simplificado da funcionalização do ácido itacônico com tiofenol ou benzilamina.....	198

Figura 94. Espectro de RMN para a reação de funcionalização do ácido itacônico com tiofenol, onde: “F9 t0” representa o início da reação; “F9 t1” é a amostra analisada após 1h de reação; “F9 tf” representa o final da reação.	199
Figura 95. Espectro de RMN para a reação de funcionalização do ácido itacônico com benzilamina, onde “F10 t0” representa o início da reação; “F10 t1” é a amostra analisada após 1h de reação; “F10 tf” representa o final da reação.	200
Figura 96. Espectro de RMN para o experimento R4, no qual: “S1 t0” indica o início da etapa de funcionalização; “S1 tf” o final da funcionalização; “S2 tf” o final da esterificação; “S3 tf” o final da transesterificação.	203
Figura 97. Mecanismos de geração de radicais livres para o DMPA e BPO. “R” representa o radical livre.	204
Figura 98. Reação radicalar do TP com IA. “R” representa o radical livre.	205
Figura 99. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para as reações de funcionalização não catalisada e o polímero não funcionalizado.	207
Figura 100. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para as reações de funcionalização iniciada por BPO e o polímero não funcionalizado.	207
Figura 101. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para a reação de funcionalização iniciada por DMPA e o polímero não funcionalizado.	208
Figura 102. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para a reação de funcionalização com DT e o polímero não funcionalizado.	209
Figura 103. Espectro de RMN para o experimento R10, no qual: “S1 tf” indica o final da etapa de esterificação; “S2 to” o início da funcionalização; “S2 tf” o final da funcionalização; “S3 tf” o final da transesterificação.	211
Figura 104. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para os poliésteres funcionalizados e o polímero não funcionalizado.	212
Figura 105. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para o poliéster funcionalizado com DMPA e o polímero não funcionalizado.	213
Figura 106. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para a fração solúvel do produto funcionalizado com DT e o polímero não funcionalizado.	214
Figura 107. Espectro de RMN para o produto da funcionalização M6, realizada adotando-se o poliéster R3 (contendo HQ).	215
Figura 108. Espectro de RMN para o produto da funcionalização M7, realizada adotando-se o poliéster R8 (sem HQ).	216

Figura 109. Comparação de cromatogramas de permeação em gel para os produtos de funcionalização obtidos utilizando o poliéster R3 como base.	219
Figura 110. Comparação de cromatogramas de permeação em gel para os produtos de funcionalização obtidos utilizando o poliéster R8 como base.	219
Figura 111. Espectro de RMN do produto R1.	245
Figura 112. Espectro de RMN do produto R2.	245
Figura 113. Espectro de RMN do produto F4.	246
Figura 114. Espectro de RMN do produto F5.	246
Figura 115. Espectro de RMN do produto F7.	247
Figura 116. Espectro de RMN do produto F8.	247
Figura 117. Espectro de RMN do produto F11.	248
Figura 118. Espectros de RMN do produto R5 registrados no início da funcionalização, após 1 h de funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	248
Figura 119. Espectros de RMN do produto R6 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	249
Figura 120. Espectros de RMN do produto R7 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	249
Figura 121. Espectro de RMN do produto R9.	250
Figura 122. Espectros de RMN do produto R11 contendo picos característicos registrados ao final da esterificação, início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	250
Figura 123. Espectros de RMN do produto R12 contendo picos característicos registrados no início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	251
Figura 124. Espectros de RMN do produto R13 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	251

Figura 125. Espectros de RMN do produto R14 contendo picos característicos registrados no início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	252
Figura 126. Espectros de RMN do produto R15 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.	252
Figura 127. Espectro de RMN do produto M1.	253
Figura 128. Espectro de RMN do produto M2.	253
Figura 129. Espectro de RMN do produto M3.	254
Figura 130. Espectro de RMN do produto M4.	254
Figura 131. Espectro de RMN do produto M5.	255
Figura 132. Espectro de RMN do produto M8.	255
Figura 133. Espectro de RMN do produto M9.	256
Figura 134. Espectro de RMN do produto M10.	256

Índice de Tabelas

Tabela 1. Monômeros utilizados nas polimerizações.	49
Tabela 2. Temperaturas características de transição do poli(tereftalato de etileno) medidas em placa aquecida.	67
Tabela 3. Dimensões do corpo de prova Tipo V, segundo ASTM D638-10.....	71
Tabela 4. Dimensões do corpo de prova Tipo IV, segundo ASTM D638-10. ...	73
Tabela 5. Parâmetros de injeção para o poli(tereftalato de etileno).....	75
Tabela 6. Resultados dos ensaios de tração para os corpos de prova sintetizados com poli(tereftalato de etileno).....	78
Tabela 7. Resultados obtidos por Spinacé e De Paoli (2001) para ensaios de tração, realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL2000, utilizando corpos de prova ASTM D638 Tipo I sintetizados com RHOPET [®] S78, fabricado pela Rhodia Ster S.A.	79
Tabela 8. Reações usadas para a síntese de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol, utilizados no primeiro estudo de injeção.	81
Tabela 9. Temperaturas de fusão obtidas por calorimetria exploratória diferencial para os copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.....	85
Tabela 10. Temperaturas características observadas para os copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações, após a polimerização em estufa.....	87
Tabela 11. Parâmetros de injeção que resultaram nos melhores corpos de prova sintetizados com os copolímeros do primeiro bloco de reações.....	94
Tabela 12. Reações do segundo bloco de síntese de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol.	97
Tabela 13. Temperaturas de fusão obtidas por calorimetria exploratória diferencial para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações.	101
Tabela 14. Temperaturas características observadas para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações, após a polimerização em estufa.	104
Tabela 15. Parâmetros de injeção usados para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações.	110
Tabela 16. Plano experimental proposto com manipulação da vazão de gás de arraste e velocidade de agitação.	124

Tabela 17. Média das massas de subprodutos acumuladas como função do tempo de reação e erros de medição associados.	125
Tabela 18. Eficiência de remoção e massas de condensados recolhidos e estimados pela estequiometria de reação para cada um dos experimentos.	129
Tabela 19. Matriz de coeficientes de correlação entre os dados da Tabela 18.	130
Tabela 20. Modelo empírico normalizado para massa de condensado recolhido na esterificação.	133
Tabela 21. Primeiro modelo empírico normalizado para a massa de condensado recolhida na etapa de transesterificação.	135
Tabela 22. Segundo modelo empírico normalizado para a massa de condensado recolhido na etapa de transesterificação.	136
Tabela 23. Terceiro modelo empírico normalizado para a massa de condensado recolhida na etapa de transesterificação.	137
Tabela 24. Primeiro modelo empírico não-normalizado para a massa de condensado recolhida na etapa de transesterificação.	139
Tabela 25. Segundo modelo empírico não-normalizado para a massa de condensado recolhido na etapa de transesterificação.	140
Tabela 26. Modelo empírico normalizado para a massa de condensado total coletado.	141
Tabela 27. Modelo empírico normalizado para a eficiência de remoção do condensado total coletado.	142
Tabela 28. Condições de operação aplicadas nas análises de cromatografia gasosa.	150
Tabela 29. Equações usadas para descrever a etapa de esterificação.	153
Tabela 30. Equações usadas para descrever a etapa de transesterificação.	156
Tabela 31. Parâmetros estimados no modelo proposto.	160
Tabela 32. Condições experimentais das policondensações.	160
Tabela 33. Resultados da estimação de parâmetros para a etapa de esterificação.	161
Tabela 34. Resultado da estimação dos parâmetros do modelo usado para descrever a etapa de transesterificação.	166
Tabela 35. Monômeros utilizados nas polimerizações.	185

Tabela 36. Reações formuladas para a síntese do poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno).....	188
Tabela 37. Massas molares médias dos poliésteres sintetizados.	189
Tabela 38. Relação entre as integrais das áreas.	192
Tabela 39. Condições de síntese de poliésteres succínicos na presença e ausência de hidroquinona.	192
Tabela 40. Áreas dos picos característicos das duplas ligações (IA 1 e IA2) e dos ésteres (EG _{éster}) registradas para os poliésteres sintetizados.....	193
Tabela 41. Comparação das massas molares médias de R3 e R8.....	194
Tabela 42. Condições de funcionalização do ácido itacônico utilizando benzilamina como catalisador.	197
Tabela 43. Conversões observadas para as reações de funcionalização do AI com TP e BA.	198
Tabela 44. Conversões observadas para as reações de funcionalização do IA com TP e BA, isoladamente.	198
Tabela 45. Conversões observadas para as reações de funcionalização do AI com TP e BA independentemente.	200
Tabela 46. Condições experimentais adotadas na primeira metodologia de funcionalização.....	202
Tabela 47. Conversões calculadas para a síntese do poliéster funcionalizado utilizando a primeira metodologia de funcionalização.....	203
Tabela 48. Massas molares médias obtidas pela segunda metodologia de funcionalização.....	206
Tabela 49. Condições experimentais adotadas na segunda metodologia de funcionalização.....	210
Tabela 50. Conversões e massas molares obtidas para a síntese do poliéster funcionalizado utilizando a segunda metodologia de funcionalização.	211
Tabela 51. Condições de funcionalização dos poliésteres.....	216

Índice de Abreviações

Variáveis utilizadas na modelagem fenomenológica

a_i^L	Atividade do componente i na fase líquida
$a_i^{*,L}$	Atividade do componente i na interface da fase líquida
C_i	Concentração molar do componente i (mol.L^{-1})
DP_n	Grau de polimerização
f_{EG}^L	Fugacidade do EG na fase líquida (atm)
f_{EG}^G	Fugacidade do EG na fase gás (atm)
F	Vazão total de alimentação na coluna de fracionamento (mol.min^{-1})
G	Vazão total de gás que deixa a coluna de fracionamento (mol.min^{-1})
k_e	Constante de reação de esterificação ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_t	Constante de reação de transesterificação ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
$k_{L,iA}^E$	Constante de transferência de massa para o componente i na etapa de esterificação (mol.min^{-1})
$k_{L,EGA}^T$	Constante de transferência de massa para o EG na etapa de transesterificação ($\text{mol.min}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)
$k_{L,EGO}^T$	Constante de transferência de massa máxima para o EG na etapa de transesterificação ($\text{mol.min}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)
K_P	Capacidade da válvula de vácuo ($\text{L.atm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
L	Vazão molar de refluxo (mol.min^{-1})
m_i	Massa de condensado acumulado para o componente i (g)
\bar{M}_i	Massa molar do componente i (g.mol^{-1})
M_n	Massa molar média numérica (g.mol^{-1})
n_i^L	Número de mols do componente i na fase líquida (mol)
n_i^G	Número de mols do componente i na fase gasosa (mol)
$\dot{n}_{i,L}$	Taxa de transferência de massa para o componente i na fase líquida (mol.min^{-1})
\dot{n}_P	Fluxo molar total na linha de vácuo (mol.min^{-1})
P	Pressão do reator (atm)
P_i^o	Pressão de vapor do componente i (kPa)
q	Razão de excesso

\dot{Q}_{N_2}	Vazão molar de alimentação de nitrogênio (mol.min ⁻¹)
R	Constante universal dos gases (0.082 atm.L.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
r_j	Taxa de reação do componente j (mol.min ⁻¹)
t	Tempo (min)
T	Temperatura (K)
V	Volume da fase líquida (L)
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida da coluna de fracionamento
X	Conversão
y_i	Fração molar do componente i na fase gasosa da coluna de fracionamento
z_i	Fração molar do componente i na alimentação da coluna de fracionamento
α	Parâmetro da válvula
β	Parâmetro de decaimento da correlação de transferência de massa
ν_{ij}	Coefficiente estequiométrico para o componente i na reação com j
δ	Parâmetro da função da válvula
ρ_i	Massa específica do componente i (g.L ⁻¹)
φ_i	Fração volumétrica do componente i
φ_i^*	Fração volumétrica do componente i na interface da fase líquida
χ_f	Parâmetro de interação de Flory
ω_i	Fração molar do componente i na corrente de nitrogênio

1. Introdução

Recursos renováveis, dentre diversas possíveis definições, podem ser entendidos como espécies, animais ou vegetais, que são exploradas para benefício das atividades humanas, sem que sua sobrevivência seja posta em risco, sendo renovada em curto prazo por atividade biológica, ao invés de atividades geoquímicas de muito longa duração (BELGACEM e GANDINI, 2008; VILELA *et al.*, 2014).

A exploração industrial de recursos renováveis não representa qualquer atividade inovadora, uma vez que o homem, ao longo de seu desenvolvimento, tem explorado tais recursos para suprir suas necessidades por abrigo, roupas, ferramentas, armas, entre outros. Inicialmente, os recursos renováveis foram utilizados com nenhuma ou muito pouca modificação, tendo sido progressivamente manipulados por processos cada vez mais complexos, a fim de aperfeiçoar seu desempenho. Como exemplos de processos que exploram recursos renováveis, podem ser citados o curtimento de couro, a fabricação de papel, o condicionamento e tingimento de fibras naturais, a vulcanização de borracha natural, o uso tintas e vernizes, além da modificação química da celulose para preparar os primeiros polímeros termoplásticos, que alcançaram elevado grau de desenvolvimento tecnológico ainda no final do século XIX. No entanto, a importância dos recursos renováveis como fonte de matéria-prima para a indústria foi sendo gradualmente reduzida pelo desenvolvimento da carboquímica e, posteriormente, pelo surgimento da petroquímica (GANDINI, 2008; GANDINI *et al.*, 2009a, VILELA *et al.*, 2014).

A revolução industrial e o consumo exacerbado de insumos fósseis trouxeram, contudo, muitos impactos negativos, como o aumento significativo de variados tipos de emissões, incluindo gases do efeito estufa (MAPA, 2012). Nos últimos anos, a maior percepção e preocupação com os impactos ambientais causados pelas fontes de energia fósseis, seus produtos e processos, como também os fortes indicativos de que os gases do efeito estufa vêm sucessivamente perturbando o clima do planeta (IPCC, 2007), além da instabilidade nos preços do petróleo, deram origem a um ambiente sócio-político-econômico favorável ao melhor balanceamento das necessidades energéticas da população e do setor produtivo (ANP, 2014).

As instabilidades do setor petrolífero podem ser comprovadas por meio de análise dos preços do petróleo praticados no mercado mundial. Dados divulgados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em seu mais recente Boletim Anual de Preços (2016) mostraram que, após um período de alta nos preços do barril de petróleo até o terceiro trimestre de 2014, houve forte queda nos preços do óleo Brent e do WTI, como ilustrado na Figura 1. O petróleo Brent atingiu US\$ 26/b em janeiro de 2016, representando apenas 18% do valor máximo histórico observado em 2008, quando os preços alcançaram o patamar de US\$ 143/b (ANP, 2016). Contudo, *sites* de comercialização de ativos, como o “tradingview.com”, permitem observar que, desde o valor mínimo observado em 2016, os preços do petróleo estão novamente em ascensão, ultrapassando US\$ 72/b em julho de 2018, como observado na Figura 2.



Figura 1. Comportamento dos preços dos petróleos Brent e WTI no mercado internacional (em US\$/b). Adaptado de ANP (2016).

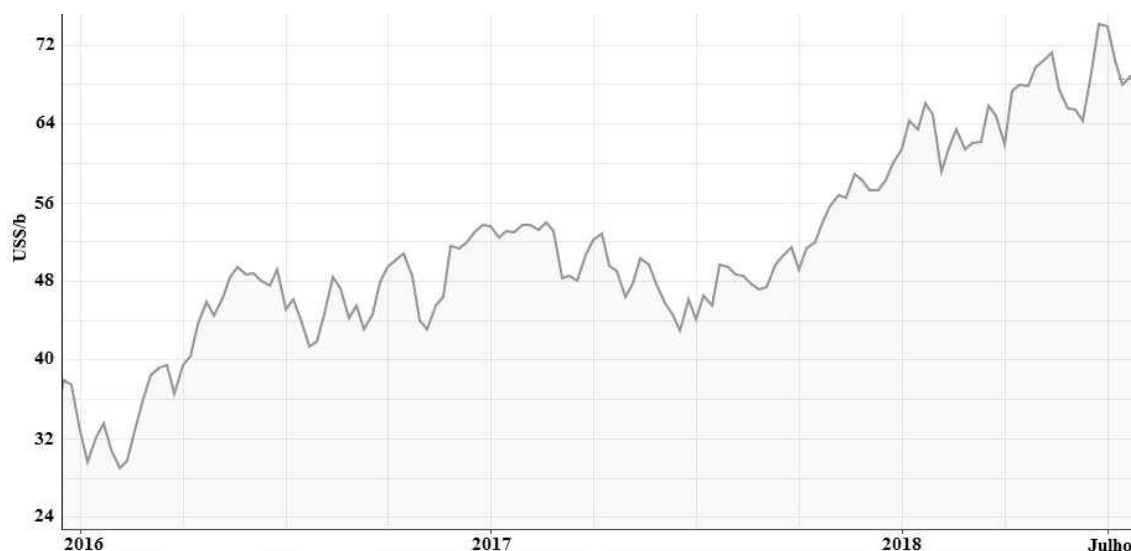


Figura 2. Comportamento dos preços do petróleo WTI (em US\$/b). Adaptado de: <https://www.tradingview.com/symbols/USOIL/>.

Os patamares elevados dos preços praticados no mercado internacional até 2014 e seu comportamento instável aumentaram a atratividade de projetos baseados em outras matérias-primas, criando oportunidades para uma futura economia sustentável baseada em fontes renováveis. É inquestionável que matérias-primas de origem vegetal apresentam potencial para substituir recursos fósseis como matérias-primas para produção industrial, abrangendo tanto setores de energia como de produtos químicos, não energéticos e de materiais. Nesse contexto, os estudos envolvendo o setor químico, incluindo a produção de polímeros a partir de fontes renováveis, ganha cada vez mais espaço, uma vez que parte importante do petróleo produzido no mundo é utilizado para a produção de insumos químicos e plásticos (CHERUBINI, 2010).

Uma publicação do Departamento de Energia Americano (DOE), datada de 2004, identificou doze compostos com maior potencial para aplicação na chamada indústria química verde. Os compostos listados podem ser produzidos a partir de açúcares por conversões biológicas ou químicas e, por conterem grupamentos químicos específicos, podem posteriormente ser convertidos em uma nova família de moléculas ou produtos de elevado valor agregado. Os compostos citados são: ácidos 1,4-dicarboxílicos (ácido succínico, ácido fumárico e ácido málico), ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido 3-hidroxiopropiônico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutâmico, ácido itacônico, ácido levulínico, 3-hidroxi-butirilactona, glicerol, sorbitol e xilitol/arabinitol (WERPY e PETERSEN, 2004). Para a síntese de polímeros, e mais

especificamente para a síntese de poliésteres, alguns compostos apresentam especial destaque, como o ácido succínico e o ácido 2,5-furanodicarboxílico.

O ácido succínico pode ser obtido a partir de matérias-primas petroquímicas por hidrogenação catalítica do anidrido ou do ácido maleico, ou ser sintetizado bioquimicamente a partir de açúcares por meio de processos fermentativos. Vários micro-organismos foram relatados como bons produtores de ácido succínico, como *Actinobacillus succinogenes*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Mannheimia succiniciproducens*, assim como uma cepa de *Escherichia coli* recombinante, sendo utilizados para a produção industrial por apresentarem altos rendimentos e menor produção de subprodutos. Diversas matérias-primas podem ser usadas para esse fim, incluindo amido de milho, soro de leite, melação de cana, glicerol, lignoceluloses, cereais e hidrolisados de palha, de maneira que a produção microbiana de ácido succínico constitui um processo totalmente renovável (WERPY e PETERSEN, 2004; CHEN E PATEL, 2012; HARMSEN e HACKMANN, 2013; VILELA *et al.*, 2014).

Estima-se que o mercado global de ácido succínico no ano de 2011 flutuou entre 40 e 50 mil toneladas, das quais mais de 97% da produção foi de origem petroquímica e apenas 3% de origem biotecnológica (HARMSEN e HACKMANN, 2013; WEASTRA, 2013). De acordo com uma projeção realizada pela companhia WEASTRA, o mercado de ácido succínico deve atingir aproximadamente 600 mil toneladas em 2020, crescendo a uma taxa anual média de 33% entre 2010 e 2020. O valor total do mercado de ácido succínico em 2011 foi estimado em cerca de 63 milhões de dólares americanos, podendo atingir 539 milhões de dólares americanos em 2020.

Um grande crescimento da produção de ácido succínico de base biotecnológica é esperado, impulsionado principalmente pelo aumento do uso deste ácido como intermediário químico e como monômero para a síntese de poliésteres biodegradáveis. Diversas grandes empresas e consórcios estão desenvolvendo novos processos e/ou realizando o escalonamento da produção a partir de rotas biotecnológicas. Em 2011, o preço do ácido succínico petroquímico oscilou entre 2.400 a 2.600 dólares/tonelada, enquanto o de base biotecnológica flutuou entre 2.860 e 3.000 dólares/tonelada (WEASTRA, 2013). Contudo, com o aumento da demanda pelo produto de base biotecnológica e com o aumento nos custos de produção a partir da rota petroquímica, espera-se que os preços tendam a se equiparar ou que ocorra a inversão dos preços em

futuro próximo (HARMSSEN e HACKMANN, 2013; WEASTRA, 2013; VILELA *et al.*, 2014).

O elevado tamanho e a expectativa de crescimento do mercado produtor de ácido succínico são indicativos de que tal composto apresenta vasta gama de aplicações, sendo utilizado em nichos de mercado com alto valor agregado e em aplicações de grande volume (CHEN E PATEL, 2012; WEASTRA, 2013; VILELA *et al.*, 2014). Em 2011, as maiores demandas por ácido succínico compreenderam os setores de resinas, revestimentos e pigmentos (respondendo por 19,3% do mercado mundial), fármacos (15,1%), alimentos (12,6%), poli(succinato de butileno)/poli(succinato-co-tereftalato de butileno) (9%) e poliéster polióis (6,2%) (WEASTRA, 2013).

Contudo, é no setor farmacêutico que o ácido succínico encontra um de seus usos mais nobres. Nesse setor, o ácido succínico é utilizado para a síntese de diversos medicamentos, como agentes anti-carcinogênicos (succinato de cálcio, dentre outros sais que podem ser obtidos a partir do ácido), sedativos, contraceptivos, antídotos para toxinas, síntese de vitamina A, entre outros (WEASTRA, 2013). Por dar origem a macromoléculas biocompatíveis e biodegradáveis, o ácido succínico pode ser utilizado também na síntese de dendrímeros para uso como portadores de agentes de contraste, de vetores sintéticos para transferência de genes, de veículos para vetorização de drogas, na engenharia de tecidos, entre outras aplicações (GRINSTAFF, 2002; CARNAHAN e GRINSTAFF, 2001; CARNAHAN e GRINSTAFF, 2006; BECHTHOLD *et al.*, 2008; BARRETT e YOUSAF, 2009).

O ácido 2,5-furanodicarboxílico, por sua vez, pode ser produzido por rotas químicas tanto a partir da oxidação do 5-hidroxiacetilfurfural, obtido a partir da desidratação catalisada da frutose, sacarose ou inulina, quanto a partir da desidratação oxidativa da glicose. Uma estratégia completamente biotecnológica propõe o uso de enzimas para a bioconversão de 5-hidroxiacetilfurfural em ácido 2,5-furanodicarboxílico. Estudos envolvendo cloroperoxidase de *Caldariomyces fumago* realizam a oxidação do 5-hidroxiacetilfurfural, resultando em misturas contendo de 60 a 75% de ácido 2,5-furanodicarboxílico. Uma cepa de *Pseudomonas putida* S12, geneticamente modificada para expressar uma 5-hidroxiacetilfurfural/furfural oxidorreductase de *Cupriavidus basilensis* HMF14, também foi empregada para produzir ácido 2,5-furanodicarboxílico a partir de 5-hidroxiacetilfurfural, utilizando glicerol como fonte de carbono e apresentando um rendimento de 97% (LECOMTE *et al.*, 1999;

MOREAU *et al.*, 2004; WERPY e PETERSEN, 2004; GANDINI, 2008; KOOPMAN *et al.*, 2010; LILGA *et al.* 2010; CHEN e PATEL, 2012; VILELA *et al.*, 2014).

No entanto, por falta de viabilidade econômica imediata, o ácido 2,5-furanodicarboxílico ainda não é comercializado em escala industrial, sendo produzido sob demanda por poucas empresas, atendendo principalmente o uso científico. A produção mundial anual estimada situa-se entre três e cinco toneladas. O preço, que varia a depender da pureza e da quantidade, supera 2.300 dólares americanos por quilo, totalizando um mercado de aproximadamente 10 milhões de dólares americanos (WEASTRA, 2013).

A viabilidade da produção em larga escala do ácido 2,5-furanodicarboxílico encontra-se absolutamente dependente do preço desse composto, frente aos diversos produtos químicos que o ácido 2,5-furanodicarboxílico almeja substituir. Em 2013, um relatório da WEASTRA estimava um mercado endereçável para este composto (no caso de substituição completa de outros produtos químicos em suas aplicações), em cerca de 50,5 milhões de toneladas, tomando por base a demanda para o ano de 2011 (DE JONG *et al.*, 2012; WEASTRA, 2013). Contudo, tal projeção pode ser considerada bastante otimista, pois não avalia o desempenho do ácido 2,5-furanodicarboxílico como substituto, não considera o desenvolvimento de novas rotas de síntese para os compostos já consagrados, assim como ignora o possível surgimento de novos concorrentes. Dessa forma, a projeção considerando tais fatores e a capacidade produtiva já planejada, estima um mercado de ácido 2,5-furanodicarboxílico ligeiramente inferior a 500 mil toneladas/ano em 2020 (WEASTRA, 2013).

O ácido 2,5-furanodicarboxílico apresenta um grande potencial mercadológico, pois é um composto bastante versátil, sendo possível produzir a partir dele uma série de derivados, por intermédio de transformações químicas relativamente simples (GOMES, 2009). O ácido 2,5-furanodicarboxílico pode ser utilizado em substituição ao: ácido tereftálico, na síntese de poliamidas e de homólogos ao poli(tereftalato de etileno) e poli(tereftalato de butileno); bisfenol A, na síntese de policarbonatos; ácido adípico ou anidrido ftálico, na produção de poliésteres polióis e plastificantes; entre outros. Pode ainda ser utilizado como plataforma química para a produção de novos solventes (WEASTRA, 2013).

O maior potencial, contudo, se encontra na produção de poliésteres, principalmente o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), polímero com propriedades

comparáveis às do poli(tereftalato de etileno) e que pode ser totalmente sintetizado a partir de matéria-prima renovável via esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol (WERPY e PETERSEN, 2004; GANDINI *et al.*, 2008; REIS, 2009).

Vale salientar, contudo, que o mecanismo impulsionador das pesquisas envolvendo a síntese de polímeros a partir de fontes renováveis não se restringe à criação de alternativas aos polímeros de origem fóssil, a fim de suavizar as possíveis oscilações na oferta/preço do petróleo. O processo de transição de matérias-primas fósseis para matérias-primas de base biológica renovável e sustentável garante, também, a redução no aporte de carbono para a biosfera terrestre, uma vez que não há mais a transformação e transferência do carbono das reservas fósseis e seu aprisionamento em polímeros. Os polímeros de fonte renovável, por sua vez, realizam a transferência do carbono já presente na atmosfera para os polímeros, constituindo o chamado “sequestro de carbono”. Mais especificamente, o gás carbônico da atmosfera é capturado pelas plantas, que o transformam em compostos orgânicos que serão utilizados como blocos construtivos, que por sua vez serão processados e darão origem aos monômeros a serem utilizados na síntese de polímeros (MAPA, 2012).

Em termos de emissões de gases do efeito estufa, a síntese de polímeros a partir de fontes renováveis pode ter duas possíveis abordagens. A primeira entende que o carbono de base biológica é um carbono neutro, uma vez que o gás carbônico retirado da atmosfera durante a fotossíntese é devolvido para a atmosfera dentro de um período de tempo limitado. A abordagem alternativa considera que há o armazenamento de carbono (ao menos para aplicações cujo tempo de vida é maior que um ano). O raciocínio em que se baseia essa abordagem é o mesmo já apresentado, em que o carbono é extraído da atmosfera durante o crescimento da planta e é então incorporado nos produtos de base biológica. Vale ressaltar que o gás carbônico oriundo dos combustíveis fósseis utilizados nos auxiliares ao cultivo, como o processamento das culturas, síntese de fertilizantes e transporte, deve ser contabilizado separadamente (CHEN e PATEL, 2012).

Um exemplo simples da redução das emissões de gases do efeito estufa e aprisionamento de carbono, conseguidos por meio da produção de polímeros a partir de fontes renováveis, é encontrado na síntese de polímeros derivados do ácido succínico. A fermentação para a produção desse ácido demanda o consumo de gás carbônico, a diferentes proporções molares, a depender da rota metabólica do micro-organismo

empregado. Teoricamente, um mol de glicose e dois mols de gás carbônico são transformados em dois mols de ácido succínico. Contudo, tal equilíbrio pode ser afetado por diversos subprodutos de fermentação, incluindo derivados do acetato e do formato (ZEIKUS *et al.*, 1999; BECHTHOLD *et al.*, 2008; CHEN E PATEL, 2012; HARMSEN e HACKMANN, 2013; VILELA *et al.*, 2014).

Outro possível exemplo envolve o estudo realizado por Eerhart *et al.* (2012). Os autores realizaram balanços de energia e de emissão de gases do efeito estufa por aplicação da metodologia de avaliação do ciclo de vida na cadeia produtiva do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). Consideraram a produção de frutose a partir de amido de milho; a conversão da frutose em derivados furânicos; a oxidação para o ácido 2,5-furanodicarboxílico; e, por fim, a polimerização com etilenoglicol, dando origem ao poliéster. Quando comparada com rotas convencionais de produção de poli(tereftalato de etileno), a síntese de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) permitiu a redução do consumo energético de 40% a 50% e uma redução das emissões de gases de efeito estufa de 45% a 55%. Os autores destacaram que, considerado o mercado mundial de garrafas de poli(tereftalato de etileno), de cerca de 15 milhões de toneladas anuais, a substituição completa por garrafas sintetizadas com poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) permitiria poupar entre 440 e 520 PJ de energia e reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 20 a 35 milhões de toneladas de gás carbônico e equivalentes por ano.

1.1. Objetivos

Baseado no cenário exposto nos parágrafos anteriores, o presente trabalho teve como objetivo dar continuidade ao estudo realizado por Gomes (2013), associado ao desenvolvimento de novas resinas poliméricas empregando monômeros que podem ser obtidos a partir de matérias-primas de origem renovável, em especial o ácido 2,5-furanodicarboxílico e o ácido succínico.

Objetivou-se avaliar o potencial de aplicação de copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) em nichos de mercado dominados pelo poli(tereftalato de etileno), identificando as diferenças envolvidas no processamento desses poliésteres e as barreiras tecnológicas encontradas para que o processamento dos poliésteres furânicos pudesse ser efetuado de forma satisfatória. Mais especificamente,

procurou-se avaliar a viabilidade da adaptação das condições de processamento do poli(tereftalato de etileno) para os poliésteres furânicos. Assim, ao longo do trabalho, foi realizado um estudo comparativo entre o processamento por injeção de uma amostra comercial de poli(tereftalato de etileno) “grau garrafa” e o processamento de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com ácido succínico e glicerol, sintetizados no laboratório.

Em seguida, buscando-se o melhor entendimento da polimerização em fase fundida do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol realizou-se um estudo de modelagem empírica e fenomenológica da policondensação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol. Entende-se ser essencial o conhecimento a respeito dos mecanismos capazes de limitar a evolução da reação, sejam eles oriundos da cinética química ou da transferência de massa, a fim de que seja possível executar o projeto dos reatores de polimerização e escalonar o processo, para escalas maiores que as usadas no laboratório. Assim, desenvolveu-se um modelo matemático capaz de representar suficientemente bem a evolução temporal da reação, em especial a quantidade de subprodutos gerados e a distribuição de massas molares, auxiliando na compreensão sobre as possíveis restrições difusionais existentes que limitem a evolução da reação.

Por fim, visando a aproveitar a já comprovada biocompatibilidade do ácido succínico, investiu-se na síntese e funcionalização de poliésteres obtidos a partir desse ácido. Objetivou-se avaliar a viabilidade da manipulação da estrutura química de poliésteres succínicos, inserindo grupos funcionais que interajam preferencialmente com compostos bioquímicos, o que poderia potencializar o uso em aplicações biomédicas. Reações de copolimerização com ácido itacônico foram realizadas de modo a permitir a posterior funcionalização por reações do tipo *click chemistry*, mais bem detalhada nos capítulos seguintes.

A síntese e funcionalização dos diferentes polímeros e copolímeros, bem como a caracterização físico-química, foram integralmente realizadas no Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) pertencente ao Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O estudo de processamento dos polímeros foi realizado no Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos (LAMAP), pertencente à Divisão de Processamento e Caracterização de

Materiais (DPCM) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Os estudos de síntese e funcionalização de poliésteres derivados do ácido succínico foi conduzida no *Polymer Chemistry Laboratory* pertencente à *Queen Mary University of London* (Londres, Reino Unido). Como a literatura a respeito da funcionalização de poliésteres por *Click Chemistry* é escassa e as técnicas ainda não foram estudadas de forma abrangente, a realização desta parte da tese de doutorado no exterior foi de fundamental importância, pois possibilitou a realização de experimentos em um tema dominado pelo grupo orientado pelo DSc. Remzi Becer no Reino Unido e ainda pouquíssimo explorado no Brasil.

1.2. Estrutura da tese de doutorado

A presente Tese de Doutorado está organizada em seis capítulos e uma lista de referências bibliográficas. A fim de facilitar a compreensão, optou-se por não concentrar a revisão da literatura em um único capítulo, subdividindo-a em seções individuais a serem apresentadas, quando pertinente, no início de cada capítulo.

O Capítulo 1 é constituído pela presente introdução. O Capítulo 2 apresenta uma revisão dos processos usados para a síntese dos poliésteres furânicos e as metodologias de polimerização e caracterização propostas. O Capítulo 3 contém a revisão dos trabalhos relacionados ao processamento de poliésteres furânicos e os estudos de processamento por injeção do poli(tereftalato de etileno) e de copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). O Capítulo 4 é constituído por um estudo de modelagem empírica e fenomenológica da polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico. O Capítulo 5 apresenta o estudo de síntese de poliésteres derivados do ácido succínico e sua funcionalização. O Capítulo 6 apresenta as principais conclusões obtidas e algumas propostas para a realização de estudos futuros. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas para a elaboração desta tese de doutorado, seguida de um Apêndice contendo resultados complementares de análises dos poliésteres.

2. Síntese e Caracterização de Poliésteres

O presente capítulo apresenta uma discussão abrangente sobre a síntese de polímeros, aprofundando a descrição dos processos que levam à produção de poliésteres furânicos. Mais especificamente, o capítulo contém uma revisão da literatura de artigos científicos em que são sintetizados poliésteres contendo o anel furânico por reações em etapas. São também descritas em detalhes as metodologias utilizadas para a polimerização e para a caracterização dos polímeros desenvolvidos ao longo do presente trabalho.

2.1. Síntese de polímeros

Polímeros podem ser agrupados dentro de diversas classificações. Dentre elas, a classificação baseada na estrutura química do polímero divide os polímeros entre materiais de condensação ou de adição. Outra classificação, baseada no mecanismo de síntese, divide esses materiais em polímeros obtidos por polimerizações em etapas ou por polimerização em cadeia. É importante ressaltar que, embora a maioria dos polímeros de condensação seja obtida por polimerização em etapas e a maioria dos polímeros de adição seja sintetizada por polimerização em cadeia, tal comportamento não constitui uma regra e tais classificações não são necessariamente equivalentes (ODIAN, 2004).

Os polímeros são ditos de condensação quando são formados a partir da reação de grupos funcionais (como ácidos carboxílicos e hidroxilas, por exemplo) presentes nos monômeros dos quais eles provêm, com usual liberação de um subproduto de reação (água, por exemplo). Dessa forma, os meros na cadeia polimérica diferem de seus monômeros pela perda da molécula liberada como subproduto de reação. Polímeros de adição, por sua vez, são obtidos a partir da reação de monômeros sem que ocorra liberação de subprodutos, apresentando em sua cadeia meros com a mesma composição química dos monômeros. Contudo, existem polímeros que podem não cumprir tais requisitos (GOWARIKER *et al.*, 1986; MISRA, 1993; ODIAN, 2004).

Assim, de forma mais abrangente, um polímero é classificado como de condensação se: (i) a síntese envolve a eliminação de subprodutos; (ii) contém grupos funcionais éster, amida, uretano, sulfeto ou éter como parte da cadeia principal de polímero; (iii) os meros não contêm todos os átomos presentes no monômero hipotético. Caso contrário, o polímero é classificado como de adição (ODIAN, 2004).

A polimerização em etapas ocorre por meio da reação de grupos funcionais, o que possibilita a reação entre quaisquer moléculas presentes no meio de reação, independentemente do tamanho. Assim, o polímero cresce em “saltos”, por meio da junção de duas cadeias poliméricas em crescimento. A polimerização em cadeia, por sua vez, se inicia com a geração de um sítio reativo, seja ele um radical livre, um cátion, um ânion ou um sítio de coordenação. Em seguida, ocorre a reação de um monômero com o sítio ativo e a propagação desse sítio, permitindo a adição de novos monômeros à cadeia em crescimento. Assim, o polímero cresce pela adição sequencial de monômeros, desde que haja um sítio reativo ativo, sem o qual dois monômeros ou cadeias de diferentes tamanhos não reagem entre si (MISRA, 1993; ODIAN, 2004).

Outra diferença marcante entre os dois mecanismos reside na forma como a conversão está atrelada ao tamanho das cadeias poliméricas. Na polimerização em etapas, os monômeros são consumidos paulatinamente, dando origem a cadeias de pequeno tamanho que reagem entre si, dando origem a cadeias com tamanho igual à soma das duas cadeias que reagiram. Assim, ao longo de toda a reação, coexistem cadeias de todos os tamanhos, sendo que as cadeias de tamanho elevado estão presentes apenas quando as conversões são elevadas. Na polimerização em cadeia, por outro lado, cadeias de elevados tamanhos coexistem com monômeros ainda não reagidos e relativamente poucas cadeias em crescimento, de forma que, durante o processo de aumento da conversão, ocorre apenas o aumento do número de cadeias de elevado tamanho (ODIAN, 2004; NICHOLSON, 2006).

Analisando mais especificamente as reações em etapas, mecanismo de polimerização explorado no presente trabalho, percebe-se que há basicamente duas possibilidades de polimerizações. Na primeira, representada pela Figura 3, cada monômero empregado apresenta dois ou mais grupamentos funcionais de apenas um único tipo, polimerização do tipo AA-BB. Na segunda, representada pela Figura 4, um monômero apresenta dois ou mais grupamentos funcionais de tipos diferentes, polimerização do tipo A-B (GOWARIKER *et al.*, 1986; ODIAN, 2004). Vale ressaltar

que é possível pensar em um processo de polimerização utilizando ambas as possibilidades.

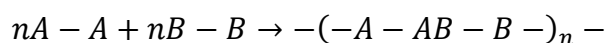


Figura 3. Reação em etapas para monômeros contendo apenas um tipo de grupamento funcional cada (polimerização do tipo AA-BB).

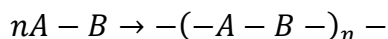


Figura 4. Reação em etapas para um monômero contendo dois tipos de grupamentos funcionais distintos (polimerização do tipo A-B).

A polimerização em etapas, por geralmente envolver reações reversíveis entre grupos funcionais, demanda o controle do equilíbrio químico da reação, sendo necessária a remoção constante de subprodutos para que sejam atingidas elevadas conversões. Paralelamente, para atingir elevados tamanhos de cadeia por meio de reações envolvendo grupos funcionais, é necessário que os monômeros encontrem-se em proporções próximas da estequiométrica (ODIAN, 2004). Caso um deles esteja em grande excesso, ambas as extremidades das cadeias tendem a apresentar o mesmo grupamento funcional terminal, impossibilitando a reação entre as cadeias e restringindo a massa molar final atingida.

2.2. Revisão de síntese de poliésteres furânicos

Entre os diversos compostos furânicos já conhecidos, o ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) tem recebido especial destaque na literatura, principalmente por sua semelhança estrutural com o ácido tereftálico, como pode ser observado na Figura 5. Tal característica confere grande potencial para uso como matéria-prima em diversas aplicações industriais e de química fina, uma vez que é possível produzir diversos derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico por meio de transformações químicas relativamente simples (MOORE e KELLY, 1978; WERPY e PETERSEN, 2004; GOMES, 2009).

Avanços nos processos de síntese do ácido 2,5-furanodicarboxílico e a real perspectiva de produção em escala industrial renovaram o interesse pela produção de

polímeros furânicos que possam mimetizar polímeros já consagrados no mercado, contudo obtidos de fonte petroquímica. Nesse contexto, os poliésteres ganham destaque, especialmente o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). Esse poliéster furânico vem sendo sucessivamente apontado como um possível substituto do poli(tereftalato de etileno), dada a semelhança estrutural existente entre as cadeias poliméricas de ambos, como observado na Figura 6. Além disso, algumas propriedades físico-químicas do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e do poli(tereftalato de etileno) são comparáveis. O poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) é termicamente estável até 300 °C e apresenta temperatura de fusão entre 210 e 215 °C (GANDINI *et al.* 2009b). Alguns estudos demonstraram o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) apresenta permeabilidade à água e ao oxigênio menores que o poli(tereftalato de etileno), tendo sido registradas reduções de 19 vezes na permeabilidade ao gás carbônico (DE JONG *et al.*, 2009b, BURGESS *et al.*, 2015).



Figura 5. Comparação entre as estruturas químicas do (a) ácido 2,5-furanodicarboxílico e do (b) ácido tereftálico.

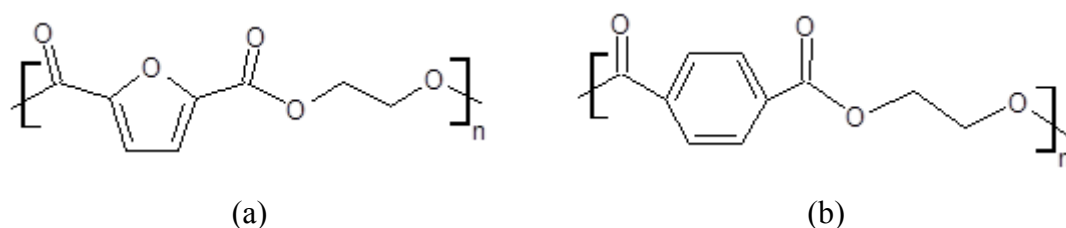


Figura 6. Comparação entre as estruturas químicas do (a) poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e do (b) poli(tereftalato de etileno). “n” representa um número inteiro qualquer de unidades de repetição.

A síntese de poliésteres furânicos, incluindo o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), é reportada na literatura a partir de três monômeros furânicos, cujas fórmulas estruturais são mostradas na Figura 7: o ácido 2,5-furanodicarboxílico; seu derivado diclorado, o cloreto de 2,5-furanodicarbonila; e seus derivados ésteres, principalmente o

2,5-furanodicarboxilato de dimetila. A rota química de síntese varia de acordo com o monômero utilizado, mas envolve sempre a reação com alcoóis polihidroxilados, geralmente com duas ou três hidroxilas. De forma geral, os principais processos de síntese podem ser reunidos em três grandes grupos:

- polimerização em solução, ou polimerização interfacial, a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico ou cloreto de 2,5-furanodicarbonila, seguida da transesterificação catalisada e à pressão reduzida dos diésteres ou oligômeros sintetizados (GOMES *et al.*, 2011; DE JONG *et al.*, 2014; GRUTER *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2012; CODOU *et al.*, 2014; GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2014; PAPAGEORGIU *et al.*, 2014; THIYAGARAJAN *et al.*, 2014; MOORE e KELLY, 1978);
- transesterificação catalisada de ésteres (derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico) com alcoóis, em atmosfera de nitrogênio ou argônio, seguida de uma nova transesterificação catalisada a pressão reduzida (DE JONG *et al.*, 2014; GRUTER *et al.*, 2012; GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2014; PAPAGEORGIU *et al.*, 2014; THIYAGARAJAN *et al.*, 2014; MOORE e KELLY, 1978);
- esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com alcoóis, seguida da transesterificação catalisada e à pressão reduzida dos diésteres ou oligômeros sintetizados (GOMES *et al.*, 2011; GRUTER *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2012; CODOU *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2012a).

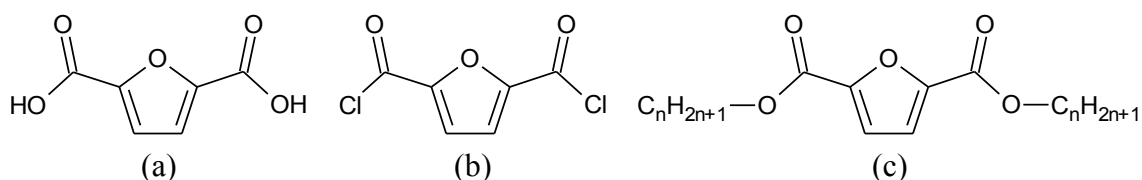


Figura 7. Fórmulas estruturais dos monômeros furânicos utilizados na síntese de poliésteres: (a) ácido 2,5-furanodicarboxílico; (b) cloreto de 2,5-furanodicarbonila; (c) ésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico, sendo “n” um número inteiro qualquer.

Uma revisão sobre os artigos científicos que reportam a síntese de poliésteres furânicos pelas diferentes rotas químicas e processos supracitados é descrita a seguir.

Procurou-se transcrever, de forma concisa, a metodologia adotada para a síntese dos poliésteres, a fim de que se fosse possível apresentar um panorama geral do processo.

Moore e Kelly (1978) estudaram a síntese de diversos poliésteres furânicos derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico, do ácido tetrahydrofurano-2,5-dicarboxílico, do 2,5-bis(hidroximetil)furano e do 2,5-bis-hidroximetiltetrahydrofurano. Primeiramente reportaram a síntese via transesterificação catalisada, partindo dos diésteres derivados dos ácidos dicarboxílicos. Diversos testes, envolvendo o uso de diferentes catalisadores, resultaram em polímeros escurecidos. Como alternativa, foi investigada a polimerização em solução, partindo do cloreto de 2,5-furanodicarbonila e do cloreto de 2,5-tetrahydrofuranodicarbonila em diferentes solventes. Os autores afirmaram que a polimerização em solução é a rota mais efetiva para produção dos polímeros. Adicionalmente, defenderam que monômeros tetrahydrofurânicos 2,5-dissubstituídos devem ser utilizados para reações de polimerização via transesterificação em massa apenas na ausência total de oxigênio e na temperatura máxima de 200 °C, dada a grande sensibilidade dos monômeros heterocíclicos à presença de oxigênio, quando submetidos a altas temperaturas. Vê-se, portanto, que a preocupação com a estabilidade térmica e termo-oxidativa dos reagentes foi reportada já nos primeiros estudos relacionados à síntese de poliésteres furânicos.

Storbeck e Ballauff (1993) estudaram a síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico e de três dianidrohexitols: 1,4:3,6-dianidro-D-sorbitol, 1,4:3,6-dianidro-D-manitol e 1,4:3,6-dianidro-L-itol. A rota química utilizada se inicia com a síntese do cloreto de 2,5-furanodicarbonila por intermédio da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com cloreto de tionila. Os poliésteres foram sintetizados por meio da polimerização em solução do cloreto de 2,5-furanodicarbonila com os diferentes dianidrohexitols, utilizando 1,1,2,2-tetracloroetano como solvente. Piridina foi adicionada lentamente ao sistema e foram realizadas duas novas adições de 2,5-furanodicarbonil-cloreto ao longo da reação. Transcorridos quatro dias, o polímero foi precipitado com metanol e purificado por nova solubilização em 1,1,2,2-tetracloroetano e reprecipitação em metanol. Os autores relataram que, apesar da elevada facilidade do cloreto de 2,5-furanodicarbonila em sofrer reações paralelas, especialmente se reagido na temperatura superior à ambiente, é possível obter polímeros com graus de polimerização da ordem de 80 a 90 e estáveis termicamente até temperaturas ligeiramente superiores a 300 °C. Do ponto de vista crítico, esta rota se mostra

excessivamente longa e complexa, com uso de solventes ambientalmente incorretos, como a piridina.

Abid *et al.* (2008) sintetizaram copoliésteres que continham ambos os radicais tereftalato e furoato na cadeia. Para tanto, realizaram a condensação do etil-2-furoato com acetona, dando origem ao monômero 5,5'-isopropilideno-bis(etil-2-furoato). Em seguida, propuseram duas rotas para síntese dos poliésteres. Na primeira o 5,5'-isopropilideno-bis(etil-2-furoato) e o tereftalato de dimetila sofrem, separadamente, uma transesterificação com etilenoglicol, catalisada por tetrabutóxido de titânio. Em seguida, os diésteres etílicos resultantes são então transesterificados, dando origem aos copolímeros. A segunda rota realiza a transesterificação, também catalisada por tetrabutóxido de titânio, do 5,5'-isopropilideno-bis(etil-2-furoato) e do tereftalato de dimetila com etilenoglicol conjuntamente, resultando nos copolímeros. Vale ressaltar que ambas as rotas são compostas por uma etapa de reação a pressão atmosférica e sob fluxo de nitrogênio, seguida de uma etapa de reação a pressão reduzida. Os autores concluíram que a policondensação em estado fundido parece ser adequada para a síntese dos poliésteres contendo radicais tereftalato e furoato na cadeia, tendo resultado em polímeros amorfos, com boa estabilidade térmica e com distribuição aleatória dos radicais na cadeia.

Gomes *et al.* (2011) realizaram um estudo sobre a síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico com diferentes glicóis. Duas rotas de formação de pré-polímeros, utilizados para a obtenção de poliésteres, foram apresentadas. A primeira objetivou a síntese do cloreto de 2,5-furanodicarbonila, um derivado diclorado obtido por meio da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com excesso de cloreto de tionila na presença de N,N-dimetilformamida, seguida da purificação por sublimação a vácuo. A segunda rota visou a produzir o bis(hidroxi-etil)-2,5-furanodicarboxilato e o bis(3-hidroxi-propil)-2,5-furanodicarboxilato pela esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico, catalisada por ácido clorídrico aquoso, com um grande excesso de etilenoglicol ou 1,3-propanodiol, respectivamente. Ao término da reação, faz-se necessária a neutralização do diéster formado com uma solução saturada de hidróxido de sódio. O excesso de diol utilizado deve ser removido por redução da pressão do sistema e o produto deve ser isolado por solubilização em acetona, posteriormente removida por redução da pressão.

Preparados os pré-polímeros, Gomes *et al.* (2011) propuseram processos de polimerização em solução, interfacial e transesterificação em massa. As polimerizações em solução e interfacial foram realizadas para a síntese de poliésteres derivados da reação do cloreto de 2,5-furanodicarbonila com D-isosorbide, isoidide, bis-(2,5-hidroximetil)furano, 1,4-di-(hidroximetil)-benzeno e 1,4-di-hidroxi-benzeno (hidroquinona). O bis(hidroxietyl)-2,5-furanodicarboxilato e o bis(3-hidroxi-propil)-2,5-furanodicarboxilato foram utilizados na técnica de transesterificação em massa. A polimerização em solução a partir do cloreto de 2,5-furanodicarbonila e do diol utilizou tetracloroetano como solvente na presença de piridina e foi realizada a temperatura ambiente ou inferior. A polimerização interfacial, realizada a temperatura ambiente, utilizou um sistema bifásico composto por uma solução aquosa de hidróxido de sódio, contendo o diol e brometo de tetrabutyl-amônio como agente de transferência de fase, e uma fase composta por diclorometano e cloreto de 2,5-furanodicarbonila. Ao final de ambos os processos, o polímero obtido como precipitado devia ser isolado por filtração e lavado repetidamente: no primeiro processo, com metanol; no segundo, com água, etanol e acetona. Por fim, a terceira rota de síntese de poliésteres adotou a policondensação realizada a uma temperatura crescente de 70 a 250 °C, catalisada por trióxido de antimônio, do bis(hidroxietyl)-2,5-furanodicarboxilato e/ou do bis(3-hidroxi-propil)-2,5-furanodicarboxilato, em um sistema sob forte vácuo, a fim de retirar continuamente o diol formado como subproduto de reação. O polímero formado foi solubilizado em ácido tetraflúor acético ou hexaflúorisopropanol (HFIP) e reprecipitado em metanol.

Assim, ao final dos processos, Gomes *et al.* (2011) reportaram a síntese: do poli(1,4-fenilbismetileno-2,5-furanodicarboxilato), com rendimento de 75%; do poliéster sintetizado com isosorbide, com rendimento de 91%; do poliéster sintetizado com isoidide, com rendimento de 80%; do poli(1,4-fenileno-2,5-furanodicarboxilato), com rendimento de 77%; do poli(2,5-furanodimetileno 2,5-furanodicarboxilato), com rendimento de 60%; do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), com rendimento de 79%; do poli(3-propileno 2,5-furanodicarboxilato), com rendimento de 76%; e do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno-ran-3-propileno-2,5-furanodicarboxilato), com rendimento de 58%. Os autores reportaram que os poliésteres sintetizados apresentaram propriedades comparáveis aos seus homólogos petroquímicos e destacaram o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) como possível substituto ao poli(tereftalato de etileno).

Contudo, deve ser enfatizado que os processos desenvolvidos são complexos, envolvem múltiplas etapas e usam compostos questionáveis do ponto de vista ambiental, como a piridina, ácido clorídrico, metanol, tetracloroetano e hexaflúorisopropanol.

Gandini *et al.* (2009a, 2009b) descreveram processos extremamente semelhantes para obtenção de poliésteres furânicos, aparentemente servindo como base ao artigo publicado por Gomes *et al.* (2011). É importante observar que os artigos apresentados por Gandini *et al.* (2009a, 2009b) e Gomes *et al.* (2011) parecem derivados dos resultados apresentados por Mónica Domingues Gomes e Bruno Manuel Almeida Reis em suas respectivas teses de mestrado, intituladas “Síntese de poliésteres a partir do ácido 2,5- furanodicarboxílico” e “Síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5- furanodicarboxílico e de diois naturais”, ambas apresentadas à Universidade de Aveiro em 2009 sob orientação dos Professores Armando Silvestre e Alessandro Gandini.

Gruter *et al.* (2012) realizaram a síntese de poliésteres em reatores de filme fino em um sistema que permitia a execução de vinte e cinco reações simultâneas. Os monômeros eram acondicionadas em pequenos frascos de 5 cm de altura por 1,6 cm de diâmetro em uma relação massa de amostra por área da superfície de no máximo 0,5 g/cm². Os autores propuseram uma série de reações a fim de detectar as condições ideais de reação. Primeiramente, compararam duas rotas de polimerização: (i) transesterificação, catalisada por isopropóxido de titânio, do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila com etilenoglicol a 190 °C; (ii) esterificação, catalisada por isopropóxido de titânio, do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol a temperaturas crescentes de 150 a 210 °C, seguida da transesterificação a 240 °C. Os autores reportaram que a primeira rota era mais rápida que a segunda e resultava em polímeros de cor menos intensa, enfatizando o problema de evolução de cor nessas reações. Em seguida, usando a primeira rota, compararam resultados de reações conduzidas em três temperaturas (200, 240 e 275 °C) de transesterificação do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila com 1,6-hexanodiol. Observaram grande correlação entre a cor apresentada pelos polímeros e a temperatura de reação. Em seguida, os autores realizaram uma comparação entre 45 sais metálicos, utilizados como catalisadores para a reação de polimerização por transesterificação do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila com 1,4-butanodiol. Selecionaram o isopropóxido de titânio (IV) e o tris(octoato) de butilestanho (IV) como os catalisadores de maior atividade. Ressaltaram que o antimônio, apesar de não muito ativo, provocava baixa coloração. Estudaram também polimerizações em larga escala

(sendo a maior de 25 kg) e observaram que as maiores restrições à transferência de massa nesses sistemas resultaram em poliésteres com menores massas molares. Por fim, os autores enfatizaram que a transesterificação em reatores de filme poderia constituir um ótimo ponto de partida para o desenvolvimento de receitas de polimerização. A preocupação do trabalho com a cor desenvolvida pelos poliésteres ilustra um problema central da tecnologia do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), a ocorrência de reações paralelas e de degradação, como discutido nas próximas seções.

De Jong *et al.* (2012), de forma extremamente semelhante ao trabalho de Gruter *et al.* (2012), reportaram a síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) em um reator de filme por meio da transesterificação do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila com etilenoglicol, utilizando como catalisador uma solução de isopropóxido de titânio (IV) em tolueno. A reação foi realizada sob atmosfera de nitrogênio e a temperaturas crescentes, na faixa de 160 a 190 °C. Em seguida, a pressão do sistema foi gradualmente reduzida e a temperatura elevada para 230-240 °C, dando início à policondensação. Os polímeros sintetizados, segundo os autores, podem ser submetidos à polimerização em estado sólido, a fim de promover o aumento da massa molar. De Jong *et al.* (2012) reportaram também a possibilidade do uso de 1,3-propanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; cis-2-butano-1,4-diol; 1,6-hexanodiol e 1,4-bis(hidroximetil) ciclohexano como monômeros, assim como citaram um processo semelhante empregando catalisadores de estanho (IV). Os autores concluíram que, baseados em resultados como permeabilidade a gases, estabilidade térmica, entre outros, o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) representa um possível substituto ao poli(tereftalato de etileno). Ressaltaram ainda que a síntese do poliéster furânico permite uma redução do consumo energético e de emissões de gases do efeito estufa. Contudo, vale ressaltar que a obtenção de metanol como subproduto de reação e o uso do tolueno, no entanto, podem ser questionados no contexto de uma química verde e sustentável.

Jiang *et al.* (2012) estudaram a síntese de poliésteres furânicos partindo do ácido 2,5-furanodicarboxílico e de alcoóis dihídricos, mais especificamente: etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol ou 1,8-octanodiol. O processo adotado compreende duas etapas. Primeiramente, é realizada a esterificação, catalisada por titanato de tetrabutila, do ácido 2,5-furanodicarboxílico com o diol, a proporções molares de 1,2; 1,6 ou 2,0 mols de diol para cada mol de ácido. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, com temperaturas variando na faixa de 210 a 230

°C, a depender do diol utilizado. Em seguida, foi realizada a policondensação a pressão reduzida, com a temperatura variando na faixa entre 235 e 245 °C. Os polímeros obtidos foram purificados por solubilização em o-clorofenol e reprecipitação em metanol. Os autores concluíram que os resultados das caracterizações físico-químicas mostraram que os poliésteres eram hidrofílicos, apresentavam estruturas semicristalinas e possuíam propriedades térmicas e mecânicas satisfatórias. Vale destacar a elevada rigidez do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), apresentando apenas 4% de alongação antes da ruptura quando tracionado. Apesar de nenhuma comparação direta entre poliésteres furânicos e petroquímicos ter sido realizada, os autores concluíram que os poliésteres furânicos sintetizados constituem uma alternativa viável aos homólogos petroquímicos, assim como podem ser futuramente aplicados como biomateriais.

Ma *et al.* (2012a) descreveram a síntese de poliésteres furânicos por meio da copolimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico com o etilenoglicol e 1,4-butanodiol, a diferentes proporções. Primeiramente, os reagentes, a uma razão molar de 1(ácido 2,5-furanodicarboxílico):5(etilenoglicol e/ou 1,4-butanodiol) foram submetidos à esterificação, catalisada por butóxido de titânio (IV), a 160 °C e em atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a temperatura do sistema foi elevada para 200 °C e a pressão foi reduzida. Ao final da reação, o excesso dos alcoóis foi removido por destilação azeotrópica com 1,2-diclorobenzeno. O produto foi, então, purificado por solubilização em ácido trifluoracético e precipitação em metanol. Os autores reportaram que a quantidade final de etilenoglicol presente na cadeia dos copolímeros foi menor que a de 1,4-butanodiol, quando comparadas às quantidades da alimentação, o que é um indicativo da menor reatividade do etilenoglicol frente à reatividade do 1,4-butanodiol. Estudos cinéticos também realizados mostraram que a reatividade dos dióis com ácido 2,5-furanodicarboxílico era diretamente proporcional ao número de carbonos presentes na cadeia. Ma *et al.* (2012b) descreveram um processo extremamente semelhante para a síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno). Uma vez mais, o uso do 1,2-diclorobenzeno não parece ser compatível com o desenvolvimento de uma química verde e sustentável.

Wu *et al.* (2012) estudaram a síntese do poli(succinato de butileno-co-furandicarboxilato de butileno), em uma faixa de composições variando de 0 a 100% de poli(furanodicarboxilato de butileno). O processo foi realizado em duas etapas: inicialmente uma etapa de esterificação direta, seguida da policondensação a pressão

reduzida. Para a síntese do poli(succinato de butileno) e dos copolímeros contendo até 50% de poli(furanodicarboxilato de butileno), a esterificação foi realizada na proporção molar de 1,0(diácido):1,5(diol), a temperaturas crescentes, variando de 190 a 200 °C. Em seguida, titanato de tetrabutila foi adicionado como catalisador e a policondensação ocorreu a temperaturas crescentes entre 230 e 250 °C. A síntese dos polímeros contendo de 50 a 90% de poli(furanodicarboxilato de butileno) e do homopolímero foi realizada por meio da esterificação catalisada por titanato de tetrabutila, a temperaturas crescentes entre 170 e 190 °C, na proporção molar de 1,0(diácido):2,0(diol). A policondensação foi realizada com a adição do catalisador acetilacetato de lantânio (III) e de 1,4-butanodiol, até que a proporção molar entre os reagentes atingisse 1,0(diácido):2,5(diol), quando a pressão foi reduzida e o sistema foi gradualmente aquecido até 250 °C. Os autores relataram a obtenção de copolímeros com propriedades mecânicas, estrutura cristalina e grau de escurecimento dependentes do teor de ácido 2,5-furanodicarboxílico. A cor apresentada pelos poliésteres variou do amarelado ao amarronzado. Contudo, após a purificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico por refluxo em uma mistura de ácido acético e água, foi observada uma redução na cor desenvolvida pelos copolímeros sintetizados, frente àqueles obtidos sem purificação prévia. Esses estudos mostraram a importância da pureza dos reagentes e dos processos de purificação para impedir o desenvolvimento de cor.

Gubbels *et al.* (2013a) realizaram a síntese de poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico ou do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila com 2,3-butanodiol. As reações consistiram em policondensações catalisadas por butóxido de titânio (IV), etilhexanoato de estanho (IV) ou butóxido de zircônio (IV). Os autores descreveram a esterificação em solução do ácido 2,5-furanodicarboxílico com metanol, utilizando ácido clorídrico como catalisador, visando à síntese do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila. Ao final da reação, foi realizada a desativação do catalisador por meio da adição de solução de hidróxido de potássio em metanol. O produto foi purificado e recristalizado a partir de uma solução em triclorometano. A síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de 2,3-butileno) foi realizada a partir da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico, ou do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila, com o 2,3-butanodiol, a temperatura de 180 °C, sob atmosfera de argônio, na presença do antioxidante Irganox 1330 e do catalisador de interesse. Por fim, uma nova carga de catalisador foi adicionada e o produto de reação foi policondensado a 220 °C, sob pressão reduzida. Os

autores reportaram que o etilhexanoato de estanho (IV) é um catalisador de transesterificação de elevada atividade e que favorece a formação de estruturas cíclicas. Reportaram ainda que as propriedades térmicas dos polímeros são adequadas para aplicações como revestimento em pó.

Gubbels *et al.* (2013b) descreveram um processo de síntese de poliésteres furânicos extremamente semelhante ao reportado previamente por Gubbels *et al.* (2013a), porém com pequenas diferenças. No referido artigo, a síntese foi realizada diretamente a partir do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila obtido comercialmente, utilizando exclusivamente o butóxido de titânio (IV) como catalisador. Os copolímeros foram preparados a partir da reação do diéster furânico com 2,3-butanodiol e com 5 ou 10% molar (em relação ao diéster furânico) de um comonômero (glicerol, pentaeritritol ou trimetilolpropano). Os autores reportaram que os poliésteres obtidos apresentam propriedades adequadas para aplicações como revestimento à base de solvente, utilizando um trímero de diisocianato de hexametileno como um agente de reticulação.

O trabalho de Gubbels *et al.* (2014) também descreveu um processo para a síntese de poliésteres furânicos extremamente semelhante ao reportado previamente por Gubbels *et al.* (2013a, 2013b), novamente com algumas pequenas diferenças. Os comonômeros foram utilizados apenas na fração molar de 5% em relação ao diéster furânico; na etapa de policondensação, foi adicionado um degrau a mais de temperatura, no valor de 230 °C; e um trímero de diisocianato de hexametileno com ϵ -caprolactama foi utilizado como agente de reticulação. Os autores investigaram novamente a utilização dos copolímeros em aplicações como revestimento à base de solvente, como também na forma de pó. Concluíram que os polímeros sintetizados são possíveis candidatos para uso nas duas formas de revestimento, especialmente quando a resistência ao impacto não é uma propriedade de grande importância, dada a fragilidade observada do polímero, problema central na tecnologia do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). Mais uma vez, as múltiplas etapas (incluindo uma esterificação em solução com uso de ácido clorídrico e triclorometano) e a obtenção de metanol como subproduto são questionáveis no contexto de química verde.

Sousa *et al.* (2013) realizaram a síntese de poli(tereftalato de etileno)-ran-poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) a diferentes proporções. Primeiramente, realizaram a síntese do bis(hidroxietil)-2,5-furanodicarboxilato por meio da esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol em meio ácido, como já previamente descrito

por Gomes *et al.* (2011). Em seguida, as polimerizações foram realizadas por transesterificação em massa, catalisada por trióxido de antimônio, do bis(2-hidroxietil) tereftalato com o bis(hidroxietil)-2,5-furanodicarboxilato, a proporções molares de 4:1, 1:1, 1:4 ou 1:9, respectivamente. As reações foram realizadas a temperaturas crescentes de 110 a 210 °C e, em seguida, mantidas na temperatura máxima sob alto vácuo. O produto foi, então, purificado por solubilização em 1,1,2,2-tetracloroetano com 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol e reprecipitado com metanol. Os autores reportaram que os rendimentos do processo, segundo a mesma ordem de proporções molares supracitadas, foram de 74, 92, 79 e 92%. Ressaltaram, em particular, que o copoliéster contendo 20% de unidades furânicas apresentava propriedades térmicas e mecânicas semelhantes às do poli(tereftalato de etileno).

Zhu *et al.* (2013a) descreveram a síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno) por meio da policondensação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com 1,4-butanodiol, realizada em duas etapas e utilizando isopropóxido de titânio (IV) como catalisador. Na primeira etapa, o ácido e o diol foram alimentados na proporção molar de 1:3, respectivamente, e reagiram sob atmosfera de nitrogênio, na presença de catalisador e a temperaturas crescentes de 150 a 200 °C. Durante a segunda etapa, a mistura reacional foi mantida na temperatura máxima e sob pressão reduzida. Vale ressaltar que as condições de polimerização (concentração de catalisador, tempo de reação e temperatura de reação da segunda etapa) foram sistematicamente variadas, a fim de otimizar a síntese dos poliésteres. Os autores reportaram que, a partir de uma determinada concentração de catalisador, não havia mais influência significativa na massa molar e no índice de polidispersão, e que temperaturas de reação superiores a 200 °C provocaram a diminuição da massa molar do polímero final. Reportam também que as propriedades mecânicas, propriedades térmicas e estruturas cristalinas do poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno) foram semelhantes às aquelas apresentadas pelo poli(tereftalato de butileno). Vale ressaltar que os produtos das reações não sofreram qualquer tipo de purificação, apresentando cores variando do amarelado ao amarronzado.

Yu *et al.* (2013) sintetizaram copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno-co-succinato de etileno) com proporções molares de, respectivamente: 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 e 90/10. Os polímeros foram sintetizados por um processo de polimerização em massa, em duas etapas, adotando titanato de tetrabutila como

catalisador. Os reagentes foram adicionados a proporções molares de 2,5 mols de etilenoglicol para cada mol de ácido, sendo que o ácido 2,5-furanodicarboxílico e o ácido succínico foram alimentados em diferentes frações molares, a depender do copolímero que se desejava sintetizar. A esterificação foi realizada a 180 °C, em atmosfera de nitrogênio. Para a segunda etapa, a temperatura de reação foi elevada para 240 °C e a mistura reacional foi mantida a uma pressão levemente reduzida, para remoção do excesso de etilenoglicol. Em seguida, a pressão foi drasticamente reduzida e a temperatura foi mantida em seu valor máximo até o término da polimerização. Os polímeros sintetizados foram purificados por solubilização em triclorometano, ou em uma mistura de triclorometano e ácido trifluoracético, seguida da precipitação com metanol. Os autores reportaram que a estrutura cristalina dos copolímeros era semelhante à do homopolímero de ácido succínico para o copolímero 10/90 e semelhante à do homopolímero de ácido 2,5-furanodicarboxílico para os copolímeros 70/30 e 90/10. Em contrapartida, os copolímeros 30/70 e 50/50 apresentaram estrutura amorfa. Tais resultados indicariam ser possível a aplicação do produto obtido como um biomaterial.

Zhou *et al.* (2013) sintetizaram copolímeros de poli(butileno adipato-co-butileno furanodicarboxilato) a partir da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico, do ácido adípico e do 1,4-butanodiol. O ácido 2,5-furanodicarboxílico foi utilizado, em substituição ao ácido adípico, em proporções molares de 0% (poli(butileno adipato)), 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100% (poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno)). O processo de síntese envolveu duas etapas. Na primeira, os reagentes foram adicionados ao sistema, respeitando a proporção molar de 1,5 mols de diol para cada mol de diácido, juntamente com titanato de tetrabutila, utilizado como catalisador, e ácido polifosfórico, utilizado para prevenir reações laterais e degradação térmica. A esterificação foi conduzida a temperaturas de 190 a 210 °C, sob fluxo de nitrogênio e a pressão atmosférica. A policondensação, por sua vez, foi conduzida após uma nova carga de catalisador, a temperaturas de 220 a 250 °C e a vácuo. Os autores, dentre diversas outras análises, avaliaram a degradabilidade dos copolímeros por ação de lipases pancreáticas suínas. Para os copolímeros sintetizados com até 50% molar de ácido 2,5-furanodicarboxílico, pôde ser observada degradação. Contudo, quando o conteúdo de ácido 2,5-furanodicarboxílico foi superior a 75% molar, os poliésteres se apresentaram estáveis. Os autores concluíram que, manipulando a composição, era possível obter copolímeros

com diferentes propriedades, sendo aplicáveis como elastômeros biodegradáveis, modificadores de impacto ou termoplásticos. Vale salientar que o uso do ácido polifosfórico mostra a preocupação dos autores com a suscetibilidade da polimerização de derivados furânicos à ocorrência de reações laterais e de degradação.

Thiyagarajan *et al.* (2014) sintetizaram poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico, do ácido 2,4-furanodicarboxílico e do ácido 3,4-furanodicarboxílico. Para tanto, realizam a reação dos derivados metílicos dos ácidos carboxílicos com etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol ou 2,3-butanodiol. O processo de policondensação descrito envolve duas etapas. Inicialmente, a mistura reacional foi aquecida a 115 °C sob atmosfera de nitrogênio. Após a fusão da mistura, a solução de isopropóxido de titânio (IV) em tolueno, utilizada como catalisador, foi adicionada. A fase de pré-polimerização foi realizada em degraus de 160 e 200-215 °C. Para a etapa de policondensação, a pressão do sistema foi reduzida e a temperatura mantida em 210-215 °C. Os polímeros resultantes foram purificados por dissolução em uma mistura de clorofórmio com ácido trifluoracético e reprecipitação com metanol. Vale ressaltar que a síntese de poli(tereftalato de etileno), por um processo semelhante, é também descrita. Os autores reportaram, dentre outras observações, que a posição dos grupamentos carboxílicos no anel furânico não apresentou influência na reatividade dos monômeros ou seletividade da reação. Reportaram ainda que os polímeros sintetizados com os isômeros 2,5- e 3,5- apresentaram-se semicristalinos (com graus de cristalinidade de 56% e 55%, respectivamente); enquanto aqueles obtidos a partir do isômero 2,4- apresentaram estrutura amorfa.

Gopalakrishnan *et al.* (2014) reportaram a síntese de diferentes poliésteres derivados da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol, 1,4-butanodiol e isossorbide; do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila com etilenoglicol e 1,4-butanodiol; do bis-(hidroximetil)furano com ácido adípico; e do ácido vanílico com etilenoglicol. Propuseram duas possíveis rotas de síntese: a poli-transesterificação e a policondensação direta. A primeira rota requereu uma etapa de síntese do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila, caracterizada pela esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com metanol, catalisada por ácido clorídrico, a uma temperatura de 80 °C. O éster, recuperado por precipitação a frio, foi filtrado e lavado com metanol. Seguiu-se, então, a etapa de poli-transesterificação, em que o 2,5-furanodicarboxilato de dimetila reagiu com etilenoglicol (por exemplo, à proporção equimolar) na presença do

catalisador trióxido de antimônio. Inicialmente, a reação ocorreu sob fluxo de nitrogênio que, em seguida, era interrompido, enquanto a temperatura era elevada para 220 °C. Após a mistura se tornar viscosa, o metanol obtido como subproduto de reação fora removido a vácuo e o polímero era solubilizado em dimetil sulfoxido e reprecipitado em metanol.

A segunda rota de síntese proposta por Gopalakrishnan *et al.* (2014), policondensação direta, usou como exemplo a reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol e isossorbide na presença de trióxido de antimônio como catalisador. A mistura reacional foi inicialmente mantida sob fluxo de nitrogênio que, em seguida, foi interrompido, enquanto a temperatura foi lentamente elevada em dois degraus: até 200-230 °C e até 245-255 °C. Ao final do processo, a água, obtida como subproduto, foi removida pela aplicação de vácuo e o meio reacional foi novamente aquecido a 245-255 °C. O polímero foi obtido diretamente, sem purificação. Os autores reportaram que os poliésteres furânicos sintetizados apresentavam estrutura química e propriedades térmicas semelhantes às do poli(tereftalato de etileno) e, portanto, poderiam ser alternativas a este poliéster aromático para aplicações em embalagens. Vale ressaltar, entretanto, que os rendimentos de polimerização obtidos variaram na faixa de 11 a 75%, a depender do poliéster e do método de síntese empregado, levando os autores a concluírem que a policondensação direta era o método de síntese preferível.

Papageorgiou *et al.* (2014) realizaram a comparação entre o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), o poli(tereftalato de etileno) e o poli(naftalato de etileno), à luz de suas propriedades térmicas e cristalinas. Para tanto, realizaram a síntese dos referidos poliésteres, em estado fundido, por um processo subdividido em três etapas para o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e em duas etapas para os demais poliésteres. Primeiramente, foi realizada a síntese do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila, em que o ácido 2,5-furanodicarboxílico e o metanol foram esterificados na presença de ácido sulfúrico concentrado. O excesso de metanol foi removido por destilação, a solução foi filtrada, o éster foi suspenso em água, neutralizado e recristalizado, resultando em um rendimento de 83%. As sínteses do poli(tereftalato de etileno) e do poli(naftalato de etileno) foram realizadas a partir da reação do tereftalato de dimetila ou do naftalato de dimetila com etilenoglicol a uma razão molar de 2,2 mols de álcool para cada mol de éster. A síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), por sua vez, requereu uma razão molar de 3 mols de etilenoglicol para cada mol de 2,5-

furanodicarboxilato de dimetila. Titanato de tetrabutila foi adicionado como catalisador e a mistura reacional, mantida sob atmosfera de argônio, foi aquecida em degraus de 160, 170 e 180-190 °C (para o poliéster furânico), ou a 190 °C (para os demais poliésteres). Em seguida, vácuo foi aplicado lentamente, a fim de remover o excesso de etilenoglicol, e a temperatura foi novamente elevada em degraus para 220, 235 e 250 °C (para o poliéster furânico) e para 280 °C (para os demais). Ao final da reação, os poliésteres foram lavados com metanol. Os autores ressaltaram, dentre outras observações, que as cadeias macromoleculares do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) são mais flexíveis do que as do poli(naftalato de etileno), contudo muito mais rígidas que aquelas do poli(tereftalato de etileno). O poliéster furânico também apresentou grande densidade de nucleação e formação de pequenos esferulitos, conferindo cristalinidade elevada ao material. Do ponto de vista da síntese, novamente o uso dos ésteres metílicos para a síntese dos poliésteres levou à liberação de metanol como subproduto da polimerização, o que pode ser um empecilho para o desenvolvimento de um processo ambientalmente consciente.

Wilsens *et al.* (2014a) discutiram uma rota para sintetizar polímeros de cadeia aromática que possuem fase cristalina líquida no estado fundido. Assim, os autores realizaram a copolimerização, a diferentes proporções, de ácido 2,5-furanodicarboxílico, de ácido 4-acetóxi-3-metoxibenzóico, de ácido 4-acetoxibenzóico e de 4,4'-diacetóxi-bifenila. As polimerizações foram realizadas em filme fino, sob atmosfera de nitrogênio, a taxas de aquecimento de 100 °C/min até que se atingisse a temperatura desejada, variando de 220 a 380 °C. Os autores reportaram que a limitada solubilidade do ácido 2,5-furanodicarboxílico exige elevados tempo e temperatura de reação para incorporá-lo à estrutura do polímero. No entanto, a baixa estabilidade térmica do ácido 2,5-furanodicarboxílico limita a temperatura de reação a valores inferiores a 300 °C. Tal característica ressalta a importância da copolimerização com ácido 4-acetóxi-3-metoxibenzóico para que seja possível a redução das temperaturas de fusão, permitindo a síntese de forma satisfatória.

Wilsens *et al.* (2014b) sintetizaram poliésteres alifático-aromáticos que apresentam comportamento termotrópico em estado fundido. Os autores utilizaram como comonômeros ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido subérico, 1,4-diacetóxi-benzeno, ácido 4-acetóxi-3-metóxi-benzóico, 4,4'-diacetóxi-bifenila e ácido p-acetoxibenzóico. Todas as polimerizações foram realizadas em presença de $Zn(AcO)_2$,

em atmosfera de argônio, e a uma temperatura máxima de 230 °C (para as polimerizações com ácido 2,5-furanodicarboxílico) e 260 °C (para as demais). O ácido acético, obtido como subproduto, foi removido por destilação. Em seguida, a pressão do sistema foi reduzida para dar continuidade à reação. Os produtos foram obtidos diretamente do sistema de reação. Os autores ressaltaram que, embora o ácido 2,5-furanodicarboxílico seja termicamente instável acima de 250 °C, requerendo baixas temperaturas de síntese, ele era incorporado ao polímero com sucesso e levava ao aumento do desempenho mecânico de artigos moldados por compressão.

Wilsens *et al.* (2014c) estudaram a síntese de diferentes poli(éster amida)s contendo o ácido 2,5-furanodicarboxílico e realizaram uma extensa comparação dos polímeros sintetizados com seus análogos obtidos a partir de ácido tereftálico, ácido 2,5-tiofenodicarboxílico e ácido isoftálico. Para a obtenção dos polímeros furânicos, primeiramente, realizaram a síntese do cloreto de 2,5-furanodicarbonila a partir da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com cloreto de tionila e N,N-dimetilformamida em atmosfera de argônio. O produto da reação foi purificado por recristalização em tetrahidrofurano e reagido com 4-aminobenzoato de metila para obtenção de um composto éster-amida que, por sua vez, era polimerizado com 1,10-decanodiol, 1,8-octanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol ou etilenoglicol, utilizando tetrabutóxido de titânio (como catalisador) e Igranox 1330 (como agente antioxidante). Os autores reportaram que o composto éster-amida furânico sintetizado permitiu que a polimerização fosse realizada em estado fundido a temperaturas de até 280 °C, enquanto a baixa estabilidade térmica do ácido 2,5-furanodicarboxílico restringiu a síntese a temperaturas de até 230 °C. Em contrapartida, ressaltaram que os demais monômeros não podem sofrer polimerização em estado fundido sem o uso de solventes. Atestaram também que todos os materiais sintetizados apresentaram estabilidades térmicas comparáveis e que a cristalização a frio foi observada apenas quando a massa molar média dos polímeros foi inferior a 10×10^3 g/gmol. Novamente, a adição de um composto antioxidante durante a polimerização ressalta a preocupação com reações paralelas de degradação. Além disso, do ponto de vista ambiental, mais uma vez o uso de múltiplas etapas e a liberação de metanol como subproduto constituem um entrave para a aplicação da metodologia.

Wu *et al.* (2014) estudaram a síntese do poli(adipato de butileno-co-furandicarboxilato de butileno) em uma faixa de composições variando de 0 a 100% de

poli(furanodicarboxilato de butileno), por meio de um processo realizado em duas etapas: inicialmente era feita a esterificação direta, que era seguida da policondensação a pressão reduzida. Para a síntese do poli(adipato de butileno) e dos copolímeros contendo até 50% de poli(furanodicarboxilato de butileno), a esterificação envolvendo o ácido 2,5-furanodicarboxílico, o ácido adípico e o 1,4-butanodiol foi realizada na proporção molar de 1(diácido):2(diol), em temperaturas crescentes variando de 200 a 220 °C, catalisada por titanato de tetrabutila. Em seguida, acetilacetato de lantânio (III) foi adicionado como catalisador e a policondensação ocorreu a uma pressão reduzida, em temperaturas crescentes entre 230 e 240 °C. A síntese dos polímeros contendo de 60 a 90% de poli(furanodicarboxilato de butileno) e do homopolímero seguiu o mesmo procedimento, a menos da proporção molar dos reagentes, elevada para 1,0(diácido):2,5(diol). Os autores reportaram que a estabilidade térmica dos copolímeros foi sempre satisfatória, independentemente da composição. Por outro lado, a cristalinidade, as temperaturas características das transições térmicas, as propriedades mecânicas e o grau de escurecimento dos poliésteres foram dependentes do teor de ácido 2,5-furanodicarboxílico adotado. O escurecimento dos materiais não pôde ser evitado, a despeito dos grandes esforços despendidos para a purificação deste monômero.

Zhou *et al.* (2014) sintetizaram copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno)-b-poli(tetrametileno glicol) a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico, 1,4-butanodiol e poli(tetrametileno glicol). O processo descrito envolveu a esterificação a pressão atmosférica, seguida da policondensação a uma pressão reduzida. A primeira etapa, catalisada por titanato de tetrabutila, foi realizada a 190 °C sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, uma nova carga de catalisador foi adicionada e a policondensação foi realizada a 240 °C. Os autores reportaram que, com o aumento do teor de poli(tetrametileno glicol), havia a diminuição das temperatura características das transições térmicas e da capacidade de cristalização, porém com pouca mudança na estrutura cristalina, além do aumento na alongação e flexibilidade. Os autores declararam que os copolímeros poderiam apresentar aplicações em termoplásticos, assim como elastômeros.

Codou *et al.* (2014) sintetizaram o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) visando a estudar a dinâmica de cristalização. A síntese, descrita muito superficialmente, compreendeu a esterificação direta do ácido 2,5-furanodicarboxílico

com etilenoglicol, catalisada por antimônio. A fim de mimetizar a produção de poli(tereftalato de etileno), ambas as etapas de polimerização foram realizadas em fase fundida, em escala piloto. Os autores relataram que os cristais formados no processo de cristalização, seja a partir do estado vítreo ou a partir do estado fundido, apresentam estruturas similares, porém dinâmicas de cristalização diferentes. A maior taxa de cristalização foi encontrada partindo do estado vítreo, sendo interessante para a polimerização em estado sólido e para o reprocessamento, uma vez que a cristalização rápida a partir do estado vítreo é desejada, enquanto a cristalização lenta a partir da fusão é desejada na moldagem por injeção e sopro.

Matos *et al.* (2014) sintetizaram copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e poli(ácido láctico), a diferentes proporções, visando a estudar aspectos biodegradabilidade. O processo de síntese dos poliésteres se iniciou com a esterificação em meio ácido do ácido 2,5-furanodicarboxílico com excesso de etilenoglicol, assim como reportado por Gomes *et al.* (2011), a fim de obter o bis(hidroxietyl)-2,5-furanodicarboxilato. Oligômeros de poli(ácido láctico) foram obtidos pela reação, catalisada por octanoato de estanho (II), do ácido L-láctico, sob atmosfera de nitrogênio, e a uma temperatura de 180 °C. As copolimerizações foram, por sua vez, realizadas em massa a partir do bis(hidroxietyl)-2,5-furanodicarboxilato e dos oligômeros de poli(ácido láctico) a diferentes proporções. Como catalisadores, foram utilizados o trióxido de antimônio ou uma mistura de cloreto de estanho (II) dihidratado e ácido p-tolueno sulfônico. A mistura reacional foi aquecida de 80 a 210 °C e, em seguida, mantida a uma temperatura máxima, sob vácuo. Ao final do processo, os copoliésteres foram purificados por solubilização em ácido trifluoracético e precipitados com etanol, apresentando rendimentos variando de 52,5 a 91,9%. Os autores concluíram que a incorporação de apenas 8% molar de unidades lactídicas foi suficiente para aumentar significativamente a biodegradabilidade dos copolímeros frente à do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), contudo modificando pouco as demais propriedades. Novamente, a esterificação catalisada por ácido clorídrico e o uso de ácido p-tolueno sulfônico são questionáveis em uma metodologia ambientalmente consciente.

Burgess *et al.* (2015b), apesar de não terem realizado a síntese de poliésteres furânicos, estudaram o envelhecimento de amostras amorfas de poli(furanoato de etileno), também conhecido por poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), obtidas da *The Coca-Cola Company*. Experimentos simulando o envelhecimento foram realizados,

utilizando análises de calorimetria exploratória diferencial a diferentes temperaturas e tempos. Resultados mostraram o aumento na densidade da matriz polimérica das amostras envelhecidas frente àquelas que não sofreram tratamento e forneceram uma estimativa da redução do volume livre. Análises de permeação e sorção de oxigênio permitiram observar a redução na permeabilidade e propor mecanismos e modelos matemáticos, dependentes da temperatura e do tempo de envelhecimento, para a redução do volume livre nos polímeros.

É importante ressaltar que a partir de 2016 não são reportadas novas metodologias de síntese dos poliésteres furânicos, sendo o entendimento das propriedades físico-químicas (como, por exemplo, barreira a gases, cristalinidade, transições térmicas) dos poliésteres derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) o principal foco dos estudos. São também reportados o uso de diferentes comonômeros, bem como copolimerizações do PEF com o PET buscando atingir propriedades intermediárias (TERZOPOULOU *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016; GUIGO *et al.*, 2017; KONSTANTOPOULOU *et al.*, 2017).

Especial destaque deve ser dado ao trabalho de Gomes (2013), em que foram sintetizados o poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno), o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com 1,2-propanodiol, glicerol e ácido succínico, a diferentes proporções molares. Foram empregadas diversas metodologias de síntese, combinando duas rotas químicas: (i) esterificação não catalisada de um ou mais ácidos dicarboxílicos com um ou mais alcoóis polihídricos, a fim de obter ésteres ou poliésteres; (ii) transesterificação, catalisada por trióxido de antimônio, dos ésteres previamente sintetizados por esterificação, a fim de obter o poliéster. Mais especificamente, as metodologias avaliadas foram: (i) a esterificação em batelada; (ii) a esterificação em bateada alimentada com adição de ácido 2,5-furanodicarboxílico ao longo da reação; (iii) a esterificação em batelada alimentada seguida da transesterificação catalisada; (iv) e a esterificação em batelada seguida de transesterificação catalisada. Foram também estudadas diferentes proporções molares entre os comonômeros, variando desde 4 hidroxilas para cada carboxila até a proporção equimolar dos grupos funcionais. Uma etapa adicional de polimerização, a policondensação em estufa, foi empregada, visando a promover o aumento das massas molares dos poliésteres produzidos.

Com o auxílio de caracterizações de distribuição de massas molares, estabilidade térmica, temperaturas características de transições térmicas, cor e propriedades dínamo-termo-mecânicas, foi determinada a metodologia mais indicada para a síntese dos poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico. Foi mostrado que a rota química formada pela esterificação dos ácidos carboxílicos com os alcoóis, à proporção molar de 4 hidroxilas para cada carboxila, seguida de transesterificação, catalisada por trióxido de antimônio, deu origem aos poliésteres com propriedades mais interessantes. O poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) sintetizado, por exemplo, apresentou-se estável termicamente até temperaturas ligeiramente superiores a 300 °C quando em atmosfera inerte; atingiu massa molar ponderal média de $1,2 \cdot 10^5$ g/gmol com índice de polidispersão igual a 2,3; apresentou baixo desenvolvimento de cor (escurecimento); e apresentou grau de cristalinidade de 51%, calculado por difratometria de raios-X (uma amostra de poli(tereftalato de etileno) grau comercial apresentou grau de cristalinidade de 35%). Os resultados das análises dínamo-termo-mecânicas indicam que o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) é um poliéster bastante rígido e frágil. Por sua vez, o poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno) é um poliéster mais dúctil, contudo apresentando escurecimento em todas as sínteses testadas.

O trabalho desenvolvido por Gomes (2013) também possibilitou a avaliação da sensibilidade da polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol a variações na concentração de catalisador, na temperatura de reação e na vazão de gás de arraste introduzida no sistema. Foi mostrado que, preferencialmente, a temperatura de reação não deve ser superior a 190 °C, que a concentração ideal de catalisador é próxima de 0,26% $p_{Sb}/p_{ácido}$ e foram também identificadas restrições à transferência de massa no sistema de polimerização.

2.2.1. Comentários adicionais

Percebe-se que, apesar de terem se iniciado na década de 70, os estudos envolvendo poliésteres furânicos ganharam destaque na literatura a partir do ano de 2011. Motivados pela maior demanda por um poliéster obtido por fontes renováveis e pela perspectiva de obtenção do ácido 2,5-furanodicarboxílico em maior escala, diversos estudos buscaram viabilizar a síntese de poliésteres furânicos e avaliar as propriedades físico-químicas destes poliésteres. Como já exposto neste capítulo,

diversas rotas químicas de síntese foram propostas na literatura. Contudo, em muitas delas são encontrados empecilhos à aplicação para uma metodologia de síntese ambientalmente consciente, seja pela necessidade de múltiplas e complexas etapas, seja pelo uso de reagentes nocivos, solventes orgânicos, ou mesmo liberação de subprodutos de reação tóxicos.

Assim, para a síntese dos poliésteres derivados do ácido 2,5-furanodicarboxílico, o presente trabalho propôs o uso da metodologia apresentada por Gomes (2013), composta por uma etapa de esterificação não catalisada dos ácidos carboxílicos com os glicóis, seguida de uma etapa de transesterificação a pressão reduzida e catalisada por trióxido de antimônio. Detalhes da metodologia utilizada são fornecidos ao longo deste capítulo.

2.3. Metodologia de síntese dos poliésteres furânicos

Uma vez estabelecido o cenário relacionado aos estudos que envolvem poliésteres furânicos e as respectivas metodologias de síntese, é importante ressaltar que, como já reportado, os resultados de análise termo-dínamo-mecânica obtidos por Gomes (2013) mostraram que o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) é um polímero de elevada rigidez; logo, de baixa ductilidade, podendo apresentar-se frágil. É evidente, portanto, que há a necessidade de promover mudanças na estrutura química desse poliéster furânico, a fim de aproximar as propriedades físico-químicas daquelas apresentadas por polímeros concorrentes e já estabelecidos no mercado, especialmente o poli(tereftalato de etileno).

Assim, buscando a melhora das propriedades mecânicas do polímero final, optou-se pelo uso do ácido succínico como comonômero, em substituição parcial ao ácido 2,5-furanodicarboxílico, e do glicerol como comonômero, em substituição parcial ao etilenoglicol. O ácido succínico, composto alifático e linear, ao substituir um ácido portador de um anel furânico, pode reduzir a interação entre as cadeias adjacentes, o que pode dificultar a formação dos cristalitos e gerar um polímero mais amorfo e, conseqüentemente, com maior mobilidade segmental. O glicerol, por apresentar três hidroxilas, permite o crescimento da cadeia polimérica em três direções, introduzindo longas ramificações na cadeia principal. Ramificações geram quebras na regularidade da cadeia, reduzem a interação entre cadeias adjacentes, impõem um impedimento

físico à formação dos cristalitos e dão origem a um maior volume livre para movimentação das cadeias. Em contrapartida, quando em grande quantidade, o glicerol pode levar à formação de grande número de ligações cruzadas e provocar um intertravamento das cadeias, e resultando em menor mobilidade. Assim, o uso do glicerol deve ser cuidadosamente avaliado, para que se atinjam os efeitos desejados (ODIAN, 2004; GOMES, 2013).

Os copolímeros foram sintetizados a partir da reação de quatro monômeros: ácido 2,5-furanodicarboxílico, etilenoglicol, ácido succínico e glicerol. Vale ressaltar que a proporção dos comonômeros utilizada para síntese foi definida a partir dos resultados apresentados por Gomes (2013) e é calculada com base no número de mols de grupamentos funcionais introduzidos no sistema. Assim, o glicerol foi adicionado de forma que a fração molar de hidroxilas provenientes desse álcool fosse de 2,5% do total de hidroxilas que deram origem à cadeia do polímero final. Qualquer excesso de álcool que se deseje introduzir no sistema deve ser obtido por meio da adição exclusiva de etilenoglicol em excesso, não glicerol. Analogamente, o ácido succínico foi adicionado de forma que a fração molar de carboxilas provenientes desse ácido fosse igual a 2,5% do total de carboxilas que deram origem ao poliéster. A substituição do ácido 2,5-furanodicarboxílico por ácido succínico ocorre de forma direta, uma vez que ambos apresentam duas carboxilas reativas. Contudo, como fator complicador, o glicerol apresenta três hidroxilas reativas, enquanto o etilenoglicol apresenta apenas duas. Portanto, para a realização dos cálculos que determinaram o número de mols e, conseqüentemente, a massa de cada comonômero a ser utilizada nas polimerizações, algumas hipóteses tiveram de ser adotadas:

- a volatilidade do ácido succínico e do ácido 2,5-furanodicarboxílico foi considerada desprezível; ou seja, não há remoção destes compostos do meio reacional. Gomes (2013) corroborou tal hipótese por ensaios de cromatografia do condensado;
- devido à grande dificuldade de quantificar a diferença de reatividade da hidroxila secundária do glicerol frente às hidroxilas primárias, foi considerada igual reatividade; ou seja, todas as hidroxilas apresentam a mesma probabilidade de reagir com as carboxilas dos ácidos carboxílicos;

- apesar do ácido succínico e do ácido 2,5-furanodicarboxílico apresentarem diferentes reatividades, a proporção molar adicionada no início da reação permaneceu a mesma no polímero final; ou seja, foi considerado que todas as moléculas de ácido carboxílico foram incorporadas à cadeia polimérica;
- a remoção de glicerol pela corrente de nitrogênio foi considerada desprezível (hipótese corroborada por ensaios de cromatografia gasosa do condensado). Contudo, o mesmo não pôde ser considerado para o etilenoglicol. Tal hipótese é suficientemente próxima da realidade, uma vez que o glicerol apresenta ponto de ebulição de 290 °C, enquanto o etilenoglicol apresenta ponto de ebulição de 197 °C, ambos medidos a 760 mmHg. Assim, admite-se que toda hidroxila proveniente do glicerol foi incorporada à cadeia; ou seja, que todas as moléculas de glicerol presentes no início da reação fazem parte do polímero final, enquanto uma parcela do excesso de etilenoglicol pode ser removida por arraste, ou equilíbrio termodinâmico, na corrente de nitrogênio.

Todas as reações foram realizadas em massa e segundo uma metodologia de síntese que envolve duas etapas: i) a reação de esterificação não catalisada dos ácidos carboxílicos com os alcoóis, dando origem a ésteres, com consequente liberação de água como subproduto; ii) seguida da reação de transesterificação, catalisada por trióxido de antimônio a pressão reduzida, dos ésteres previamente sintetizados para formação dos poliésteres, com consequente liberação de etilenoglicol como subproduto.

A razão molar estequiométrica entre os comonômeros, representados por seus grupos funcionais (hidroxilas e carboxilas), é de 2(OH):1(COOH), a fim de que diésteres sejam sintetizados majoritariamente. Contudo, é importante salientar que, como apresentado por Gomes (2013), o ácido 2,5-furanodicarboxílico apresenta sinais de degradação acentuada antes que ocorra a fusão, o que faz com que a polimerização em massa seja realizada em lama. Dessa forma, para que seja possível contornar os efeitos hidrodinâmicos e garantir a mistura e homogeneização satisfatórias do meio reacional, faz-se necessária a utilização de um excesso de etilenoglicol. Assim, a razão molar inicial entre hidroxilas e carboxilas foi de 4(OH):1(COOH).

A temperatura da polimerização foi mantida constante e igual a 185 °C durante ambas as etapas. Ao longo da esterificação, fluxo constante de nitrogênio foi mantido à

vazão de 300 mL/min, objetivando inertizar a atmosfera de reação e carrear a água obtida como subproduto. Para a etapa de transesterificação, a concentração de trióxido de antimônio utilizada foi igual a 0,26% (pSb/pácido), o fluxo de nitrogênio foi interrompido e a pressão foi gradualmente reduzida até aproximadamente -760 ± 1 mmHg, a fim de promover a remoção do excesso de monômeros e de subprodutos voláteis.

As reações foram realizadas em uma unidade reacional, cujo esquema é ilustrado na Figura 8, composta por um reator cilíndrico usinado em aço inoxidável com volume aproximado de 300 mL, que se encontrava imerso em um banho térmico operando com óleo para troca térmica. A tampa do reator apresentava uma entrada acoplada a uma linha de alimentação de nitrogênio, uma entrada para adição de reagentes e uma saída ligada a uma coluna de separação, operando a 125 °C. A coluna, por sua vez, era conectada a um condensador mantido a 5 °C. A homogeneização do meio reacional era realizada por um impelidor do tipo âncora, movimentado por um agitador modelo EUROSTAR Power Control-visc fabricado pela IKA. A temperatura do banho de óleo 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 de temperatura. A coluna de fracionamento, cuja função era separar o subproduto da esterificação dos monômeros carreados por arraste ou por equilíbrio termodinâmico na fase gasosa, tinha a temperatura controlada com o auxílio de um banho HAAKE fabricado pela Thermo Scientific. Ao final do condensador era acoplado um coletor, a cuja saída superior era conectado um sistema de vácuo composto por uma bomba de vácuo modelo RV8 da fabricante Edwards Vacuum e um manômetro analógico com precisão de 1 mmHg fabricado pela Famabras.

O acompanhamento da evolução da policondensação em estado fundido foi realizado com o auxílio do monitoramento no tempo da quantidade de condensados removida ao longo da reação. Assim, definiu-se uma variável chamada de eficiência de remoção, que permitiu estimar a conversão da reação tomando-se por base as quantidades de condensados totais (subprodutos e monômeros em excesso) recuperadas no coletor ao longo da reação, comparando-as com os valores preditos pelos cálculos baseados na estequiometria de reação.

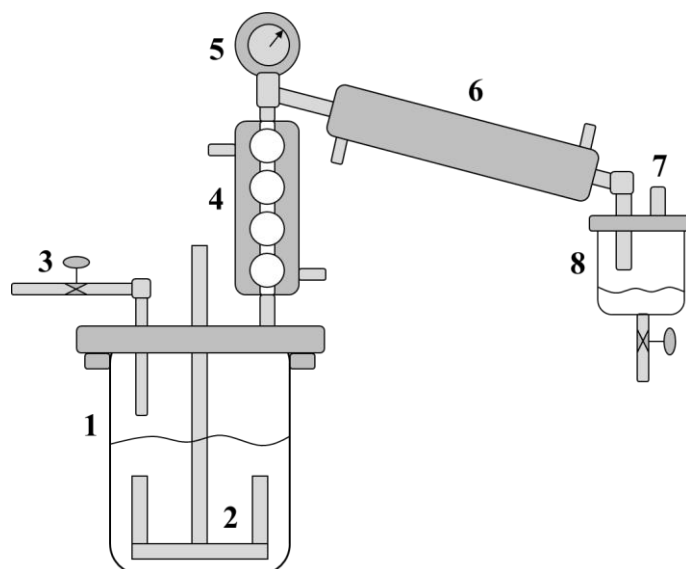


Figura 8. Esquema ilustrativo da unidade reacional: 1) reator; 2) impelidor tipo âncora; 3) linha de N₂; 4) coluna de fracionamento; 5) manômetro; 6) condensador; 7) exaustão de N₂ ou linha de vácuo; 8) vaso coletor de condensados.

Durante a etapa de esterificação, espera-se que cada molécula de ácido reaja com duas moléculas de álcool, formando duas ligações do tipo éster; logo, liberando duas moléculas de água, e dando origem a um diéster. Essa é a situação estatisticamente mais provável, uma vez que, para cada molécula de ácido, eram adicionadas quatro moléculas de álcool. Assim, a probabilidade de uma molécula de ácido reagir com moléculas de álcool era maior do que a de reagir com outra molécula de éster. Assim, espera-se que, partindo de duas moléculas de ácido, sejam obtidas duas moléculas de diéster, cada uma contendo o núcleo derivado do ácido, em detrimento de uma única molécula contendo dois núcleos derivados de ácido.

Contudo, para fins do cálculo de eficiência de remoção da etapa de esterificação, não importa a forma como os ácidos reagem, apenas a informação de que para cada molécula de ácido reagida completamente são formadas duas ligações ésteres, sendo liberadas duas moléculas de água. A Figura 9 ilustra tal afirmação e permite visualizar que, partindo de duas moléculas de ácido, reagidas com quantidades apropriadas de etilenoglicol (não ilustrado por simplificação), são obtidas quatro moléculas de água, independentemente do fato do produto formado conter duas moléculas de éster, ou uma única molécula de éster. Vale salientar que, para simplificar a ilustração, foi considerada apenas a reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol.

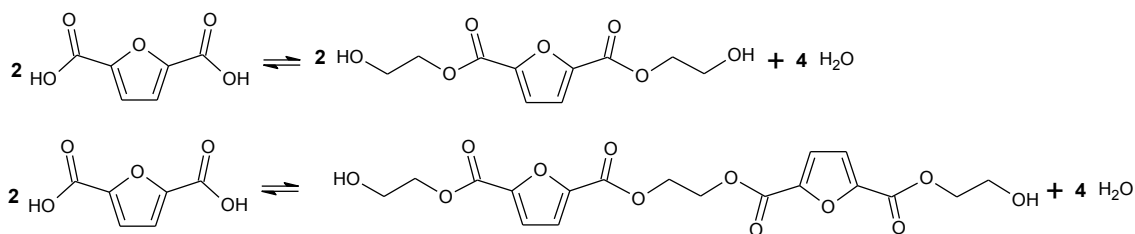


Figura 9. Possíveis produtos da esterificação completa de duas moléculas de ácido 2,5-furanodicarboxílico com moléculas de etilenoglicol. Partindo de duas moléculas de ácido 2,5-furanodicarboxílico obtêm-se quatro moléculas de água, independentemente da rota.

Assim, a massa de água que se espera obter quando todo o ácido é consumido (ou seja, ao final da esterificação) pode ser calculada pela Equação 1:

$$\begin{aligned}
 mol_{H_2O} &= 2 \times (mol_{FDCA} + mol_{AS}) \\
 m_{H_2O} &= 2 \times MM_{H_2O} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right) \quad (1)
 \end{aligned}$$

em que mol_{H_2O} é o número de mols de água; mol_{FDCA} e mol_{AS} são os número de mols de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; m_{FDCA} e m_{AS} são as massas de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; MM_{H_2O} , MM_{FDCA} e MM_{AS} são as massas molares de água, ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; m_{H_2O} é a massa de água gerada pela reação.

Supondo que na esterificação as reações de formação de ésteres contendo mais de um núcleo derivado do ácido possam ser desprezadas (ou seja, que ocorra majoritariamente a formação do diéster) pode-se calcular a massa de etilenoglicol consumido nesta etapa ($mol_{EG\text{ consumido}}$) com o auxílio da Equação 2. Vale salientar que, no início da reação, o etilenoglicol é adicionado em excesso na proporção molar inicial de 4(OH):1(COOH). Logo, nem todo o etilenoglicol adicionado é consumido pela esterificação, restando uma parcela que deve ser removida durante a transesterificação.

$$\begin{aligned}
 mol_{EG \text{ consumido}} &= 2 \times (mol_{FDCA} + mol_{AS}) \\
 m_{EG \text{ consumido}} &= MM_{EG} \times 2 \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

em que mol_{FDCA} e mol_{AS} são os número de mols de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; m_{FDCA} e m_{AS} são as massas de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; MM_{EG} , MM_{FDCA} e MM_{AS} são as massas molares de etilenoglicol, ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente.

Como foi suposta a formação exclusiva de diéster na etapa de esterificação, durante a etapa de transesterificação, a cada reação (a cada novo anel furânico adicionado) ocorre a liberação de uma molécula de etilenoglicol como subproduto. Assim, ao final do processo ocorre a formação de “(n-1)” moléculas de etilenoglicol para cada “n” moléculas de ácido adicionadas no início da reação. Assim, é razoável considerar que, para cada mol de ácido adicionado no início da reação, ocorre a formação de um mol de etilenoglicol obtido como subproduto da transesterificação. A Figura 10 ilustra tal afirmação. Novamente, para facilitar a ilustração, foi considerado apenas o produto da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com o etilenoglicol.

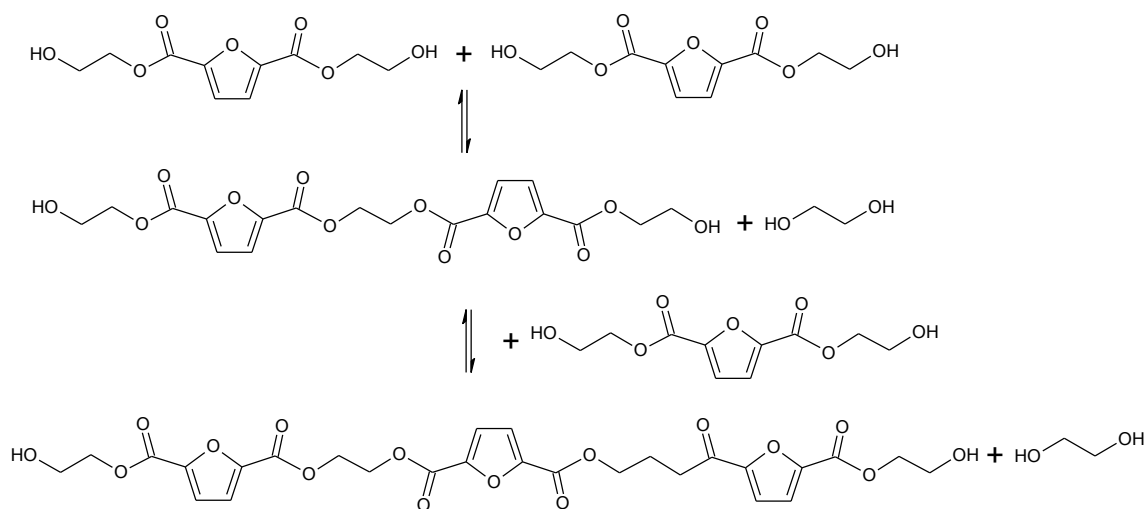


Figura 10. Esquema da transesterificação. Partindo de três moléculas de diéster (logo três anéis furânicos oriundos de três moléculas de ácido 2,5-furanodicarboxílico) foram geradas duas moléculas de etilenoglicol.

Portanto, a massa de etilenoglicol formada como subproduto da transesterificação pode ser calculada pela Equação 3.

$$\begin{aligned}
 mol_{EG \text{ formado}} &= (mol_{FDCA} + mol_{AS}) \\
 m_{EG \text{ formado}} &= MM_{EG} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

em que mol_{FDCA} e mol_{AS} são os número de mols de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; m_{FDCA} e m_{AS} são as massas de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; MM_{EG} , MM_{FDCA} e MM_{AS} são as massas molares de etilenoglicol, ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; $m_{EG \text{ formado}}$ é a massa de etilenoglicol obtida como subproduto.

Vale salientar que o catalisador de transesterificação é adicionado ao sistema sob a forma de uma suspensão de trióxido de antimônio em etilenoglicol a uma concentração de 2% (pSb/psolução). Logo, a massa de etilenoglicol que é adicionada ao sistema por meio da suspensão de catalisador ($m_{EG \text{ no catalisador}}$) pode ser calculada pela Equação 4.

$$m_{EG \text{ no catalisador}} = 0,976 \times m_{s. \text{ catal.}}
 \tag{4}$$

em que $m_{s. \text{ catal.}}$ é a massa da suspensão de catalisador adicionada ao reator.

Assim, a massa de etilenoglicol que se espera remover ao final das etapas de esterificação e transesterificação ($m_{EG \text{ removido}}$) pode ser calculada, somando-se a massa de etilenoglicol adicionada ao sistema como reagente ($m_{EG \text{ adicionado}}$) com a massa de etilenoglicol obtida como subproduto da transesterificação e com a massa de etilenoglicol adicionada com a solução de catalisador, e diminuindo-se a massa de etilenoglicol consumida na reação estequiométrica completa, como representado pela Equação 5.

$$m_{EG\ removido} = m_{EG\ adicionado} - MM_{EG} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right) + 0,976 \times m_{s.\ catal.} \quad (5)$$

em que m_{FDCA} e m_{AS} são as massas de ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; MM_{EG} , MM_{FDCA} e MM_{AS} são as massas molares de etilenoglicol, ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; $m_{s.\ catal.}$ é a massa da suspensão de catalisador adicionada ao reator.

A massa total de subprodutos que se espera remover ao longo de toda a reação ($m_{a\ recolher}$) pode então ser calculada como a soma da massa de água produzida durante a esterificação e da massa de etilenoglicol que se espera remover ao final de ambas as etapas, originando a Equação 6.

$$m_{a\ recolher} = 2 \times MM_{H2O} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right) + m_{EG\ adicionado} - MM_{EG} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right) + 0,976 \times m_{s.\ catal.} \quad (6)$$

$$m_{a\ recolher} = 2 \times MM_{H2O} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right) + m_{EG\ adicionado} - MM_{EG} \times \left(\frac{m_{FDCA}}{MM_{FDCA}} + \frac{m_{AS}}{MM_{AS}} \right) + 0,976 \times m_{s.\ catal.}$$

em que MM_{H2O} , MM_{EG} , MM_{FDCA} e MM_{AS} são as massas molares de água, etilenoglicol, ácido 2,5-furanodicarboxílico e ácido succínico, respectivamente; $m_{s.\ catal.}$ é a massa da suspensão de catalisador adicionada ao reator; $m_{EG\ adicionado}$ é a massa de etilenoglicol adicionada ao sistema como reagente.

Por fim, é possível determinar a eficiência de remoção da reação (ER), que é calculada com base na massa total de condensados que se espera remover do sistema ($m_{a\ recolher}$, água e etilenoglicol obtidos como subprodutos da reação completa e etilenoglicol em excesso) e a massa de condensados que foi efetivamente recolhida no coletor ($m_{recolhida\ no\ coletor}$), segundo a Equação 7.

$$ER = \left(\frac{m_{recolhida\ no\ coletor}}{m_{a\ recolher}} \right) \times 100 \quad (7)$$

É importante salientar que a eficiência de remoção fornece apenas uma estimativa da conversão da polimerização. Para tanto, é considerado que todo o etilenoglicol adicionado em excesso foi efetivamente removido e que qualquer diferença entre a massa total de condensados que se espera remover do sistema e a massa recolhida experimentalmente representa uma menor conversão da polimerização.

O aumento da conversão se dá pelo crescimento das cadeias poliméricas ao longo da polimerização, o que é acompanhado pelo aumento pronunciado da viscosidade do meio reacional. Tal efeito aumenta a resistência à transferência de massa e reduz a taxa de policondensação, limitando o crescimento da massa molar do polímero formado (OLIVEIRA, 2006). Dessa forma, visando a promover o maior crescimento das cadeias poliméricas, os poliésteres sintetizados foram submetidos a uma etapa adicional de policondensação, com reação em estufa. As amostras foram maceradas e dispersas em bandejas de alumínio, que por sua vez foram levadas à estufa a vácuo na mesma temperatura adotada na reação em estado fundido (185 °C). A pressão reduzida foi mantida com o auxílio de uma bomba de vácuo modelo MSM 12E, fabricada pela MSMistura, que permaneceu ligada e conectada à estufa durante toda a reação. A manutenção do vácuo nesta etapa é essencial para promover a remoção dos subprodutos da transesterificação, deslocando o equilíbrio químico no sentido de formação do poliéster.

Infelizmente, por restrições operacionais, não foi possível estimar a conversão da etapa de polimerização em estufa. O sistema compreendido pela estufa e pela bomba de vácuo inviabilizou o desenvolvimento de um aparato que permitisse o recolhimento eficiente para a quantificação precisa dos subprodutos da transesterificação. De qualquer maneira, como será visto, essa conversão é menos expressiva que nas etapas de esterificação e transesterificação, já que a maior parte do material era removido nas duas primeiras etapas de reação.

2.4. Metodologia de caracterização

O conhecimento de propriedades físico-químicas apresentadas por polímeros é de extrema importância, tanto para identificar possíveis aplicações, quanto para determinar a processabilidade. Neste último caso, os resultados de diferentes

caracterizações permitem estimar faixas de operação para diversos parâmetros envolvidos no processamento por injeção, por exemplo.

Uma vez que, como já mencionado, um dos objetivos do presente estudo é identificar possíveis diferenças entre o processamento por injeção de poliésteres furânicos e do poli(tereftalato de etileno), todas as amostras dos polímeros estudados, adquiridos ou sintetizados no laboratório, foram previamente caracterizados com o auxílio de diversas técnicas, descritas a seguir.

2.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Um material pode ter suas propriedades físico-químicas comprometidas pela ocorrência de diversas reações de degradação promovidas pela elevada temperatura a que está submetido (degradação térmica), ou pela ação conjunta da temperatura e do oxigênio (degradação termo-oxidativa). Em ambos os casos, pode ocorrer a liberação de diversos subprodutos voláteis, promovendo a perda de massa do material estudado. Análises termogravimétricas medem a variação de massa induzida pelo aumento da temperatura a taxas controladas e sob atmosfera desejada, oxidativa ou inerte (LUCAS *et al.*, 2001).

A degradação térmica dos materiais obtidos foi estudada em atmosfera inerte, sob fluxo de nitrogênio, visando a minimizar ou impedir a ocorrência de reações de degradação termo-oxidativa. O equipamento utilizado foi fabricado pela Perkin-Elmer, modelo STA 6000. As amostras foram submetidas a uma variação crescente de temperatura de 50 a 600 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Qualquer transformação, física ou química, que ocorra em um dado composto está associada a uma determinada quantidade de energia que é liberada ou absorvida, geralmente na forma de calor. A técnica de calorimetria exploratória diferencial mede a quantidade de energia necessária para manter uma programação controlada de temperatura, seja aquecimento ou resfriamento. Tendo por base um material termicamente inerte, é possível determinar a energia absorvida ou liberada por uma dada transformação. Em uma curva típica, três tipos básicos de transformações podem

ser usualmente detectados: transformações endotérmicas (como a fusão), transformações exotérmicas (como a cristalização) e transições de segunda ordem (como a transição vítrea) (MACHADO *et al.*, 2007).

A determinação das temperaturas características das transições térmicas e a quantificação das entalpias de cada transição foram realizadas em amostras dos poliésteres que foram adicionadas em cadinhos de alumínio e analisadas, usando como referência um cadinho de alumínio vazio. O equipamento utilizado foi fabricado pela Perkin-Elmer, modelo DSC 8500. Os termogramas foram obtidos a partir de dois ciclos de aquecimento e resfriamento, segundo a seguinte programação:

- aquecimento das amostras de 0 a 230 °C a uma taxa de 10 °C/min, registrando-se a curva de aquecimento 1;
- resfriamento das amostras de 230 a 0 °C a uma taxa de 100 °C/min, sem que fosse registrada nenhuma curva;
- aquecimento das amostras de 0 a 230 °C a uma taxa de 10 °C/min, registrando-se a curva de aquecimento 2;
- resfriamento das amostras de 230 a 0 °C a uma taxa de 10 °C/min, registrando-se a curva de resfriamento.

O primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento visa, principalmente, a apagar a história térmica dos materiais. Nos casos em que foi feito o registro de apenas uma curva de aquecimento e uma de resfriamento, os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento. Em todas as análises, a atmosfera foi mantida inerte com o auxílio de um fluxo de nitrogênio.

Vale salientar que, além das temperaturas características das transições térmicas, a técnica de calorimetria exploratória diferencial permite também determinar o grau de cristalinidade de um polímero (X_c), calculado como a razão entre a entalpia de fusão cristalina do material em estudo e a entalpia de fusão cristalina de uma amostra do mesmo material com estrutura 100% cristalina, como descrito na Equação 8 (CANEVAROLO, 2006):

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m,100}) \cdot 100 \quad (8)$$

em que ΔH_m é a entalpia de fusão cristalina da amostra analisada e $\Delta H_{m,100}$ é a entalpia de fusão cristalina de uma amostra 100% cristalina.

Os valores da entalpia de fusão cristalina para o polímero 100% cristalino podem ser calculados por extrapolação de correlações empíricas que relacionam a entalpia de fusão cristalina determinada por calorimetria exploratória diferencial e o grau de cristalinidade determinado por difratometria de raios-x, por exemplo. A entalpia de fusão cristalina estimada para o poli(tereftalato de etileno) 100% cristalino é de aproximadamente 140 J.g^{-1} (PAPAGEORGIU *et al.*, 2014); enquanto para o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) foram reportados valores de 109 J.g^{-1} (THIYAGARAJAN *et al.*, 2014), 137 J.g^{-1} (PAPAGEORGIU *et al.*, 2014) e 187 J.g^{-1} (CODOU *et al.*, 2014). Contudo, não foram encontrados na literatura dados de entalpia de fusão cristalina para copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com ácido succínico e glicerol, o que impossibilitou a determinação do grau de cristalinidade dos copolímeros sintetizados no presente estudo.

2.4.3. Identificação da temperatura máxima de processamento

Poliésteres, como o poli(tereftalato de etileno), são particularmente suscetíveis à ocorrência de reações de degradação termo-oxidativa (CIOLACU *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2010). A identificação destas reações deve, idealmente, ser realizada por análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa, geralmente ar sintético. Assim, visando à identificação da temperatura em que começa a ser observada a degradação termo-oxidativa dos poliésteres, foram realizados testes em placa de aquecimento sob atmosfera ambiente. Ao realizar o aquecimento gradual dos polímeros, primeiramente é observada a fusão, seguida da liberação de fumaça, que é um indicativo da ocorrência de processos degradativos indesejados e que, ao se tornarem mais intensos, levam ao surgimento de bolhas no seio da massa polimérica.

Para a execução dos testes, as amostras foram colocadas sobre folhas de papel alumínio que se encontravam sobre a placa previamente aquecida a $160 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura foi elevada gradativamente, em degraus de $10 \text{ }^\circ\text{C}$, até que fossem percebidos os fenômenos supracitados. É importante ressaltar que a temperatura na qual foram observados os primeiros sinais de degradação foi considerada como o limite máximo de temperatura a que o polímero pode ser submetido durante o processamento, a fim de impedir a deterioração de suas propriedades físico-químicas.

2.4.4. Reologia

A análise reológica permite observar as mudanças na viscosidade de materiais submetidos a tensões de cisalhamento. Polímeros, em geral, apresentam um comportamento pseudoplástico; ou seja, a viscosidade aparente cai com o aumento da taxa de cisalhamento, como ilustrado na Figura 11. Tal característica exige um bom conhecimento do comportamento reológico, uma vez que, ao longo da moldagem por injeção, o material é submetido a forças de cisalhamento variáveis e de grande intensidade (BRYDSON, 1995). Como a taxa de cisalhamento é proporcional à velocidade de injeção, se a taxa escolhida estiver situada na região de comportamento não-newtoniano, pequenas variações na taxa de cisalhamento podem causar grandes mudanças na viscosidade da massa polimérica, o que pode trazer prejuízos ao processo de injeção.

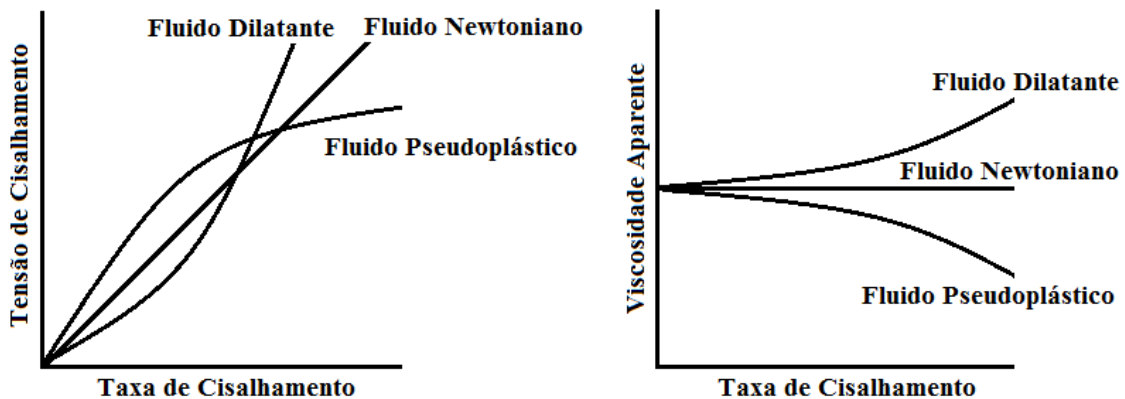


Figura 11. Comportamento reológico característico de materiais submetidos a diferentes taxas de cisalhamento.

O comportamento reológico dos poliésteres foi estudado com o auxílio de um reômetro rotacional Haake Mars, fabricado pela Thermo Scientific. Para tanto, os polímeros foram submetidos a um processo de confecção de corpos de prova na forma de pastilhas. A técnica de moldagem por compressão e fusão, descrita na norma ASTM D 4703, utilizando uma prensa com controle de temperatura das superfícies de compressão, foi escolhida para síntese dos corpos de prova. Os moldes, fabricados em aço inoxidável, compreendiam duas placas planas nas superfícies superior e inferior, intercaladas por uma placa vazada, formada por quatro moldes circulares de aproximadamente quatro centímetros de diâmetro e dois milímetros de espessura.

Os ensaios no reômetro foram realizados adotando a geometria placa/placa e a uma temperatura 10 °C maior que a temperatura de fusão do polímero analisado. Cada corpo de prova previamente conformado foi acondicionado entre as duas placas do reômetro e, após a fusão, a distância entre as placas foi ajustada para um milímetro. Ao longo de todas as análises, foram controladas a tensão ou a taxa de cisalhamento. A aquisição e o tratamento dos dados foram realizados pelo software Haake Rheo Win Job Manager, fornecido pela Thermo Scientific.

2.4.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A distribuição de massas molares dos polímeros foi determinada com o auxílio da técnica de cromatografia de permeação em gel ou cromatografia por exclusão de tamanhos. Nesta técnica, o polímero é solubilizado em um solvente apropriado e a solução polimérica é injetada em uma coluna porosa que, idealmente, não apresenta interação com o polímero. As moléculas devem ser separadas de acordo o volume hidrodinâmico que apresentam; ou seja, o tamanho efetivo das cadeias em solução. Moléculas maiores não penetram nos poros da coluna, o que faz com que percorram um caminho mais curto e sejam eluídas primeiro. As moléculas menores, por sua vez, são pequenas o suficiente para penetrar em diversos poros, apresentando um caminho mais longo, o que exige um maior volume de solvente para carregá-las, apresentando maiores tempos de retenção (CANEVAROLO, 2006).

O cromatógrafo utilizado era composto por uma bomba isocrática fabricada pela YL Instrumentes, modelo YL9112, por um forno fabricado pela Phenomenex, modelo Thermasphere TS-430, e por um detector refratométrico fabricado pela Viscotek, modelo VE 3580. As colunas utilizadas, fabricadas pela Shodex, eram do tipo GPC HFIP-803, GPC HFIP-804 e GPC HFIP-805, com tamanhos máximos de poro de $5 \cdot 10^2$, $1,5 \cdot 10^3$ e $5 \cdot 10^3$ Å e limites de exclusão de $3 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$ e $1 \cdot 10^6$ Da (em padrões de poli(metacrilato de metila)), respectivamente. A fase móvel, constituída por hexaflúor-2-isopropanol fornecido pela Apollo Scientific com pureza mínima de 99%, foi mantida a uma vazão constante de 1,0 mL/min e na temperatura de 40 °C. As soluções poliméricas foram analisadas na concentração de 5 mg/mL e a aquisição e o 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

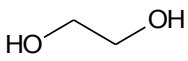
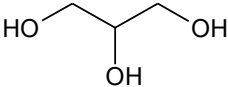
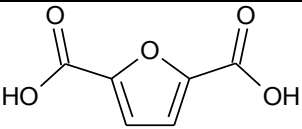
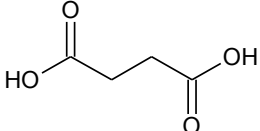
metila) fornecidos pela American Polymer Standards, com massas molares médias na faixa de 10^2 a 10^6 Da.

2.5. Insumos químicos

Diversos compostos químicos foram utilizados como reagentes ou como auxiliares durante as reações e nas diversas análises realizadas. A Tabela 1 reúne os monômeros utilizados, seus fabricantes e teores de pureza. Os compostos químicos utilizados como auxiliares foram:

- óxido de antimônio (III), fabricado pela Vetec com pureza mínima de 99,5%;
- nitrogênio, fabricado pela Air Products com pureza mínima de 99,0%;
- hexaflúor-2-isopropanol (HFIP), fabricado pela Apollo Scientific com pureza mínima de 99,0%.

Tabela 1. Monômeros utilizados nas polimerizações.

	Etilenoglicol (EG) Fabricante: Vetec Pureza mínima: 99,5%
	1,2,3-propanotriol ou glicerol (GLY) Fabricante: Vetec Pureza mínima: 99,5%
	Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) Fabricante: SataChem Pureza mínima: 99,5%
	Ácido Succínico (SA) Fabricante: Vetec Pureza mínima: 99,0%

Uma amostra comercial de poli(tereftalato de etileno) grau garrafa, produzido pela Braskem, foi também utilizada para estabelecer comparações com as resinas de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificadas com ácido succínico e glicerol sintetizadas ao longo do trabalho.

Todos os materiais foram usados como recebidos, não tendo sido feito esforços de purificação adicional.

2.6. Comentários finais

Visando a desenvolver um processo para síntese ambientalmente consciente para os copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com ácido succínico e glicerol, buscou-se adaptar a metodologia de síntese proposta por Gomes (2013), o que permitiu contornar os empecilhos apontados para alguns trabalhos existentes na literatura, como as múltiplas e complexas etapas, o uso de solventes orgânicos, o uso de reagentes e/ou liberação de subprodutos tóxicos.

Em todas as sínteses dos poliésteres furânicos realizadas no presente trabalho foram utilizados apenas o ácido 2,5-furanodicarboxílico, o etilenoglicol, o ácido succínico, o glicerol e o trióxido de antimônio, sem a adoção de qualquer solvente orgânico e com a liberação de água e etilenoglicol como subprodutos de reação.

Percebe-se, portanto, que a metodologia de síntese adotada está contida no contexto de uma química verde e sustentável, uma vez que: (i) são utilizadas apenas duas etapas complementares, sem a necessidade de nenhuma etapa adicional de tratamento ou purificação de intermediários químicos; (ii) todos os compostos são utilizados sem qualquer tipo de purificação prévia e fazem parte do polímero sintetizado; (iii) não é necessária qualquer etapa de purificação do polímero obtido ao final do processo; (iv) são liberados como subprodutos apenas compostos inofensivos como água e etilenoglicol, sendo que este último pode ainda ser reutilizado como monômero para um novo processo de síntese do poliéster furânico.

3. Estudos de Processamento

Como já citado, um dos objetivos do presente trabalho é avaliar o potencial de aplicação de copolímeros baseados no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) em substituição ao poli(tereftalato de etileno). Assim, a comparação da estabilidade do material durante o processamento e a avaliação da facilidade de adaptação do maquinário e das metodologias de processamento do poliéster aromático para o processamento do poliéster furânico são de extrema importância.

O presente capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre artigos em que é descrita, ou citada, a realização de algum tipo de processamento envolvendo poliésteres furânicos. O capítulo também aborda as metodologias e os resultados dos estudos de injeção executados com uma amostra comercial de poli(tereftalato de etileno) “grau garrafa” e com copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com ácido succínico e glicerol.

3.1. Contextualização

Estudos prévios realizados por Gomes (2013) e Pinto *et al.* (2013) comprovaram a viabilidade técnica de sintetizar poliésteres baseados em poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) por diferentes rotas de polimerização a partir de monômeros obtidos de fontes renováveis. Os processos propostos apresentam expressivas similaridades com os métodos produtivos do poli(tereftalato de etileno), o que contribui para o interesse no uso de poliésteres furânicos em aplicações dominadas pelo poliéster aromático.

Contudo, resultados de caracterizações físico-químicas do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), quando comparados àqueles obtidos para o poli(tereftalato de etileno), indicaram que o poliéster furânico apresenta maior cristalinidade, maior rigidez e menor estabilidade à ocorrência de degradação termo-oxidativa (GOMES *et al.*, 2018). A observação de tais propriedades é um indicativo de que poliésteres furânicos podem apresentar desafios quanto ao processamento e posterior aplicação em diferentes nichos de mercado.

Dessa forma, a fim de avançar no entendimento da viabilidade do uso abrangente do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e copolímeros derivados, o estudo da processabilidade destes poliésteres se mostra indispensável.

3.2. Processamento de poliésteres furânicos

A literatura de artigos científicos reporta poucos estudos em que foi realizado algum tipo de processamento de poliésteres furânicos, normalmente envolvendo moldagens por compressão ou injeção. Além disso, esses poucos trabalhos sintetizaram corpos de prova para análises de propriedades mecânicas e não visaram ao entendimento do processamento em si; como consequência, esses trabalhos negligenciaram a apresentação de detalhes a respeito das condições de processamento empregadas.

A seguir, são descritos de forma concisa artigos em que foi realizado algum tipo de processamento de poliésteres furânicos, de forma a organizar, cronologicamente, os avanços obtidos no processamento de poliésteres furânicos e fundamentar o estudo a ser descrito no presente documento. Vale ressaltar que publicações na forma de patentes foram desconsideradas, uma vez que esse tipo de publicação apresenta usualmente condições de operação muito amplas e pouco precisas, sem que seja feito o detalhamento preciso das condições mais adequadas a serem empregadas.

De Jong *et al.* (2012) reportaram a injeção de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) em pré-formas de bebidas carbonatadas utilizando uma máquina de moldagem por injeção Arburg 320M. Em paralelo, citaram ser possível a reciclagem mecânica do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) por extrusão. Utilizando uma extrusora de bancada de dupla rosca, afirmaram que a injeção de até 5% de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com poli(tereftalato de etileno) não representava prejuízos às propriedades físicas e mecânicas do material injetado, quando comparado às propriedades do poli(tereftalato de etileno) puro. Contudo, os autores não detalharam as condições dos processamentos realizados. Além disso, dados relacionados à presença de aditivos, temperatura do processo ou atmosfera de injeção foram negligenciados. Vale ressaltar que a incorporação de apenas 5% de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) na extrusão do poli(tereftalato de etileno) não resultou em ganhos significativos e não comprovou a possibilidade de realizar o processamento do poliéster furânico nas

mesmas condições utilizadas para processar o poliéster aromático, sem que ocorressem alterações nas propriedades do polímero.

Jiang *et al.* (2012) reportaram a moldagem por injeção de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), poli(2,5-furanodicarboxilato de trimetileno), poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno), poli(2,5-furanodicarboxilato de hexametileno) e poli(2,5-furanodicarboxilato de octametileno). Uma máquina de moldagem por injeção DSM Xplore foi utilizada para a síntese de dois tipos de corpos de prova: retangulares, para análises dínamo-termo-mecânicas; e do tipo gravata, para ensaios de tração. Os autores não apresentaram as condições de nenhuma das injeções realizadas e não discutiram sobre a possível piora das propriedades dos poliésteres devido ao processamento. Os resultados mostraram que ao aumentar o tamanho do álcool utilizado na polimerização, há um aumento na mobilidade das cadeias, tornando os poliésteres menos rígidos e com maior alongação na ruptura.

Wu *et al.* (2012) realizaram ensaios de tração para copolímeros de poli(succinato de butileno-co-furandicarboxilato de butileno) em uma faixa de composições variando de 0 a 100%, em termos de poli(furanodicarboxilato de butileno). Corpos de prova do tipo gravata foram sintetizados com auxílio de uma máquina de moldagem por injeção DSM Xplore Micro 3.5 cc. Os autores reportaram que, dada as baixas cristalinidade e temperatura de transição vítrea, foi muito complicado remover a amostra de poli(70% succinato de butileno-co-30% furandicarboxilato de butileno) do molde, impedindo assim sua caracterização. Os autores não apresentaram o ajuste dos parâmetros de injeção para nenhum dos copolímeros.

Sousa *et al.* (2013) reportaram a realização de análises termo-dínamo-mecânicas para copolímeros de poli(tereftalato de etileno)-ran-poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) em diferentes proporções. Contudo, não descreveram a síntese dos corpos de prova utilizados nas análises.

Zhu *et al.* (2013a) caracterizaram o poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno) por análise dínamo-termo-mecânica e ensaios de tração. A síntese dos corpos de prova retangulares e do tipo gravata foi realizada por compressão a 200 °C seguida de resfriamento à temperatura ambiente. A pressão aplicada e o tempo de prensagem não foram explicitados.

Zhou *et al.* (2013) avaliaram as propriedades mecânicas de copolímeros de poli(butileno adipato-co-butileno furandicarboxilato) a diferentes proporções molares.

Para tanto, prepararam corpos de prova para os ensaios de tração por meio da prensagem a quente dos copolímeros. Os autores reportaram o uso de 30 MPa por 30 segundos, com temperatura variando de 100 a 190 °C acima da temperatura de fusão dos poliésteres.

Wilsens *et al.* (2014b) sintetizaram copoliésteres alifático-aromáticos a partir do ácido 2,5-furanodicarboxílico, do ácido octanodióico, do 1,4-diacetóxi-benzeno, do ácido 4-acetoxi-3-metoxibenzóico, do 4,4'-diacetoxibifenila e do ácido p-acetoxibenzóico. Entre outras caracterizações, realizaram análises dínamo-termo-mecânicas e ensaios de tração em corpos de prova sintetizados por moldagem por compressão em uma faixa de temperaturas variando de 220 a 260 °C, com posterior corte nas dimensões desejadas. A pressão e o tempo a que os copolímeros foram submetidos durante a moldagem não foram citados.

Wu *et al.* (2014) avaliaram, dentre outras, as propriedades mecânicas de copolímeros de poli(adipato de butileno-co-furandicarboxilato de butileno), a diferentes frações molares. Os corpos de prova do tipo gravata foram sintetizados utilizando uma injetora HAAKE MiniJet II. Contudo, informações sobre as condições de injeção não foram fornecidas.

Zhou *et al.* (2014) sintetizaram copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de butileno)-b-poli(tetrametileno glicol), a diferentes proporções. A fim de possibilitar a realização de ensaios de tração, corpos de prova foram sintetizados por prensagem a 30 MPa por 30 segundos e a temperatura de 200 °C, seguido do resfriamento a temperatura ambiente.

Codou *et al.* (2016) conduziram um estudo comparativo do comportamento da transição vítrea observada para amostras de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e poli(tereftalato de etileno). Os corpos de prova utilizados para estudos de análise dínamo-termo-mecânica foram confeccionados por compressão e cedidos pela empresa Avantium, sem que fossem reportadas as condições de síntese dos corpos de prova.

Martino *et al.* (2017) avaliaram as mudanças nas propriedades físico-químicas do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) a partir da incorporação de argila. Os compósitos foram obtidos por extrusão a 255 °C do PEF (cedido pela Avantium) com a argila de interesse. Contudo, não reportam a síntese de corpos de prova, tendo estudado as propriedades mecânicas a partir de filmes.

Com base no exposto, percebe-se claramente a falta de informações detalhadas que sirvam como um guia para o processamento de poliésteres furânicos. É particularmente importante observar que, majoritariamente, os estudos apresentados usam técnicas de compressão a quente para preparar as amostras, ao invés de técnicas comerciais de injeção e extrusão. Este cenário evidencia a necessidade de uma breve revisão sobre o processamento por injeção do poli(tereftalato de etileno), a fim de que seja possível definir um ponto de partida. Vale ressaltar que são citados a seguir artigos e revisões que envolvem somente o processamento de poli(tereftalato de etileno), sem que sejam abordados estudos de blendas ou compósitos.

Quintanilla *et al.* (1993) estudaram modificações na estrutura cristalina do poli(tereftalato de etileno), quando moldado em placas retangulares e exposto a temperaturas variando de 65 a 230 °C por uma hora. As placas foram obtidas por injeção a 260 °C e pressão de 10 MPa a partir de uma amostra comercial. O molde foi mantido a 40 °C durante todo o processo e o polímero injetado foi mantido no interior do molde por 10 segundos a pressão de 9,5 MPa. Os autores reportaram que o processo de injeção exercia grande influência sobre estrutura cristalina do poliéster injetado, uma vez que as paredes do molde funcionavam como promotores de nucleação e as camadas em contato com a parede eram as que estavam submetidas às maiores tensões de cisalhamento, enquanto na fase *bulk* as moléculas eram menos orientadas. Além disso, o polímero, ao entrar em contato com o molde, esfriava rapidamente, tendendo a formar regiões mais amorfas, enquanto na fase *bulk*, com o resfriamento lento, as cadeias tinham mais tempo para se organizarem. Assim, geralmente, é possível perceber ao menos duas camadas de estruturas após a injeção: a superfície amorfa e um núcleo cristalino. Contudo, os autores afirmaram que, por meio do termoprocessamento, era possível realizar mudanças significativas no grau de cristalinidade e no tipo de estrutura cristalina da peça final.

Ben Daly *et al.* (1999) estudaram as distribuições de orientação molecular e a cristalinidade ao longo das direções paralela e transversal ao fluxo de amostras de poli(tereftalato de etileno) moldadas por injeção. As condições de injeção adotadas foram: temperatura de 314 °C; taxa de injeção de 15 cm/s; pressão de 30 MPa; tempo de resfriamento de 10 s; e temperatura do molde de 20, 60, 120 e 140 °C. Os autores reportaram que a cristalinidade tanto na superfície quanto no núcleo das peças injetadas dependia da temperatura do molde. Para temperaturas abaixo da temperatura de

transição vítrea, observou-se o máximo de cristalinidade perto do ponto de alimentação e na camada imediatamente abaixo da superfície (devido à cristalização induzida pelo cisalhamento durante a fase de enchimento), de maneira que tanto a superfície quanto o núcleo eram basicamente amorfos. Para temperaturas maiores que a temperatura de transição vítrea, o máximo de cristalinidade foi transferido para a superfície, como resultado da diminuição da espessura desta camada. A orientação molecular na direção transversal ao fluxo seguiu o mesmo padrão da cristalinidade, indicando que o processo de cristalização induzida por cisalhamento aumentava o grau de orientação molecular na direção do fluxo, uma vez que inibia o processo de relaxamento das moléculas do polímero.

Fernández *et al.* (2000) realizaram a injeção de amostras comerciais de poli(tereftalato de etileno), a fim de estudar a distribuição de isômeros no material injetado. Para tanto, sintetizaram placas por injeção a 260 °C e pressão de 10 MPa. O molde foi mantido a 40 °C durante todo o processo e o polímero injetado foi mantido no interior do molde por 10 segundos a pressão de 9,5 MPa. Os autores afirmaram que, para o caso estudado, a superfície apresentava isômeros “trans” cristalinos e “gauche”¹ amorfos na proporção de, aproximada e respectivamente, 15 e 80%. No núcleo, os isômeros “trans” cristalinos aumentam e os isômeros “gauche” amorfos diminuem, atingindo, aproximada e respectivamente, 38 e 60%. Os pesquisadores ressaltaram que o isômero “trans” amorfo era praticamente constante ao longo da amostra.

Torres *et al.* (2000) compararam as propriedades térmicas e mecânicas de amostras de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo com aquelas de resinas virgens. As amostras virgens de poli(tereftalato de etileno) grau garrafa foram primeiramente secas por 5 horas a 160 °C. Em seguida, utilizando uma injetora BILLION de 90 ton, a injeção foi realizada a temperaturas crescentes no canhão de alimentação de 250 a 280 °C, mantendo o molde a 8 °C e com ciclo de injeção de 30 segundos. Os autores mostraram que, durante o processamento por injeção, o poli(tereftalato de etileno) sofre reações de degradação, principalmente térmicas e de hidrólise, o que causava a

¹ Denomina-se de “gauche” o isômero conformacional que se encontra na conformação estrela e deslocado em 60° em relação ao átomo vizinho. A isomeria conformacional é aquela formada pela rotação em torno de uma ligação simples, que permite que átomos vizinhos estejam no mesmo plano (conformação eclipsada) ou em planos defasados em 60° (conformação estrela). Esta última, por sua vez, admite a conformação “gauche” (quando o átomo está deslocado em 60° em relação ao átomo vizinho) ou “anti” (quando o átomo está deslocado em 180° em relação ao átomo vizinho).

diminuição do tamanho das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, facilitava o processo de cristalização.

Spinacé e De Paoli (2001) realizaram um estudo de reprocessamento de poli(tereftalato de etileno) comercial “grau” garrafa. O polímero foi previamente seco a 160 °C por seis horas e o processamento foi realizado em uma extrusora Wortex de rosca simples, a diferentes velocidades (24, 51 e 102 rpm) e adotando dois perfis de temperatura (220, 260, 270, 275 e 280°C; e 220, 260, 285, 290, e 295°C). A injeção para confecção de corpos de prova, por sua vez, foi realizada em uma injetora Petersen PIC BOY 15, a temperaturas de 270 e 280 °C, respectivamente, na alimentação e no bico de injeção, com 20 segundos de resfriamento (a temperatura do molde não foi informada). Os autores reportaram que o tempo de residência na extrusora era a variável que apresentava a maior influência sobre a degradação dos polímeros. Assim, optaram pelo perfil de temperaturas com os maiores valores e pela maior velocidade de extrusão. Foi reportado que, após três ciclos de reprocessamento, as propriedades mecânicas e o grau de cristalinidade apresentaram grandes mudanças e que, mesmo após cinco ciclos, não foi observada mudança nas propriedades térmicas (indicando elevada estabilidade à degradação térmica). Contudo, foram notadas variações na temperatura de cristalização, na concentração de grupos carboxílicos terminais e no índice de fluidez, indicando a ocorrência de cisões da cadeia polimérica provenientes de degradações mecânicas. Os autores concluíram que, para minimizar tais problemas e manter constantes as propriedades dos polímeros, era indicado o uso de agentes estabilizantes e aditivos, diminuindo a taxa de nucleação de cristais e minimizando a hidrólise.

Al-AbdulRazzak e Jabarin (2002) estudaram a degradação hidrolítica e térmica durante o processo de injeção de amostras de poli(tereftalato de etileno) com diferentes concentrações de grupos terminais. Foi utilizado um molde de pré-formas de garrafas de 2 litros em uma injetora Arburg 320S com capacidade de 55 toneladas e operando a três diferentes temperaturas (280, 290 e 300 °C). Maiores detalhes das condições de injeção não foram fornecidos. Os autores reportaram que: (i) o aumento no período de secagem da amostra devia preceder o aumento da temperatura de processamento, a fim de reduzir reações de degradação; (ii) a formação de grupos carboxílicos terminais devido à degradação era dependente do número de grupamentos carboxílicos inicialmente presentes na resina a ser processada; (iii) a hidrólise era uma reação extremamente rápida e diretamente proporcional à concentração de grupos carboxílicos terminais e à

concentração de água presente na resina. A degradação hidrolítica gera novos grupos carboxílicos terminais, o que pode causar um efeito autocatalítico. Contudo, o consumo de água pela hidrólise diminui sua concentração, limitando o processo e impedindo que se complete. Por fim, afirmaram que, quanto maior era a umidade do polímero, maior era a importância da degradação hidrolítica frente às degradações térmica e termo-oxidativa, até o ponto em que as duas últimas se tornavam insignificantes.

Viana *et al.* (2004) avaliaram as relações entre o processamento, a morfologia e as propriedades mecânicas do poli(tereftalato de etileno) moldado por injeção. Assim, o polímero foi seco por 16 horas a 100 °C. A injeção foi realizada a 270 °C, a uma vazão de 50 cm³.s⁻¹, pressão de 20 MPa e a diferentes temperaturas do molde (30, 50, 80, 100, 120 e 150 °C). Por ser um polímero de cristalização lenta, o poli(tereftalato de etileno) apresenta tipicamente uma configuração cristalina após a injeção: uma superfície amorfa, porém orientada; uma camada intermediária cristalina por efeitos de cisalhamento; e um núcleo amorfo. Contudo, dependendo das condições de processamento, pode desenvolver uma grande variedade de morfologias. Se a temperatura do molde é muito baixa, por exemplo, há a tendência à vitrificação; caso contrário, à cristalização (esta última também sendo ampliada pelas altas tensões cisalhantes). Os resultados apresentados corroboraram a ação conjunta dos efeitos térmico e mecânico, influenciando significativamente a morfologia do polímero processado na moldagem por injeção. O aumento na temperatura do molde diminuiu o nível de orientação molecular e aumentou a cristalinidade, afetando as propriedades mecânicas. Dentre estas, o módulo inicial era principalmente dependente do nível de orientação molecular, enquanto a tensão de escoamento era influenciada tanto pela cristalinidade (principalmente), quanto pelo nível de orientação molecular. Assim, os principais parâmetros na moldagem por injeção que determinam o desenvolvimento da microestrutura do poli(tereftalato de etileno) são a temperatura do molde e a vazão de injeção.

Shukla *et al.* (2005) estudaram a degradação e a geração de acetaldeído durante o processamento do poli(tereftalato de etileno). Primeiramente, amostras do polímero foram secas a 102 °C por 18 h e, posteriormente, a 150 °C por 4 h. Em seguida, pré-formas foram sintetizadas em uma injetora Arburg com capacidade de 55 toneladas. Experimentos variando a velocidade do parafuso, taxa de cisalhamento (183 a 366 rpm), temperatura de injeção (280 a 300 °C), pressão de recalque (0 a 300 bar), tempo de

resfriamento (16 a 40 segundos) e tempo de residência foram realizados, de forma a correlacioná-los com a geração de acetaldeído. Os autores concluíram que, na faixa de temperatura de injeção estudada: (i) um aumento de 10 °C dobrava a concentração de acetaldeído; (ii) o aumento na taxa de cisalhamento de 20 a 40 m.min⁻¹ resultava em aumento na produção de acetaldeído de 12 a 21%; (iii) o aumento na pressão de recalque resultava em aumentos de 1,2 ppm de acetaldeídos a cada 50 bar; (iv) o aumento do tempo de resfriamento elevava a concentração de acetaldeído em 7 ppm por minuto adicionado. Os autores ressaltaram que os dois últimos efeitos foram causados, principalmente, pelo aumento do tempo de residência.

Badía *et al.* (2011) realizaram um estudo sobre a degradação termomecânica do poli(tereftalato de etileno), em termos da distribuição de oligômeros, durante a reciclagem mecânica. Amostras de um lote comercial “grau” garrafa foram inicialmente secas por cinco horas a 160 °C e, em seguida, foram repetidamente processadas por injeção em uma injetora de rosca simples Arburg 420C 1000-350. A temperatura utilizada no canhão de injeção variou de 270 a 280 °C, em degraus de 5 °C; os moldes foram mantidos a 15 °C; o tempo de resfriamento foi de 40 segundos; e o tempo total de residência foi de 60 segundos. Os autores propuseram diversos mecanismos de degradação termomecânica, baseando-se nas diferentes rotas de degradação do poli(tereftalato de etileno): (i) hidrólise, que leva à formação de cadeias menores com grupamentos hidroxila e carboxila terminais; (ii) esterificação; (iii) transesterificação intramolecular, tanto na extremidade quanto no meio da cadeia, levando à formação de oligômeros cíclicos e lineares de menor tamanho; (iv) transesterificações intermoleculares, que levam ao aumento da heterogeneidade do polímero; (v) cisões de cadeia inerentes à degradação termomecânica, clivando a cadeia em posições aleatórias e gerando cadeias menores com grupamentos hidroxila e carboxila terminais; (vi) processos de oxidação, gerando cadeias com grupamentos glicol-aldeído terminais. Os autores concluíram que a degradação por transesterificação intramolecular e por hidrólise foram as principais responsáveis pela perda das propriedades do polímero e que ligações éteres agem como potenciais sítios de reação, permitindo as principais degradações.

Badía *et al.* (2012), de forma semelhante àquela realizada por Badía *et al.* (2011), estudaram a degradação termomecânica do poli(tereftalato de etileno), simulando sua reciclagem por sucessivos ciclos de injeção nas mesmas condições

previamente reportadas. Os autores reportaram que as reações de degradação que provocam a quebra da cadeia polimérica são principalmente reduções do dietilenoglicol a etilenoglicol no domínio flexível da cadeia e a formação de cadeias com grupamentos hidroxila terminais. A degradação ocorreu principalmente por meio da clivagem da cadeia nas regiões amorfas flexíveis, que se reorganizaram, formando regiões amorfas rígidas. A fração cristalina permaneceu basicamente constante; contudo, os domínios cristalinos apresentaram espessuras lamelares menores. Os autores reportaram que a perda nas propriedades físico-químicas do polímero já era notável após o primeiro ciclo de injeção.

Correlações podem ser percebidas entre o exposto nos artigos supracitados para o poli(tereftalato de etileno) e as propriedades, sobre as quais se deve ter conhecimento, consideradas essenciais para um processamento de polímeros satisfatório, listadas por Brydson (1995):

- comportamento higroscópico do polímero, que impõe a secagem prévia;
- características granulométricas, que afetam a dinâmica de fusão;
- temperaturas características de transições térmicas, que afetam a dinâmica de fusão e influenciam as condições de processo;
- estabilidade térmica, que afeta a qualidade final do produto e afeta as condições de processo;
- propriedades reológicas;
- propriedades morfológicas (cristalinidade e orientação molecular).

A higroscopicidade do polímero afeta a quantidade de água absorvida e/ou adsorvida na superfície do polímero. A presença de água no poli(tereftalato de etileno), como já demonstrado, leva à ocorrência de reações indesejadas de hidrólise que, entre outros, reduzem a massa molar, aumentam o índice de fluidez e alteram as características cristalinas do polímero, resultando na perda de propriedades mecânicas, por exemplo. Paralelamente, a presença de água ou de compostos de baixo ponto de ebulição pode levar à formação de bolhas no interior do molde, ficando aprisionadas na matriz do polímero injetado e gerando vazios, visíveis ou não, que levam à perda da qualidade da peça moldada (BRYDSON, 1995; TORRES *et al.*, 2000; SPINACÉ e DE PAOLI, 2001; AL-ABDULRAZZAK e JABARIN, 2002; AWAJA e PAVEL, 2005; BADÍA *et al.*, 2011).

Quanto mais regular a granulometria do material processado, tanto em tamanho quanto formato, mais homogênea é a troca térmica do polímero com a parede do canhão de injeção. Uma maior homogeneidade no fluxo de calor para o polímero garante um melhor controle de temperatura e, conseqüentemente, um processo de fusão completo, com redução da ocorrência de degradações térmicas (BRYDSON, 1995).

As temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão do poli(tereftalato de etileno) devem ser observadas, uma vez que o processamento deve ser realizado com o polímero em estado fundido. Assim, a energia necessária para que ocorra o escoamento do polímero deve ser fornecida por aquecimento externo (mantendo a temperatura do canhão de alimentação acima da temperatura de fusão) ou por uma combinação de aquecimento externo e interno (mantendo a temperatura do canhão de alimentação ligeiramente abaixo da temperatura de fusão e manipulando a taxa de cisalhamento, que gera energia por atrito). De forma semelhante, a estabilidade térmica deve ser observada, a fim de que a temperatura a que o poli(tereftalato de etileno) esteja submetido não exceda àquela em que a degradação térmica se inicia (BRYDSON, 1995; QUINTANILLA *et al.*, 1993; BEN DALY *et al.*, 1999; FERNÁNDEZ *et al.*, 2000; TORRES *et al.*, 2000; SPINACÉ e DE PAOLI, 2001; AL-ABDULRAZZAK e JABARIN, 2002; VIANA *et al.* 2004; SHUKLA *et al.*, 2005; BADÍA *et al.*, 2011; BADÍA *et al.*; 2012). Diversos aditivos podem também ser utilizados durante o processamento como agentes auxiliares no controle das reações paralelas de degradação termo-oxidativa (AWAJA e PAVEL, 2005).

As cadeias poliméricas, em geral, podem apresentar diferentes estados de entrelaçamento. À medida que são submetidas a uma determinada tensão de cisalhamento, as cadeias começam a escoar umas sobre as outras, assumindo uma conformação mais ordenada. Ao cessar a força aplicada, as cadeias tendem a retomar o estado original. A forma como o fluxo se estabelece no interior do canhão de alimentação ou do molde depende diretamente das propriedades reológicas do poli(tereftalato de etileno) nas condições de cisalhamento e temperatura a que está submetido (BRYDSON, 1995; SPINACÉ e DE PAOLI, 2001; SHUKLA *et al.*, 2005).

Por sua vez, a depender da história térmica, o poli(tereftalato de etileno) pode apresentar cadeias poliméricas em diferentes conformações cristalográficas, como descrito em alguns dos trabalhos anteriormente expostos. Tal propriedade semicristalina apresenta como ponto positivo a grande versatilidade de aplicações deste polímero.

Contudo, exige um minucioso controle, a fim de que se obtenham as propriedades de interesse após o processamento. Como já descrito, fatores como a taxa de cisalhamento, a temperatura do molde e o tempo total de processamento podem afetar diretamente a cristalinidade e o grau de orientação molecular das cadeias (QUINTANILLA *et al.*, 1993; BEN DALY *et al.*, 1999; FERNÁNDEZ *et al.*, 2000; SPINACÉ e DE PAOLI, 2001; VIANA *et al.*, 2004). Assim, como auxiliares no controle de tais propriedades, aditivos promotores de nucleação (como 1,5-pentanodiol e 1,8-octanodiol) podem ser utilizados durante o processamento (AWAJA e PAVEL, 2005).

Assim, uma vez listadas as propriedades de interesse, cabe resumir os parâmetros de operação que afetam essas propriedades. Seu correto ajuste e controle são de extrema importância no processamento por injeção, pois determinam a ocorrência, ou não, de reações indesejadas de degradação, a orientação molecular e a cristalinidade, afetando diretamente a qualidade e as propriedades da peça moldada. De forma concisa e simplificada, pode-se ressaltar:

- temperatura do canhão de alimentação – o aumento na temperatura de processamento do polímero resulta na diminuição da viscosidade do material fundido, o que facilita o fluxo ao longo dos canais de alimentação e do molde. Entretanto, o aumento excessivo da temperatura pode levar à degradação do polímero, com consequente perda das propriedades físico-químicas desejáveis (SABIC, 2008);
- velocidade de injeção – a velocidade com que é feita a injeção afeta diretamente as tensões de cisalhamento às quais a massa polimérica está submetida. É importante observar que, como já explicado, o aumento no cisalhamento gera calor, levando à elevação da temperatura no interior do canhão de alimentação, podendo promover reações de degradação. Paralelamente, se a injeção for realizada de forma muito rápida, o polímero é esguichado no interior do molde, dificultando a formação de uma frente de preenchimento adequada, o que pode ocasionar o aprisionamento de ar e a mudança na orientação molecular e na estrutura cristalina do polímero injetado. Em contrapartida, a baixa velocidade de injeção também modifica a orientação molecular e a estrutura cristalina, principalmente aquelas formadas pela cristalização induzida por cisalhamento. Paralelamente, a injeção lenta pode fazer com que o

polímero se solidifique, à medida que preenche o molde, dificultando o estabelecimento do fluxo e podendo levar ao preenchimento incompleto (SABIC, 2008);

- temperatura do molde – a temperatura do molde exerce grande influência sobre a estrutura cristalina do polímero. De forma simplificada, temperaturas baixas favorecem a formação de regiões amorfas, enquanto temperaturas mais altas favorecem a cristalização, já que o resfriamento ocorre por tempo mais longo e o estado inicial é mais uniforme. Paralelamente, temperaturas extremamente baixas podem levar à solidificação de parte da massa polimérica, aumentando a resistência ao fluxo na cavidade do molde (SABIC, 2008);
- posição de alimentação no molde – é decisiva na formação do perfil da frente de fluxo e na eficiência da pressão de recalque. Dessa forma, a posição inadequada pode levar ao prejuízo das propriedades físico-químicas ou à má-formação das peças injetadas. Linhas de emenda visíveis e o aprisionamento de ar podem ser causados pelo perfil inapropriado da frente de fluxo. A formação de rebarbas muitas vezes é oriunda das distâncias muito grandes que devem ser percorridas pelo polímero que escoar, o que gera a necessidade de pressões de injeção muito altas, levando ao extravasamento do polímero (SABIC, 2008).

Por tudo o que foi exposto, percebe-se que o cenário de processamento do poli(tereftalato de etileno) é muito distinto daquele relacionado ao processamento dos derivados furânicos. O processamento do poli(tereftalato de etileno) tem sido estudado frequentemente em equipamentos comerciais de grande porte e com boa documentação de operação.

3.3. Estudo do processamento por injeção

Um dos objetivos do presente trabalho, como mencionado anteriormente, foi verificar o potencial de aplicação de poliésteres derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) em nichos de mercado dominados pelo poli(tereftalato de etileno). Dessa forma, foi indispensável realizar um estudo a respeito do processamento por injeção do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e seus

copolímeros, a fim de comparar as condições de operação usadas para o processamento destes polímeros com aquelas utilizadas para o processamento do poli(tereftalato de etileno). Tal comparação permitiria a identificação de possíveis gargalos tecnológicos que impedem a transição e adaptação direta de sistemas, condições e procedimentos de processamento de poli(tereftalato de etileno) para os polímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).

Contudo, como pôde ser percebido, há grande ausência de dados na literatura técnico-científica relacionados ao processamento por injeção do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e copolímeros derivados, ou mesmo de poliésteres furânicos. Assim, a fim de estabelecer um ponto de partida para que fosse possível avaliar a processabilidade do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e seus copolímeros utilizando a técnica de injeção, um *grade* comercial “grau garrafa” de poli(tereftalato de etileno), cujas propriedades serão citadas adiante, foi utilizado como padrão. Os valores adotados para os diferentes parâmetros de injeção que resultaram nas melhores propriedades do poli(tereftalato de etileno) injetado foram utilizados como ponto de partida para o ajuste da injetora para os polímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).

Paralelamente, propõe-se, com o auxílio de ensaios de tração, coletar informações a respeito do comportamento mecânico do poli(tereftalato de etileno) com o objetivo de desenvolver um protocolo de avaliação das propriedades mecânicas do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e copolímeros e, assim, comparar os resultados obtidos para os diferentes materiais.

3.3.1. Estudo da injeção do poli(tereftalato de etileno)

Primeiramente, amostras de poli(tereftalato de etileno) sob a forma de *pellets* e provenientes de um *grade* comercial “grau garrafa”, sintetizado pela Braskem, foram caracterizadas, a fim de que fosse possível estimar faixas para os parâmetros de ajuste da injetora.

3.3.1.1. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do poli(tereftalato de etileno) comercial foi executada segundo a metodologia já descrita. O termograma obtido, ilustrado na Figura 12, indica que o polímero é termicamente estável em atmosfera inerte até temperatura ligeiramente superior a 350 °C, que a taxa de degradação máxima ocorre ao redor de 430 °C e que a perda de massa total até 800 °C é de, aproximadamente, 83%. Tal comportamento é um indicativo de que o poliéster não sofre processos de degradação intensos, por ação exclusiva da temperatura e em atmosfera inerte, até aproximadamente 350 °C. Contudo, vale ressaltar que os resultados de análise termogravimétrica devem ser complementados, avaliando o efeito da temperatura concomitante a outros atuantes nos processos degradativos.

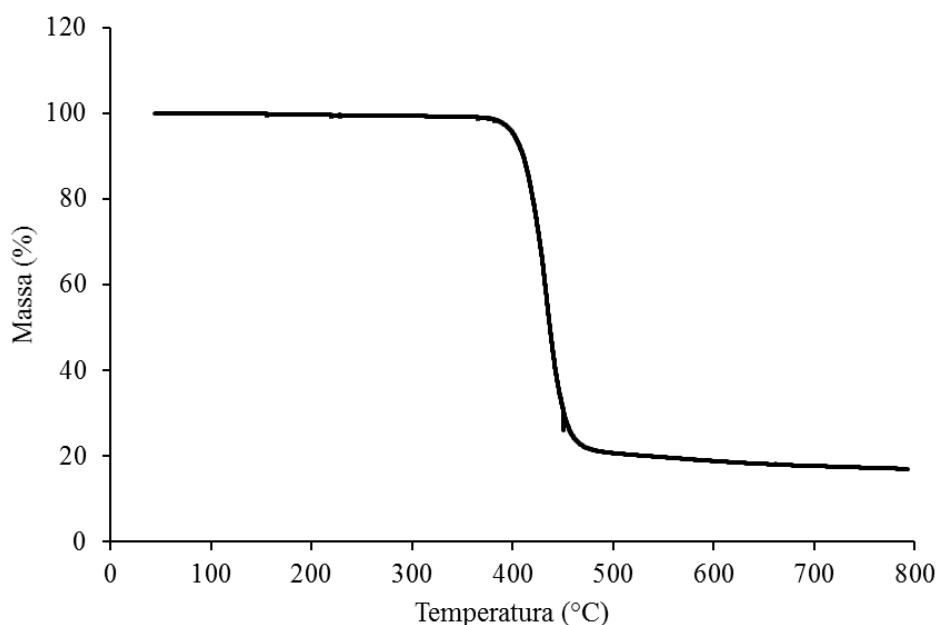


Figura 12. Termograma de análise termogravimétrica obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial.

3.3.1.2. Calorimetria exploratória diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi realizada conforme metodologia descrita anteriormente. O termograma obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial, ilustrado na Figura 13 registra a temperatura de transição vítrea (Tg)

em aproximadamente 60 °C, temperatura de fusão cristalina em aproximadamente 240 °C e calor de fusão (ΔH_m) de 55 J/g, resultado condizente com o reportado na literatura (OLIVEIRA, 2006).

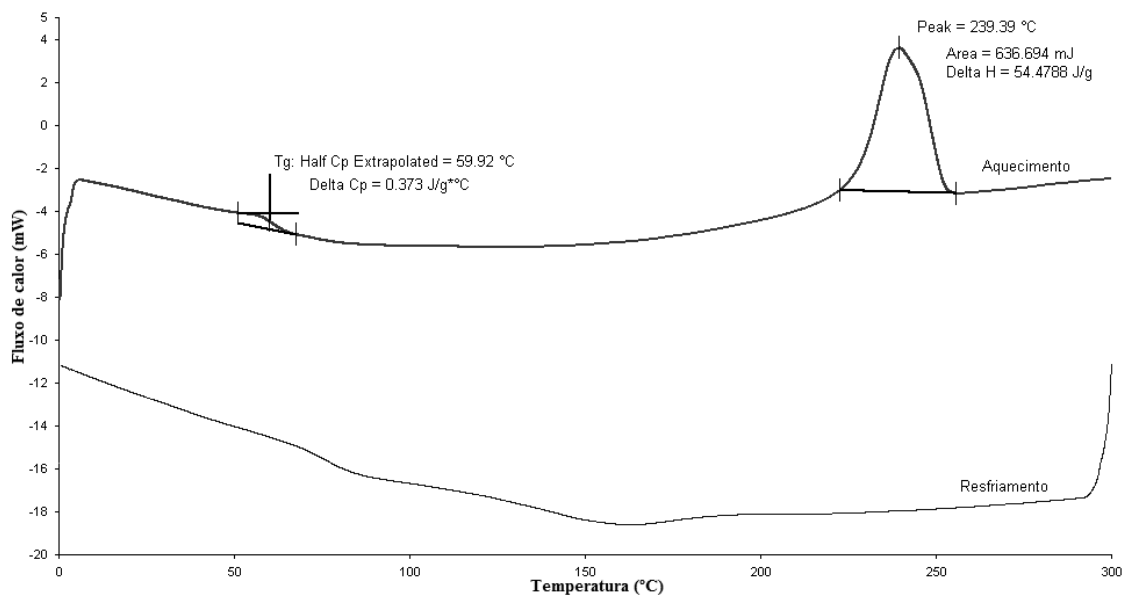


Figura 13. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial.

3.3.1.3. Identificação da temperatura máxima de processamento

As temperaturas nas quais podem ser observadas as etapas de degradação termo-oxidativa do poli(tereftalato de etileno) foram obtidas por testes em placa de aquecimento sob atmosfera ambiente, conforme metodologia já descrita. Primeiramente, foi observada a fusão do polímero, seguida pelo desprendimento de fumaça e, por fim, o surgimento de bolhas no seio da massa polimérica.

Como a análise foi realizada em condições mais próximas das que os materiais estão submetidos durante o processo de injeção, tal análise permite estabelecer, de forma mais realista do que com o auxílio da análise termogravimétrica em atmosfera inerte, a janela de processamento dos polímeros. É importante observar que todo o processamento ocorre em atmosfera ambiente, já que a injetora utilizada não permite a manutenção de atmosfera inerte. Assim, os processos degradativos aos quais o poliéster está submetido durante a injeção são resultado de uma ação conjunta de reações de oxidação e termodegradação.

Analisando os resultados reunidos na Tabela 2, observa-se que a fusão da amostra de PET comercial foi percebida visualmente a 260 °C. Vale salientar que, como observado na Figura 13, a fusão cristalina ocorre em uma faixa que se estende até aproximadamente 260 °C, valor em que as frações cristalinas fundem e o polímero escoou, como foi possível observar visualmente nos ensaios em placa de aquecimento. Nota-se também que o processamento não pode ocorrer acima de 280 °C, temperatura na qual se percebem os primeiros sinais de degradação. Processos degradativos deterioram as propriedades dos polímeros, reduzindo a massa molar e diminuindo a resistência do fundido, por exemplo. Paralelamente, há grande liberação de gás carbônico quando a degradação ocorre em maior escala, o que pode dar origem a peças injetadas defeituosas, com presença de bolhas, por exemplo.

Tabela 2. Temperaturas características de transição do poli(tereftalato de etileno) medidas em placa aquecida.

Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de fumaça (°C)	Temperatura de bolha (°C)
260	280	290

3.3.1.4.Reologia

Os corpos de prova utilizados para os ensaios de reologia foram sintetizados com o auxílio da técnica de compressão e fusão, como descrito na metodologia. Para cada ciclo de moldagem, os *pellets* de poli(tereftalato de etileno) foram acomodados no interior do molde, que por sua vez foi levado à prensa pré-aquecida a 260 °C. Foram realizados três sucessivos processos de compressão a seis toneladas, seguidos do alívio da pressão, com o objetivo de remover o ar aprisionado na matriz polimérica. Em seguida, o molde foi transferido para uma prensa que operava com água corrente na temperatura ambiente, onde foi resfriado sob três toneladas. Ao final deste processo, foram obtidos corpos de prova na forma de filmes circulares de quatro centímetros de diâmetro e dois milímetros de espessura, como observado na Figura 14.

As análises de reologia foram executadas segundo a metodologia já descrita, a temperatura constante de 270 °C e variando a taxa de cisalhamento. A observação dos gráficos obtidos, apresentados na Figura 15 e na Figura 16, permite afirmar que, como esperado, o poli(tereftalato de etileno) apresenta um comportamento pseudoplástico e

tixotrópico. Tal afirmação é suportada pela presença de histerese na curva de tensão *vs.* taxa de cisalhamento, o que se deve ao fato de as mudanças estruturais na massa polimérica serem mais lentas que o tempo de realização do ensaio. Mais especificamente, no caso da tixotropia, o processo de destruição da estrutura inicial com o aumento da taxa é mais rápido que o processo de recomposição da estrutura durante o processo de diminuição da taxa. Tais propriedades são importantes para a determinação das condições de processamento, como discutido adiante.

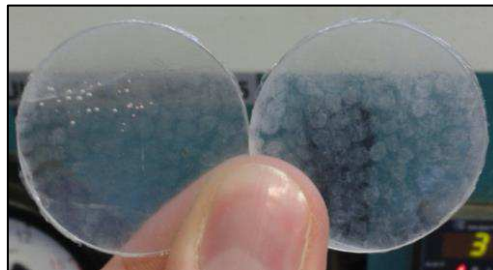


Figura 14. Corpos de prova de poli(tereftalato de etileno) usado para as análises de reologia.

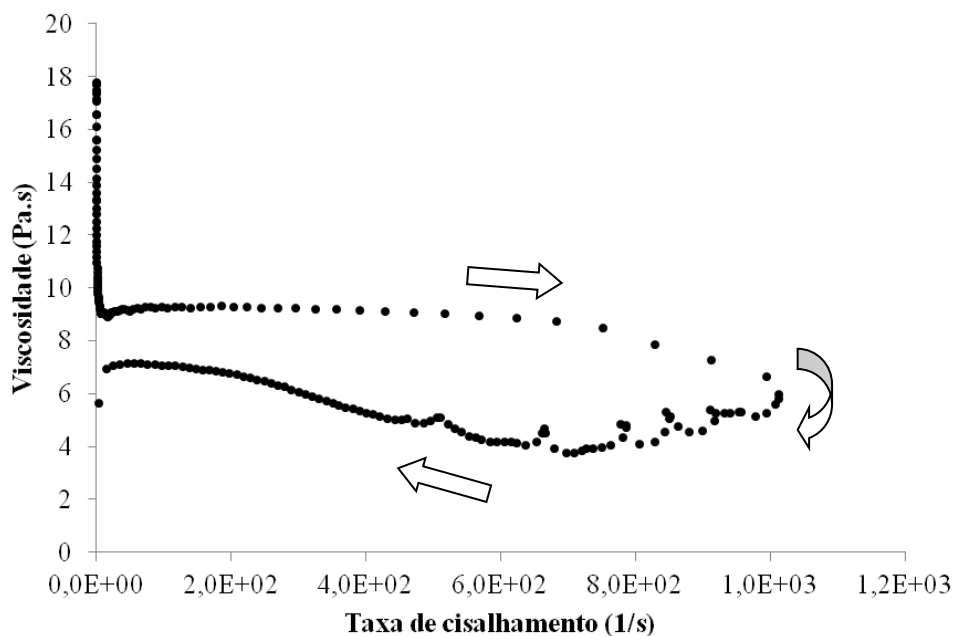


Figura 15. Curva de viscosidade *vs.* taxa de cisalhamento obtida para o poli(tereftalato de etileno). As setas indicam o sentido do aumento e da diminuição da taxa de cisalhamento.

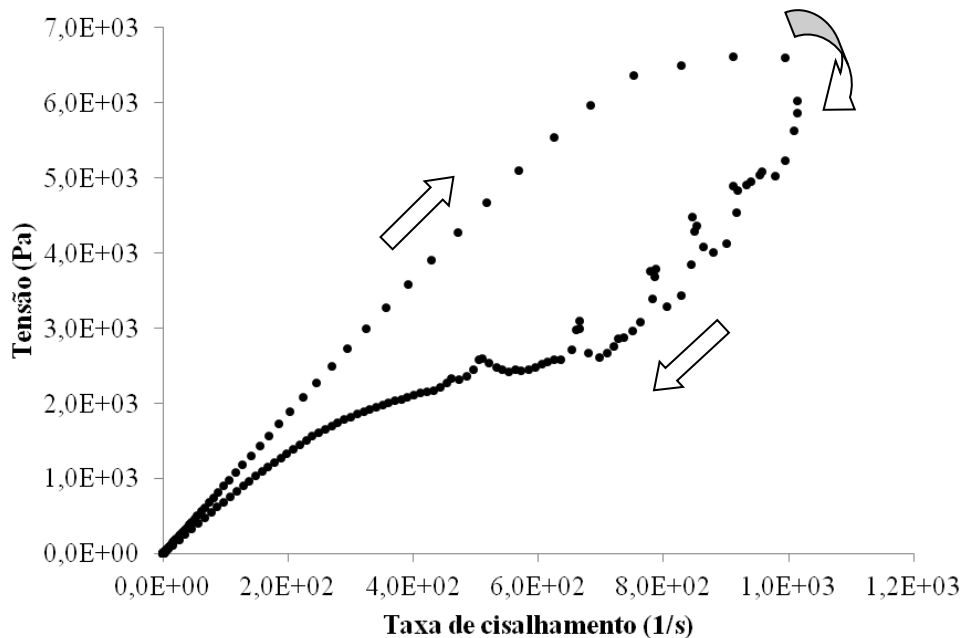


Figura 16. Curva de tensão vs. taxa de cisalhamento obtida para o poli(tereftalato de etileno). As setas indicam o sentido do aumento e da diminuição da taxa de cisalhamento.

3.3.1.5. Cromatografia de permeação em gel

A distribuição de massas molares do poli(tereftalato de etileno) foi determinada com o auxílio da técnica de cromatografia de permeação em gel, segundo a metodologia anteriormente descrita. O cromatograma apresentado na Figura 17 permite observar a presença de cadeias com tamanhos variando desde a ordem de 10^3 até 10^6 g/gmol. Os valores obtidos para a massa molar ponderal média (M_w) e para massa molar média em número (M_n) foram, respectivamente, $8,0 \cdot 10^4$ e $4,8 \cdot 10^4$ g/gmol, conferindo um índice de polidispersão (M_w/M_n) igual a 1,7, próximo ao valor teórico de 2.

3.3.1.6. Pré-tratamento do poli(tereftalato de etileno)

Como já discorrido ao longo na revisão bibliográfica, a presença de umidade nos *pellets* a serem injetados pode acarretar diversos efeitos indesejáveis incluindo: problemas de processamento, defeitos visuais ou queda nas propriedades mecânicas das peças injetadas. A fim de promover a redução da umidade, um procedimento de pré-tratamento foi realizado antes do processo de injeção das amostras. Os *pellets* foram

secos em estufa a vácuo operando a 90 °C por 8 horas e, em seguida, foram armazenados em dessecador por 16 horas. O procedimento foi repetido no decorrer de três dias consecutivos, antes das amostras serem levadas à injetora.

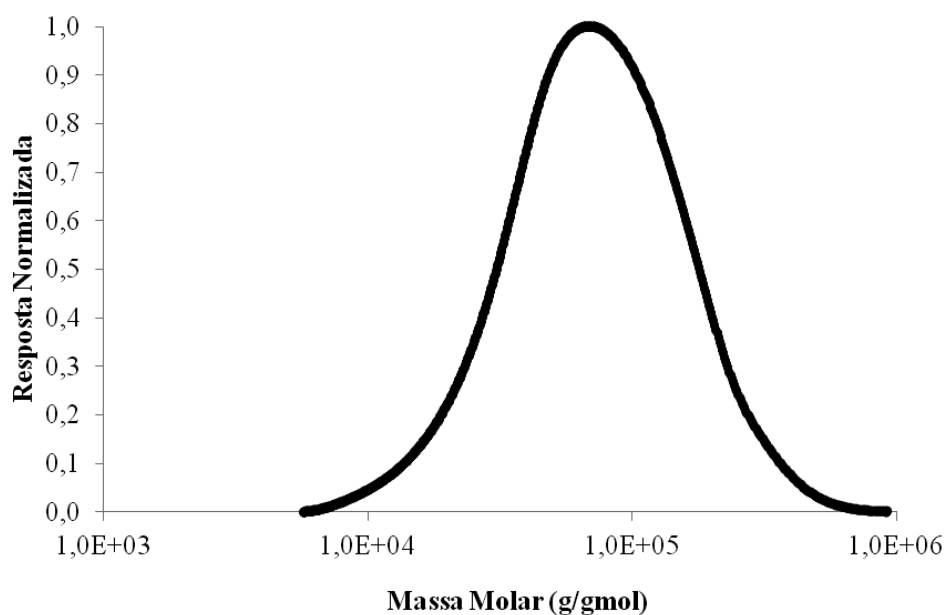


Figura 17. Cromatograma de permeação em gel obtido para o poli(tereftalato de etileno) comercial.

3.3.1.7. Injeção do poli(tereftalato de etileno)

Com base no exposto, o estudo exploratório da injeção do poli(tereftalato de etileno) foi realizado observando-se os resultados das caracterizações realizadas e variando-se diversos parâmetros de injeção, a fim de obter produtos finais com dimensões e aspectos favoráveis.

Como já explicado, o estudo de injeção do poli(tereftalato de etileno) foi utilizado como ponto de partida para o estudo dos copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). Inicialmente, visando a reduzir o consumo do poliéster furânico por ciclo de injeção, optou-se por adotar a metodologia descrita na norma ASTM D638-10, utilizando o corpo de prova Tipo V, ilustrado na Figura 18, e cujas dimensões são descritas na Tabela 3.

Sucessivas injeções de poli(tereftalato de etileno) foram realizadas em uma injetora Battenfeld Plus 35, fabricada pela Wittmann Group variando diversos

parâmetros de injeção. Contudo, todas foram malsucedidas. Na maioria dos procedimentos, adotando-se o corpo de prova Tipo V, foi percebido o entupimento total do canal de alimentação externo, que faz a ligação do bico do canhão de injeção com os canais de alimentação internos do molde metálico utilizado.

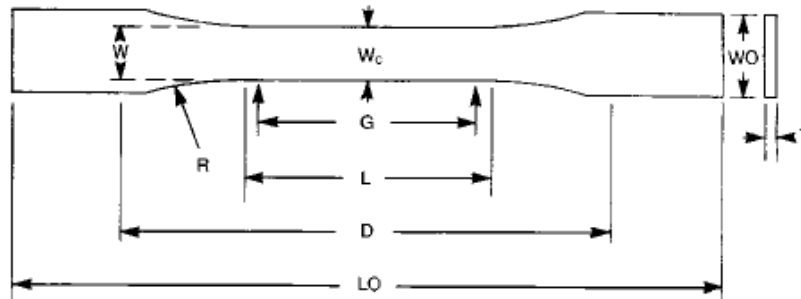


Figura 18. Corpo de prova Tipo V, segundo ASTM D638-10.

Tabela 3. Dimensões do corpo de prova Tipo V, segundo ASTM D638-10.

<i>Tipo V</i>	<i>Dimensões (mm)</i>	<i>Tolerâncias (mm)</i>
T – espessura	≥ 4	± 0,4
W – largura da sessão estreita	3,18	± 0,03
L – comprimento da sessão estreita	9,53	± 0,08
WO – largura	9,53	+ 3,18
LO – comprimento	63,5	Ilimitado
G – comprimento do pescoço	7,62	± 0,02
D – Distância entre as garras	25,4	± 5
R – raio da sessão côncava	12,7	± 0,08

Dessa forma, diversas manipulações dos parâmetros de injeção foram executadas como tentativa de solucionar o problema. Vale ressaltar que não há qualquer possibilidade de controle de temperatura no referido canal do molde, sendo apenas a temperatura do canhão manipulável. O simples aumento da pressão de injeção não foi suficiente para resolver o problema, uma vez que o polímero continuou a se solidificar, impedindo o fluxo. O aumento da velocidade de injeção, objetivando reduzir o tempo de

contato da massa polimérica com o canal, também se mostrou igualmente ineficiente. O aumento da temperatura do canhão, para que o polímero passasse pela região com maior temperatura, resultou em grande degradação, uma vez que foram atingidas temperaturas superiores ao limite de processamento do poli(tereftalato de etileno). Apenas com a manipulação conjunta da velocidade de injeção e da temperatura do canhão foram obtidos corpos de prova sólidos, no entanto, extremamente defeituosos. Nesses casos, em que também foi percebido o entupimento parcial do canal de alimentação externo, observou-se o preenchimento incompleto do molde e a formação de bolhas e/ou o escurecimento do poli(tereftalato de etileno), indicando a provável ocorrência de degradação termo-oxidativa.

Assim, a fim de tentar contornar os problemas de obstrução e degradação, optou-se por realizar um novo estudo de injeção, ainda segundo a norma ASTM D638-10, utilizando o corpo de prova Tipo IV, ilustrado na Figura 19, cujas dimensões são descritas na Tabela 4.

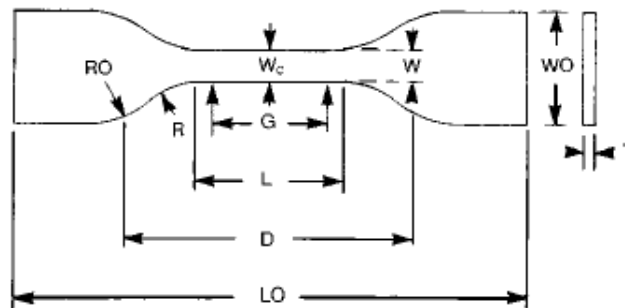


Figura 19. Corpo de prova Tipo IV, segundo ASTM D638-10.

O molde metálico utilizado para conformação do corpo de prova Tipo IV, apesar de apresentar o empecilho de dar origem a corpos de prova maiores, consequentemente demandando mais polímero para seu preenchimento total, apresenta um maior diâmetro do canal de alimentação externo, quando comparado com o canal do molde utilizado na obtenção do corpo de prova Tipo V, facilitando o fluxo e dificultando a obstrução total. Paralelamente, a disposição e o número de canais de alimentação internos ao molde Tipo IV, ilustrados na Figura 20, favorece o preenchimento em relação ao molde para o Tipo V, ilustrado na Figura 21.

Tabela 4. Dimensões do corpo de prova Tipo IV, segundo ASTM D638-10.

<i>Tipo IV</i>	<i>Dimensões (mm)</i>	<i>Tolerâncias (mm)</i>
T – espessura	≥ 4	$\pm 0,4$
W – largura da sessão estreita	6	$\pm 0,05$
L – comprimento da sessão estreita	33	$\pm 0,5$
WO – largura	19	+ 6,4
LO – comprimento	115	ilimitado
G – comprimento do pescoço	25	$\pm 0,13$
D – Distância entre as garras	65	± 5
R – raio da sessão côncava	14	± 1
RO – raio da sessão convexa	25	± 1

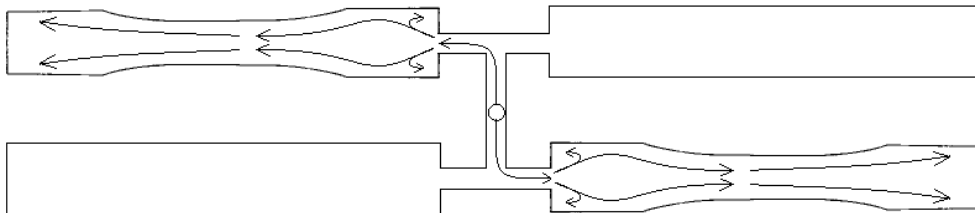


Figura 20. Distribuição dos canais e frente de avanço da massa polimérica no interior do molde Tipo V.

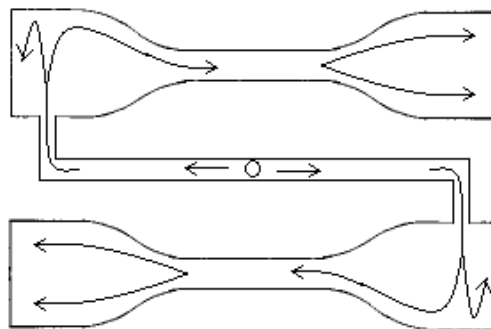


Figura 21. Distribuição dos canais e frente de avanço da massa polimérica no interior do molde Tipo IV.

Pode-se perceber que, no molde utilizado para a conformação dos corpos de prova Tipo V, há dois canais de alimentação internos que se subdividem para a alimentação de duas cavidades cada, enquanto no molde para obtenção do corpo de prova Tipo IV há dois canais internos que alimentam apenas uma cavidade cada. Aliado a isso, para o Tipo V, a alimentação ocorre na extremidade do corpo de prova, enquanto para o molde Tipo IV, ocorre lateralmente.

A nova escolha do molde e a manipulação dos parâmetros de injeção permitiram solucionar o problema relacionado ao entupimento total dos canais de alimentação, apesar de ser observada com frequência a obstrução parcial. Contudo, alguns problemas envolvendo diretamente a injetora e a má-formação dos corpos de prova foram ainda verificados e tiveram de ser resolvidos. Entre os quais vale citar:

- presença de bolhas no interior dos corpos de prova – foi observada quando a temperatura do canhão de injeção foi superior à temperatura de degradação, como verificado nos testes em placa aquecida sob atmosfera oxidativa, e quando a velocidade de injeção foi muito elevada. A presença de bolhas pode ser creditada à degradação termo-oxidativa do polímero e à expulsão incompleta do ar dos moldes;
- amarelamento do poli(tereftalato de etileno) – foi observado quando a temperatura do canhão de injeção ainda não havia sido corretamente ajustada, permanecendo ligeiramente superior à temperatura máxima de processamento;
- presença de linhas de fluxo e regiões cristalinas adjacentes a regiões amorfas – foram observadas quando a temperatura ou a velocidade de injeção foram muito baixas. Em todos os casos, percebeu-se também um maior entupimento do canal de alimentação externo.

O estabelecimento de um perfil de temperaturas crescente no interior do canhão de injeção, no sentido do fluxo do material, aliado ao correto ajuste da velocidade de injeção, permitiu contornar os empecilhos supracitados. Entretanto, foi sempre verificada, em maior ou menor intensidade, a presença de rechupe, uma falha devido à contração da massa polimérica com o resfriamento. Em geral, com a diminuição da temperatura há uma redução do volume livre causada pela aproximação das cadeias poliméricas, o que aumenta a densidade do material e reduz o volume total ocupado.

Assim, a fim de contornar esse comportamento indesejado, aumentou-se o volume de polímero injetado e a pressão de recalque. A primeira medida resultou tão somente no extravasamento de parte da massa polimérica para fora do molde, enquanto a segunda apresentou pouca influência no rechupe.

A Tabela 5 reúne os valores dos parâmetros de injeção que, após os diversos ajustes, resultaram nos corpos de prova com as dimensões mais próximas do ideal e com melhor aspecto visual. A Figura 22 ilustra alguns desses corpos de prova.

Tabela 5. Parâmetros de injeção para o poli(tereftalato de etileno).

<i>Parâmetro</i>	<i>Zonas</i>
Temperatura de injeção (°C)	250 265 280
Temperatura do molde (°C)	*
Tempo de resfriamento (s)	30
Pressão de recalque (bar)	130 140 150
Velocidade de injeção (%)	60 70 80 90
Pressão de injeção (bar)	165
Pressão de fechamento do molde (bar)	90
Velocidade do parafuso (%)	100
Pressão de retorno da rosca (bar)	20
Número de rotação de retorno do parafuso (rpm)	200
Velocidade de retorno do parafuso (%)	100
Percurso de dosagem (mm)	62

*A injetora utilizada não permitia a manutenção de temperaturas acima da ambiente no molde. Portanto, o sistema de controle desse parâmetro permaneceu desligado.



Figura 22. Corpos de prova Tipo IV sintetizados com poli(tereftalato de etileno) nas condições reunidas na Tabela 5.

3.3.1.8. Ensaios de tração dos corpos de prova sintetizados com poli(tereftalato de etileno)

A resistência à tração pode ser entendida como a reação que um material oferece a uma força exercida perpendicularmente a uma seção transversal do corpo; ou seja, na direção longitudinal ao comprimento do corpo de prova. Em ensaios de tração, tal propriedade é representada pela tensão à qual o corpo de prova é submetido quando sofre um esforço que tende a alongá-lo. A forma com que o material responde às solicitações determina as propriedades mecânicas e depende de alguns fatores, como estrutura química, cristalinidade, massa molar, temperatura, tempo de atuação da força, entre outros (CANEVAROLO, 2006).

Durante os ensaios de tração, é possível observar basicamente dois tipos de deformação: elástica e plástica. A primeira é proporcional à força aplicada e reversível; ou seja, uma vez que a força cessa, o material retorna ao estado inicial. Quando um polímero está sob tensão, primeiramente pode ocorrer o desenovelamento, seguido do afastamento ou aproximação dos átomos e a deformação dos ângulos das ligações químicas. A segunda é um processo irreversível em que ocorre a quebra e o reestabelecimento de interações atômicas, ocorrendo grande movimentação relativa entre as moléculas (MANO e MENDES, 1999). Em geral, a deformação se inicia com um comportamento elástico. Do ponto de vista morfológico, ao longo do processo de tração ocorre a transição de uma estrutura esferulítica para uma microfibrilar. Em

seguida, observa-se um comportamento plástico, em que as moléculas passam a escoar umas sobre as outras, deixando de interagir até que se observe a ruptura.

As fraturas observadas nos ensaios de tração podem ser classificadas como dúcteis ou frágeis. A primeira ocorre após uma deformação plástica, na qual ocorre a nucleação, o crescimento e a coalescência de microcavidades no material. A segunda ocorre sem que seja observada deformação plástica e está associada com a quebra das interações atômicas ao longo dos planos cristalográficos (CANEVAROLO, 2006).

Assim, para que fosse possível a avaliação do comportamento mecânico, os corpos de prova Tipo IV sintetizados a partir do poli(tereftalato de etileno) com o auxílio do processo de injeção foram submetidos a ensaios de tração. As análises foram realizadas segundo a norma ASTM D638-10, utilizando uma máquina universal de ensaios modelo DL 3000, fabricada pela EMIC. A célula de carga escolhida possuía capacidade de 2 kN e a velocidade de separação entre as garras foi fixada em 20 mm/min. A Tabela 6 reúne os resultados obtidos e na Figura 23 é feita a comparação de dois dos corpos de prova já testados com um corpo de prova ainda não tracionado. É importante ressaltar que todos os resultados obtidos são apresentados, sem que tenha sido feito o descarte de qualquer ensaio, a fim de ilustrar a reprodutibilidade do processo de injeção.

Os valores de tensões de escoamento registrados nos ensaios de tração utilizando os corpos de prova Tipo IV são condizentes com resultados reportados na literatura para o poli(tereftalato de etileno) grau garrafa, como observado na Tabela 7. Contudo, grandes variações foram observadas nos valores de tensão de ruptura e, principalmente, na deformação na ruptura, determinando um elevado desvio padrão. Vale ressaltar que, diferentemente do presente estudo, os valores obtidos por Spinacé e De Paoli (2001), apresentados na Tabela 7, foram obtidos utilizando corpos de prova Tipo I. Assim, a comparação entre os resultados não deve ser rigorosa, mas apenas qualitativa. No entanto, deve-se observar que a eliminação dos valores extremos (*outliers*) permite análise estatisticamente confiável e precisa dos dados, sendo encontrados valores compatíveis com os reportados por Spinacé e De Paoli (2001).

Tabela 6. Resultados dos ensaios de tração para os corpos de prova sintetizados com poli(tereftalato de etileno).

<i>PET</i>	<i>Módulo Elástico</i>	<i>Tensão de Escoamento</i>	<i>Deformação no Escoamento</i>	<i>Tensão de Ruptura</i>	<i>Deformação na Ruptura</i>
	<i>E' (MPa)</i>	<i>σ (MPa)</i>	<i>%</i>	<i>σ (MPa)</i>	<i>%</i>
1	3992,1	53,9	2,1	53,4	2,0
2	4772,0	57,4	4,5	23,9	118,2
3	3689,3	55,6	3,1	46,7	4,9
4	4046,2	57,7	3,0	52,0	4,1
5	4610,8	51,5	1,4	51,1	1,4
6	4597,7	52,2	1,0	51,8	1,0
7	3699,0	57,2	3,0	-	-
8	3173,4	56,4	1,5	50,5	2,8
9	5072,8	57,6	2,3	13,6	198,3
10	4580,8	57,1	0	-	-
Média	4223,4	55,6	2,0	42,6	41,6
Desvio Padrão	595,2	2,3	1,8	15,3	75,2



Figura 23. Exemplos de corpos de prova de poli(tereftalato de etileno) antes e após ensaios de tração.

Tabela 7. Resultados obtidos por Spinacé e De Paoli (2001) para ensaios de tração, realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL2000, utilizando corpos de prova ASTM D638 Tipo I sintetizados com RHOPET[®] S78, fabricado pela Rhodia Ster S.A..

<i>Número de Ciclos de Extrusão</i>	<i>Cristalinidade por DSC</i>	<i>Tensão de escoamento</i>	<i>Tensão de Ruptura</i>	<i>Deformação na Ruptura</i>
	<i>%</i>	<i>σ (MPa)</i>	<i>σ (MPa)</i>	<i>%</i>
0	24	63,0 ± 2,9	25,0 ± 0,7	112 ± 23
1	27	60,0 ± 1,6	26,0 ± 0,6	167 ± 42
2	35	60,0 ± 1,7	27,0 ± 1,9	140 ± 45
3	38	52,0 ± 2,9	52,0 ± 3,1	6,0 ± 0,7
4	38	54,0 ± 2,0	54,0 ± 2,1	6,0 ± 0,2
5	38	55,0 ± 2,2	55,0 ± 2,3	6,0 ± 0,3

Os autores relataram que o aumento da cristalinidade do polímero após sucessivos processamentos fez com que houvesse uma diminuição na deformação na ruptura, acompanhada de uma menor diferença entre as tensões de escoamento e de ruptura, como observado de forma mais pronunciada a partir do terceiro ciclo. Defendem que, provavelmente, a maior organização das moléculas nos cristalitos dificulta o escoamento e facilita a ocorrência de fraturas frágeis.

Os resultados reunidos na Tabela 6 permitem perceber que os corpos de prova de número dois e nove apresentaram os maiores valores de alongação na ruptura e também os menores valores de tensão na ruptura, indicando menor cristalinidade. Nestes casos, o padrão de fratura observado foi do tipo dúctil. Tais fatos condizem com o aspecto visual observado nos corpos de prova, sendo estes dois aqueles em que não puderam ser percebidas regiões opacas, características de maior cristalinidade.

Provavelmente, a ausência de controle de temperatura do molde permitiu que o poli(tereftalato de etileno) assumisse diferentes graus de cristalinidade, determinando as grandes variações na tensão e, de forma bem mais pronunciada, na deformação na ruptura.

3.3.2. Primeiro estudo de injeção de copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)

O estudo preliminar em que foi utilizado o poli(tereftalato de etileno) permitiu observar tanto os problemas mais comuns enfrentados ao realizar o processamento de um poliéster, quanto os parâmetros mais influentes ao longo do processo de injeção. O passo seguinte foi a realização de pesquisa semelhante com os copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) sintetizados no laboratório.

3.3.2.1. Primeira metodologia de síntese

A metodologia utilizada para a síntese dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol foi aquela anteriormente explicada, em que a polimerização é realizada por esterificação dos ácidos carboxílicos com os alcoóis, seguida da transesterificação dos éteres sintetizados e finalizada por uma etapa de polimerização em estufa. Foram realizados doze experimentos, como demonstrado na Tabela 8.

É possível perceber variações no valor das massas iniciais de reagentes e nos tempos de reação (tanto para as etapas realizadas no reator quanto para a polimerização em estufa). Tal comportamento é justificado por um período de adaptação aos procedimentos e ao sistema reacional. Vale ressaltar que os produtos dos doze experimentos foram misturados em misturador tipo Y a fim de obter uma quantidade mínima de copolímeros para que fosse possível realizar os ensaios de injeção. Dessa forma, os experimentos serão tratados conjuntamente, como um único bloco de reações.

Inicialmente, optou-se por realizar as reações com uma massa de ácido adicionada ao reator de 30 g, considerando o ácido 2,5-furanodicarboxílico e o ácido succínico. Como a quantidade de polímero obtida ao final da síntese foi baixa, procurou-se aumentar a massa inicial total de ácido para 40 g. Contudo, percebeu-se que esse aumento de 10 g dificultou a remoção dos subprodutos e, conseqüentemente, reduziu a eficiência de remoção, provavelmente devido à menor transferência de massa no sistema. Como solução, foi necessário aumentar o tempo de reação em estufa, o que se mostrou indesejável operacionalmente. Por fim, o procedimento mais vantajoso foi aquele em que a massa inicial de ácido foi mantida em 30 g e as etapas de esterificação,

de transesterificação e de reação em estufa foram realizadas por cinco, oito e seis horas, respectivamente.

Tabela 8. Reações usadas para a síntese de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol, utilizados no primeiro estudo de injeção.

<i>Polimerização</i>			<i>Reator</i>				<i>Estufa</i>
<i>Exp.</i>	<i>Ácido (g)</i>	<i>Álcool (g)</i>	<i>Esterificação (min)</i>	<i>Transesterificação (min)</i>	<i>Total (min)</i>	<i>Eficiência de Remoção (%)</i>	<i>Total (min)</i>
1	30	48	240	480	720	84,7	420
2	40	64	240	450	690	82,1	840
3	40	64	330	540	870	82,6	840
4	30	48	300	480	780	88,0	420
5	30	48	300	480	780	91,3	420
6	30	48	300	480	780	92,0	420
7	30	48	300	480	780	91,2	360
8	30	48	300	480	780	92,7	360
9	30	48	300	480	780	92,5	360
10	30	48	300	480	780	94,2	360
11	30	48	300	480	780	93,3	360
12	30	48	300	480	780	92,7	360

Eficiência de remoção média no reator: $89,8 \pm 8,6\%$

Contudo, devido aos inúmeros ajustes no sistema de reação, as eficiências de remoção alcançadas nas polimerizações flutuaram bastante, apresentando uma média de $89,8 \pm 8,6\%$. Vale salientar que reações de policondensação são bastante sensíveis à conversão da polimerização (estimada pela eficiência de remoção), e a baixa

homogeneidade pode resultar em propriedades físico-químicas heterogêneas, o que pode não ser desejável na etapa de processamento.

Os copolímeros sintetizados foram, então, analisados com o auxílio das diversas técnicas já descritas, objetivando-se identificar como a heterogeneidade das eficiências de remoção afetou as propriedades dos poliésteres e auxiliar na estimação dos parâmetros de operação no processo de injeção.

3.3.2.2. Análise termogravimétrica

A comparação dos termogramas obtidos para os copolímeros após o processo de polimerização em estufa, apresentada na Figura 24, mostra que todos os polímeros são termicamente estáveis até temperaturas ligeiramente superiores a 270 °C, com taxa de degradação máxima sendo observada a aproximadamente 390 °C. Tal resultado mostra que os diferentes graus de eficiência de remoção atingidos nas reações em estado fundido influenciaram minimamente a estabilidade térmica dos copolímeros, quando analisados em atmosfera inerte e com amostras após a polimerização em estufa. Tal comportamento já era esperado, uma vez que esse último processo de polimerização tem por objetivo aumentar as conversões da polimerização e as mesmas apresentam um crescimento assintótico com o tempo de reação.

A Figura 25 ilustra a comparação do termograma obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10, analisado antes da polimerização em estufa, com aquele obtido após a polimerização em estufa. Percebe-se que o primeiro é ligeiramente menos estável termicamente que o segundo, começando a apresentar perda de massa em temperaturas mais baixas. Contudo, apesar de apresentar-se estável até temperaturas levemente superiores, o poliéster que sofreu a polimerização em estufa apresenta a taxa de degradação máxima a uma temperatura ligeiramente inferior. Percebe-se que o ensaio mostra que a polimerização em estufa não afeta de forma significativa a estabilidade térmica do material, associada majoritariamente à estrutura química do polímero.

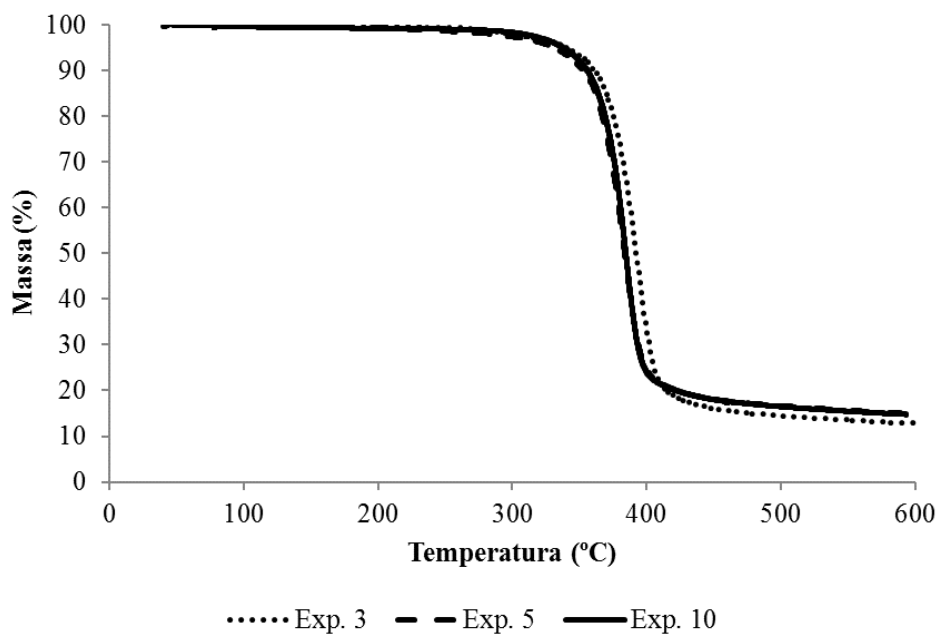


Figura 24. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para os copolímeros após a polimerização em estufa (mudar cor).

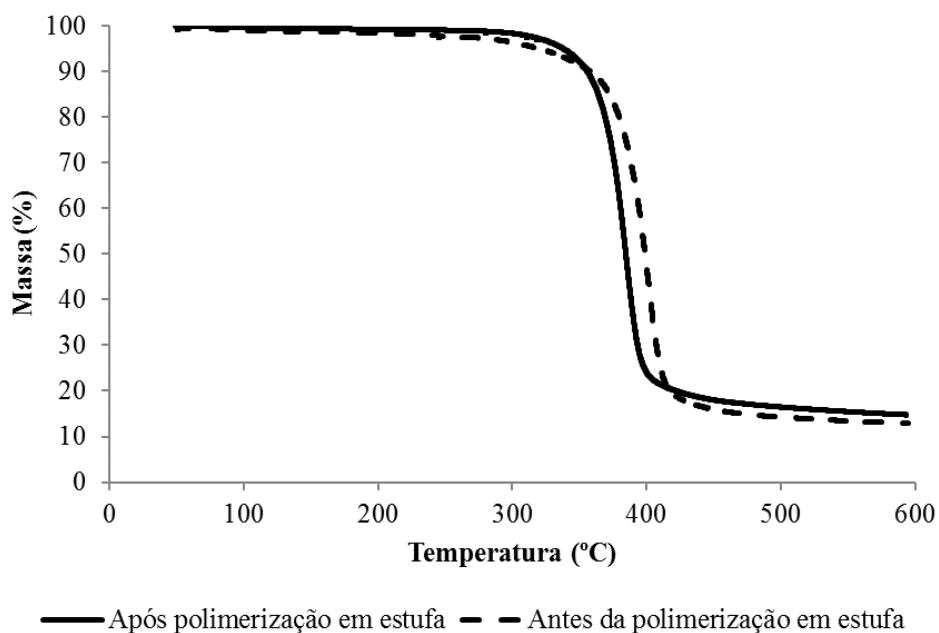


Figura 25. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 10, antes e após a polimerização em estufa (mudar padrão pontos).

3.3.2.3. Calorimetria exploratória diferencial

Primeiramente, é importante ressaltar que, ao observar os termogramas obtidos no primeiro e no segundo ciclos de aquecimento, percebe-se a discordância dos picos de fusão cristalina para cada poliéster. Em alguns casos, no segundo ciclo, o pico sequer é notado. Tal fenômeno provavelmente é creditado ao *quenching* realizado entre os ciclos de aquecimento. O pico de fusão cristalina (comumente chamado apenas de pico de fusão) é o registro da energia absorvida pelo sistema para que haja a desorganização das estruturas cristalinas presentes na matriz polimérica. Ao submeter o polímero a um resfriamento muito intenso (100 °C/min), não há tempo suficiente para que ocorra a eficiente nucleação e o crescimento dos cristalitos, fazendo com que seja assumida uma estrutura essencialmente amorfa. A ausência de um número razoável de estruturas cristalinas dificulta o registro da temperatura de fusão cristalina e a absorção de energia se torna mais progressiva.

Todos os polímeros passaram por condições de resfriamento muito semelhantes ao final das reações (assim que a reação era interrompida, os reatores eram imersos em um banho a 5°C). Dessa forma, os poliésteres a serem analisados apresentaram histórias térmicas semelhantes, possibilitando a interpretação dos termogramas com base na primeira curva de aquecimento, sem que haja grandes prejuízos para a comparação.

Observando os termogramas de calorimetria exploratória diferencial, obtidos para amostras após a polimerização em estufa, ilustrados na Figura 26, na Figura 27 e na Figura 28, percebe-se que a heterogeneidade das eficiências de remoção (logo indiretamente das conversões) obtidas ao longo das reações em estado fundido resultou em variação nas temperaturas de fusão dos copolímeros. De forma semelhante, ao comparar os termogramas mostrados na Figura 28 e na Figura 29, que representam as análises do copolímero sintetizado no experimento 10, respectivamente antes e depois da polimerização em estufa, percebe-se que a maior conversão alcançada com a última etapa de reação resultou em um crescimento de 11 °C na temperatura de fusão. Esse aumento pode refletir aumento de massa molar ou cristalização lenta no tratamento térmico na estufa. Com o auxílio da Tabela 9, que reúne os valores das temperaturas de fusão medidos por calorimetria exploratória diferencial, observa-se que a média registrada foi de 203 ± 14 °C, valor bastante inferior ao obtido para o PET (240 °C).

Tabela 9. Temperaturas de fusão obtidas por calorimetria exploratória diferencial para os copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.

<i>Polimerização em estufa</i>	<i>Após</i>			<i>Antes</i>
Experimento	3	5	10	10
Temperatura de Fusão (°C)	209	196	203	192
Média (°C)	203 ± 14			-

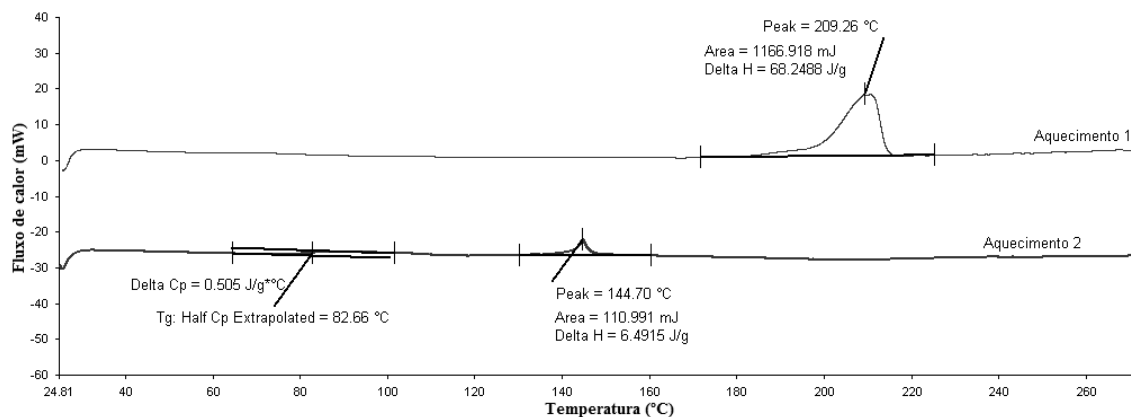


Figura 26. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 3 após a polimerização em estufa.

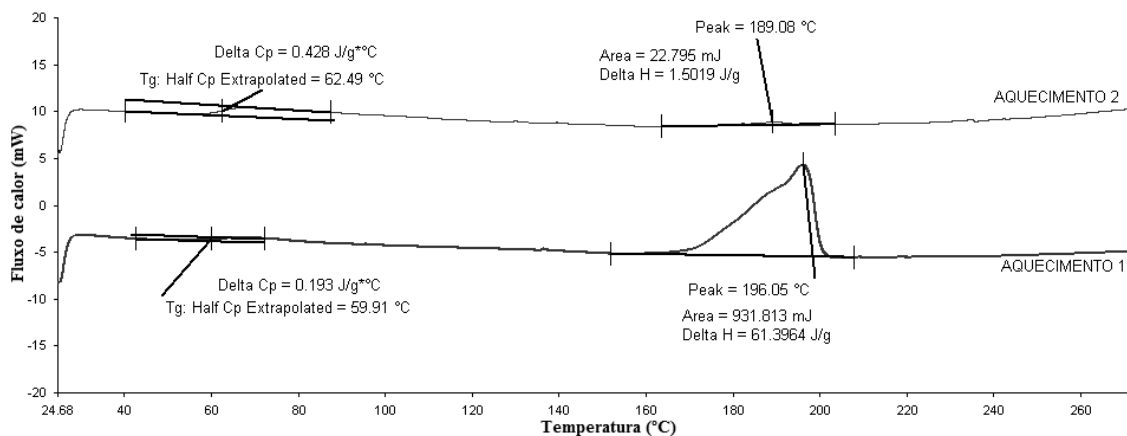


Figura 27. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 5 após a polimerização em estufa.

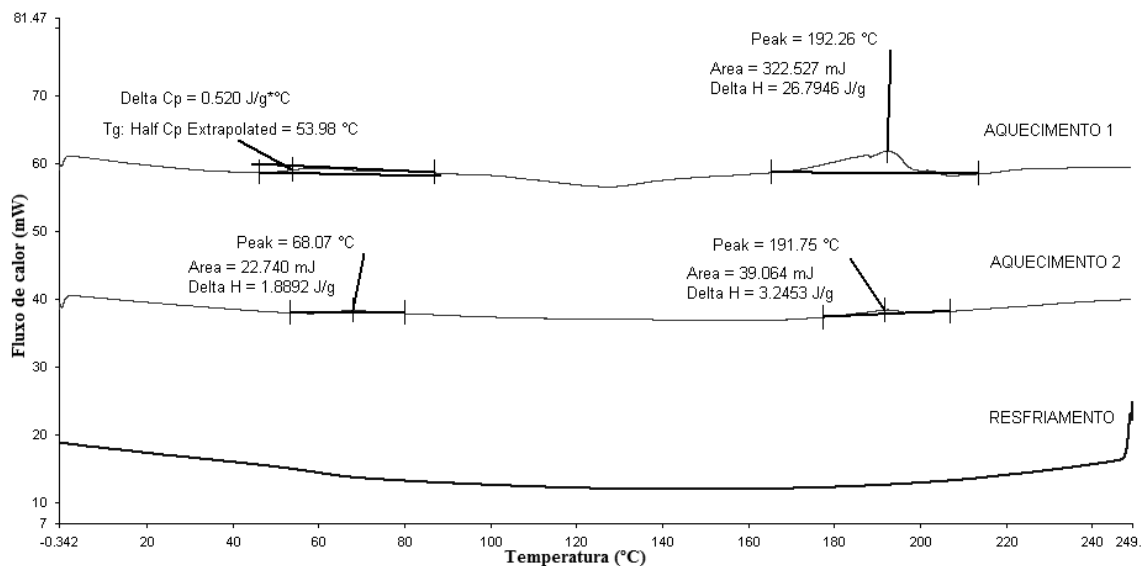


Figura 28. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10 antes a polimerização em estufa.

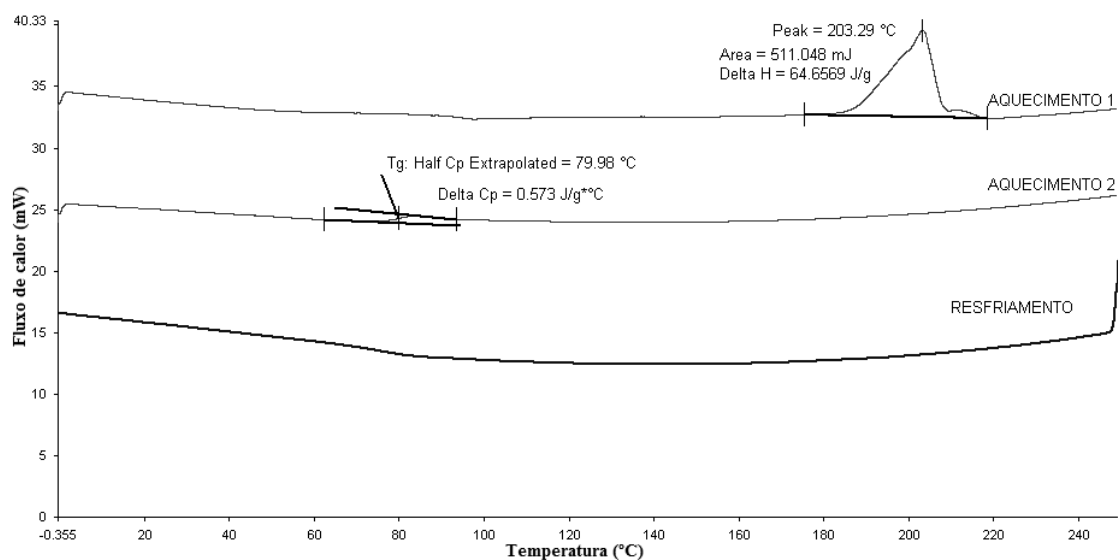


Figura 29. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10 após a polimerização em estufa.

3.3.2.4. Identificação da temperatura máxima de processamento

Os ensaios realizados em placa aquecida mostraram que, como esperado, os copolímeros baseados no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) são menos estáveis termicamente em atmosfera ambiente devido à ocorrência de degradação termo-

oxidativa, que não pode ser observada nos ensaios de análise termogravimétrica realizados sob fluxo de nitrogênio.

Os valores de temperatura em que foram observados o desprendimento de fumaça e o surgimento de bolhas na matriz polimérica, reunidos na Tabela 10, indicam que a temperatura no interior do canhão de injeção não deve ultrapassar 215 °C. Tal valor é obtido pela temperatura média em que foi observado o início dos processos degradativos nas amostras analisadas, 227 ± 12 °C. A operação da injetora em temperaturas superiores pode promover a degradação dos copolímeros de menor estabilidade, levando à deterioração das propriedades mecânicas e ópticas, por exemplo. Essa temperatura é significativamente menor que no caso do poli(tereftalato de etileno), impondo necessariamente uma importante mudança de condição de processamento.

Vale salientar que a igualdade dos valores de temperatura em que são observadas a liberação de fumaça e a formação de bolhas é um indicativo de que, quando em presença de oxigênio, a degradação ocorre de forma bastante intensa, representando um importante ponto de atenção para o desenvolvimento das metodologias de processamento.

Tabela 10. Temperaturas características observadas para os copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações, após a polimerização em estufa.

<i>Experimento</i>	<i>Testes em placa aquecida em atmosfera ambiente</i>	
	<i>Temperatura de fumaça (°C)</i>	<i>Temperatura de bolha (°C)</i>
3	220	220
5	230	230
10	230	230
Média	227 ± 12	227 ± 12

3.3.2.5.Reologia

Com o objetivo de realizar os ensaios de reologia, amostras dos copolímeros foram acondicionadas no mesmo molde utilizado para a síntese das pastilhas de poli(tereftalato de etileno) e procedeu-se a diversas moldagens, utilizando a mesma técnica de compressão e fusão anteriormente citada. Variaram-se a temperatura, a pressão e o tempo de compressão a fim de que fosse possível sintetizar com sucesso os corpos de prova. Contudo, inúmeras tentativas foram malsucedidas, como ilustrado na Figura 30, e resultaram em:

- fusão incompleta – observada quando a temperatura do molde foi muito próxima da temperatura de fusão do copolímero e o tempo de compressão foi insuficiente;
- presença de bolhas – percebida quando a temperatura do molde foi muito próxima à temperatura máxima de processamento caracterizada em placa aquecida, ou ainda quando o tempo de compressão foi muito alto, mesmo quando a temperatura do molde estava próxima da temperatura de fusão do copolímero. Tal resultado deve-se a susceptibilidade à degradação termo-oxidativa característica dos poliésteres furânicos, como já mencionado no presente trabalho e em estudos prévios (GOMES, 2013);
- presença de trincas – ocorrência percebida na grande maioria das tentativas de moldagem. Foram mais intensas quando o resfriamento do molde foi realizado sob pressão. Como demonstrado com o auxílio de análises dínamo-termo-mecânicas por Gomes (2013), poliésteres derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) apresentam-se mais frágeis que o poli(tereftalato de etileno), facilitando a ocorrência de trincas.



Figura 30. Corpos de prova defeituosos sintetizados por compressão utilizando os copolímeros furânicos.

Por fim, percebeu-se que a metodologia que resultou nos melhores corpos de prova foi aquela em que foi realizada a compressão a 6 ton e 200 °C, com 3 ciclos de degasagem. O resfriamento do molde foi realizado em prensa, operando com água corrente na temperatura ambiente e pressão atmosférica. A Figura 31 ilustra os corpos de prova sintetizados com os copolímeros obtidos no primeiro bloco de

copolimerização, segundo essa metodologia. É possível perceber a presença de algumas trincas junto às paredes do molde metálico. Contudo, os ensaios reológicos não foram comprometidos, visto que as pastilhas apresentaram uma área útil que permitiu a análise no reômetro após a desmoldagem, como observado na Figura 32.



Figura 31. Corpos de prova sintetizados por compressão a 200 °C e 6 ton, utilizando os copolímeros furânicos.



Figura 32. Corpo de prova conformado por compressão a 200 °C e 6 ton, utilizando os copolímeros furânicos a ser analisado no reômetro.

As análises de reologia foram realizadas segundo a metodologia já descrita, variando a taxa de cisalhamento na temperatura constante de 200 °C. Entretanto, os resultados apresentados na Figura 33 e na Figura 34 não podem ser considerados representativos do comportamento reológico dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações, porque foi percebida evolução de bolhas na matriz polimérica durante as análises. Muito provavelmente, processos degradativos estiveram presentes pela ação conjunta do cisalhamento a que as amostras foram submetidas e da sensibilidade à elevação da temperatura em atmosfera oxidativa. Essa é uma característica marcante do

processamento do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e que não tem sido descrita na literatura com a profundidade que merece.

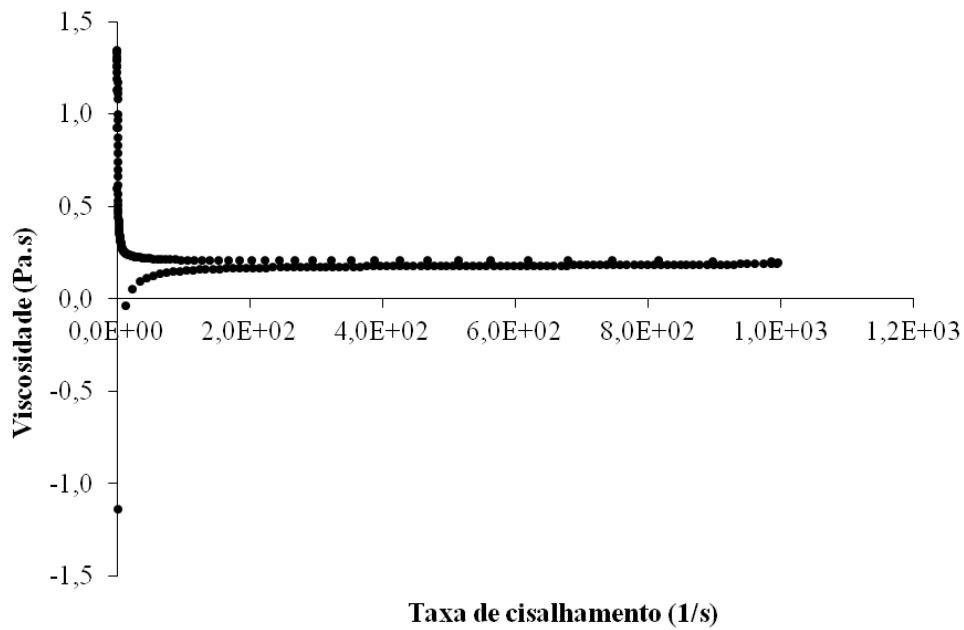


Figura 33. Curva de viscosidade vs. taxa de cisalhamento característica dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.

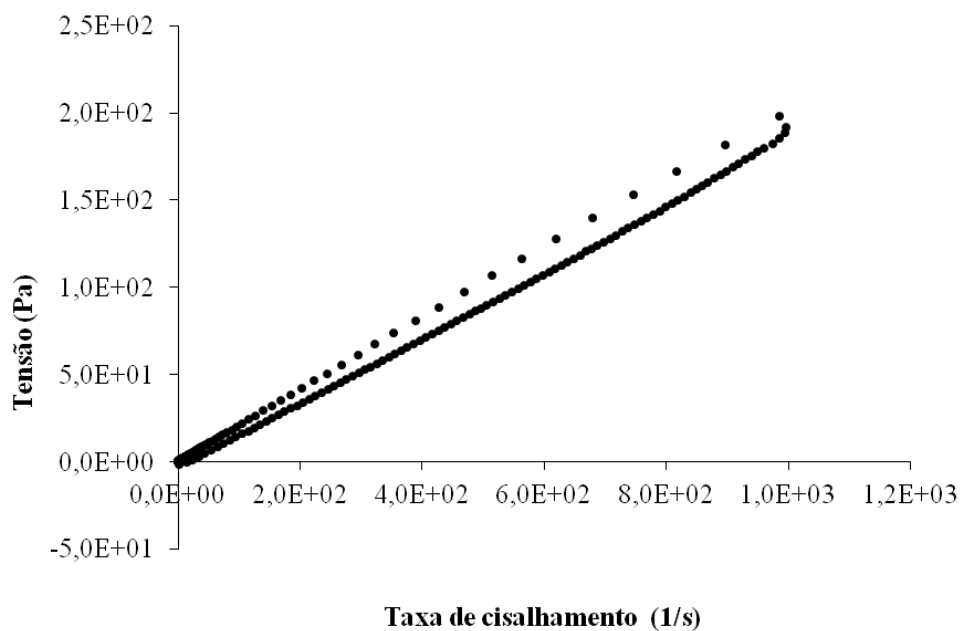


Figura 34. Curva de tensão vs. taxa de cisalhamento característica dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.

A despeito disso, com base nos ensaios reológicos e na mais baixa temperatura de fusão, esperam-se viscosidades mais baixas para os copolímeros baseados no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) que para o PET em condições similares de análise. Portanto, percebe-se novamente que o processamento não poderá ocorrer da mesma maneira praticada para o PET.

3.3.2.6. Cromatografia de permeação em gel

As análises de cromatografia de permeação em gel foram executadas segundo a mesma metodologia já descrita. Objetivando avaliar o crescimento das massas molares nas diferentes etapas de reação, a Figura 35 ilustra o cromatograma de permeação em gel do copolímero sintetizado no experimento 10, após a etapa de policondensação em estado fundido e depois de ser submetido à polimerização em estufa. Comparando-se os cromatogramas, percebe-se um deslocamento da curva para menores volumes de retenção; ou seja, maiores massas molares, evidenciando o crescimento das cadeias poliméricas durante a polimerização em estufa, demonstrando a eficácia do processo. Vale ressaltar que o alargamento da distribuição é um indicativo dos efeitos difusivos presentes durante a polimerização em estufa, o que afeta a taxa de polimerização.

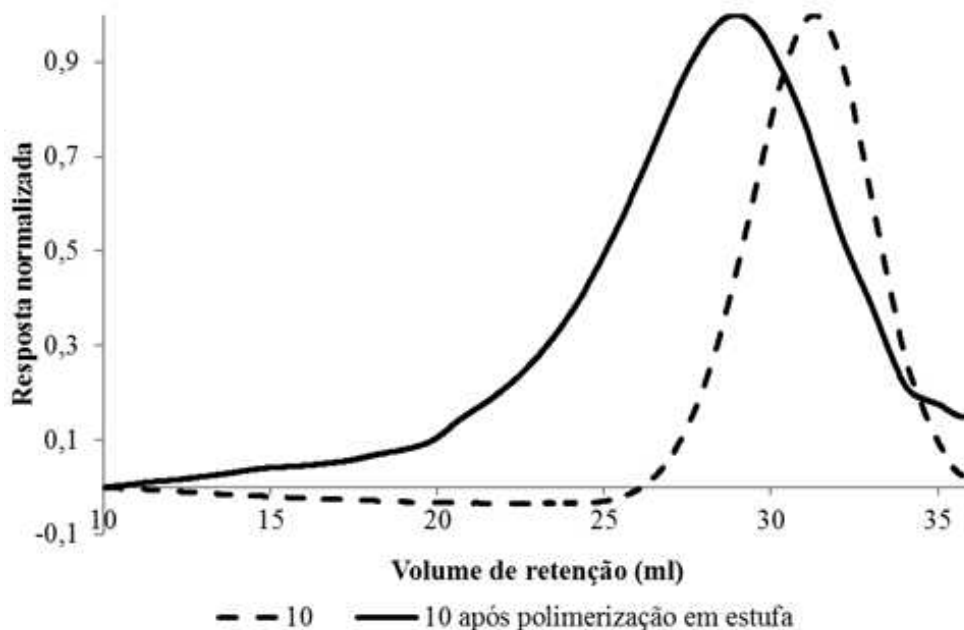


Figura 35. Cromatograma de permeação em gel obtido para o copolímero sintetizado no experimento 10.

3.3.2.7. Pré-tratamento dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol sintetizados no primeiro bloco de reações

A fim de que fosse possível realizar o processamento por injeção dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações, foi necessário reduzir a granulometria das amostras. Uma vez que as reações foram realizadas em massa e a utilização de uma peletizadora demandaria um novo estudo de processamento, optou-se por macerar manualmente os poliésteres até que assumissem o aspecto de pó.

Assim como explicado anteriormente e mencionado para o poli(tereftalato de etileno), a presença de umidade na massa polimérica a ser injetada pode acarretar diversos efeitos indesejáveis, sendo necessária a adoção do mesmo procedimento de redução de umidade já descrito anteriormente antes do processamento das amostras. Primeiramente, os copolímeros, já com a granulometria reduzida, foram dispostos em uma estufa a vácuo operando a 90 °C por 8 horas. Em seguida, foram armazenados em um dessecador por 16 horas. O procedimento foi repetido por três dias e só então os poliésteres foram levados à injetora.

3.3.2.8. Injeção dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol sintetizados no primeiro bloco de reações

Após as caracterizações dos copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações, iniciou-se o estudo do processamento por injeção. Tal qual para o poli(tereftalato de etileno), dois moldes para a confecção dos corpos de prova para ensaios de tração estavam disponíveis para a injeção: o Tipo IV e o Tipo V, ambos descritos na ASTM D638-10. Vale lembrar que o primeiro foi aquele que permitiu a obtenção efetiva de corpos de prova quando o estudo foi realizado para o poli(tereftalato de etileno).

Contudo, uma vez que a produtividade do sistema proposto para a síntese dos copolímeros furânicos foi muito pequena, optou-se por tentar realizar a injeção adotando-se o molde que demandasse o menor consumo de polímero por corpo de prova. Assim, os ensaios de injeção foram realizados utilizando o molde para obtenção

do corpo de prova Tipo V, ilustrado na Figura 18 e cujas dimensões são descritas na Tabela 3. Diversas manipulações nos parâmetros de injeção foram realizadas, a fim de que fosse possível obter os corpos de prova de forma satisfatória.

Os resultados das análises mostraram que os copolímeros apresentaram temperatura de fusão média de 203 ± 14 °C e temperatura de degradação média, em atmosfera ambiente, de 227 ± 12 °C. Entretanto, como citado anteriormente, durante os ensaios de reologia houve grande degradação quando os poliésteres foram submetidos a 200 °C sob a ação conjunta de forças de cisalhamento. Assim, visando a reduzir a ocorrência de processos degradativos, limitou-se a temperatura máxima do canhão de alimentação a 190 °C.

Inicialmente, foi adotado um perfil crescente de temperatura ao longo das três zonas do canhão de alimentação, variando de 180 a 190 °C em intervalos de cinco graus. Contudo, tal metodologia de operação foi ineficiente para promover a completa fusão dos copolímeros, dificultando o escoamento e inviabilizando a síntese dos corpos de prova. Como alternativa, mantendo-se a temperatura homogeneamente distribuída em 190 °C ao longo de todo o canhão, as taxas de cisalhamento foram manipuladas até que fosse observada a fusão, o escoamento da massa polimérica e o preenchimento do molde. Vale salientar que as tentativas de injeção que desrespeitaram a temperatura máxima determinada para o canhão resultaram, tão somente, em degradação intensa do polímero.

Uma vez determinada a temperatura de trabalho, ajustou-se a pressão de injeção e o volume de polímero injetado, este último com o auxílio da manipulação do percurso de dosagem, para que fosse possível realizar o preenchimento completo das cavidades do molde. Por fim, tendo sido definida a quantidade ideal de poliéster a ser alimentado aos moldes, tentou-se reduzir a ocorrência de rechupe nos corpos de prova variando-se a pressão de recalque. A Figura 36 ilustra os corpos de prova confeccionados após o ajuste dos parâmetros de injeção, reunidos na Tabela 11.

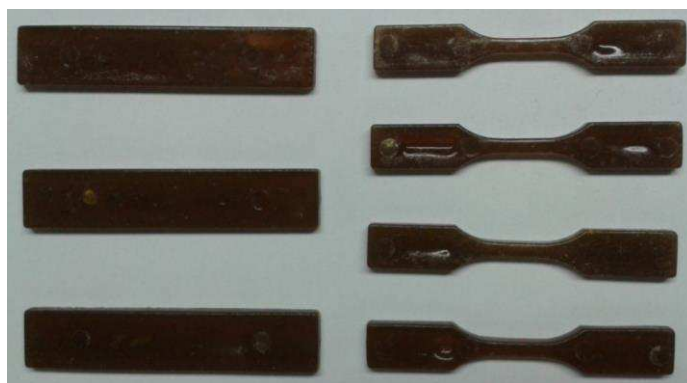


Figura 36. Corpos de prova Tipo V para ensaios de tração (direita) e corpos de prova para ensaios de impacto (esquerda), confeccionados com os copolímeros sintetizados no primeiro bloco de reações.

Tabela 11. Parâmetros de injeção que resultaram nos melhores corpos de prova sintetizados com os copolímeros do primeiro bloco de reações.

<i>Parâmetro</i>	<i>Zonas</i>			
Temperatura de injeção (°C)	190	190	190	
Temperatura do molde (°C)		*		
Tempo de resfriamento (s)		30		
Pressão de recalque (bar)	90	90	90	
Velocidade de injeção (%)	55	60	65	70
Pressão de injeção (bar)		100		
Pressão de fechamento do molde (bar)		150		
Velocidade do parafuso (%)		100		
Pressão de retorno da rosca (bar)		30		
Número de rotação de retorno do parafuso (rpm)		300		
Velocidade de retorno do parafuso (%)		100		
Percurso de dosagem (mm)		90		

*A injetora utilizada não permitia a manutenção da temperatura do molde acima da ambiente. Portanto, o sistema de controle desse parâmetro permaneceu desligado.

Observando os corpos de prova, é possível perceber a presença de rechupe, caracterizado por depressões na superfície, e a ocorrência de degradação ao longo do processamento, dado o escurecimento do poliéster. Em contrapartida, observa-se também a fusão incompleta do copolímero no momento da injeção, uma vez que há a presença de grânulos não fundidos que foram carreados pela massa polimérica fluida para o interior dos corpos de prova. A coexistência desses efeitos deletérios ilustra a grande dificuldade em realizar a correta injeção dos copolímeros furânicos. A temperatura de operação não foi alta o suficiente para realizar a fusão completa dos polímeros; todavia, a mesma foi elevada o bastante para iniciar processos degradativos que deterioram suas propriedades físico-químicas. Essas dificuldades ilustram de forma muito clara as dificuldades inerentes ao processamento dos poliésteres furânicos e às diferenças em relação ao processamento do PET, que não podem ser negligenciadas em uma discussão técnica.

3.3.3. Segundo estudo de injeção dos copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)

O estudo utilizando os copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) sintetizados no primeiro bloco de reações permitiu observar alguns dos obstáculos ao processamento por injeção dos poliésteres furânicos. O passo seguinte foi realizar novas bateladas de síntese dos copolímeros para gerar material para a realização de novos ciclos de injeção. Assim, seria possível o melhor entendimento do processamento por injeção e a confecção de mais corpos de prova, uma vez que a norma ASTM D638-10 determina o ensaio de cinco corpos de prova, no mínimo, para que se tenha um resultado representativo.

3.3.3.1. Segunda metodologia de síntese

Dez novas copolimerizações foram realizadas seguindo basicamente a mesma metodologia de síntese utilizada na primeira série de experimentos, a menos de algumas mudanças ressaltadas adiante. As quatro primeiras polimerizações foram conduzidas adotando-se exatamente o mesmo procedimento que se mostrou mais vantajoso no

primeiro bloco de reações: manter a massa inicial de componentes ácidos em 30 g e realizar a etapa de esterificação, de transesterificação e de reação em estufa por cinco, oito e seis horas, respectivamente.

Contudo, objetivando maior produtividade, optou-se por investir novamente no aumento da massa inicial de reagentes ácidos para 40 g, considerando o ácido 2,5-furanodicarboxílico e o ácido succínico. A fim de contornar a menor eficiência de remoção (logo, indiretamente a conversão) da reação devido às restrições à transferência de massa provocadas pelo aumento da massa de reagentes, conforme observado no primeiro bloco de reações, elevou-se o tempo da etapa de transesterificação em uma hora, totalizando nove horas. A efetividade desta mudança pode ser percebida ao comparar o experimento 18 (realizado com a maior massa de reagentes e com apenas oito horas de transesterificação), que apresentou 89,6% de eficiência de remoção, com os demais experimentos deste segundo bloco, os quais apresentaram eficiências de remoção superiores a 92%. A Tabela 12 reúne os experimentos realizados, as massas de monômeros utilizadas em cada um deles, a duração de cada uma das etapas de reação e a eficiência de remoção ao final da polimerização em estado fundido.

Comparando as eficiências de remoção atingidas nas reações em cada um dos blocos de síntese, percebe-se que o primeiro bloco de experimentos apresentou maior desvio padrão que o segundo, embora as eficiências de remoção sejam consideradas estatisticamente iguais: $89,8 \pm 8,6\%$ e $93,1 \pm 3,0\%$, respectivamente. A menor variação na eficiência de remoção, contudo, pode determinar propriedades físico-químicas mais próximas entre as diversas amostras do segundo bloco de experimentos, o que pode resultar em maior facilidade no ajuste dos parâmetros de injeção.

Os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações foram, então, analisados com o auxílio das diversas técnicas já descritas. Objetivou-se tanto identificar como a menor heterogeneidade das eficiências de remoção afetou as propriedades dos poliésteres como auxiliar na estimação dos parâmetros de operação do processo de injeção.

Tabela 12. Reações do segundo bloco de síntese de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol.

<i>Polimerização</i>			<i>Reator</i>				<i>Estufa</i>
<i>Exp.</i>	<i>Ácido (g)</i>	<i>Álcool (g)</i>	<i>Esterificação (min)</i>	<i>Transesterificação (min)</i>	<i>Total (min)</i>	<i>Eficiência de Remoção (%)</i>	<i>Total (min)</i>
13	30	48	300	480	780	93,5	360
14	30	48	300	480	780	94,4	360
15	30	48	300	480	780	92,2	360
16	30	48	300	480	780	94,0	360
17	40	64	300	540	840	92,4	420
18	40	64	300	480	780	89,6	420
19	40	64	300	540	840	95,1	360
20	40	64	300	540	840	93,3	360
21	40	64	300	540	840	94,0	360
22	40	64	300	540	840	92,9	360

Eficiência de Remoção média no reator: $93,1 \pm 3,0\%$

3.3.3.2. Análise termogravimétrica

A Figura 37 ilustra a comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 18, antes e depois da polimerização em estufa. Ao ser analisado assim que deixa a polimerização em estado fundido, nesse caso com 89,6% de eficiência de remoção, apresenta dois estágios degradativos e uma perda de massa mais expressiva desde o início da análise, quando comparado à amostra analisada após a polimerização em estufa. Percebe-se que o aumento na conversão e, conseqüentemente, das massas molares, promovido por este último processo de polimerização, é essencial para aumentar a estabilidade térmica das amostras, reduzindo a ocorrência de degradação térmica durante o processamento.

A análise da Figura 38 e da Figura 39 permite, ainda, a observação dos ganhos na estabilidade térmica conseguida com o aumento da conversão, embora de forma

menos pronunciada. Para o copolímero sintetizado no experimento 19, Figura 38, é percebido principalmente um aumento da temperatura em que a taxa de degradação é máxima. Para a amostra proveniente do experimento 22, Figura 39, há apenas um pequeno aumento na temperatura em que os processos degradativos têm início. Essa menor variação das estabilidades térmicas, quando comparado ao polímero obtido no experimento 18, Figura 37, pode ser explicada pelas maiores eficiências de remoção (logo, indiretamente conversões) atingidas na polimerização em estado fundido.

A comparação conjunta dos termogramas obtidos para os copolímeros antes da polimerização em estufa, Figura 40, com aqueles obtidos após esta última etapa de polimerização, Figura 41, permite observar que ao final de todo o processo de síntese os poliésteres apresentaram estabilidades térmicas muito mais homogêneas, de fato extremamente próximas. Tal comportamento era esperado, uma vez que, como já explicado, a polimerização em estufa tem por objetivo aumentar a conversão, que apresenta um crescimento assintótico com o tempo de reação, afetando diretamente a massa molar média e a estabilidade térmica dos polímeros.

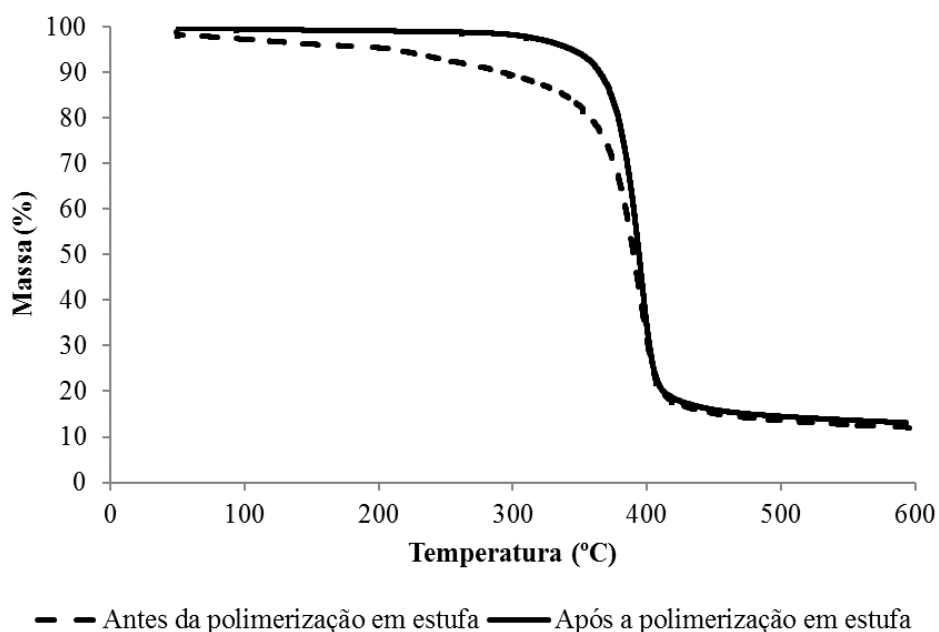
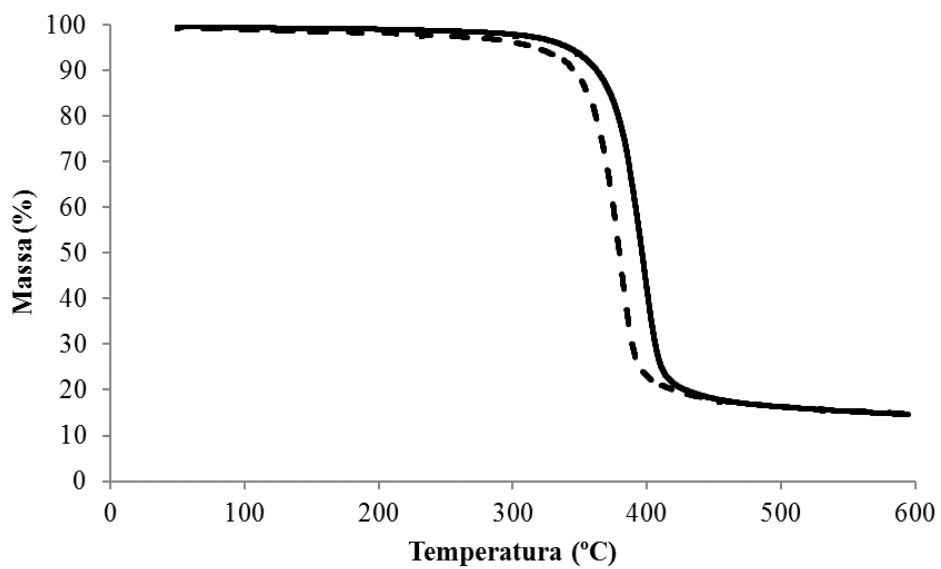
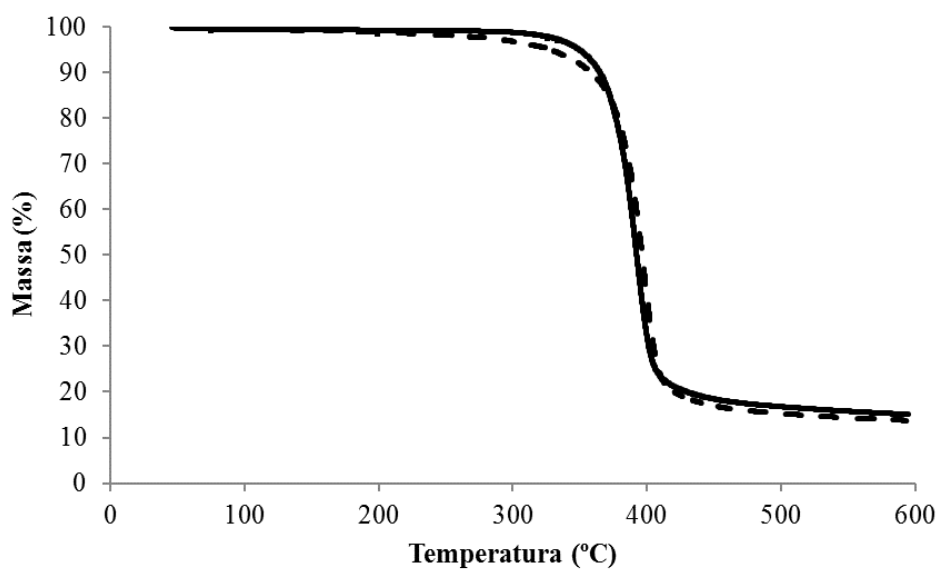


Figura 37. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 18, antes e depois da polimerização em estufa.



— — Antes da polimerização em estufa — — Após a polimerização em estufa

Figura 38. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 19, antes e depois da polimerização em estufa.



— — Antes da polimerização em estufa — — Após a polimerização em estufa

Figura 39. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para o copolímero sintetizado no experimento 22, antes e depois da polimerização em estufa.

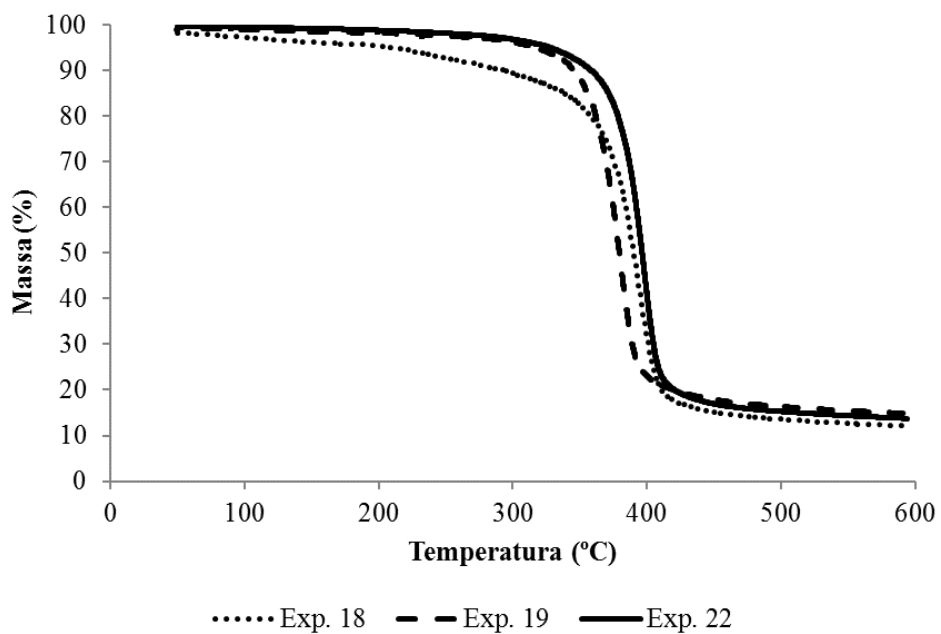


Figura 40. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para os copolímeros antes da polimerização em estufa.

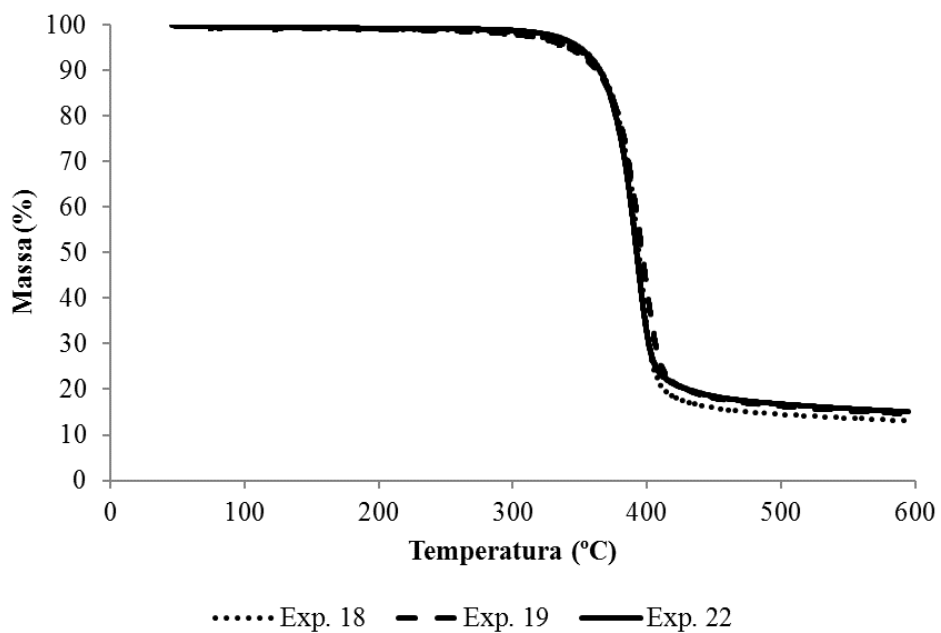


Figura 41. Comparação dos termogramas de análise termogravimétrica obtidos para os copolímeros após a polimerização em estufa.

3.3.3.3. Calorimetria exploratória diferencial

Primeiramente, é importante ressaltar que, assim como já explicado para o primeiro bloco de síntese, a interpretação dos resultados será realizada baseando-se na curva que representa o primeiro ciclo de aquecimento. Novamente, um *quenching* das amostras entre os dois ciclos de aquecimento foi realizado, o que pode ter feito com que os polímeros assumissem uma estrutura essencialmente amorfa, dificultando a detecção do pico de fusão cristalina durante o segundo ciclo de aquecimento.

Observando os termogramas obtidos para cada uma das amostras após a polimerização em estufa, ilustrados na Figura 42, na Figura 43 e na Figura 44, percebe-se que, assim como observado para o primeiro bloco de experimentos, a heterogeneidade das eficiências de remoção obtidas ao longo das reações em estado fundido também resultou em variação nas temperaturas de fusão dos copolímeros. A Tabela 13, que reúne os valores das temperaturas de fusão dos copolímeros sintetizados no segundo bloco de experimentos, permite observar uma média de 205 ± 6 °C, valor estatisticamente igual ao observado no primeiro bloco de experimentos, 203 ± 14 °C. Contudo, o menor desvio padrão e a maior homogeneidade das amostras podem ser determinantes para uma maior facilidade no processamento. Mais especificamente, pode dificultar a coexistência de grânulos não fundidos juntamente com a massa polimérica fluida, problema comum e que não pôde ser contornado no primeiro bloco de injeções.

Ao comparar os termogramas mostrados na Figura 44 e na Figura 45, que representam as análises do copolímero sintetizado no experimento 19, respectivamente antes e depois da polimerização em estufa, percebe-se que a maior conversão alcançada com a última etapa de reação resultou em um crescimento de 13 °C na temperatura de fusão. Tal comportamento é mais um forte indicativo da eficiência da polimerização em estufa como mecanismo de ajuste e manipulação das massas molares e, conseqüentemente, das propriedades dos poliésteres.

Tabela 13. Temperaturas de fusão obtidas por calorimetria exploratória diferencial para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações.

<i>Polimerização em estufa</i>	<i>Após</i>			<i>Antes</i>
Experimento	22	18	19	19
Temperatura de Fusão (°C)	208	206	202	189
Média (°C)	205 ± 6			-

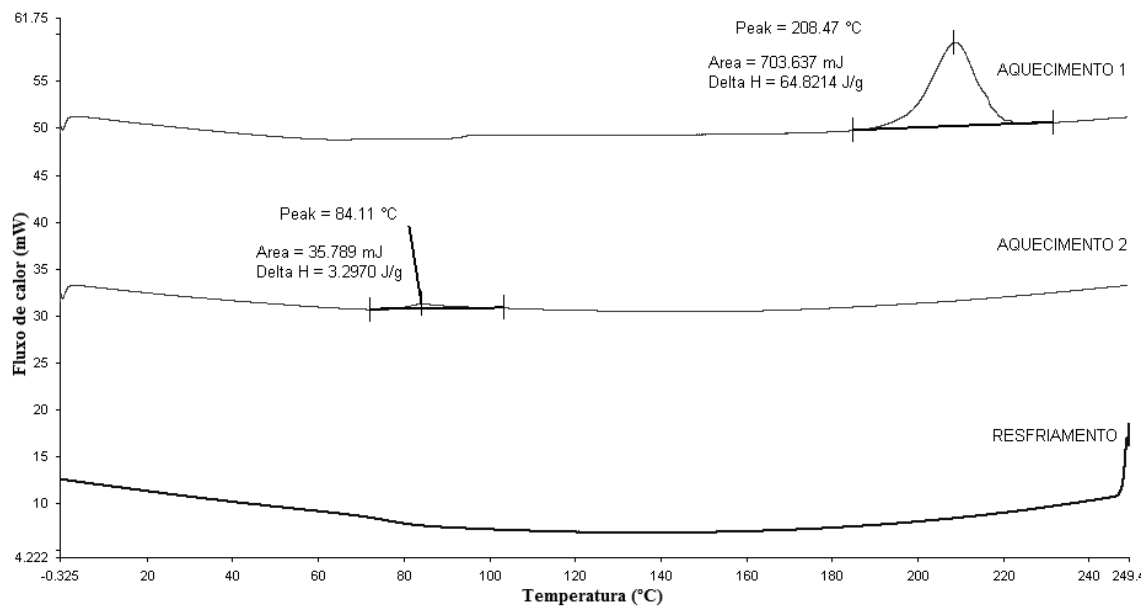


Figura 42. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 22 após a polimerização em estufa.

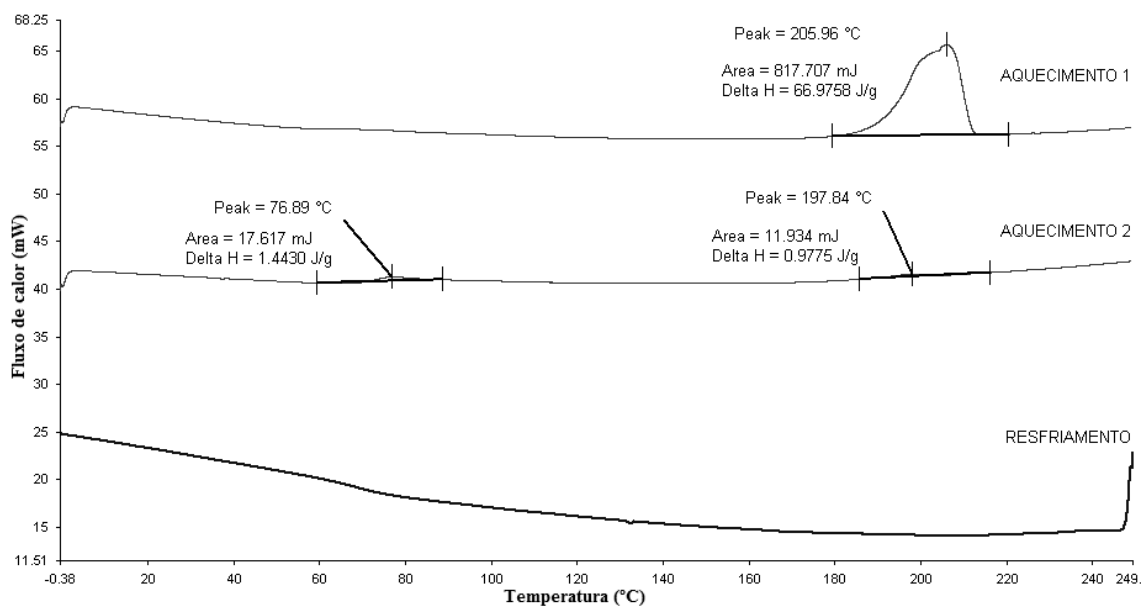


Figura 43. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 18 após a polimerização em estufa.

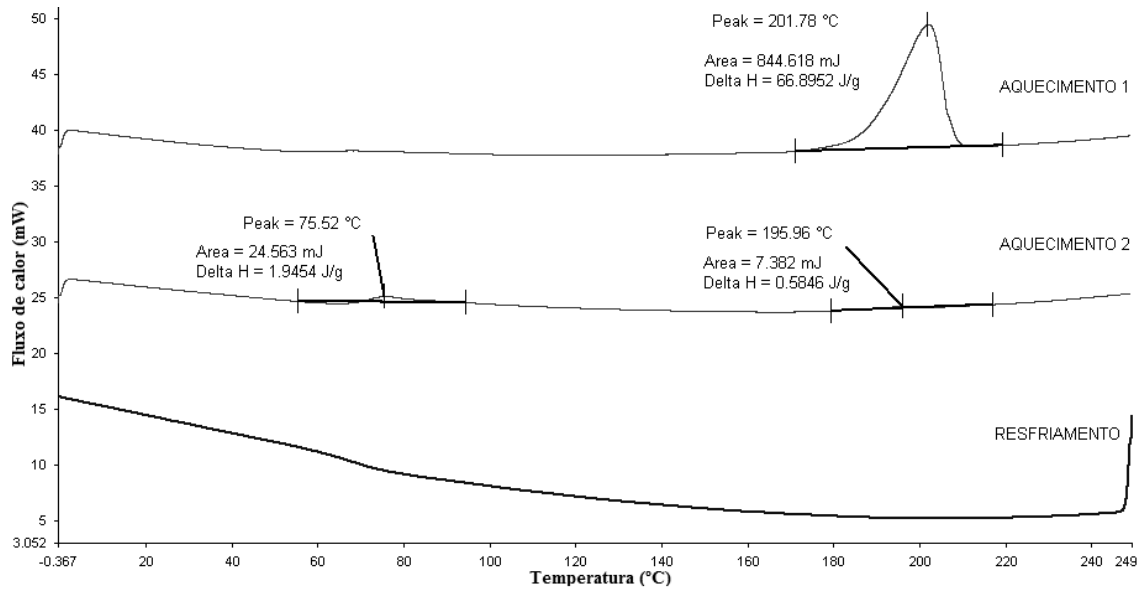


Figura 44. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 19 após a polimerização em estufa.

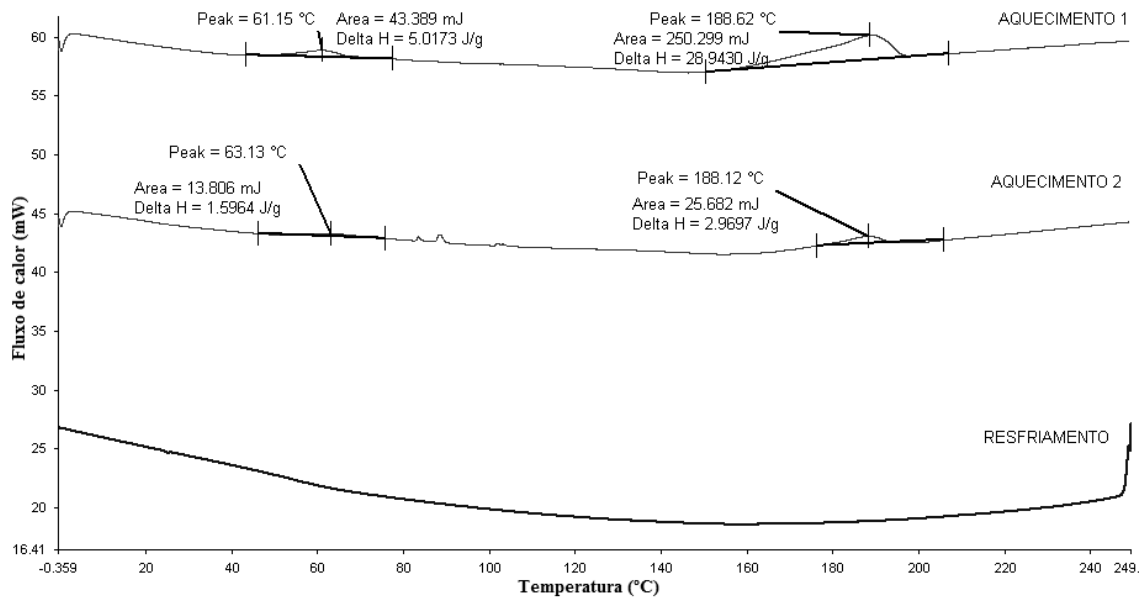


Figura 45. Termograma de calorimetria exploratória diferencial obtido para o copolímero sintetizado no experimento 19 antes da polimerização em estufa.

3.3.3.4. Identificação da temperatura máxima de processamento

Os ensaios realizados em placa aquecida mostram que, novamente, os copolímeros são menos estáveis termicamente em atmosfera ambiente do que sob fluxo de nitrogênio, corroborando a hipótese da ocorrência de degradação termo-oxidativa. Os

valores de temperatura nos quais são observados o desprendimento de fumaça e o surgimento de bolhas na matriz polimérica estão reunidos na Tabela 14. Para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de experimentos, a temperatura no interior do canhão de injeção não deve ultrapassar 215 °C, uma vez que a temperatura média em que foi observado o início dos processos degradativos nas amostras analisadas foi de 227 ± 12 °C, sob risco de promover a degradação dos copolímeros de menor estabilidade. Esses valores, embora mais próximos daqueles observados para o poli(tereftalato de etileno), ainda impõem a redução das condições de processamento.

Tabela 14. Temperaturas características observadas para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações, após a polimerização em estufa.

<i>Experimento</i>	<i>Testes em placa aquecida em atmosfera ambiente</i>	
	<i>Temperatura de fumaça (°C)</i>	<i>Temperatura de bolha (°C)</i>
18	220	220
19	230	240
22	230	240
Média	227 ± 12	233 ± 12

3.3.3.5. Cromatografia de permeação em gel

A Figura 46 e a Figura 47 ilustram comparações entre os cromatogramas de permeação em gel dos copolímeros sintetizados, respectivamente, nos experimentos 18 e 19, após a etapa de policondensação em estado fundido e depois de passar pela polimerização em estufa. Comparando-se os cromatogramas, percebe-se um deslocamento das curvas para menores volumes de retenção; ou seja, maiores massas molares, evidenciando o crescimento das cadeias poliméricas durante a polimerização em estufa.

É importante ressaltar que as curvas obtidas para as amostras do experimento 18, analisadas antes e depois da polimerização em estufa, apresentam-se mais defasadas do que aquelas obtidas para os poliésteres do experimento 19. Tal comportamento é justificado pela maior eficiência de remoção (indiretamente conversão) alcançada na etapa de polimerização em estado fundido para o experimento 19 (95,1%), frente àquela do experimento 18 (89,6%). A maior conversão determina maiores massas molares, o que faz com que a curva registrada para o experimento 19 esteja deslocada para

menores volumes de retenção, quando comparada àquela para o experimento 18, como ilustrado na Figura 48.

Durante a polimerização em estufa, a conversão aumenta de forma assintótica com o tempo de reação, fazendo com que o ganho na conversão, logo na massa molar, seja maior para aquela amostra que apresentava menor conversão inicial. Assim, em tempos suficientemente altos de reação, as massas molares que antes eram diferentes tendem a se aproximar, como pode ser observado na Figura 49. A grande semelhança entre as distribuições de massa molar após a polimerização em estufa para o experimento 18 e para o experimento 19 (Figura 49) evidencia também a elevada reprodutibilidade do processo de síntese dos poliésteres.

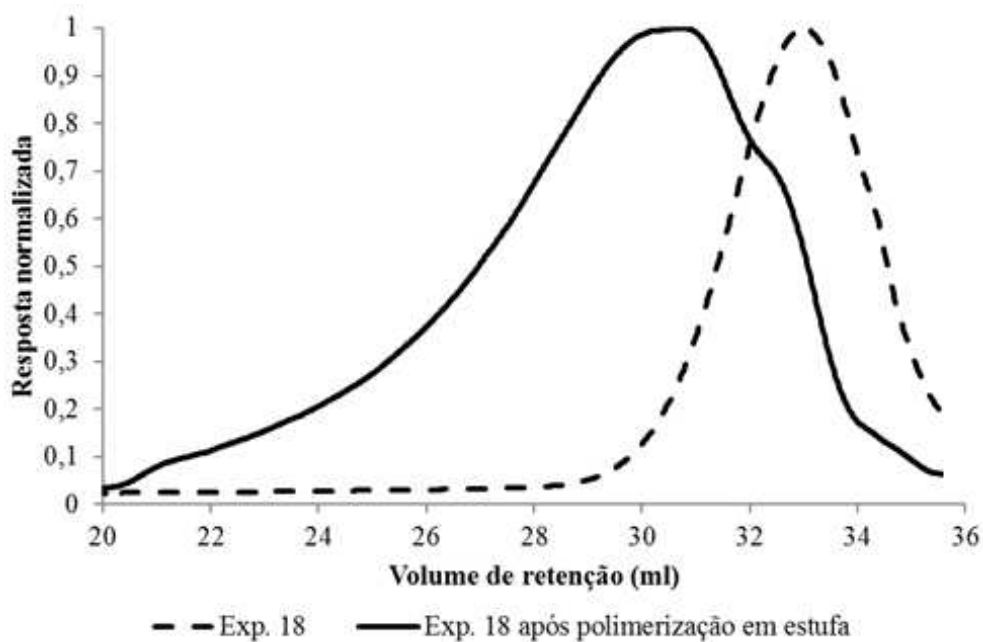


Figura 46. Cromatograma de permeação em gel obtido para o copolímero sintetizado no experimento 18, antes e após a polimerização em estufa.

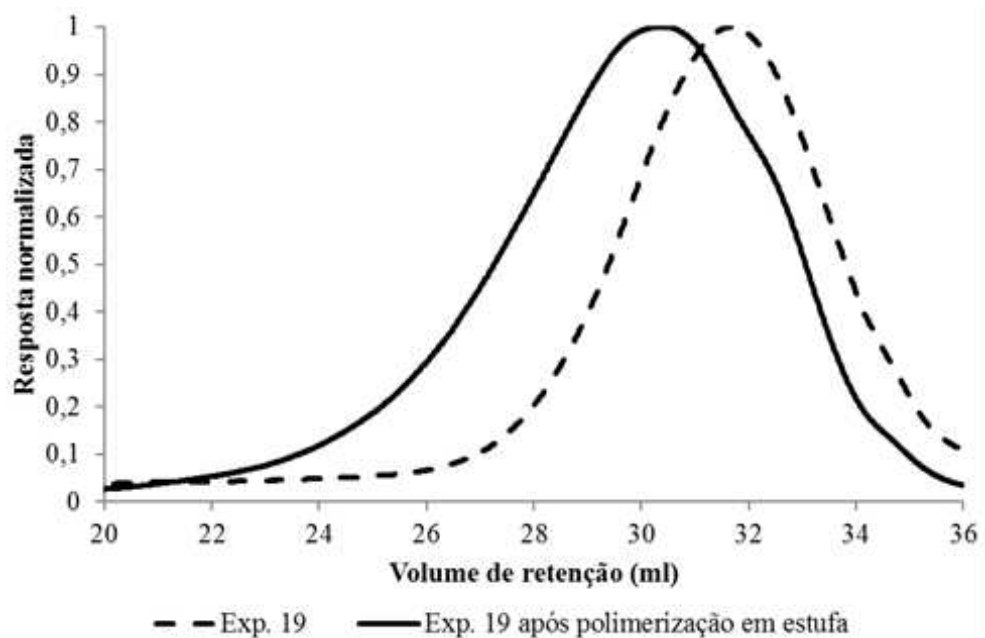


Figura 47. Cromatograma de permeação em gel obtido para o copolímero sintetizado no experimento 19, antes e após a polimerização em estufa.

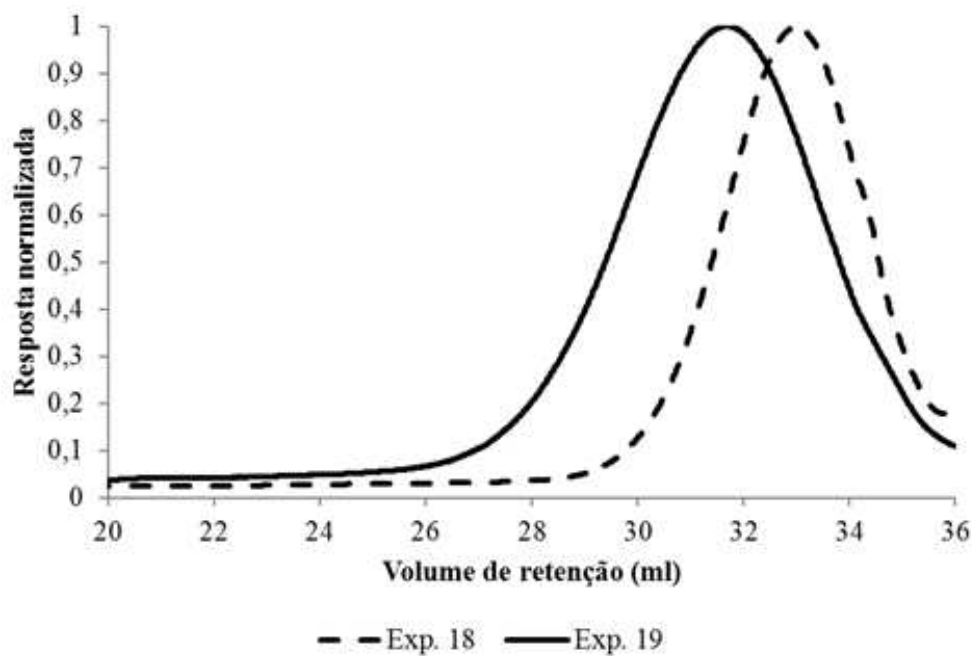


Figura 48. Comparação dos cromatogramas de permeação em gel obtidos para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de experimentos, antes da polimerização em estufa.

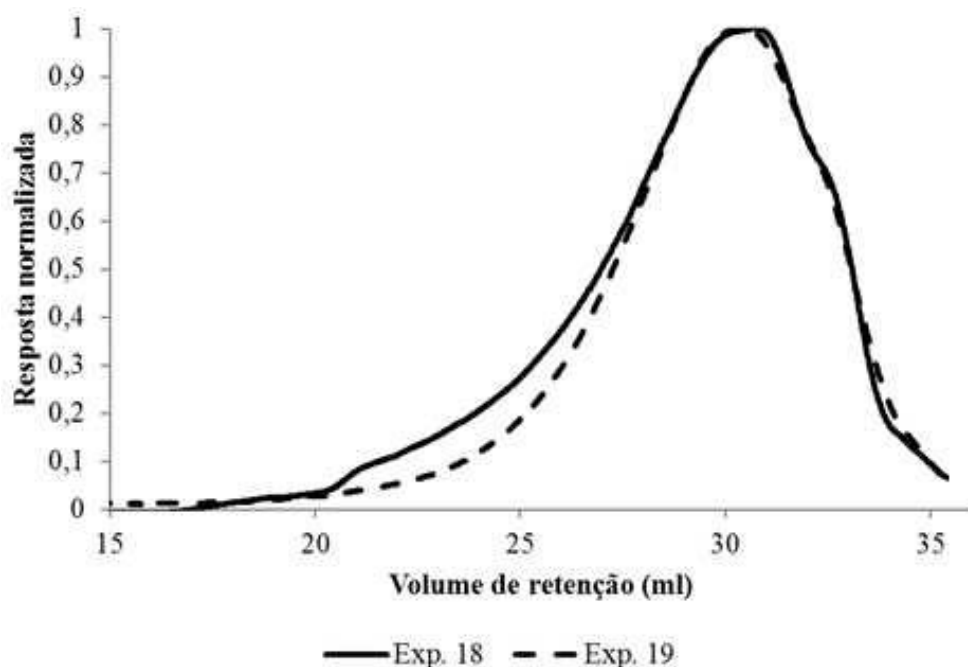


Figura 49. Comparação dos cromatogramas de permeação em gel obtidos para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de experimentos, após a polimerização em estufa.

3.3.3.6. Pré-tratamento dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol sintetizados no segundo bloco de reações

Assim como para os copolímeros sintetizados no primeiro plano de reações, a granulometria das amostras foi reduzida para que fosse possível realizar o processamento por injeção. Novamente, optou-se por macerar manualmente os poliésteres até que assumissem o aspecto de pó.

O mesmo procedimento de redução da umidade já descrito foi, então, realizado anteriormente à injeção das amostras. Primeiramente, os copolímeros com a granulometria reduzida foram dispostos em uma estufa a vácuo operando a 90 °C por 8 horas. Em seguida, foram armazenados em um dessecador por 16 horas. O procedimento foi repetido por três dias e só então os poliésteres foram levados à injetora.

3.3.3.7. Injeção dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol sintetizados no segundo bloco de reações

Após as caracterizações dos copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações, procedeu-se novamente ao estudo do processamento por injeção. Assim como para as amostras do primeiro bloco de experimentos, foi utilizado o molde Tipo V descrito na ASTM D638-10 para obtenção dos corpos de prova.

Os resultados das análises mostraram que os copolímeros apresentaram temperatura de fusão média de 205 ± 6 °C e temperatura de degradação média, em atmosfera ambiente, de 227 ± 12 °C. Assim, como ponto de partida, foram adotadas as mesmas condições de processamento que resultaram nos melhores corpos de prova sintetizados no primeiro estudo de injeção.

Inicialmente, um perfil constante de temperatura foi estabelecido a 190 °C ao longo das três zonas do canhão de alimentação, mantendo-se todos os outros parâmetros de injeção inalterados. Contudo, a ação conjunta do cisalhamento e da temperatura, que se encontrava fora da faixa de temperaturas de fusão dos copolímeros, não foi suficiente para promover a fusão completa dos materiais. Assim, a massa polimérica deixava o bico de injeção como uma mistura opaca, pastosa e granular, inviabilizando sua injeção nos moldes. Vale salientar que o limite de temperatura imposto nessa primeira tentativa de processamento visava a contornar os processos degradativos observados nos ciclos de injeção anteriores, e que seriam ainda mais intensos com o aumento da temperatura do canhão de alimentação.

Como segunda tentativa, optou-se por estabelecer um perfil constante a 210 °C ao longo de todo o canhão de alimentação, mantendo-se todos os outros parâmetros de injeção inalterados. Tal valor, nesse caso, estava contido na faixa de temperatura de fusão medida para os copolímeros; contudo, perigosamente próxima à faixa de temperatura de degradação em atmosfera ambiente. Como resultado, houve a expulsão de material polimérico pelo bico de injeção ainda durante a etapa de alimentação do canhão: o material escorria pelo orifício de injeção, apresentando-se bastante fluido, escurecido e com desprendimento de bolhas, indicando sinais evidentes de degradação. Assim, não foi possível sequer concluir a alimentação do canhão para que houvesse a posterior injeção.

Como alternativa, estabeleceu-se um perfil crescente de temperatura variando de 195 a 205 °C, em degraus de 5 °C, ao longo das três zonas do canhão e mantendo-se todos os outros parâmetros de injeção inalterados. Novamente, não houve a fusão completa da massa polimérica, que deixava o bico de injeção como uma mistura opaca, pastosa e granular, embora mais fluida e menos granular do que na primeira tentativa. Vale salientar que, mesmo não havendo a fusão completa dos copolímeros, foi percebido um escurecimento considerável, indicando a ocorrência de processos degradativos.

É importante observar que, antes de dar início aos ciclos de injeção dos polímeros, era efetuada a limpeza do canhão, de forma a garantir a remoção dos resíduos de demais materiais previamente injetados. Esse procedimento demanda grande quantidade de poliéster virgem, que deve ser descartado por estar misturado com os polímeros já existentes no canhão. O procedimento de limpeza, associado às demais tentativas malsucedidas, consumiram todo o copolímero disponível para injeção.

Assim, para que fosse possível realizar a quarta tentativa de injeção, o material processado nos três primeiros ciclos foi novamente macerado e alimentado à injetora. Objetivando garantir a fusão completa da massa polimérica, estabeleceu-se um perfil crescente de temperatura variando de 200 a 210 °C, em degraus de 5 °C, ao longo das três zonas do canhão e mantendo-se todos os demais parâmetros de injeção inalterados. De forma semelhante ao observado na segunda tentativa, a expulsão do polímero apresentando sinais evidentes de degradação ocorreu ainda durante a etapa de alimentação do canhão, impossibilitando a posterior injeção.

Novos ciclos de reaproveitamento do material previamente processado não foram realizados, uma vez que o polímero já apresentava aspecto bastante deteriorado. Processos degradativos promovem a quebra das cadeias poliméricas em frações menores, reduzindo a temperatura de fusão e a estabilidade térmica, facilitando a ocorrência de novas reações indesejáveis de degradação, dando origem a um círculo vicioso.

A Tabela 15 reúne os parâmetros de injeção adotados nas tentativas de síntese dos corpos de prova. As maiores conversões alcançadas e a menor heterogeneidade dos copolímeros sintetizados que, a princípio, facilitariam o ajuste dos parâmetros de injeção, atuaram elevando as massas molares e as temperaturas de fusão. Tal elevação promoveu a redução da janela de processabilidade, aproximando as temperaturas de

fusão e de degradação em atmosfera oxidativa, facilitando a ocorrência de processos degradativos indesejados. Dessa forma, não foi possível sintetizar corpos de prova de forma satisfatória que pudessem ser posteriormente caracterizados.

Tabela 15. Parâmetros de injeção usados para os copolímeros sintetizados no segundo bloco de reações.

<i>Tentativa</i>	<i>Parâmetro</i>	<i>Zonas</i>			
I	Temperatura de injeção (°C)	190	190	190	
II	Temperatura de injeção (°C)	210	210	210	
III	Temperatura de injeção (°C)	205	200	195	
IV	Temperatura de injeção (°C)	210	205	200	
Condições de injeção mantidas constantes	Temperatura do molde (°C)	*			
	Tempo de resfriamento (s)	30			
	Pressão de recalque (bar)	90	90	90	
	Velocidade de injeção (%)	55	60	65	70
	Pressão de injeção (bar)	100			
	Pressão de fechamento do molde (bar)	150			
	Velocidade do parafuso (%)	100			
	Pressão de retorno da rosca (bar)	30			
	Número de rotações de retorno do parafuso (rpm)	300			
	Velocidade de retorno do parafuso (%)	100			
	Percurso de dosagem (mm)	90			

*A injetora utilizada não permitia a manutenção da temperatura do molde acima da ambiente. Portanto, o sistema de controle desse parâmetro permaneceu desligado.

No entanto, vale ressaltar que esse resultado não é necessariamente negativo. Observa-se que o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificado com ácido succínico e glicerol apresenta características que determinam modos de operação particulares e distintos daqueles comumente utilizados para o PET. A proximidade entre as temperaturas de fusão e degradação determina estreitas janelas de operação, enquanto a suscetibilidade à degradação termo-oxidativa demanda a adoção de pacotes de aditivos antioxidantes, a manutenção de atmosfera inerte e o uso de plastificantes.

3.3.4. Ensaios de tração dos corpos de prova sintetizados com os copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol

Os corpos de prova moldados por injeção utilizando os copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol sintetizados no primeiro bloco de reações foram, então, submetidos a ensaios de tração segundo a norma ASTM D638-10 para avaliação do comportamento mecânico. Assim como para o poli(tereftalato de etileno), as análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaios modelo DL 3000, fabricada pela EMIC, equipada com célula de carga de 2 kN.

Todos os corpos de prova, contudo, se mostraram extremamente frágeis. Em alguns casos, fraturas da base ocorreram assim que os corpos de prova foram submetidos à compressão das garras da máquina de ensaios. Em outros, fraturas no pescoço foram observadas quando os corpos de prova sofreram pequenas oscilações, necessárias para o alinhamento das garras superior (móvel) e inferior (fixa). A Figura 50 ilustra um corpo de prova fixado à garra inferior da máquina universal de ensaios.

Assim, o comportamento mecânico, mais especificamente medidas de resistência à tração dos corpos de prova sintetizados com os copolímeros furânicos não puderam ser realizadas de forma satisfatória. Os poliésteres apresentavam-se extremamente rígidos, contudo igualmente frágeis, característica bem diferente do PET.



Figura 50. Corpo de prova de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificado com ácido succínico e glicerol fixado à garra da máquina universal de ensaios.

3.3.5. Ensaio de impacto IZOD

A fragilidade dos copolímeros furânicos sintetizados no primeiro bloco de experimentos foi novamente atestada durante o preparo dos corpos de prova para a realização de ensaios de impacto IZOD. Para que fosse possível realizar as análises, os corpos de prova retangulares deveriam sofrer um entalhe em uma das laterais. Tal procedimento consiste em um pino metálico que, por meio de um movimento oscilante e perpendicular ao eixo longitudinal do corpo de prova, desgasta lentamente a superfície até atingir a profundidade desejada no entalhe. A Figura 51 ilustra o equipamento responsável pelo preparo dos corpos de prova.

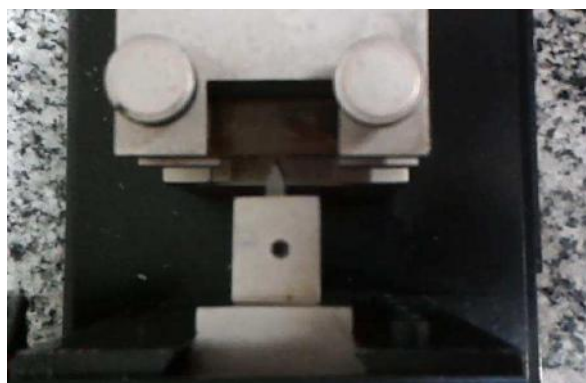


Figura 51. Corpo de prova fixado ao equipamento responsável pelo entalhe.

Devido à grande fragilidade dos corpos de prova sintetizados com os copolímeros furânicos, todas as tentativas de entalhe resultaram em fraturas assim que o pino metálico atingiu a superfície do corpo de prova. Portanto, a análise e, conseqüentemente, a quantificação da resistência ao impacto dos copolímeros foi inviabilizada.

3.4. Conclusão do estudo de injeção

O estudo de injeção do poli(tereftalato de etileno) comercial, além de servir como padrão para a comparação do processamento dos poliésteres furânicos, permitiu a identificação de barreiras a serem contornadas durante o processamento por injeção, a fim de sintetizar os corpos de prova de forma satisfatória. Problemas, como a presença de bolhas, o amarelamento, a permanência de linhas de fluxo, a coexistência de regiões cristalinas adjacentes a regiões amorfas e o rechupe, foram frequentemente detectados na matriz polimérica que compunha os corpos de prova, o que demandou um grande esforço para correção. É importante ressaltar que a injetora e os moldes utilizados para o processamento dos poliésteres eram especificados para poliolefinas, o que faz com que o cisalhamento e o fluxo, por exemplo, não sejam os ideais para poliésteres. Vale observar que, mesmo tendo interesse no processamento de uma resina já amplamente difundida no mercado, grupos de pesquisa brasileiros que dominassem profundamente a técnica de injeção para o poli(tereftalato de etileno) e que pudessem contribuir significativamente com conhecimento previamente adquirido não foram encontrados pelo grupo constituído pelo Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol/PEQ/COPPE/UFRJ) e pelo Laboratório de Tecnologia de Materiais Poliméricos (LAMAP/DPCM/INT).

O estudo de injeção dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol mostrou que, como esperado, as condições de processamento para o poli(tereftalato de etileno) não podem ser extrapoladas para os poliésteres furânicos. As menores temperaturas de fusão e degradação em atmosfera oxidativa, mais especificamente o estreitamento da faixa de temperaturas de processamento, facilitou a ocorrência de diversas falhas nos corpos de prova injetados. O aumento da temperatura do canhão de alimentação, visando à fusão completa de todo

o material polimérico, associado ao elevado cisalhamento, fizeram com que a injeção fosse realizada em condições muito próximas àquelas em que começam a ocorrer reações de degradação termo-oxidativa. Portanto, o surgimento de bolhas na matriz polimérica e o grande escurecimento foram frequentemente observados. Em casos extremos, a elevada taxa de degradação termo-oxidativa originou grande quantidade de gases, o que promoveu a expulsão espontânea do material polimérico pelo bico de injeção. Tudo isso provavelmente explica a ausência de dados de processamento dessas resinas na literatura.

Os resultados obtidos mostraram claramente que, mesmo variando as condições de processamento, a presença de oxigênio foi extremamente deletéria, resultando sempre em corpos de prova insatisfatórios. Como solução, objetivando dificultar a ocorrência de reações de degradação e, conseqüentemente, evitar o deterioramento das propriedades físico-químicas dos poliésteres, é imprescindível que o processamento dos copolímeros seja realizado em atmosfera com baixa concentração, ou idealmente, livre de oxigênio. É muito provável que por meio da operação em condições mais desfavoráveis à degradação termo-oxidativa seja possível realizar a injeção e obter corpos de prova de forma reprodutível e confiável.

A baixa resistência mecânica observada para os copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol, entretanto, não deve ser creditada somente à ocorrência de degradação, que provavelmente diminuiu a massa molar dos poliésteres e, conseqüentemente, tornou-os mais frágeis. A baixa ductilidade (logo, grande fragilidade) aparentemente é uma característica do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) que permanece perceptível nos copolímeros derivados desse poliéster furânico com 2,5% molar de glicerol e 2,5% molar de ácido succínico. Gomes (2013) estudou copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com diferentes teores de glicerol e ácido succínico por análises dinamo-termo-mecânicas e comprovou que os poliésteres furânicos são mais rígidos e frágeis que o poli(tereftalato de etileno).

Com base no exposto, percebe-se que apesar do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) apresentar propriedades físico-químicas comparáveis às do poli(tereftalato de etileno), como frequentemente reportado na literatura técnico-científica, a substituição deste último por seus homólogos furânicos em diversas aplicações comerciais não pode ser realizada de forma simples e direta. A preocupação com a maior facilidade de

degradação, por exemplo, exige uma adaptação das condições de processamento que envolve desde os ajustes de temperatura até a inertização da atmosfera e o desenvolvimento de aditivos antioxidantes. O desenvolvimento de resinas furânicas baseadas em copolímeros com novas proporções dos comonômeros, ou com alimentação de aditivos, semelhantemente ao que ocorreu durante o desenvolvimento de resinas comerciais baseadas em poli(tereftalato de etileno), é necessário para que seja possível obter *grades* com propriedades mecânicas melhoradas, como maiores ductilidade, resistência à tração, compressão e impacto. Vale ressaltar que *grades* comerciais de poliésteres baseados no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) ainda não estão disponíveis no mercado apesar de todo o desenvolvimento conseguido na síntese. Este fato reforça a necessidade de avançar na busca por propriedades melhoradas e por metodologias de processamento adequadas a fim de que o PEF consiga de fato ser posicionado no mercado de poliésteres.

4. Estudos de Modelagem

Ao longo das reações usadas para a síntese de copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com ácido succínico e glicerol, foi identificado que o aumento da quantidade de reagentes adicionada ao reator, aparentemente, ocasionava uma redução na taxa e na eficiência de remoção (indiretamente conversão) da reação. Dessa forma, por meio do desenvolvimento de modelos empíricos e fenomenológicos, buscou-se adquirir maior conhecimento sobre os mecanismos capazes de limitar a evolução da polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico, sejam eles relacionados à cinética química ou à transferência de massa. Mais especificamente, a descrição da polimerização por um modelo matemático fenomenológico pode permitir o projeto dos reatores de polimerização e o escalonamento do processo para escalas maiores que a de laboratório.

O presente capítulo apresenta, portanto, uma revisão da literatura relacionada à modelagem da polimerização de poliésteres furânicos, ao desenvolvimento de modelos empíricos, assim como apresenta o desenvolvimento dos modelos fenomenológicos que visam a descrever a polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico.

4.1. Revisão de modelagem da polimerização de poliésteres furânicos

Como já discutido, o aumento da cadeia polimérica acontece por meio da condensação de duas cadeias de diferentes tamanhos que reagem entre si, fazendo com que a massa molar aumente em degraus. Assim, a taxa de polimerização é, na realidade, a soma das taxas de reação das moléculas de diferentes tamanhos (ODIAN, 2014). Tal aspecto dificulta a análise cinética da polimerização, uma vez que são inúmeras as reações passíveis de ocorrer de forma paralela, exigindo a descrição de equações diferenciais de balanço para cada um dos componentes a diferentes tamanhos.

Uma hipótese simplificadora muito utilizada, frequentemente mencionada como “igualdade de reatividade de grupos funcionais”, consiste em admitir que as reatividades dos grupos funcionais de um monômero bifuncional são constantes. Mais especificamente, que a reatividade de um grupo funcional não é afetada pela reação do outro grupo funcional presente na mesma molécula, assim como independe do tamanho

da molécula da qual faz parte. Dessa forma, a cinética de poliesterificação, por exemplo, torna-se essencialmente igual àquela da simples esterificação de um ácido com um álcool. Vale ressaltar que monômeros que apresentam mais de duas funcionalidades não podem ser tratados com a hipótese de equivalência de reatividade de grupos funcionais. Um exemplo bastante conhecido desta afirmação é a menor reatividade da hidroxila secundária do glicerol, quando comparada à reatividade das hidroxilas primárias (ODIAN, 2014).

Reações de polimerização em etapas são, em sua grande maioria, reações reversíveis, o que implica na obrigatoriedade de considerar a ocorrência de reações reversas. Assim, é altamente recomendado que as reações sejam realizadas com constante remoção de um dos produtos, geralmente o subproduto, dado seu menor tamanho e conseqüente facilidade de remoção. Tal operação garante o deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formação do polímero. Contudo, ainda assim, as reações reversíveis frequentemente não podem ser negligenciadas na modelagem cinética, o que é particularmente verdade quando as polimerizações são realizadas em massa. Na ausência de solventes, o crescimento das cadeias poliméricas provoca um aumento pronunciado da viscosidade do meio reacional, o que pode fazer com que a remoção de subprodutos se torne limitada pela difusão da molécula de subproduto na mistura (ODIAN, 2014).

De forma geral, com base na hipotética remoção completa de subprodutos, a taxa de reação de uma esterificação não catalisada é considerada globalmente de terceira ordem, sendo de primeira ordem em relação à concentração de hidroxila e de segunda ordem em relação à concentração de ácido carboxílico. A segunda ordem em relação ao ácido carboxílico provém de duas dependências de primeira ordem: uma como reagente e outra como catalisador. Outras ordens em relação à concentração de ácidos carboxílicos (por exemplo, ordem 1 ou 3/2) foram defendidas por diversos autores. Contudo, tais ordens retratam de forma mais fiel certas faixas de conversão, mas de forma menos precisa a reação como um todo, justificando a escolha da segunda ordem em relação ao ácido carboxílico. Vale ressaltar que, para sistemas de polimerização em etapas, diferentes da poliesterificação, a cinética segue aproximadamente o mesmo comportamento, sendo dependente de ambos os grupamentos funcionais, embora segundo ordens dependentes dos monômeros utilizados (ODIAN, 2014).

Para o caso de polimerizações catalisadas, sabe-se que a constante cinética da reação catalisada é muito maior que aquela que governa a reação não catalisada. É possível, então, desprezar essa última na modelagem cinética e admitir que apenas a reação catalisada é responsável pelo crescimento do polímero. Assim, de forma geral, a taxa de reação é dependente da constante cinética da reação direta, das concentrações de grupamentos funcionais (monômeros), da concentração de catalisador, da constante cinética da reação reversa e das concentrações de subprodutos e do polímero.

Khrouf *et al.* (1999) publicaram o único trabalho encontrado e que envolveu estudos cinéticos e mecanísticos de reações de transesterificação para síntese de poliésteres furânicos. Por meio do estudo de transesterificação de quatro ésteres furânicos e hexanol, os autores procuraram entender como tais reações ocorrem e estendê-las para a polimerização, tida como uma sequência destas reações. Os experimentos foram realizados em massa, em tubos de vidro selados, sob vácuo, que eram postos na temperatura desejada de reação. Por meio do equacionamento cinético das reações de transesterificação e da manipulação da temperatura de reação, da razão molar entre os reagentes (excesso de um deles ou quantidades próximas da estequiométrica), das concentrações de éster e de catalisador, e do tipo de catalisador (butóxido de titânio, acetato de zinco e óxido de antimônio), os autores obtiveram equações para as constantes de reação, como mostrado adiante.

O presente trabalho, como já explicado, realiza as reações de polimerização segundo uma etapa de esterificação do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol, seguido de uma etapa de transesterificação dos ésteres resultantes. Assim, dentre os diferentes derivados furânicos apresentados por Khrouf *et al.* (1999), aquele que desperta óbvio interesse é o furoato de 2-hidróxietila, ilustrado na Figura 52. Ao estudar a reação de transesterificação deste composto no sistema proposto pelos autores, pode-se inferir o comportamento da transesterificação que ocorre entre duas cadeias em crescimento durante o processo de polimerização, com a vantagem da ausência dos efeitos de transferência de massa que se tornam mais pronunciados pelo aumento da viscosidade. Contudo, por se tratar de um sistema fechado, o etilenoglicol obtido como subproduto não era removido do sistema, fazendo com que a reação atingisse o equilíbrio.

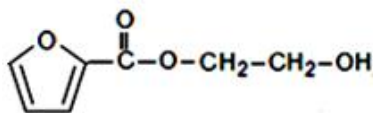


Figura 52. Estrutura molecular do furoato de 2-hidróxietila.

Para o éster de interesse, utilizando o óxido de antimônio como catalisador, os autores realizaram três experimentos nos quais a temperatura de reação foi de 200 °C, utilizando uma concentração de éster de 7,2 mol.L⁻¹ e a três concentrações diferentes de catalisador: 0,5x10⁻³, 1,8x10⁻³ e 6x10⁻³ mol.L⁻¹. Admitindo a taxa de reação como sendo de segunda ordem para o furoato de 2-hidróxietila e de primeira ordem em relação ao catalisador, os autores estabeleceram a correlação cinética empírica mostrada na Equação 9:

$$k_{1-app} = 1,3 * 10^{-4} * (1 + 2400[Sb_2O_3]/[OH]) \quad (9)$$

Os autores, contudo, chamaram atenção para um efeito retardante da reação que o anel furânico provocaria nos catalisadores, em especial no butóxido de titânio. Tal efeito derivaria da formação de um complexo inativo com o catalisador, como comprovado por comparação com homólogos alifáticos e aromáticos, e por diversas análises utilizando um éster furânico não reativo. Assim, propuseram modificações na descrição do equilíbrio químico de transesterificação, defendendo a introdução do equilíbrio entre a espécie ativa do catalisador e a espécie complexada inativa, modificando a forma como a constante cinética deveria ser descrita. Tal abordagem visou a entender o mecanismo de reação e não invalidou as correlações empíricas anteriormente propostas.

Palma *et al.* (2014) realizaram a modelagem da polimerização em massa do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol por uma metodologia composta de uma etapa de esterificação seguida de uma etapa de transesterificação. O mecanismo cinético proposto segue a abordagem de grupos funcionais, em que: (i) durante a etapa de esterificação, qualquer componente contendo um grupamento ácido carboxílico terminal pode reagir com um componente contendo um grupamento hidroxila terminal, dando origem a um grupo éster que contém um grupamento hidroxila terminal; (ii) durante a etapa de transesterificação, dois ésteres contendo grupamentos hidroxila terminais reagem entre si, dando origem a novos grupos ésteres, que contêm grupamentos

hidroxila terminais. Como hipótese simplificadora para o trabalho, os autores admitiram que na segunda etapa ocorriam exclusivamente reações de transesterificação; ou seja, apesar da presença de grupamentos hidroxila terminais nos ésteres gerados na primeira etapa, não ocorriam reações de esterificação concomitantemente às reações de transesterificação. Mais especificamente, na etapa de esterificação, o ácido 2,5-furanodicarboxílico reage com o etilenoglicol, gerando um éster de pequeno tamanho, enquanto na transesterificação, ésteres de diferentes tamanhos reagem entre si, dando origem a ésteres de maior tamanho, como ilustrado na Figura 53. Os autores ressaltaram que tal abordagem não permite a descrição da evolução de massas molares do polímero, mas é suficiente para a obtenção da evolução de subprodutos.

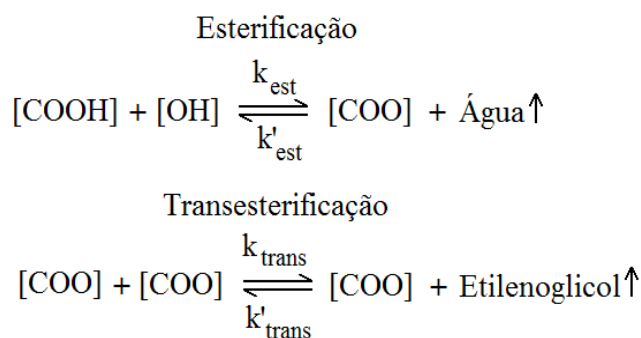


Figura 53. Modelo cinético funcional de polimerização, sendo [COOH] o grupo ácido carboxílico; [OH] o grupo álcool e [COO] um grupo éster de qualquer tamanho.

A fim de que fosse possível descrever o sistema de polimerização experimental e, conseqüentemente, prever a quantidade de subprodutos condensados obtidos em função do tempo, os autores propuseram o modelo ilustrado na Figura 54.

O sistema foi descrito como um processo de equilíbrio líquido-vapor. Durante a etapa de esterificação, a água obtida como subproduto e parte do etilenoglicol passam da fase líquida (mistura de monômeros, subprodutos e polímero fundido) para a fase gasosa e são carregados por uma corrente de nitrogênio que é introduzida no sistema. Tal corrente segue para uma coluna de fracionamento em que parte do etilenoglicol condensa e retorna à fase líquida como um refluxo “L”. O restante, assim como a água, é retirado do reator na forma de uma corrente gasosa. Durante a transesterificação, o etilenoglicol (introduzido como monômero e obtido como subproduto de reação) é carregado por uma corrente induzida a partir da utilização de uma bomba de vácuo, que impõe uma queda gradual de pressão.

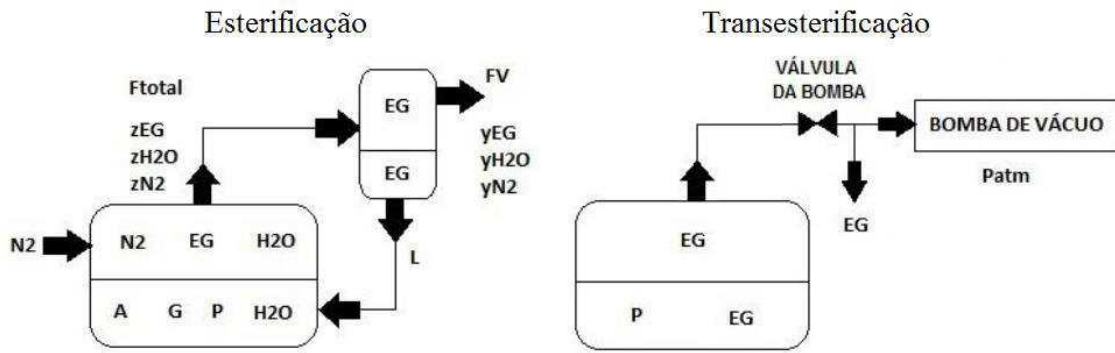


Figura 54. Modelo descritivo do sistema de polimerização, no qual “A” representa os componentes contendo grupamentos ácido carboxílico; “G” representa os componentes contendo grupamentos hidroxila; “P” representa os ésteres de qualquer tamanho; “EG” representa o etilenoglicol; “H2O” representa a água e “N2” representa o nitrogênio.

Uma vez determinado o modelo descritivo do sistema, o balanço molar da fase líquida para ambas as etapas, considerando a variação dos elementos com o tempo (t), pode ser expresso segundo a Equação 10.

$$\frac{d[V(t) \cdot C_i(t)]}{dt} = R_i - n_i(t) + L \cdot x_i \quad (10)$$

em que V é o volume; i é um componente qualquer; R_i é a taxa de formação ou consumo; k_i é a constante cinética de reação; n_i é a vazão molar de saída da fase líquida; L é a vazão de refluxo para a fase líquida; e x_i é a fração molar do componente i na corrente de refluxo.

Em seguida, os autores descreveram diversas equações utilizadas para o cálculo dos balanços molares para cada componente nas diversas fases: atividades na fase líquida, frações volumétricas, tamanho da cadeia polimérica, conversão da reação, constante cinética efetiva, mecanismos de transferência de massa e uma função de regularização que expressa a abertura gradual da válvula da bomba de vácuo. Uma vez definidas as equações, diversos testes foram realizados com o modelo para que treze parâmetros pudessem ser determinados de forma aproximada, a saber: influência da porcentagem de catalisador nas reações de transesterificação; energia de ativação de

cada etapa de reação; fator pré-exponencial de cada etapa de reação; constante da bomba de vácuo; e constantes de transferência de massa da fase líquida e gasosa.

Por fim, o sistema de equações algébrico diferenciais foi implementado e resolvido numericamente em pacotes computacionais. Os resultados obtidos descreveram o comportamento da massa de condensado recolhida ao longo do tempo; contudo, descreveram de forma pouco próxima da realidade a massa molar ponderal média do polímero formado. Percebe-se que, de forma geral, o modelo proposto pelos autores representou bem o sistema de polimerização experimental, embora, avanços sejam necessários para a descrição da cinética de polimerização.

Apesar de nenhuma outra publicação anterior ter abordado de forma detalhada a modelagem da policondensação do PEF, alguns estudos descreveram os efeitos de transferência de massa em sistemas de reação similares, incluindo a policondensação do PET e do nylon. Nestes modelos, as taxas de transferência de massa foram descritas com a ajuda da teoria do filme duplo, admitindo que a resistência à transferência de massa é controlada pela fase líquida e que a concentração interfacial de voláteis pode ser calculada pelo bem estabelecido modelo de equilíbrio de Flory-Huggins. Algumas publicações anteriores, abordando a policondensação de PET, utilizaram a abordagem de grupos funcionais e balanços populacionais para descrever a evolução das variáveis de estado (GUPTA e KUMAR, 1979a; GUPTA e KUMAR, 1979b; RAVINDRANATH e MASHELKAR, 1982; MARTIN e CHOI, 1991; LAUBRIET e LECORRE, 1991; JACOBSEN e RAY, 1992).

Oliveira (2006) e Evangelista (2010), em suas teses de doutorado, modelaram a síntese do poli(tereftalato de etileno) com o desenvolvimento de modelos muito completos e, por consequência, complexos, envolvendo diversas reações paralelas e de degradação como, por exemplo, a formação de: acetaldeído, dietilenoglicol, vinílicos e compostos cíclicos. Cabe ressaltar, contudo, que os mecanismos que envolvem reações paralelas e de degradação durante a polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol ainda não foram elucidados na literatura, de forma que a extrapolação do comportamento do poli(tereftalato de etileno) para os sistemas envolvendo poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) não é indicada, dadas as diferenças advindas da substituição do anel aromático pelo anel furânico.

4.2. Modelagem empírica

A síntese dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol mostrou uma característica comum em reações de policondensação em massa: a existência de limitações difusionais que podem dificultar o avanço da polimerização. O comportamento foi particularmente percebido quando foi realizado o aumento da quantidade de monômeros ácidos adicionados ao reator no início da polimerização.

Assim, visando a determinar a sensibilidade da reação às limitações difusionais presentes na fase polimérica fundida (meio reacional) e que restringem o fluxo de massa para a fase gasosa (atmosfera de reação), foi proposto um plano experimental em que foram manipuladas a velocidade de agitação e a vazão de gás de arraste, parâmetros que afetam diretamente as taxas de transferência de massa entre as referidas fases, mantendo os demais parâmetros de reação constantes.

Dessa forma, a metodologia de síntese e de cálculo da composição final dos copolímeros foi a mesma usada no segundo bloco de reações, para a síntese dos copolímeros durante o estudo de injeção. Primeiramente, foi realizada a esterificação não catalisada do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol, utilizando 2,5% molar de glicerol e 2,5% molar de ácido succínico como comonômeros. Em seguida, foi realizada a transesterificação, catalisada por trióxido de antimônio (0,26% pSb/pácido), dos ésteres sintetizados na etapa anterior. As etapas foram realizadas a temperatura constante de 185 °C e tiveram duração de cinco e nove horas, respectivamente. É importante ressaltar que o fluxo de nitrogênio foi mantido somente durante a etapa de esterificação, sendo interrompido no início da etapa de transesterificação, que foi conduzida a vácuo.

O referido plano experimental foi idealizado como um plano fatorial a dois níveis com cinco réplicas no ponto central, o que permitiu o levantamento dos erros experimentais, considerados constantes para os demais experimentos e de acordo com a distribuição normal de probabilidades. Foram consideradas para análise as reações 19 a 22, anteriormente realizadas para o estudo de injeção, e seis novas reações de síntese dos copolímeros. Os valores adotados para a velocidade de agitação foram 50, 150 e 250 rpm e para a vazão de nitrogênio foram de 200, 300 e 400 mL/min. A Tabela 16 sintetiza o plano proposto.

Tabela 16. Plano experimental proposto com manipulação da vazão de gás de arraste e velocidade de agitação.

<i>Exp.</i>	<i>Vazão de N₂</i> <i>(mL/min)</i>	<i>Agitação</i> <i>(rpm)</i>	<i>Vazão de N₂</i> <i>Normalizada</i>	<i>Agitação</i> <i>Normalizada</i>
19	300	150	0	0
20	300	150	0	0
21	300	150	0	0
22	300	150	0	0
23	300	150	0	0
24*	300*	50*	0*	-1*
25	200	50	-1	-1
26	200	250	-1	1
27	400	250	1	1
28	400	50	1	-1

* O Experimento 24 foi desconsiderado durante a etapa de modelagem.

Foram selecionadas como variáveis-resposta as massas de subprodutos recolhidas em ambas as etapas de polimerização e a eficiência de remoção da reação. O plano experimental permitiu o desenvolvimento de modelos empíricos lineares, cujos parâmetros foram estimados com o auxílio do pacote computacional Statistica, fabricado pela StatSoft.

4.2.1. Desenvolvimento dos modelos empíricos

Primeiramente, de posse das massas de subprodutos condensados, obtidos como funções do tempo em cada uma das réplicas referentes ao ponto central do plano experimental, calcularam-se a média e o desvio padrão das massas acumuladas. Admitindo distribuição normal de probabilidades e considerando o grau de confiança de 95%, estimou-se o erro experimental em cada ponto como sendo igual ao dobro do desvio padrão, para mais ou para menos. Os valores de média e erro experimental das massas acumuladas são dispostos na Tabela 17.

Tabela 17. Média das massas de subprodutos acumuladas como função do tempo de reação e erros de medição associados.

<i>Etapa de reação</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Pressão (mmHg)</i>	<i>Média</i>	<i>Erro</i>
Esterificação	30	760	0,92	1,02
	60	760	5,18	3,52
	90	760	8,84	3,50
	120	760	12,48	3,51
	150	760	14,13	3,65
	180	760	16,00	4,31
	210	760	17,06	4,15
	240	760	19,46	3,79
	270	760	20,55	*
	300	760	20,98	4,28
Transesterificação	330	50	44,30	1,79
	360	0	50,17	0,46
	390	0	51,85	0,99
	420	0	52,96	0,72
	450	0	53,59	1,13
	480	0	53,90	1,05
	510	0	54,43	0,72
	540	0	54,92	0,70
	570	0	55,24	1,20
	600	0	55,52	0,84
	630	0	56,13	0,62
	660	0	56,18	2,12
	690	0	56,78	0,62
	720	0	56,53	0,96
	750	0	57,49	1,43
	780	0	57,85	1,27
810	0	57,88	0,85	
840	0	58,01	1,31	

* O erro deste ponto não pôde ser calculado por falta de dados suficientes.

Em seguida, foi montada a curva de distribuição de massas acumuladas como função do tempo de reação, ilustrada na Figura 55, tomando por base a massa total de subprodutos obtida até aquele dado momento. Pode-se observar que a precisão e reprodutibilidade dos experimentos pode ser considerada muito boa.

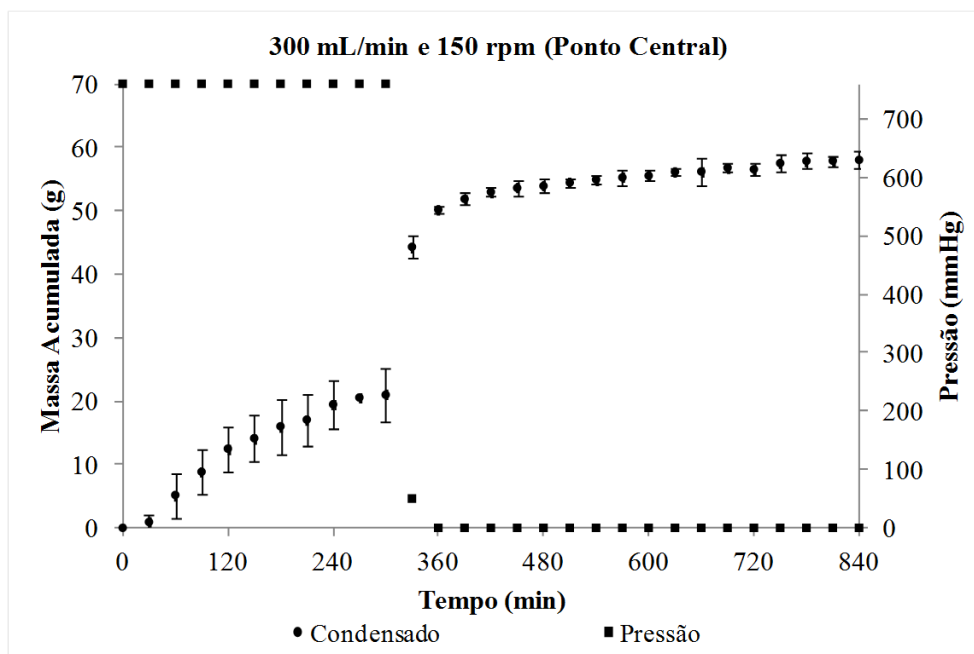


Figura 55. Distribuição de massas de subprodutos acumuladas como função do tempo de reação. O período em que a pressão do sistema é mantida em 760 mmHg corresponde à etapa de esterificação, enquanto o período caracterizado por pressões inferiores corresponde à etapa de transesterificação.

Assim, considerando o erro de cada ponto como sendo constante e igual para todos os experimentos, montaram-se as curvas de distribuição de massa de subprodutos como função do tempo de reação para todos os demais experimentos do plano experimental, como observado na Figura 56. A fim de observar em maiores detalhes as diferenças entre os dados obtidos, a Figura 57 ilustra apenas a etapa de esterificação, enquanto a Figura 58 contém os valores obtidos para a etapa de transesterificação.

Ao analisar as distribuições de massas dos subprodutos, percebe-se que os intervalos de confiança das massas obtidas em cada instante de tempo de cada um dos experimentos se interceptam, sugerindo que a manipulação da vazão de nitrogênio e da velocidade de agitação afetam pouco a reação. Contudo, como observado, tal suposição é desmentida pelos dados obtidos no ponto em que as variáveis manipuladas assumiram

o valor máximo; ou seja, vazão de 400 mL/min e velocidade de 250 rpm. A distribuição de massas molares obtida para tal experimento apresentou-se bastante distinta das demais, mostrando maior recolhimento dos subprodutos ao longo de toda a reação desde, o início, sugerindo a existência de menor transferência de massa, como esperado.

O mesmo comportamento pode ser observado na Tabela 18, que faz a comparação das massas totais de subprodutos obtidos em cada uma das etapas e a eficiência de remoção total das reações. Percebe-se que todas as variáveis-reposta podem ser consideradas estatisticamente similares, com exceção daquelas obtidas para o experimento realizado nas condições de 400 mL/min de N₂ e 250 rpm. Vale salientar, contudo, que tal condição de operação provavelmente provocou alguma remoção de etilenoglicol e oligômeros, por conta do valor de eficiência de remoção maior que 100%. Tal comportamento também é indesejado, pois pode ocasionar algum prejuízo das propriedades finais dos copolímeros sintetizados.

Outro fato importante de ser notado diz respeito à massa de condensados recolhida na primeira etapa (esterificação). A quantidade efetivamente removida é maior que a esperada pela estequiometria de reação, indicando haver a remoção de parte do etilenoglicol adicionado em excesso no início da reação. Tal resultado pode indicar que nesta etapa a polimerização é menos sujeita a efeitos de limitação difusional. A afirmação se baseia na suposição de que, sendo possível o arraste de etilenoglicol, cujo ponto de ebulição a pressão atmosférica é de aproximadamente 197 °C, a água obtida como subproduto de reação também pode ser removida eficientemente, de maneira que a concentração de água não deve ser alta o suficiente para deslocar o equilíbrio químico na direção dos reagentes.

Deve-se perceber, como esperado, que a menor eficiência global de remoção de condensados ocorreu nas menores velocidade de agitação e vazão de nitrogênio, o que confere consistência à análise proposta. Deve-se observar ainda que o aumento da velocidade de agitação (comparando os experimentos 25 e 26) promove maior aumento de eficiência de remoção de condensado que o aumento da vazão de nitrogênio (experimentos 25 e 28). O resultado sugere que a resistência à transferência de massa se concentra principalmente na fase líquida.

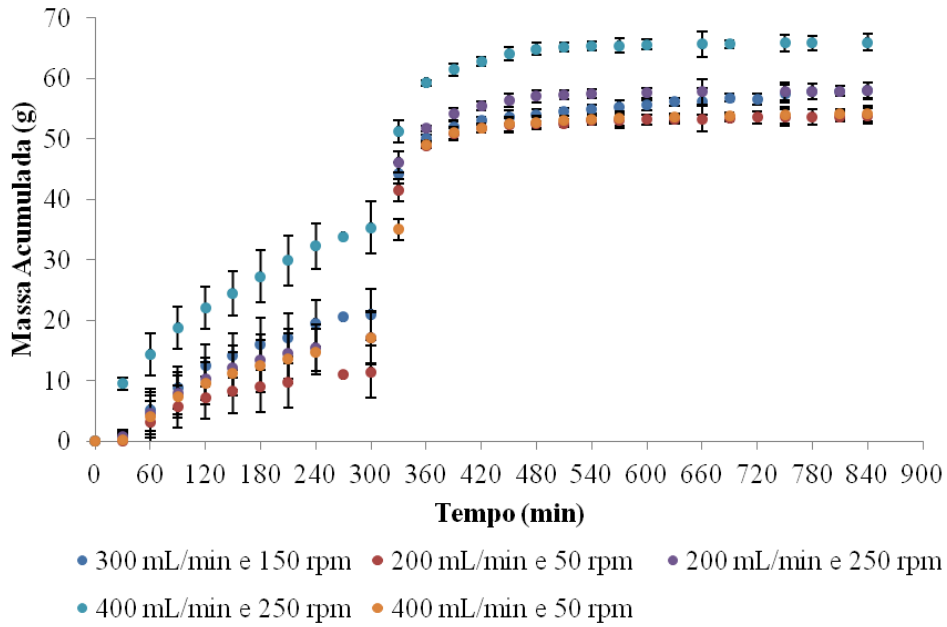


Figura 56. Distribuição de massas de subprodutos como função do tempo de reação para todos os experimentos do plano experimental.

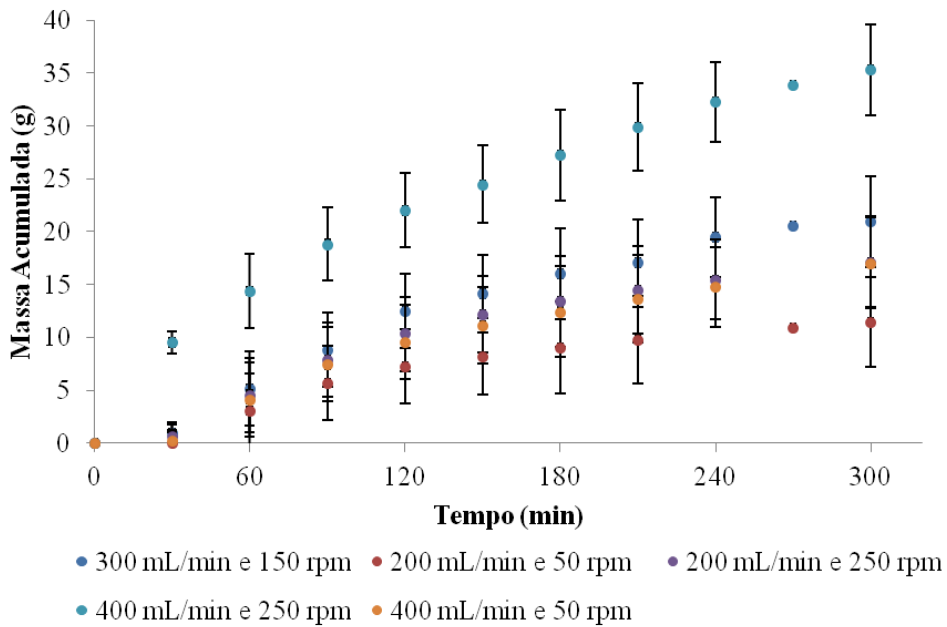


Figura 57. Distribuição de massas de subprodutos como função do tempo de reação para a etapa de esterificação em todos os experimentos do plano experimental.

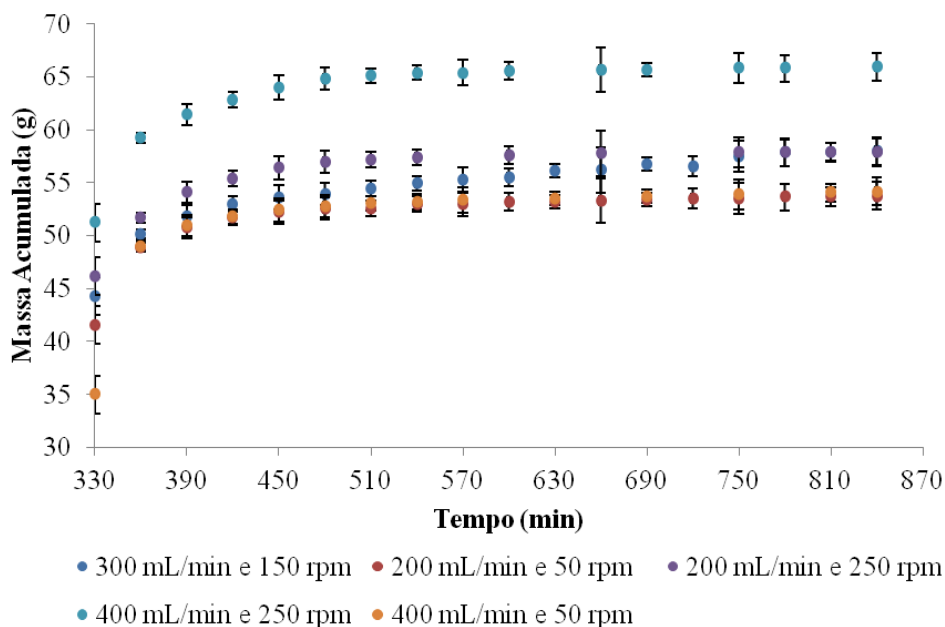


Figura 58. Distribuição de massas de subprodutos como função do tempo de reação para a etapa de transesterificação em todos os experimentos do plano experimental.

Tabela 18. Eficiência de remoção e massas de condensados recolhidos e estimados pela estequiometria de reação para cada um dos experimentos.

Exp.	Vazão	Agit.	Estequiométrico			Recolhido			Eficiência de Remoção (%)
			H ₂ O (g)	EG (g)	Total (g)	Etapa 1 (g)	Etapa 2 (g)	Total (g)	
19	0	0	9,3	52,7	62,0	24,2	34,7	59,0	95,1
20	0	0	9,3	52,7	62,0	21,8	36,0	57,8	93,3
21	0	0	9,3	52,7	62,0	19,5	38,8	58,3	94,0
22	0	0	9,3	52,9	62,2	20,5	37,3	57,8	92,9
23	0	0	9,3	52,7	62,0	18,9	38,3	57,2	92,2
25	-1	-1	9,3	52,7	62,0	11,5	42,2	53,7	86,5
26	-1	1	9,3	52,7	62,0	17,1	40,8	57,9	93,4
27	1	1	9,3	52,7	62,0	35,3	30,6	66,0	106,4
28	1	-1	9,3	52,7	62,0	17,0	37,1	54,2	87,3
Média do ponto central						21,0 ± 4,3	37,0 ± 3,4	58,0 ± 1,3	93,5 ± 2,2

Erros encontrados para o ponto central são extrapolados para os demais experimentos.

Assim, percebe-se a necessidade da realização de análises mais aprofundadas, a fim de observar os efeitos da manipulação da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação sobre a remoção de subprodutos, em ambas as etapas de reação, e sobre a conversão da polimerização (estimada pela eficiência de remoção).

Dessa forma, inicialmente propôs-se avaliar o grau de dependência entre as variáveis envolvidas com o auxílio da matriz de correlações mostrada na Tabela 19. A matriz foi montada utilizando todos os experimentos realizados, incluindo as cinco réplicas do ponto central. Coeficientes de correlação maiores que 0,9 representam um forte indício de que as variáveis são correlacionadas, enquanto coeficientes de correlação entre 0,7 e 0,9 indicam que as variáveis apresentam alguma correlação e podem estar sujeitas a múltiplas fontes de perturbação. Coeficientes de correlação menores que 0,7 sugerem a existência de correlação fraca ou pouco provável.

Tabela 19. Matriz de coeficientes de correlação entre os dados da Tabela 18.

	<i>Vazão</i>	<i>Agitação</i>	<i>Massa coletada na Esterificação</i>	<i>Massa coletada na Transesterificação</i>	<i>Eficiência Remoção</i>
<i>Vazão</i>	1,00	0,00	0,64	-0,79	0,43
<i>Agitação</i>	0,00	1,00	0,65	-0,41	0,81
<i>Massa coletada na Esterificação</i>	0,64	0,65	1,00	-0,95	0,95
<i>Massa coletada na Transesterificação</i>	-0,79	-0,41	-0,95	1,00	-0,80
<i>Eficiência de Remoção</i>	0,43	0,81	0,95	-0,80	1,00

Vale ressaltar que a correlação da massa total coletada está contida na eficiência de remoção. Por conta disso, a mesma não é mostrada na tabela.

Analisando a matriz dos coeficientes de correlação, apresentada na Tabela 19, percebe-se que a massa de condensados removida na etapa de esterificação apresenta-se pouco correlacionada à vazão de gás de arraste e à velocidade de agitação, indicando pouca influência das variáveis manipuladas. Isso indica, como já comentado, que esta etapa é menos sujeita a limitações difusionais. Contudo, vale salientar que os dados apresentados na Tabela 18 mostram claramente que, quando a vazão e a agitação

assumem os valores máximos, as massas de condensado recolhidas na reação apresentam-se mais elevadas. Tal comportamento é um indicativo de que a manipulação da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação alteram o comportamento da etapa de esterificação, mesmo que de forma menos intensa que na etapa de transesterificação.

A massa de condensados removida durante a etapa de transesterificação, em contrapartida, apresenta correlações negativas para a vazão de gás de arraste, para a velocidade de agitação e para a massa de condensados recolhida na etapa de esterificação, indicando que o aumento destas três últimas acarreta a diminuição da massa removida na transesterificação. A dependência com a vazão de gás de arraste, na realidade, está incorporada à massa recolhida na esterificação, uma vez que durante a transesterificação não há corrente de nitrogênio no sistema. Assim, o comportamento pode ser explicado pelo fato de que, quanto maior é a remoção de condensados na etapa de esterificação, menor é a quantidade de etilenoglicol em excesso a ser removida na etapa de transesterificação, uma vez que parte já foi removida na primeira etapa. A fraca correlação com a agitação, por sua vez, pode ser explicada pela coexistência de dois efeitos antagônicos: o aumento da agitação tende a aumentar a massa de subprodutos coletadas na esterificação, o que diminui a massa coletada na transesterificação; o aumento da agitação aumenta a difusão do etilenoglicol na fase polimérica, o que facilitaria sua remoção e aumentaria a massa coletada.

A fraca correlação da eficiência de remoção com a vazão de gás de arraste provavelmente pode ser explicada pelo fato desta variável manipulada só estar presente na primeira etapa de reação (a mais curta), atuando conjuntamente com a velocidade de agitação. Tal comportamento ilustra que, provavelmente, o maior empecilho à remoção dos subprodutos não se encontra na transferência de massa na fase gasosa, mas na difusividade no meio reacional, como já informado. Tal afirmação pode também ser suportada pela correlação mais elevada encontrada com a velocidade de agitação.

A elevada correlação da eficiência de remoção com a massa de subprodutos removida na esterificação pode ser entendida pelo fato de que grandes volumes de condensado recolhidos já na primeira etapa garantem a ocorrência efetiva da esterificação e diminuem o excesso de etilenoglicol no início da transesterificação, permitindo que a mesma ocorra a maiores taxas desde seu início. Como o etilenoglicol é subproduto da transesterificação, sua presença atua deslocando o equilíbrio químico no

sentido inverso ao da polimerização. Pensamento semelhante pode ser aplicado à correlação negativa da correlação com a massa recolhida na transesterificação, embora novamente possa haver mecanismos conflitantes. A maior massa removida nesta etapa indica a maior presença de etilenoglicol no início da reação (logo, menores taxas de polimerização), mas também podem indicar a maior conversão (logo, maior eficiência de remoção), embora esta última afirmação seja pouco provável, dado o valor altamente negativo encontrado.

A complexidade dos mecanismos e os múltiplos efeitos experimentais envolvidos reforça a necessidade da elaboração de modelos empíricos quantitativos para o melhor entendimento de como as mudanças nas transferências de massa nas fases gasosa (atmosfera de reação) e fundida (meio reacional) afetam a evolução da polimerização.

A modelagem empírica foi realizada de forma iterativa e utilizando os valores de significância paramétrica (*p-level*) como medida de significância dos parâmetros propostos pelo modelo. Quanto menor o valor de *p-level*, mais significativo é o parâmetro. Valores de *p-level* acima de 0,05 indicam a baixa significância do parâmetro (com grau de confiança inferior a 95%). Assim, a partir do modelo inicialmente proposto, os parâmetros não significativos, ou seja, aqueles que apresentavam valores de *p-level* acima de 0,05, foram progressivamente descartados, do menos significativo para o mais significativo. O coeficiente de correlação entre os dados experimentais e o novo modelo era calculado e, caso uma queda pronunciada no valor do coeficiente de correlação fosse detectada, o parâmetro era novamente adicionado ao modelo. A modelagem empírica, portanto, objetivou obter os modelos quantitativos que melhor descrevessem o comportamento das variáveis-resposta como função da manipulação das variáveis de entrada. Vale ressaltar que os modelos propostos apresentam-se normalizados, o que permite identificar, por meio do valor assumido pelos parâmetros, de que forma as respostas (massa de condensados das duas etapas e eficiência de remoção) variam com as entradas (vazão e agitação) e qual destas últimas apresenta maior influência.

Inicialmente, foi proposto um modelo em que o condensado obtido na esterificação é dependente da vazão de gás de arraste, da velocidade de agitação e da interação de ambas, como ilustrado na Tabela 20. Todos os parâmetros calculados foram significativos e o coeficiente de correlação entre o modelo e os dados foi de

0,9712, indicando que a quantidade de condensado removida na etapa de esterificação é dependente tanto da vazão quanto da agitação. Todos os parâmetros são positivos, o que significa que o aumento dessas duas variáveis de entrada provoca o aumento da massa obtida na esterificação, aparentemente com a mesma intensidade nas faixas experimentais consideradas, dados os valores muito próximos dos parâmetros. A Figura 59 ilustra a comparação dos valores de massa de condensado para a etapa de esterificação obtidos experimentalmente (experimental) com aqueles calculados pela resolução do modelo empírico proposto (predito). Assim, na hipótese do modelo ser perfeito, os valores experimentais e preditos seriam iguais e estariam todos sobre a reta vermelha ilustrada no gráfico. As barras de erro superior e inferior, por sua vez, correspondem ao dobro do desvio padrão encontrado nas cinco réplicas das reações realizadas com os valores intermediários de vazão e agitação. O modelo indica efeitos sinérgicos positivos e não lineares importantes, que sugerem que os efeitos de agitação se tornam ainda mais importantes nas vazões mais altas de nitrogênio, quando há menores resistência à transferência de massa para o gás.

Tabela 20. Modelo empírico normalizado para massa de condensado recolhido na esterificação.

condensado da esterificação=a_0+a_1*vazão+a_2*agitação+a_3*vazão*agitação			
Parâmetro (g)	Valor estimado	Desvio padrão	<i>p-level</i>
a0	20,65	0,66	0,0000
a1	5,95	0,99	0,0018
a2	5,99	0,99	0,0018
a3	3,16	0,99	0,0241
Coefficiente de correlação	0,97		

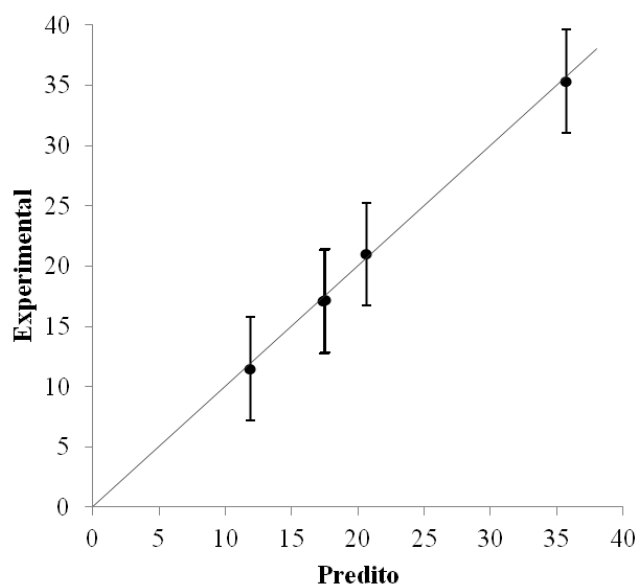


Figura 59. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletada na etapa de esterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

Em seguida, um modelo semelhante foi proposto para a massa de condensado obtida na etapa de transesterificação, como ilustrado na Tabela 21. Neste caso contudo, a análise dos valores de *p-level* mostraram que o parâmetro “a3”, que está associado ao efeito sinérgico da interação da vazão com a agitação, não é significativo. O fato de todos os parâmetros ligados à vazão e à agitação serem negativos indica que o aumento dessas variáveis provoca a queda da massa recolhida ao final da segunda etapa. Semelhantemente ao que já foi explicado para a matriz de correlação, o aumento dessas variáveis provoca maior remoção de condensados na primeira etapa, como mostrado pelo modelo representando na etapa de esterificação, o que faz com que haja menos etilenoglicol em excesso a ser removido na segunda etapa, ocasionando a queda no recolhimento de condensados. O coeficiente de correlação, por sua vez, mostra a boa representatividade do modelo frente aos dados experimentais. A Figura 60 ilustra a comparação dos valores de massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente (experimental) com aqueles calculados pela resolução do modelo empírico proposto (predito). Assim, na hipótese do modelo ser perfeito, os valores experimentais e preditos seriam iguais e estariam todos sobre a reta vermelha ilustrada no gráfico. Novamente, as barras de erro superior e inferior correspondem ao

dobro do desvio padrão encontrado nas cinco réplicas das reações realizadas com os valores intermediários de vazão e agitação.

Tabela 21. Primeiro modelo empírico normalizado para a massa de condensado recolhida na etapa de transesterificação.

condensado da transesterificação=$a_0+a_1*\text{vazão}+a_2*\text{agitação}+a_3*\text{vazão}*\text{agitação}$			
Parâmetro (g)	Valor estimado	Desvio padrão	<i>p-level</i>
a0	37,32	0,52	0,0000
a1	-3,81	0,78	0,0046
a2	-1,99	0,78	0,0517
a3	-1,26	0,78	0,1663
Coefficiente de correlação	0,93		

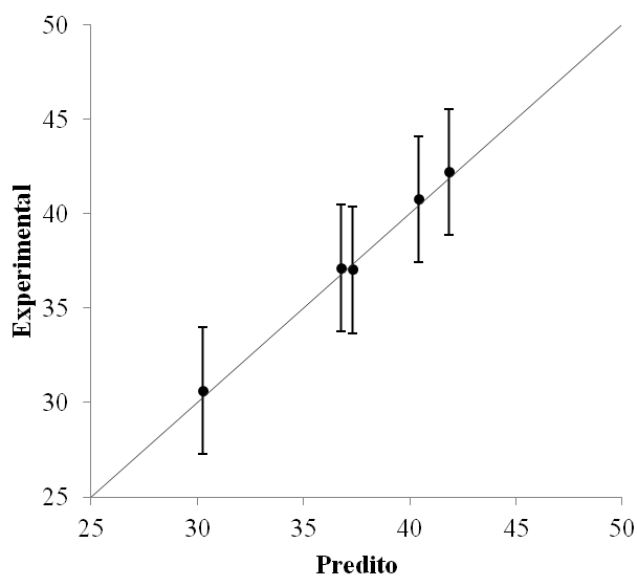


Figura 60. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo primeiro modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

O segundo modelo proposto para a massa de condensado recolhido na etapa de transesterificação foi aquele em que o parâmetro “a3” foi removido, não sendo mais considerado o efeito conjunto de interação da vazão e da agitação. O novo modelo, apresentado na Tabela 22, contém um parâmetro não significativo, neste caso o

parâmetro “a2”, que está relacionado à velocidade de agitação do meio reacional. É importante destacar que o coeficiente de correlação do modelo com os dados experimentais sofreu queda pronunciada, assumindo o valor de 0,89. Contudo, como observado na Figura 61, o modelo ainda é capaz de prever os valores experimentais quando são consideradas as barras de erro superior e inferior. No entanto, o efeito negativo do parâmetro associado à vazão de nitrogênio claramente está relacionado ao desempenho observado na etapa de esterificação, fundamental para explicar o andamento da etapa seguinte de transesterificação.

Tabela 22. Segundo modelo empírico normalizado para a massa de condensado recolhido na etapa de transesterificação.

condensado de transesterificação=$a_0+a_1*vazão+a_2*agitação$			
Parâmetro	Valor estimado	Desvio padrão	p-level
a0	37,32	0,59	0,0000
a1	-3,81	0,88	0,0050
a2	-1,99	0,88	0,0649
Coefficiente de correlação	0,89		

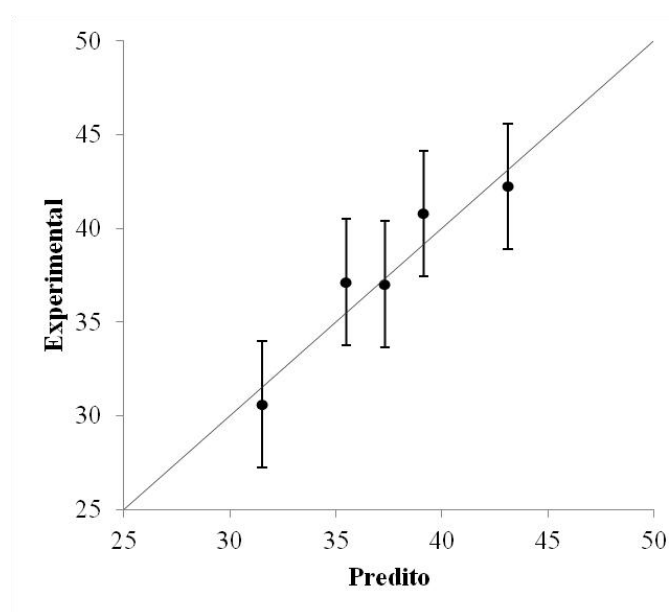


Figura 61. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo segundo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

O terceiro modelo proposto, portanto, desconsidera o parâmetro “a2”, como ilustrado na Tabela 23, levando em consideração apenas o efeito da vazão de gás de arraste. Neste caso, todos os parâmetros são significativos; contudo, o coeficiente de correlação do modelo é bastante baixo, havendo perda na capacidade de prever o comportamento da massa de condensados obtida na transesterificação. A Figura 62 permite visualizar com clareza que, mesmo considerando os erros experimentais, o modelo não é capaz de prever os valores obtidos experimentalmente. Tal resultado indica que o modelo que deve ser considerado para a descrição da quantidade de condensados recolhida na transesterificação é aquele ilustrado na Tabela 22, em que são considerados tanto os efeitos da velocidade de agitação quanto da vazão de gás de arraste.

Tabela 23. Terceiro modelo empírico normalizado para a massa de condensado recolhida na etapa de transesterificação.

condensado da transesterificação=a_0+a_1*vazão			
Parâmetro	Valor estimado	Desvio padrão	<i>p-level</i>
a0	37,32	0,74	0,0000
a1	-3,81	1,11	0,0109
Coefficiente de correlação	0,79		

É importante salientar que, apesar dos modelos supracitados ressaltarem o papel fundamental da vazão de gás de arraste na massa de condensados removida na etapa de transesterificação, esta variável não está presente nesta etapa. Convém lembrar que o fluxo de nitrogênio é interrompido ao final da etapa de esterificação e a transesterificação ocorre sob vácuo. Assim, seguindo a hipótese de que o parâmetro relacionado à vazão se mostrou significativo em todos os modelos para a etapa de transesterificação, desenvolvidos anteriormente, devido a seu efeito na massa de condensado removida na etapa de esterificação, um novo modelo foi proposto.

O novo modelo considera como variáveis de entrada a velocidade de agitação do meio reacional e a massa de condensados já removida na etapa de esterificação. É necessário esclarecer, entretanto, que como a massa de condensados removida na

esterificação não podia ser controlada, uma vez que era um dado obtido ao final desta etapa de reação, o modelo proposto não pôde ser normalizado. Pelo mesmo motivo, não é possível considerar todos os experimentos realizados com vazão e velocidade de agitação em seus valores intermediários como réplicas. Cada nova reação de transesterificação partiu de uma massa diferente de condensados recolhida na etapa de esterificação.

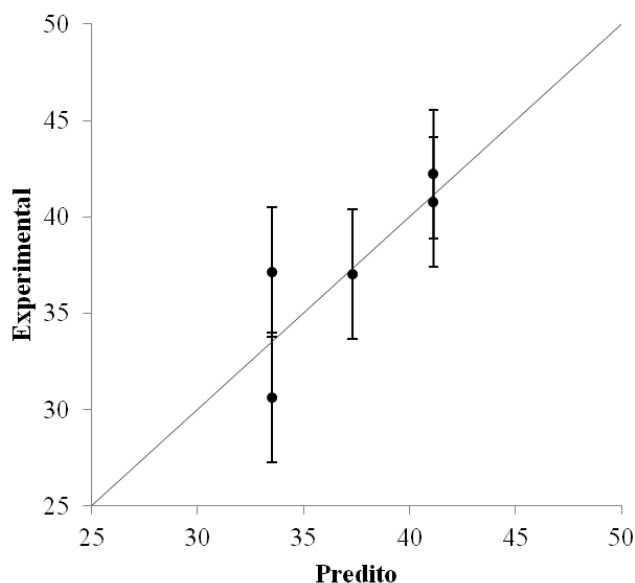


Figura 62. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletada na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo terceiro modelo. A reta de referência é aquela em que valores calculados e medidos são iguais.

O primeiro modelo não-normalizado proposto é ilustrado na Tabela 24. Percebe-se que tanto o parâmetro relacionado à velocidade de agitação quanto o parâmetro relacionado ao acoplamento da massa da esterificação e da agitação não são significativos, indicando a maior importância relativa da quantidade de condensado já removida na primeira etapa. Observando novamente os parâmetros, percebe-se que aqueles parâmetros relacionados à agitação e ao acoplamento são positivos, indicando que seu aumento leva a maior recolhimento de condensados na segunda etapa, enquanto o parâmetro relacionado à massa recolhida na esterificação é negativo, apresentando o efeito inverso, como esperado. A Figura 63 contém o gráfico comparativo dos valores experimentais e preditos pelo modelo. É importante ressaltar que, como não puderam

ser consideradas réplicas, não foi possível realizar o levantamento dos erros experimentais.

Tabela 24. Primeiro modelo empírico não-normalizado para a massa de condensado recolhida na etapa de transesterificação.

condensado da transesterificação =			
$a_0 + a_1 * \text{agitação} + a_2 * \text{esterificação} + a_3 * \text{esterificação} * \text{agitação}$			
Parâmetro	Valor estimado	Desvio padrão	<i>p-level</i>
a0 (g)	50,79	1,70	0,0000
a1 (g/rpm)	0,0011	0,0079	0,8960
a2 (g/g)	-0,82	0,10	0,0006
a3 (g/g.rpm)	0,0010	0,0004	0,0819
Coefficiente de correlação	0,99		

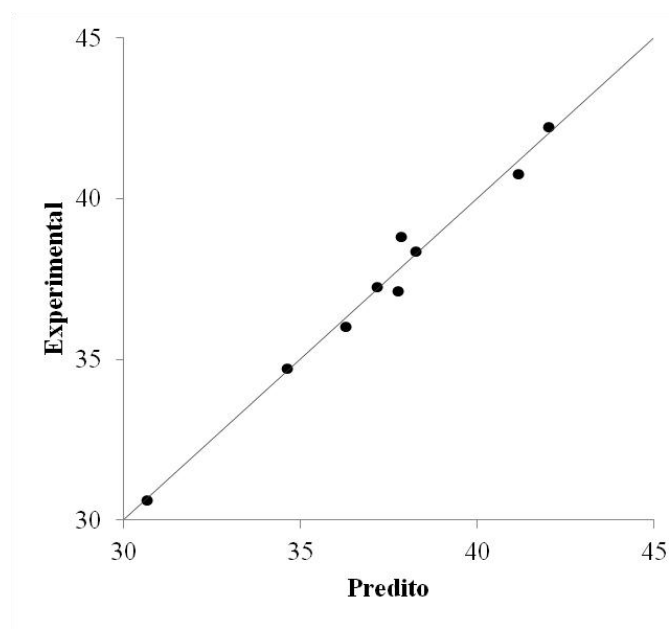


Figura 63. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo primeiro modelo não-normalizado. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

O segundo modelo não-normalizado foi proposto removendo-se o parâmetro menos significativo do modelo anterior, no caso aquele relacionado à velocidade de

agitação, chegando-se ao modelo mostrado na Tabela 25. Percebe-se que, para o novo modelo, o parâmetro relacionado ao acoplamento da massa da esterificação e da agitação (“a3”) é significativo. Tal comportamento comprova que o efeito da velocidade de agitação na massa de condensados recolhida na transesterificação, embora possa ser mascarado pelo efeito da massa já recolhida na primeira etapa, não pode ser desprezado. O coeficiente de correlação do modelo com os dados experimentais, por sua vez, não sofre alteração e a comparação dos valores preditos e experimentais pode ser observada na Figura 64.

Tabela 25. Segundo modelo empírico não-normalizado para a massa de condensado recolhido na etapa de transesterificação.

condensado da transesterificação=a0+a2*esterificação+a3*esterificação*agitação			
Parâmetro	Valor estimado	Desvio padrão	p-level
a0 (g)	50,98	0,88	0,0000
a2 (g/g)	-0,83	0,07	0,0000
a3 (g/g.rpm)	0,0010	0,0002	0,0016
Coefficiente de correlação	0,99		

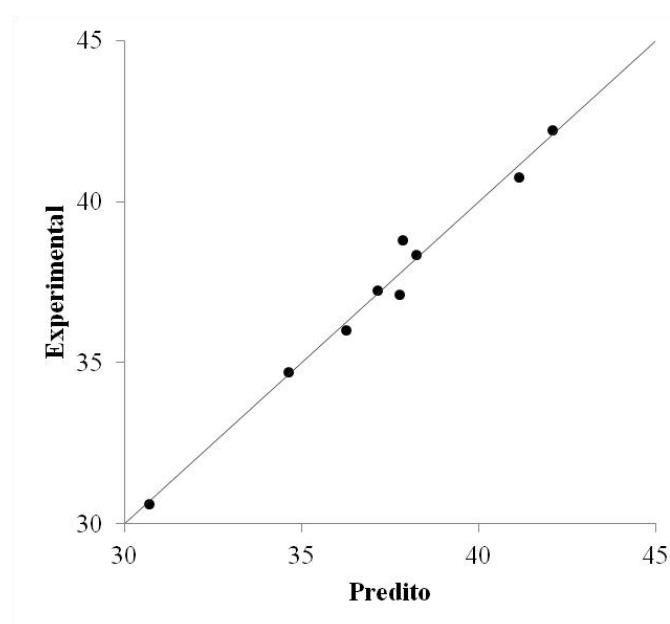


Figura 64. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado coletado na etapa de transesterificação obtidos experimentalmente e preditos pelo segundo modelo

não-normalizado. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

Em seguida, foi desenvolvido um modelo que descreve a massa de condensado total removida durante a polimerização, ou seja, a soma da água e do etilenoglicol obtidos nas etapas de esterificação e de transesterificação. O modelo, apresentado na Tabela 26, possui todos os parâmetros significativos e positivos, indicando que o aumento tanto da vazão quanto da velocidade de agitação provoca o aumento da massa recolhida. Observando o valor dos parâmetros, percebe-se que a variável que mais influencia a massa removida é a velocidade de agitação, seguida da vazão de nitrogênio e, por fim, da ação sinérgica e não linear conjunta de ambas. A Figura 65 ilustra a comparação dos valores preditos pelo modelo com os valores obtidos experimentalmente e mostra uma boa concordância entre eles, como pode ser observado pelo coeficiente de correlação de 0,99 apresentado pelo modelo.

Tabela 26. Modelo empírico normalizado para a massa de condensado total coletado.

condensado total=a0+a1*vazão+a2*agitação+a3*vazão*agitação			
Parâmetro (g)	Valor estimado	Desvio padrão	p-level
a0	57,97	0,20	0,0000
a1	2,13	0,30	0,0008
a2	4,00	0,30	0,0000
a3	1,89	0,30	0,0014
Coefficiente de correlação	0,99		

Por fim, foi proposto um modelo semelhante para a eficiência de remoção da reação de polimerização, disposto na Tabela 27. Percebe-se que, como esperado, o modelo apresenta as mesmas características daquele descrito para o condensado total: todos os parâmetros são significativos, sendo a velocidade de agitação a variável que mais influencia a eficiência de remoção, seguida da vazão de nitrogênio e, por fim, do acoplamento de ambas. O bom coeficiente de correlação do modelo, de 0,99, reflete a concordância dos valores experimentais e preditos para a eficiência de remoção, como

pode ser observado na Figura 66. Os comportamentos dos modelos que descrevem a eficiência de remoção e o condensado total são semelhantes, uma vez que, como já explicado, a eficiência de remoção é calculada como a razão entre o condensado efetivamente recolhido e o condensado determinado pela estequiometria de reação. Percebe-se, então, que a velocidade de agitação e a vazão de nitrogênio afetam diretamente a eficiência de remoção (logo, indiretamente conversão) alcançada pela reação e, conseqüentemente, as propriedades apresentadas pelos poliésteres finais.

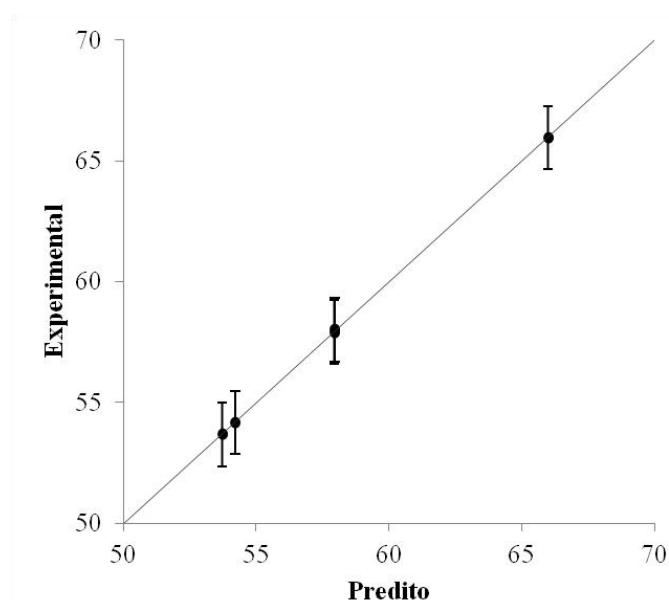


Figura 65. Gráfico comparativo dos valores da massa de condensado total obtidos experimentalmente e os preditos pelo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

Tabela 27. Modelo empírico normalizado para a eficiência de remoção do condensado total coletado.

eficiência de remoção = a0 + a1*vazão + a2*agitação + a3*vazão*agitação			
Parâmetro	Valor estimado	Desvio padrão	p-level
a0	93,46	0,33	0,0000
a1	3,44	0,49	0,0009
a2	6,48	0,49	0,0000
a3	3,04	0,49	0,0016
Coefficiente de correlação	0,99		

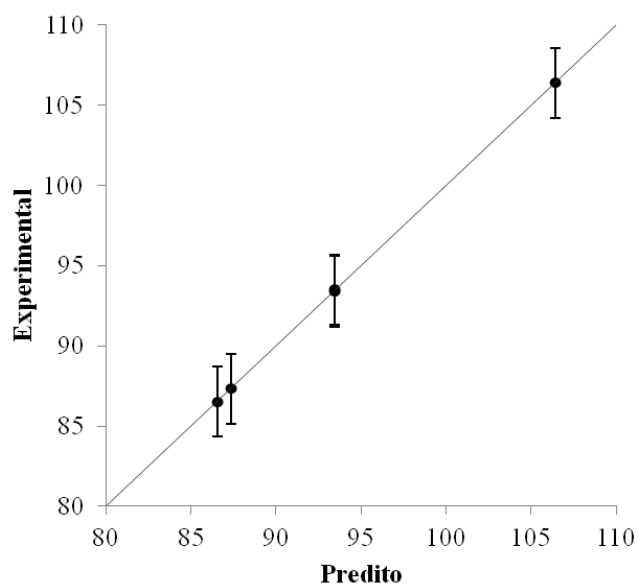


Figura 66. Gráfico comparativo dos valores de eficiência de remoção de condensados obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo. A reta de referência é aquela em que os valores calculados e medidos são iguais.

Os dados obtidos mostram com clareza que tanto a velocidade de agitação quanto a vazão de alimentação do gás de arraste afetam o andamento das reações de policondensação consideradas, com predomínio dos efeitos associados às limitações difusionais da fase líquida. Além disso, embora os efeitos difusivos sejam relativamente menos importantes na etapa de esterificação, eles são muito importantes para a compreensão do processo global, pois a remoção mais ou menos eficiente dos condensados na primeira etapa do processo exerce efeito relevante no andamento da etapa de transesterificação. Finalmente, os dados mostram que existem efeitos sinérgicos positivos e não lineares entre a vazão de gás de arraste e a velocidade de agitação que indicam que os efeitos limitantes de uma fase se tornam mais relevantes quando as limitações são minimizadas na outra fase. Assim, o efeito limitante de agitação fica mais evidente quando se aumenta a velocidade do gás de arraste e vice-versa.

4.2.2. Influência da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação na estabilidade térmica avaliada por análise termogravimétrica

A análise das propriedades físico-químicas dos poliésteres é de extrema importância, pois ajuda a compreender o grau de influência da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação; logo, das taxas de transferência de massa. A Figura 67 ilustra os termogramas obtidos para as cinco réplicas das reações que envolviam as condições intermediárias de vazão e agitação, respectivamente 300 mL/min e 150 rpm. É razoável admitir que as curvas são extremamente próximas, podendo ser consideradas como coincidentes até que restem apenas 15% da massa inicial de polímero, indicando boa reprodutibilidade das reações no que diz respeito à estabilidade térmica apresentada pelos copolímeros. Os copolímeros apresentam perda de massa inferior a 5% até 300 °C, com taxa de degradação máxima a aproximadamente 400 °C.

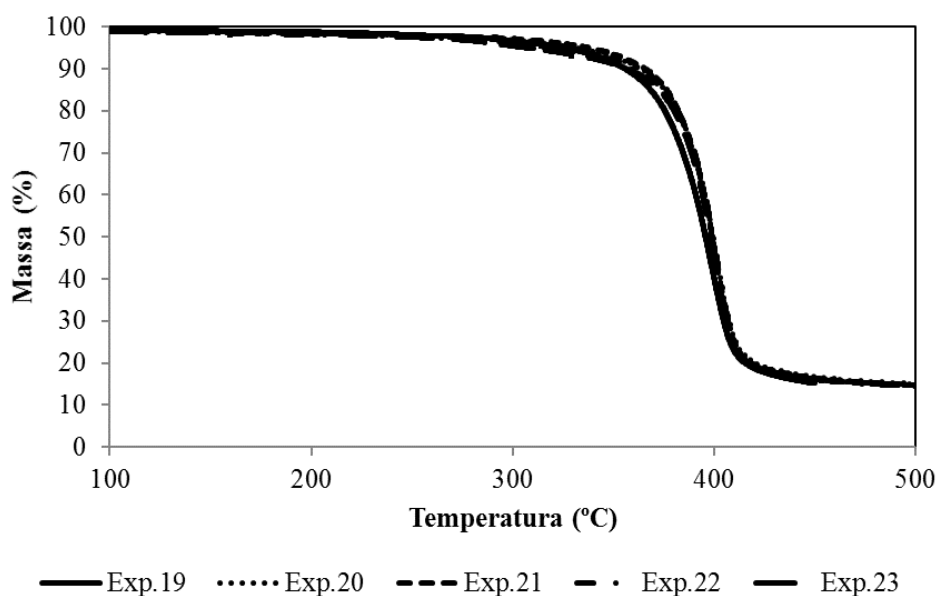


Figura 67. Termogramas de análise termogravimétrica para amostras de polímero obtidas nas réplicas do ponto central do plano experimental.

Uma vez identificada a boa reprodutibilidade das análises e das reações, optou-se por comparar os termogramas obtidos para os copolímeros sintetizados por todas as reações do plano experimental, como ilustrado na Figura 68. Analisando os termogramas, percebe-se que as curvas de degradação começam a apresentar diferenças

entre si em temperaturas acima de 200 °C e que os copolímeros que apresentam menor estabilidade térmica são aqueles sintetizados sob menor velocidade de agitação. Mais especificamente, ambos começam a apresentar degradação a temperaturas mais baixas que os demais. O poliéster sintetizado com os menores valores de vazão e agitação apresentou taxa de degradação máxima em uma temperatura aproximadamente 10 °C menor que aquele sintetizado com a maior vazão e menor agitação. Este último, por sua vez, apresentou taxa de degradação máxima condizente com os demais.

A menor estabilidade térmica pode ser explicada pela menor eficiência de remoção de condensado (indiretamente conversão) alcançada pelas reações realizadas a 50 rpm. Percebe-se que as reações realizadas sob agitação mínima apresentaram eficiências de remoção inferiores a 90%, sendo a eficiência de remoção do ponto mínimo (200 mL/min e 50 rpm) a menor, assumindo o valor de 86,5%. Menores eficiências de remoção de condensado (indiretamente conversões) indicam menores massas molares (logo, menores estabilidades térmicas), uma vez que a estabilidade térmica está diretamente atrelada ao tamanho da cadeia polimérica (BEYLER e HIRSCHLER, 2002).

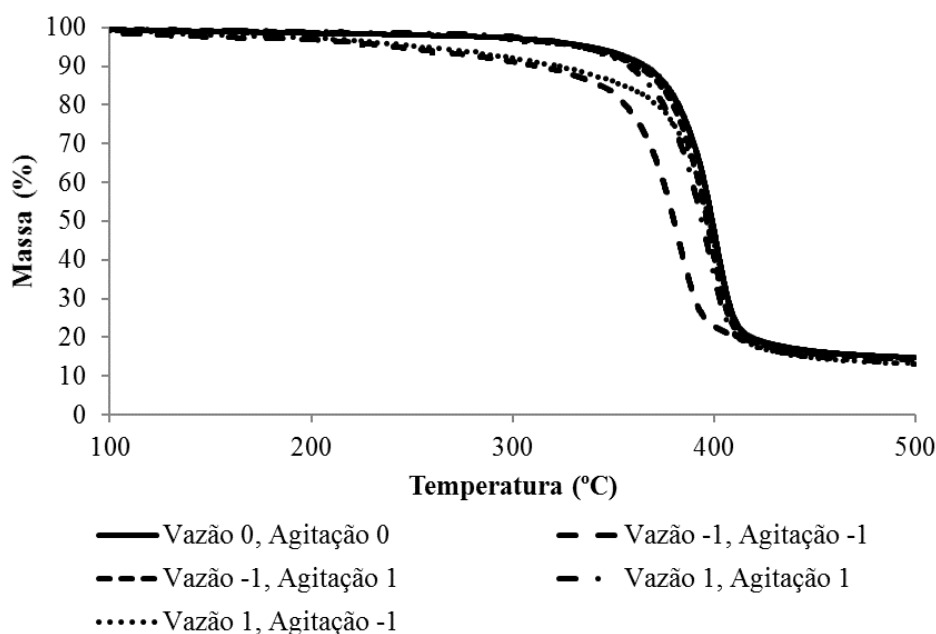


Figura 68. Termogramas de análise termogravimétrica de amostras de polímeros obtidos em todas as condições do plano experimental.

4.2.3. Conclusões dos estudos de modelagem empírica

Reunindo todos os resultados apresentados, como curvas de distribuição de condensados no tempo, eficiências de remoção da polimerização, coeficientes de correlação, modelos empíricos e análises termogravimétricas, é possível concluir que a polimerização sofre influência significativa da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação. Como manipular essas duas últimas variáveis significa atuar diretamente sobre as taxas de transferência de massa das fases gasosa e fundida, pode-se afirmar que a polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol, ácido succínico e glicerol apresenta limitações relativas à transferência de massa que são significativas e não devem ser desprezadas nos projetos das unidades de reação.

O incremento na vazão do gás de arraste aumenta a transferência de massa na fase gasosa; aumenta a remoção da água obtida como subproduto e de etilenoglicol em excesso na etapa de esterificação; aumenta a remoção de condensados total; e aumenta a eficiência de remoção (indiretamente conversão). A maior velocidade de agitação: aumenta a transferência de massa na fase fundida, ou seja, no meio reacional; aumenta a remoção da água obtida como subproduto e de etilenoglicol em excesso na etapa de esterificação; aumenta a remoção de condensados total; e aumenta a eficiência de remoção (indiretamente conversão). O modelo empírico para o condensado da transesterificação em que foram consideradas a vazão e a agitação mostra que esta última não é significativa para o recolhimento. Contudo, a remoção do parâmetro atrelado à agitação ocasionou a perda da capacidade preditiva do modelo, comprovando a relação direta entre a vazão e a massa de condensados removida. O modelo empírico para o condensado da transesterificação, em que foram consideradas as massas de condensados removidas na esterificação e a velocidade de agitação, corrobora a afirmação que o aumento da agitação aumenta a remoção de condensados na segunda etapa.

A influência da manipulação destas duas variáveis nas propriedades físico-químicas apresentadas pelos copolímeros ficou evidente quando se analisaram os termogramas de análise termogravimétrica. Claramente, as condições de preparo sob menor velocidade de agitação e menor vazão de gás de arraste resultaram nos polímeros com menores estabilidades térmicas.

Finalmente, é importante ressaltar que, apesar do sistema de polimerização apresentar limitações devido aos mecanismos de transferência de massa, a operação do sistema de reação em condições drásticas de vazão de nitrogênio e de velocidade de agitação pode não ser aconselhável. A reação realizada mantendo-se esses parâmetros de operação em seus valores máximos apresentou recolhimento de condensados maior que o previsto pela estequiometria de reação (logo, gerando uma eficiência de remoção calculada maior que 100%), o que indica a remoção excessiva de etilenoglicol e/ou o arraste de oligômeros. Tal comportamento, além de efeitos deletérios ao crescimento das cadeias poliméricas, pode acarretar problemas operacionais, como, por exemplo, o entupimento das linhas de exaustão do reator.

4.3. Modelagem fenomenológica

Como anteriormente mencionado, o presente trabalho teve como um dos objetivos desenvolver um modelo fenomenológico que descrevesse o processo de síntese, em regime batelada, do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno). Foi necessário, portanto, descrever matematicamente os fenômenos de transferência de massa, de equilíbrios termodinâmico e químico, assim como as taxas de reação.

A modelagem fenomenológica contemplou a esterificação do FDCA com EG, seguida da transesterificação dos ésteres e oligômeros produzidos na etapa anterior. Experimentos foram conduzidos, a fim de gerar dados experimentais que permitissem observar as trajetórias dinâmicas das taxas de produção de subprodutos e das distribuições de massa molar das resinas PEF produzidas, para posterior estimação de parâmetros cinéticos e validação do modelo.

4.3.1. Síntese do PEF

As reações de síntese do PEF utilizadas para obtenção de dados experimentais foram conduzidas em massa por processo subdividido em duas etapas, extremamente semelhante ao processo descrito na seção 2.3 para a síntese dos copolímeros utilizados no estudo de processamento. A primeira etapa compreendeu a esterificação não catalisada do FDCA com EG, adotando-se relação molar de 4(OH):1(COOH) e sob fluxo de nitrogênio. O excesso de EG, além de manter a estabilidade hidrodinâmica do

sistema, visto que FDCA é infusível e insolúvel em EG, visa a favorecer a síntese do diéster frente à produção de oligômeros. Os experimentos foram conduzidos por aproximadamente 5 horas a 160, 175 ou 190 °C e com fluxo de nitrogênio de 170 ou 330 mL.min⁻¹. O fluxo de nitrogênio assegurou a atmosfera inerte e funcionou como gás de arraste para a remoção da água obtida como subproduto da esterificação. Por essa razão, a vazão de nitrogênio foi manipulada de forma a permitir a análise dos efeitos de transferência de massa sobre as taxas de remoção de subprodutos.

A segunda etapa compreendeu a transesterificação catalisada dos ésteres previamente sintetizados. As reações foram conduzidas sob vácuo na mesma temperatura da esterificação e tiveram duração de 8h. Óxido de antimônio (III) foi novamente utilizado como catalisador à concentração de 0,26% ($p_{\text{Sb}}/p_{\text{FDCA}}$). A pressão foi gradativamente reduzida ao longo das reações a fim de garantir a remoção do EG, utilizado em excesso na primeira etapa da reação e obtido como subproduto durante a segunda etapa. Os reagentes foram utilizados sem qualquer purificação adicional e os fornecedores e teores de pureza são descritos na seção 2.5. Insumos químicos.

Os experimentos foram conduzidos em reator de fundo redondo de 50 mL imerso em um banho de aquecimento e ligado a um condensador Allihn e a uma linha de alimentação de nitrogênio. O condensador foi conectado a um manômetro analógico e a um condensador Liebig com ajuda de uma conexão “T”. Um coletor de subprodutos e uma linha de vácuo (bomba RV8, Edwards Vacuum, Crawley, UK) foram, por sua vez, acoplados ao final do condensador Liebig. O meio reacional foi homogeneizado por agitação magnética. A temperatura do banho de aquecimento foi controlada com uma placa micro processada (C-MAG HS 7, IKA, Staufen, Alemanha). O fluxo de nitrogênio foi mantido constante com o auxílio de um rotâmetro. O condensador Allihn foi mantido a 125 °C com o ajuda de um banho de aquecimento (Haake, Thermo Fisher Scientific, Waltham). Durante a etapa de esterificação, o condensador agiu como uma coluna de separação, usada para refluxar o EG e permitir a remoção de água. Um manômetro (precisão de 1 mm Hg) e uma válvula ligada à linha de vácuo permitiram a redução controlada da pressão do sistema.

É importante ressaltar que o presente estudo não objetivou produzir PEF de alto peso molecular, mas monitorar o comportamento da reação quando sujeita a diferentes fluxos de nitrogênio e temperaturas de reação. Para isso, a quantidade de subprodutos coletados no coletor de condensados foi mensurada a cada 30 min ao longo de toda a

polimerização. Amostras do condensado coletado foram analisadas por cromatografia gasosa para determinar as quantidades de água e EG removidos. Medições das distribuições de massas molares foram realizadas para amostras de polímero coletadas no final da esterificação e em intervalos regulares de 1 h durante a etapa de transesterificação. Vale ressaltar que, dado o grande excesso de etilenoglicol no meio de reação, não são esperadas variações de massas molares expressivas na primeira etapa de reação.

4.3.2. Caracterização por cromatografia por permeação em gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel seguiram o mesmo procedimento já reportado para os poliésteres furânicos na seção 2.4.5.

4.3.3. Caracterização por cromatografia gasosa (GC)

Análises de cromatografia gasosa foram realizadas com o objetivo de determinar a composição das amostras de condensado obtidas. A metodologia utilizada foi a mesma descrita por Gomes (2013), em que foi utilizado um cromatógrafo fabricado pela DANI Instruments, modelo Master GC, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar Dani DN-WAX, com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 1,0 μm . O cromatógrafo foi programado para iniciar a análise a 70 °C, permanecendo 1 minuto em estado isotérmico e, em seguida, elevar a temperatura do forno até 220 °C a uma taxa de 10 °C/min e, novamente permanecer em estado isotérmico por 1 minuto. A Tabela 28 mostra, de forma resumida, as condições de operação empregadas nas análises de cromatografia gasosa.

Uma vez que detectores de ionização de chama não permitem a detecção de água, a mesma foi inferida por diferença em relação ao teor de etilenoglicol presente na amostra. Para tanto, foi construída uma curva de calibração adotando-se 1-octanol como padrão interno e isopropanol como solvente. Sabendo-se que os resultados demonstraram não haver quantidades detectáveis de outras substâncias além de água e EG, a relação entre as áreas relativas ao EG e ao octanol possibilitou o cálculo da fração de EG na amostra e, por diferença, da água. A fração mássica de água e de etilenoglicol

em cada amostra permitiu acompanhar a evolução de água e EG ao longo dos experimentos.

Tabela 28. Condições de operação aplicadas nas análises de cromatografia gasosa.

<i>Descrição da condição de operação</i>	<i>Valor</i>
Temperatura do injetor	210 °C
Temperatura do detector	220 °C
Split	1:5
Gás auxiliar	Nitrogênio
Fluxo da coluna	1 mL/min
Fluxo do auxiliar	29 mL/min
Gás de queima	Hidrogênio
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	220 °C

4.3.4. Desenvolvimento dos Modelos

A modelagem de reações de policondensação apresenta algumas dificuldades intrínsecas. O equacionamento dos balanços de massa por componentes, por exemplo, apresenta dimensão bastante elevada, uma vez que é necessária uma equação diferencial para cada componente presente no sistema. Para contornar tal empecilho, uma alternativa usual é aquela que realiza o balanço dos grupos funcionais, como já explicado.

Assim, um mecanismo cinético baseado em grupos funcionais terminais foi proposto para representar a polimerização por do FDCA com EG. A abordagem cinética adotou como premissas a igual reatividade de grupos funcionais e a remoção completa de subprodutos do reator. A segunda premissa pode ser considerada forte, especialmente durante a segunda etapa da reação, dado o excesso de EG utilizado e a reduzida pressão de vapor deste componente. No entanto, deve ser observado que o excesso de EG e a

água obtida como subproduto são removidos durante a primeira etapa da reação, conforme mostrado nas seções a seguir. Apesar disso, as constantes cinéticas podem ser consideradas como constantes cinéticas efetivas empíricas, incorporando a possível existência de etapas reversíveis. Como consequência, pode ser assumido o mecanismo de reação ilustrado na Figura 69, na Figura 70 e na Figura 71.

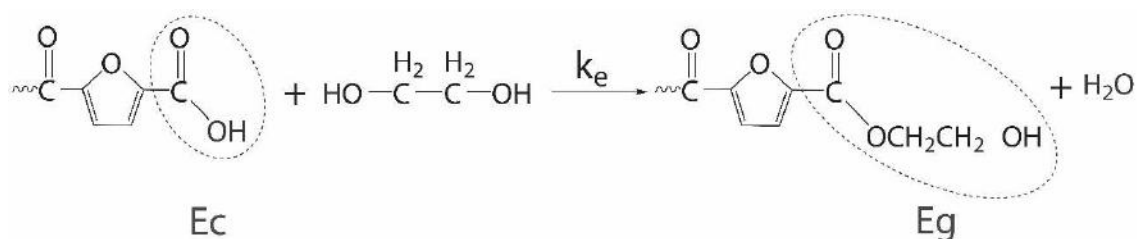


Figura 69. Reação de esterificação do grupo carboxila do FDCA com o grupo hidroxila do EG.

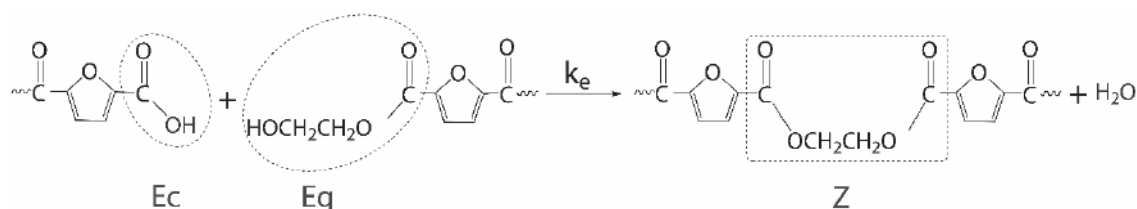


Figura 70. Reação de esterificação do grupo carboxila do FDCA com grupos hidroxila presentes no final das cadeias.

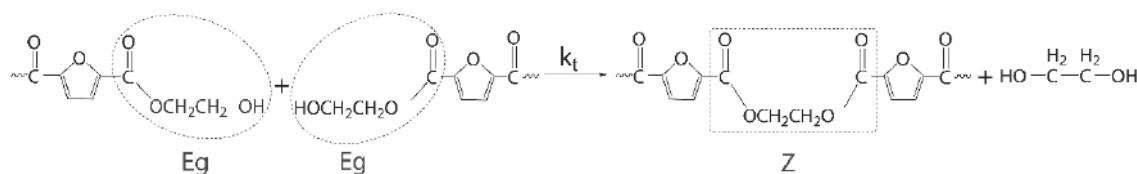


Figura 71. Reação de transesterificação de dois grupos terminais hidroxilados.

A Figura 69 e a Figura 70 descrevem reações que ocorrem durante a etapa de esterificação, enquanto a Figura 71 refere-se à etapa de transesterificação. Nas figuras, *Ec* representa o grupo carboxila, *Eg* representa o grupo hidroxila ligado a um éster e *Z* representa os grupos diéster que formam a cadeia do polímero.

4.3.4.1. Modelo de esterificação

A Figura 72 ilustra o processo de esterificação e as variáveis utilizadas para a modelagem. Admite-se que a mistura reacional contém polímero, EG, FDCA e água, embora somente água e EG possam mudar de fase. O nitrogênio é alimentado ao reator a uma vazão constante e ajuda a remover os componentes voláteis, os quais são fracionados na coluna de separação, modelada como um vaso de *flash* que opera em regime *quasi*-estacionário. O fluxo gasoso flui, então, pelo condensador, onde água e EG são condensados e coletados. As taxas de evaporação de subprodutos foram descritas com um modelo de transferência de massa que pressupõe a existência de resistência à transferência de massa apenas na fase líquida, onde as resistências são preponderantes como mostrado nas seções anteriores. Portanto, admite-se que a interface líquida esteja em equilíbrio termodinâmico com a fase *bulk* gasosa (considerada como gás ideal). As atividades das espécies “i” presentes na solução polimérica (a_i^L) foram descritas como uma função do grau de polimerização (DP_n), utilizando o modelo de Flory-Huggins (PRAUSNITZ e LINCHTENTHALER, 1998).

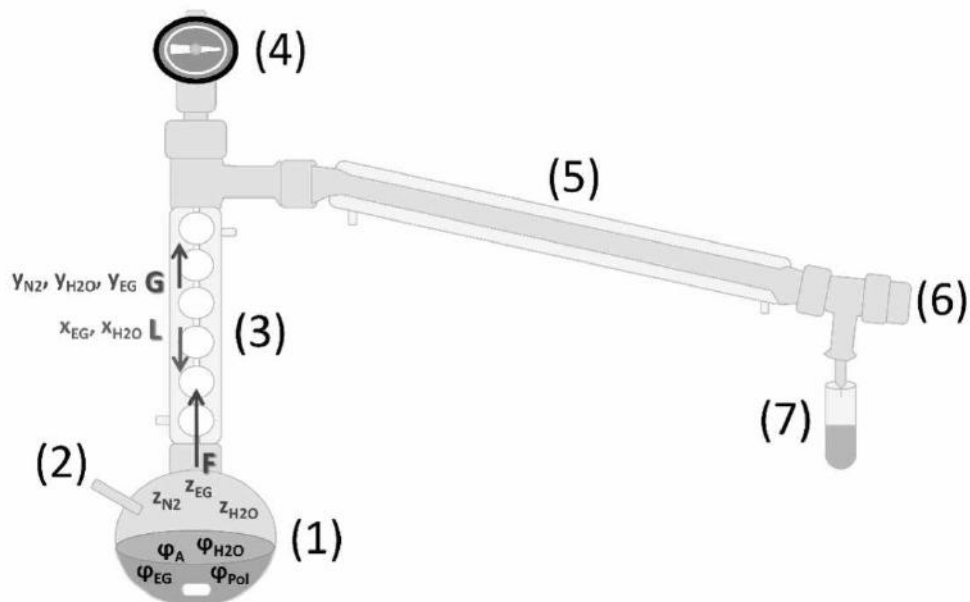


Figura 72. Esquema ilustrativo do sistema de reação e variáveis utilizadas na modelagem: (1) reator; (2) alimentação de N₂; (3) coluna de fracionamento; (4) manômetro; (5) condensador; (6) linha de vácuo; (7) coletor de subprodutos.

Como consequência, o modelo matemático deve levar em consideração as taxas de reação de cada etapa da reação química, as taxas de remoção de espécies voláteis e o equilíbrio termodinâmico existente no reator e na coluna de fracionamento. Com base nesses pressupostos, as equações do modelo utilizadas para descrever a esterificação são apresentadas na Tabela 29.

Tabela 29. Equações usadas para descrever a etapa de esterificação.

Balanco molar por componente na fase líquida	
$\frac{dn_i^L}{dt} = V \left[\sum_{j=1}^{N_R} v_{ij} r_j \right] - \dot{n}_{i,L} + Lx_i ; i = EG, H_2O, Ec, Eg, Z$	(11)
Taxas da reação de esterificação	
$r_1 = k_e C_{Ec} C_{EG}$	(12)
$r_2 = k_e C_{Ec} C_{Eg}$	(13)
Volume do meio reacional	
$\frac{dV}{dt} = \left[-\dot{n}_{EG,L} \frac{\bar{M}_{EG}}{\rho_{EG}} - \dot{n}_{H_2O,L} \frac{\bar{M}_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \right]$	(14)
Taxa de transferência de massa por componente	
$\dot{n}_{i,L} = k_{L,i}^E A (a_i^L - a_i^{*,L}) ; i = EG, H_2O$	(15)
Atividade por componente na fase líquida	
$a_i^L = \varphi_i \exp \left[\left(1 - \frac{1}{DP_n} \right) \varphi_P + \chi_f \varphi_P^2 \right] ; i = EG, H_2O$	(16)
Equilíbrio termodinâmico por componente	
$z_i P = \varphi_i^* \exp \left[\left(1 - \frac{1}{DP_n} \right) \varphi_P + \chi_f \varphi_P^2 \right] P_i^o ; i = EG, H_2O$	(17)
Fração volumétrica por componente	
$\varphi_i = \frac{n_i \bar{M}_i}{\rho_i} ; i = EG, H_2O$	(18)
Fração volumétrica do polímero	
$\varphi_p = \frac{n_z M_n}{\rho_p}$	(19)
Balanco molar por componente na fase gás	
$\frac{dn_i^G}{dt} = \omega_i \dot{Q}_{N_2} + \dot{n}_{i,L} - z_i F ; i = EG, H_2O$	(20)

Balanço molar para o nitrogênio na fase gás	
	$\frac{dn_{N_2}^G}{dt} = \omega_{N_2} \dot{Q}_{N_2} - z_{N_2} F \quad (21)$
Balanço molar total na fase gás	
	$\dot{n}_{EG,L} + \dot{n}_{H_2O,L} + \dot{Q}_{N_2} = F \quad (22)$
Balanço molar total na coluna de fracionamento	
	$F = L + G \quad (23)$
Balanço molar por componente na coluna de fracionamento	
	$z_i F = x_i L + y_i G ; i = EG, H_2O, N_2 \quad (24)$
Equilíbrio termodinâmico por componente na coluna de fracionamento	
	$y_i P = x_i P_i^o ; i = EG, H_2O \quad (25)$
Massa de condensado acumulado por componente	
	$\frac{dm_i}{dt} = y_i G \bar{M}_i ; i = EG, H_2O \quad (26)$
Equação de Antoine para pressão de vapor (SMITH, 2005)	
	$\ln P_i^o (kPa) = A - \frac{B}{[C + T(^{\circ}C)]} ; i = EG, H_2O \quad (27)$

Na Tabela 29, “ ω_{H_2O} ” é a fração de água na alimentação de nitrogênio (admitida como igual a 1 mol%) e “ ω_{EG} ” é a fração de EG na alimentação de nitrogênio, considerada nula. Vale salientar que não foram feitos esforços para remover a água do nitrogênio gasoso, uma vez que estudos anteriores do grupo indicaram que a presença inevitável de umidade no nitrogênio pode afetar significativamente o curso da reação em processos industriais de produção de PET (FILGUEIRAS *et al.*, 2011). Apesar disso, algumas das características experimentais, incluindo a alta temperatura de reação, altas taxas de transferência de massa, a boa troca de calor e a baixa viscosidade do meio reacional durante a esterificação garantiram a remoção completa da água da fase líquida, o que resultou na não importância da umidade na modelagem. No entanto, a existência de pequenas quantidades de água na alimentação contribuiu para a avaliação da eficácia de remoção de voláteis do reator.

4.3.4.2. Modelo de transesterificação

A etapa de transesterificação é realizada sob vácuo, a fim de garantir a remoção completa de subprodutos voláteis. Como o FDCA é completamente consumido na etapa de esterificação, o modelo para transesterificação compreende balanços molares para EG, grupos funcionais Eg e Z na fase líquida, assim como balanços molares na fase gasosa. Baseando-se nas hipóteses propostas, as equações do modelo utilizadas para descrever a etapa de transesterificação são apresentadas na Tabela 30.

Na Tabela 30, “ ρ_g ” é a densidade do gás e “ V_g ” é o volume vazio do reator. É importante observar que a massa total de voláteis acumulados no coletor de condensados pode ser calculada com a mesma equação descrita para a etapa de esterificação.

Como o crescimento das cadeias poliméricas ocorre efetivamente durante a etapa de transesterificação, os efeitos da viscosidade tornam-se mais pronunciados durante esta etapa. A maior viscosidade do meio reacional aumenta a resistência à transferência de massa, possivelmente reduzindo a taxa de remoção de EG. Para descrever este efeito, uma correlação empírica foi proposta para a constante da taxa de transferência de massa como uma função do grau de polimerização, como apresentado na Equação (38):

$$k_{L_EG}^T = k_{L_EG0}^T e^{[-\beta DP_n(t)]} \quad (38)$$

em que “ β ” é uma constante empírica que descreve o decaimento da constante de transferência de massa e “ $k_{L_EG0}^T$ ” é a constante de transferência de massa no início da transesterificação.

Durante a etapa de transesterificação, a pressão foi gradualmente diminuída com o auxílio da manipulação de uma válvula presente na linha de vácuo. A capacidade da válvula (K_p) foi descrita com a correlação empírica descrita na Equação 39 (VIEIRA e BISCAIA, 2001).

$$K_P(t) = k F(t) = k \left\{ \frac{1}{1 + \exp[-\alpha(\Delta t - \delta)]} \right\}; \Delta t = t - t_e \quad (39)$$

em que “k” representa a capacidade máxima da válvula, “t_e” é o tempo ao final da esterificação, “t” é o tempo de reação atual (que pode ser usado para representar a trajetória da válvula) e “α” e “δ” representam a sensibilidade da capacidade da válvula à abertura da válvula.

Tabela 30. Equações usadas para descrever a etapa de transesterificação.

Balanço molar por componente na fase líquida	
$\frac{dn_i^L}{dt} = V \left[\sum_{j=1}^{N_R} v_{ij} r_j \right] - \dot{n}_{i,L}; i = EG, Z, Eg$	(28)
Taxa de reação de transesterificação	
$r_3 = k_t C_{Eg}^2$	(29)
Volume do meio reacional	
$\frac{dV}{dt} = -\dot{n}_{EG,L} \frac{\bar{M}_{EG}}{\rho_{EG}}$	(30)
Taxa de transferência de massa do etilenoglicol	
$\dot{n}_{EG,L} = k_{L,EG}^T A (f_{EG}^L - f_{EG}^G)$	(31)
Fugacidade do etilenoglicol na fase líquida	
$f_{EG}^L = a_{EG}^L P_{EG}^o$	(32)
Balanço molar por componente na fase gasosa	
$\frac{dn_i^G}{dt} = -y_i \dot{n}_P; i = H_2O, N_2$	(33)
Balanço molar para o etilenoglicol na fase gasosa	
$\frac{dn_{EG}^G}{dt} = \dot{n}_{EG,L} - y_{EG} \dot{n}_P$	(34)
Taxa de remoção por ação da bomba de vácuo	
$\dot{n}_P = \rho_g \dot{Q}_P$	(35)
Taxa volumétrica de remoção da bomba de vácuo	
$\dot{Q}_P = K_P P$	(36)
Pressão na fase gasosa	
$PV_g = nRT$	(37)

4.3.4.3. Massa molar média

Como discutido na seção anterior, a abordagem por grupos funcionais foi utilizada para descrever a síntese do PEF por policondensação. Assim, a massa molar média (M_n) das cadeias foi obtida diretamente das equações de balanço de massa, por meio da divisão da massa total de reação pelo número total de moléculas dentro do reator em qualquer momento, como usual em modelos clássicos de policondensação (ODIAN, 2004). Contudo, os valores de M_n também podem ser calculados em termos do grau de polimerização (DP_n), conforme descrito nas seções seguintes. Neste caso, os valores de M_n podem ser obtidos pela Equação 40:

$$M_n(t) = DP_n(t)\bar{M} \quad (40)$$

em que “ \bar{M} ” é o peso molecular médio das unidades estruturais da cadeia. Durante a esterificação, a equação pode ser considerada como a definição de “ \bar{M} ”, dada a grande diferença entre os pesos moleculares do EG e do FDCA e o reduzido tamanho da cadeia dos oligômeros. No entanto, na transesterificação, quando o tamanhos de cadeia são muito maiores e os efeitos de final de cadeia não são muito significativos, “ \bar{M} ” pode ser aproximado pelo peso molecular da unidade de repetição.

4.3.4.4. Modelagem de $DP_n(t)$ durante a esterificação

Segundo a abordagem clássica de Carothers (CAROTHERS, 1936), a quantidade inicial molar total ($N^*(t_0)$) pode ser representada como a soma das quantidades molares de FDCA e EG no início da polimerização. Se “ n_{Ec} ” e “ n_{OH} ” são, respectivamente, as quantidades molares de Ec e grupos funcionais OH, a quantidade inicial molar total em “ $t_0 = 0$ ” pode ser obtida por:

$$N^*(t_0) = \frac{n_{Ec}(t_0) + n_{OH}^*(t_0)}{2} \quad (41)$$

$$n_{OH}^*(t_0) = n_{OH}(t_0) - R_{OH}(t) \quad (42)$$

em que “ $n_{OH}^*(t_0)$ ” é o conteúdo inicial aparente de grupos funcionais OH da batelada; e “ $R_{OH}(t)$ ” é a quantidade total de grupos funcionais OH retirados do reator, calculados com ajuda das equações de balanço de massa. Levando em conta que EG está presente em excesso, a conversão do processo de esterificação é definida pela Equação 43:

$$X(t) = \frac{n_{Ec}(t_0) - n_{Ec}(t)}{n_{Ec}(t_0)} \quad (43)$$

Portanto, as quantidades de grupos funcionais Ec e OH no tempo podem ser calculadas com os seguintes balanços de massa:

$$n_{Ec}(t) = n_{Ec}(t_0)[1 - X(t)] \quad (44)$$

$$n_{OH}(t) = n_{OH}^*(t_0)[1 - qX(t)] \quad (45)$$

em que “q” é a razão de excesso, definida por:

$$q = \frac{n_{Ec}(t_0)}{n_{OH}^*(t_0)} \quad (46)$$

Assim, a quantidade molar total durante a etapa de esterificação é dada por:

$$N(t) = \frac{n_{Ec}(t_0)[1 - X(t)] + n_{OH}^*(t_0)[1 - qX(t)]}{2} \quad (47)$$

Finalmente, o grau de polimerização pode ser escrito como uma função da conversão e da razão de excesso:

$$DP_n(t) = \frac{1 + q}{1 + q - 2qX(t)} \quad (48)$$

4.3.4.5. Modelagem de $DP_n(t)$ durante a transesterificação

DP_n também pode ser calculado na transesterificação como mostrado para a esterificação. Contudo, como descrito anteriormente, pode-se admitir que não há

excesso de reagente durante a etapa de transesterificação, significando que “q” se torna igual a 1. Assim, a conversão durante a transesterificação pode ser calculada pela Equação 49:

$$X(t) = \frac{n_{Eg}(t_0) - n_{Eg}(t)}{n_{Eg}(t_0)} \quad (49)$$

4.3.5. Estimação de Parâmetros

Um computador desktop (processador Pentium 4 de 3,0 MHz e 1,024 Mb de memória RAM) foi usado para realizar todos os cálculos apresentado no presente trabalho. As equações dos balanços foram resolvidas numericamente com o auxílio da técnica BDF (Backward Differentiation Formula), conforme programado no código DASSL (PETZOLD, 1982). A estimacão dos parâmetros foi realizada com o pacote ESTIMA, implementado em Fortran, usando um método de otimização híbrido composto por PSO (Particle Swarm Optimization, otimização por enxame de partículas) e algoritmos de Gauss-Newton (SCHWAAB *et al.*, 2008). Cinquenta partículas foram usadas e mil iterações foram realizadas com tolerância numérica de 1×10^{-4} para a função objetivo. Considerou-se o grau de confiança de 95% de confiança. A função objetivo utilizada no presente trabalho foi definida como apresentado na Equação 50:

$$F_{obj} = (y^e - y^m(x^m, \theta))^T V_y^{-1} (y^e - y^m(x^m, \theta)) \quad (50)$$

em que “ y^e ” e “ y^m ” são os vetores das variáveis medidas e previstas, respectivamente; “ V_y ” é a matriz de covariância dos erros das saídas medidas (considerada diagonal); e “ x^m ” e “ θ ” são os vetores das variáveis independentes medidas e os parâmetros do modelo, respectivamente. As variâncias experimentais foram obtidas com o auxílio de réplicas (como ilustrado na seção anterior) e são ilustrados graficamente nas seções seguintes.

Para simplificar o processo de estimativa de parâmetros, a estimativa foi realizada em duas etapas: primeiramente com dados coletados durante a etapa de esterificação, usando as taxas de remoção de subproduto como saídas; em seguida, usando as taxas de remoção de subproduto e os valores de Mn coletados durante a

transesterificação como saídas. Com os dados coletados durante a etapa de esterificação, os seguintes parâmetros foram estimados: constante cinética de reação (k_e) e constantes de transferência de massa na fase líquida para EG e água ($k_{L,EG}^E$ and k_{L,H_2O}^E). Com os dados coletados durante etapa de transesterificação, foram estimados os seguintes parâmetros: constante cinética de reação (k_t), constante de transferência de massa na fase líquida para EG no início da transesterificação ($k_{L,EG0}^T$) e o parâmetro β . A Tabela 31 reúne todos os parâmetros estimados.

Tabela 31. Parâmetros estimados no modelo proposto

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>
k_e	L.(mol.min) ⁻¹
$k_{L,EG}^E$	mol.min ⁻¹
k_{L,H_2O}^E	mol.min ⁻¹
k_t	L.(mol.min) ⁻¹
$k_{L,EG0}^T$	mol.(min.atm) ⁻¹
β	-

4.3.6. Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados conforme descrito na Tabela 32, que também apresenta as trajetórias de abertura da válvula, necessárias para calcular as vazões de saída do gás pela linha de vácuo.

Tabela 32. Condições experimentais das policondensações.

<i>Condição Experimental</i>	<i>T</i> (°C)	<i>v_{N2}</i> (mL.min ⁻¹)	<i>Tempo de esterificação</i>	<i>Tempo de reação</i>	<i>Parâmetros da bomba</i>		
					α	δ	k^a)
A	175	170	300	795	0,03	225	950
B	160	170	300	795	0,05	170	950
C	175	330	300	765	0,03	225	950
D	190	170	240	735	0,03	225	950

4.3.6.1. Esterificação

A Tabela 33 mostra os resultados para as funções objetivo, as estimativas dos parâmetros do modelo e as respectivas incertezas, como obtidos no final do procedimento de estimativa de parâmetros. Em todos os casos, a função objetivo alcançou valores que estão de acordo com os intervalos de confiança esperados, calculados com a distribuição chi-quadrado (χ^2) e com grau de confiança de 95%. Portanto, o modelo proposto é capaz de descrever os dados experimentais dentro do erro experimental obtido para estas reações, o que mostra a consistência da análise quantitativa proposta.

Tabela 33. Resultados da estimação de parâmetros para a etapa de esterificação.

<i>Exp. Cond.</i>	F_{obj}	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	k_e	$k_{L,EG}^E A$	$k_{L,H_2O}^E A$
A	17,62	16,79	46,98	$10^{(0,593 \pm 0,33)}$	$10^{(-3,464 \pm 0,028)}$	$10^{(-1,672 \pm 0,18)}$
B	14,01	13,84	41,92	$10^{(-0,274 \pm 0,68)}$	$10^{(-4,210 \pm 0,12)}$	$10^{(-1,989 \pm 0,22)}$
C	43,18	16,04	45,72	$10^{(0,593 \pm 0,33)*}$	$10^{(-2,725 \pm 0,007)}$	$10^{(-1,698 \pm 0,003)}$
D	32,76	16,04	45,72	$10^{(4,804 \pm 0,097)}$	$10^{(-2,884 \pm 0,010)}$	$10^{(-1,661 \pm 0,044)}$

* Considerado igual ao valor estimado para a condição A.

Resultados detalhados, incluindo os perfis dinâmicos para as variáveis monitoradas são apresentados para cada condição experimental nas próximas seções. Em relação aos parâmetros estimados mostrados na Tabela 33, como esperado, os valores estimados para a constante de transferência de massa da água foram maiores que aqueles estimados para o EG, uma vez que a água é o componente mais volátil.

Análise das Condições Experimentais A e B

A Figura 73 mostra que os perfis calculados e experimentais para as massas de condensado de EG e água durante a etapa de esterificação apresentam muito boa concordância para as condições A e B. Na Figura 73a é possível observar o comportamento linear típico do acúmulo de EG no coletor de condensado, indicando que a remoção deste composto é controlada, principalmente, por efeitos de transferência

de massa na esterificação na condição A. Por outro lado, o perfil exponencial observado para a massa de água condensada, também ilustrada na Figura 73a, indica a existência de efeitos cinéticos e de transferência de massa, como poderia ser esperado. Observa-se, também, o aumento linear do teor de água ao final, devido à umidade presente na alimentação de nitrogênio. Tal comportamento indica a efetiva remoção de água durante todo o curso de reação e o elevado consumo de carboxilas (e FDCA).

Quanto aos perfis de condensado para condição B, mostrados na Figura 73b, como esperado, devido à diminuição da temperatura de reação (o que leva a menores taxas de reação e de transferência de massa), a massa de condensado acumulada durante a esterificação na condição experimental B foi menor que aquela observada na condição A. Assim como observado para a condição experimental A, o perfil de EG ilustrado na Figura 73b também apresentou o comportamento linear típico de uma remoção controlada pela taxa de transferência de massa. Contudo, diferentemente do registrado para a condição A, o perfil de água apresentou um comportamento característico de conversões baixas, indicando que a reação não foi completa e que grupos carboxílicos não reagidos podem estar presentes no meio reacional ao final da esterificação.

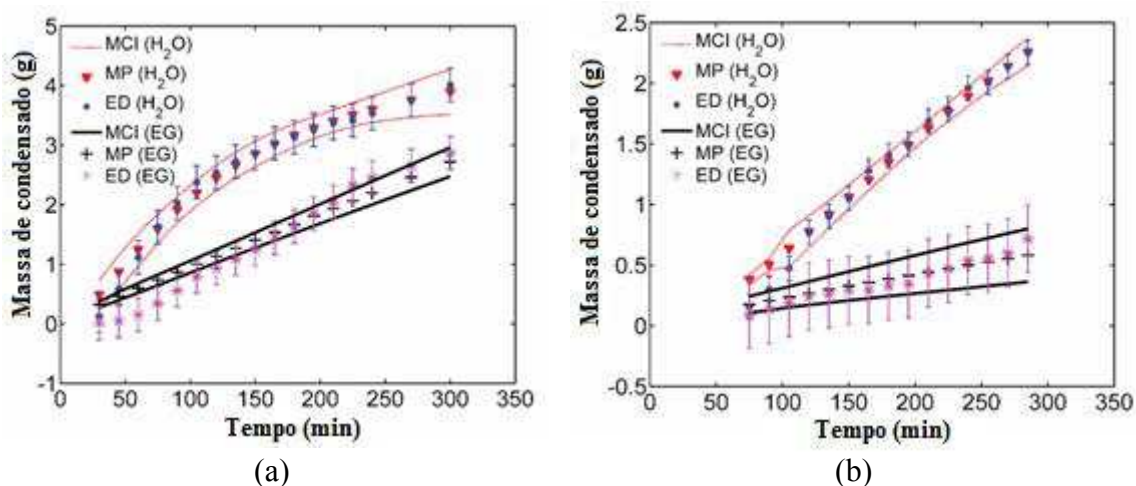


Figura 73. Massa de EG e de água condensados na esterificação: (a) condição A; (b) condição B. (MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predições do modelo; ED = dados experimentais).

As regiões de confiança dos parâmetros do modelo estimados para condição A apresentaram uma geometria não-elíptica, como mostrado Figura 74. Como o modelo é não-linear, a região de confiança elíptica fornece apenas uma aproximação pobre da

região de confiança dos parâmetros estimados (PRAUSNITZ e LINCHTENTHALER, 1998).

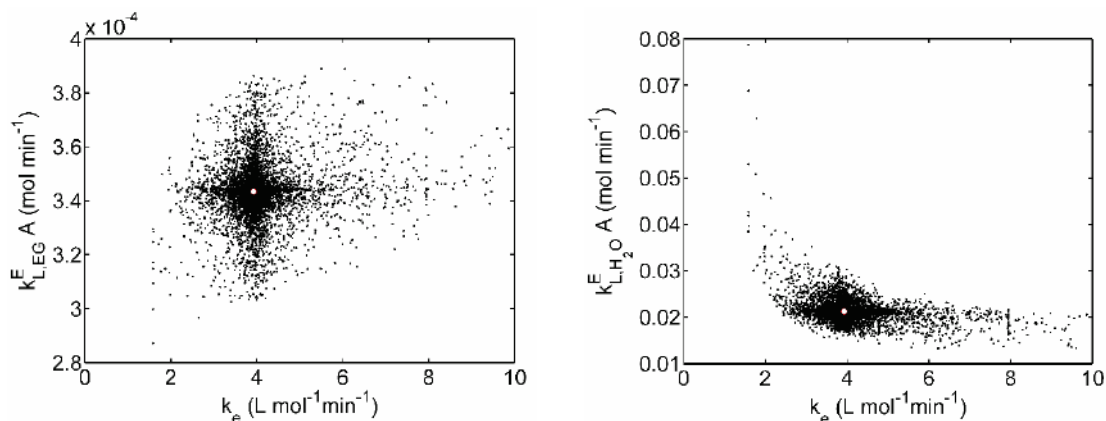


Figura 74. Regiões de confiança para os parâmetros estimados para a condição A na esterificação. Os valores dos parâmetros estimados são representados pelo círculo central.

Análise para as Condições Experimentais C e D

Como os experimentos A e C foram realizados na mesma temperatura, o parâmetro cinético (k_e) foi mantido fixo e igual ao valor estimado para a condição A, enquanto os dois parâmetros restantes foram estimados ($k_{L,EG}^E A$ and $k_{L,H_2O}^E A$), como mostrado adiante na Tabela 34. Os perfis previstos e experimentais para a massa de EG e água condensados durante a esterificação nas condições C e D estão representados na Figura 75. Como nos outros dois casos, o modelo foi capaz de representar os dados experimentais satisfatoriamente.

Como esperado, os perfis de massa de condensado de EG e água obtidos na esterificação para a condição C (mostrados na Figura 75a) foram maiores que aqueles obtidos para a condição A, devido ao aumento do fluxo de nitrogênio. Pode-se observar que o efeito das vazões de nitrogênio nas constantes da taxa de transferência de massa foi pronunciado para o EG, mas menos importante para a água, provavelmente refletindo a volatilidade destes dois compostos (a água é removida mais facilmente do sistema de reação por conta da maior pressão de vapor). Vale também destacar as maiores quantidades de água no coletor e a maior curvatura da curva de acúmulo devido ao maior fluxo de nitrogênio, refletindo a remoção eficiente de água do meio reacional.

Na condição experimental D, como esperado, devido ao aumento da temperatura, as massas de condensado acumuladas durante a esterificação foram maiores que nas condições A e B, como mostrado na Figura 75b. A massa de EG acumulada novamente apresentou um comportamento linear. No entanto, a massa total acumulada ao final da esterificação foi maior, quando comparada com as condições A e B, devido ao aumento das taxas de reação e de transferência de massa causadas pela maior temperatura de reação, como mostrado na Tabela 33. A massa de água apresentou um comportamento exponencial típico. Em comparação com condições A e B, a taxa de remoção de água foi maior no início da esterificação na condição experimental D, indicando o aumento tanto da taxa de reação quanto da constante de transferência de massa. O efeito do aumento de temperatura na estimativa de parâmetros do modelo pode ser claramente notado na Tabela 33, em que se observa que os valores estimados foram muito mais altos na condição D do que para as condições A e B. De forma similar à observada na condição experimental A, o aumento linear da massa de água acumulada ao final da esterificação indica o consumo total de grupos carboxila (e FDCA).

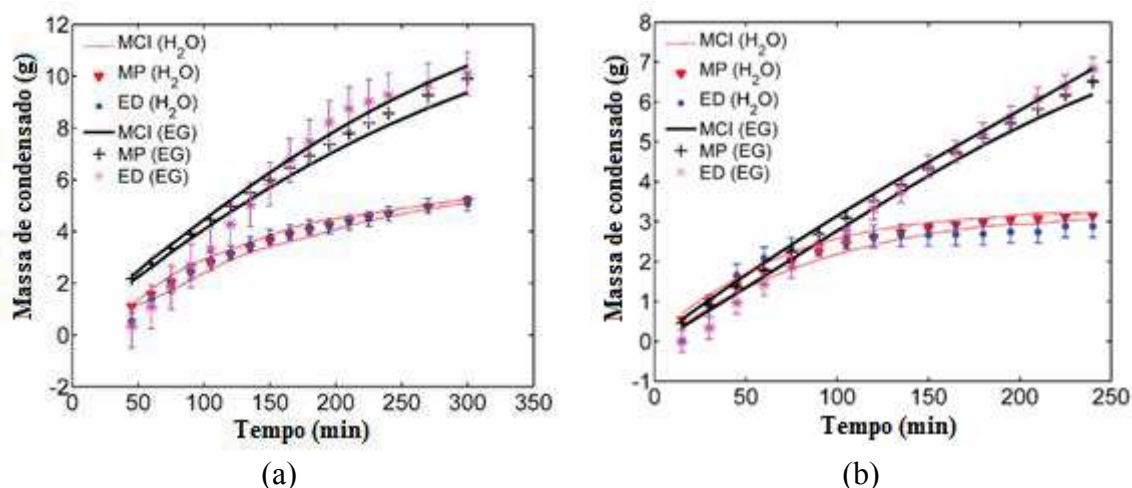


Figura 75. Massas de EG e de água condensados: (a) condição C; (b) condição D. MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predição do modelo; ED = dado experimental.

Influência da temperatura de reação na esterificação

O efeito da temperatura nas constantes cinéticas é mostrado na Figura 76. Pode-se notar que foi possível obter um ajuste razoavelmente bom para os parâmetros

cinéticos estimados por Arrhenius. Comparando-se os resultados obtidos para reações realizadas a 160 e 175 °C, torna-se claro que o valor da constante cinética estimada para a reação a 190 °C foi um pouco maior que o esperado. Isso pode estar associado a vários efeitos distintos: (i) acoplamento entre estimativa da transferência de massa e das taxas de reação química; (ii) controle das taxas de transferência de massa sobre as taxas de remoção de voláteis a temperaturas mais baixas; (iii) ocorrência de reações reversíveis em taxas significativas a baixas temperaturas; (iv) possível ocorrência de efeitos difusivos associados ao aumento da viscosidade do meio reacional a temperaturas mais baixas; (v) efeitos termodinâmicos associados às taxas mais lentas de dissolução do FDCA em EG a temperaturas mais baixas. A discriminação inequívoca destes efeitos está além do escopo da presente tese, mas parece claro que os efeitos de transferência de massa não devem ser negligenciados durante a etapa de esterificação dos processos de síntese do PEF.

Apesar da discussão anterior, a regressão linear foi realizada para estimar a energia de ativação aparente (E_{app}) e o fator pré-exponencial (A_{app}) das reações de esterificação, ilustrado na Figura 76. Apesar da possível existência de limitações de transferência de massa, o ajuste linear pode ser considerado como razoável, fornecendo valores calculados que se enquadram nos intervalos de confiança dos parâmetros estimados do modelo.

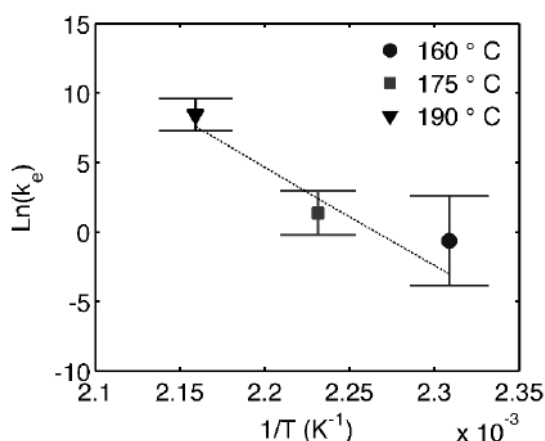


Figura 76. Gráfico de Arrhenius para os parâmetros estimados na esterificação com E_{app} e A_{app} iguais a 589,3 kJ mol⁻¹ e 5,5x10⁶⁹ L.mol⁻¹.min⁻¹, respectivamente.

4.3.6.2. Transesterificação

A Tabela 34 mostra os resultados para a função objetivo, a estimativa dos parâmetros do modelo e as respectivas incertezas obtidas após o procedimento de estimação de parâmetros para a transesterificação. Para todas as condições experimentais avaliadas, a função objetivo alcançou valores que estavam de acordo com os intervalos de confiança esperados, como estimado com a distribuição (χ^2), usando um grau de confiança de 95%. Em todos os casos, o modelo proposto foi capaz de descrever os dados experimentais dentro da precisão experimental, o que indica a adequação do procedimento quantitativo proposto.

Tabela 34. Resultado da estimação dos parâmetros do modelo usado para descrever a etapa de transesterificação.

<i>Exp. Cond.</i>	<i>F_{obj}</i>	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	k_t	$k_{L,EGO}^T A$	β
A	20.76	8.23	31.52	$10^{(0.615 \pm 0.020)}$	$10^{(-0.263 \pm 0.054)}$	$10^{(-0.448 \pm 0.018)}$
B	14.00	6.90	28.84	$10^{(0.372 \pm 0.013)}$	$10^{(8.219 \pm 0.001)}$	$10^{(0.524 \pm 0.007)}$
C	13.08	6.90	28.84	$10^{(0.659 \pm 0.003)}$	$10^{(-1.275 \pm 0.001)}$	$10^{(-0.577 \pm 0.0008)}$
D	27.99	8.23	31.52	$10^{(0.764 \pm 0.021)}$	$10^{(-2.092 \pm 0.285)}$	$10^{(-1.055 \pm 0.167)}$

Análise para as condições experimentais A e C

O ajuste apropriado dos dados experimentais não é possível sem considerar a diminuição das taxas de transferência de massa durante o curso da reação. A Figura 77 ilustra os perfis previstos e experimentais para a massa de condensados acumulada e a massa molar média (Mn) do polímero durante a etapa de transesterificação para as condições experimentais A e C. Observa-se que o modelo foi capaz de representar satisfatoriamente os perfis experimentais da transesterificação para ambas as condições de polimerização.

O aumento pronunciado da massa de condensado durante a transesterificação observado para a condição A pode ser atribuído à trajetória de redução da pressão empregada. A contínua remoção de EG pela bomba de vácuo desloca o equilíbrio de reação no sentido da formação de produtos, promovendo o aumento da massa molar

média do polímero. Como pode ser percebido na Figura 77b, os valores de M_n aumentaram continuamente após a aparente estabilização da massa de EG acumulada para ambas as condições (A e C), indicando a continuidade da reação após a remoção do excesso de EG.

Com relação aos perfis apresentados na Figura 77a, as taxas de remoção de voláteis na condição C foram menores do que os observados na condição A. Tal comportamento pode ser justificado pelas menores taxas de transferência de massa, especialmente no início da transesterificação, devido aos maiores pesos moleculares (e consequentes maiores viscosidades) alcançados nesta condição, além da remoção mais eficiente do EG na etapa de esterificação. Esse resultado fornece forte indicação de que a reação é limitada pela remoção de subprodutos. Como poderia ser esperado, as constantes cinéticas estimadas foram muito semelhantes nas condições A e C, indicando que a etapa de transesterificação é também controlada pela transferência de massa. Além disso, a massa de EG acumulada foram semelhantes no final da transesterificação, indicando que a remoção do excesso de EG durante a reação foi bem sucedida.

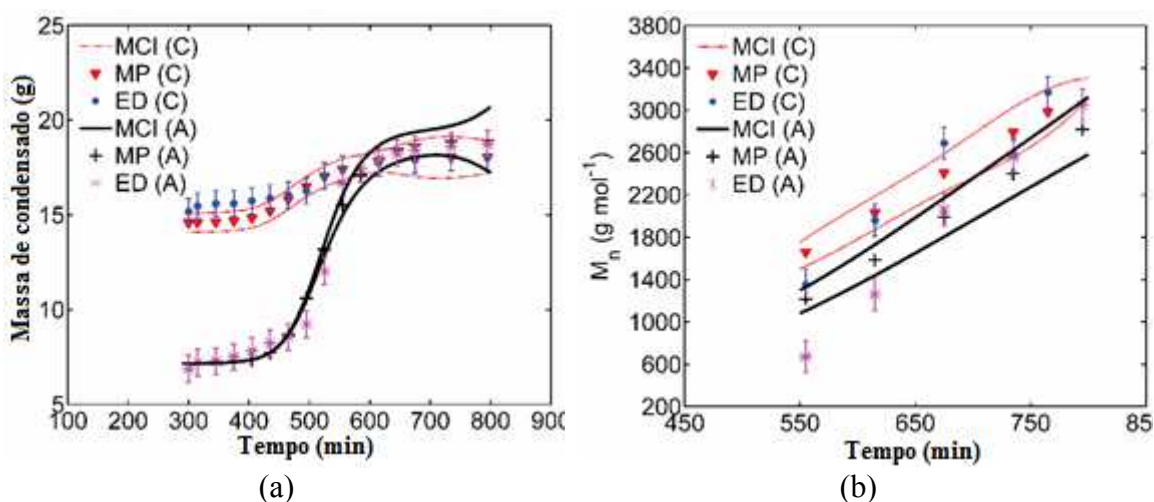


Figura 77. Valores experimentais e preditos para a transesterificação para as condições A e C: (a) massa de condensado acumulada; (b) massa molar média. (MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predição do modelo e ED = dado experimental).

Análise para as condições experimentais B e D

A Figura 78 ilustra os perfis previstos e experimentais para a massa de condensado acumulada e a massa molar média (M_n) do polímero durante a etapa de transesterificação para as condições experimentais B e D. Novamente, o modelo foi capaz de representar os perfis experimentais obtidos satisfatoriamente.

Em relação aos perfis de massa de condensado e M_n para condição B, mostrados na Figura 78, quando comparados aos obtidos para a condição A, o aumento da taxa de remoção de voláteis ocorreu como resultado da maior taxa de transferência de massa, principalmente no início da transesterificação. A menor temperatura de reação adotada na condição B causou a diminuição das taxas de esterificação e transesterificação, dificultando o crescimento das cadeias poliméricas e o acúmulo de EG. Como consequência, a viscosidade permanece mais baixa por períodos mais longos de tempo, levando a uma maior taxa de transferência de massa.

Em relação aos perfis de massa de condensado e M_n para condição D, mostrados na Figura 78, a redução das taxas de remoção de voláteis ocorreram como resultado das menores taxas de transferência de massa e da remoção mais eficaz do excesso de EG durante a esterificação, quando comparado com a condição A. Nos experimentos realizados na condição D, a diminuição da viscosidade média causada pelo aumento da temperatura foi suprimida pelo aumento da viscosidade causada pelos maiores pesos moleculares durante a reação (devido às maiores taxas de reação). Como consequência, pode-se esperar taxas de transferência de massa mais baixas na condição experimental D, quando comparada com a condição A.

Influência da temperatura de reação na transesterificação

A análise do efeito da temperatura na constante cinética de transesterificação, apresentada na Figura 79, mostra que os parâmetros estimados seguem razoavelmente bem a correlação de Arrhenius, indicando que a reação é aparentemente controlada por efeitos cinéticos, apesar das importantes limitações à transferência de massa observadas durante o curso da reação e às taxas de transferência de massa muito menores, quando comparado com a taxa de transferência de massa estimada para o EG na etapa de esterificação. Esta aparente contradição (controle cinético e menor taxa de transferência

de massa) pode ser explicada pelas baixas pressões empregadas na etapa de transesterificação, que se tornavam extremamente baixas ao final da reação. De fato, devido ao equilíbrio químico, a reação não evolui nas condições analisadas se o vácuo não for empregado, como observado experimentalmente.

Seguindo o mesmo procedimento apresentado na etapa de esterificação, a regressão linear foi realizada para estimar a energia de ativação aparente e o fator pré-exponencial da reação de transesterificação, como ilustrado na Figura 79. O ajuste linear obtido pode ser considerado bom, reforçando que as taxas de reação não foram limitadas por restrições de transferência de massa. O efeito da temperatura na taxa de transferência de massa calculada é mostrado na Figura 80.

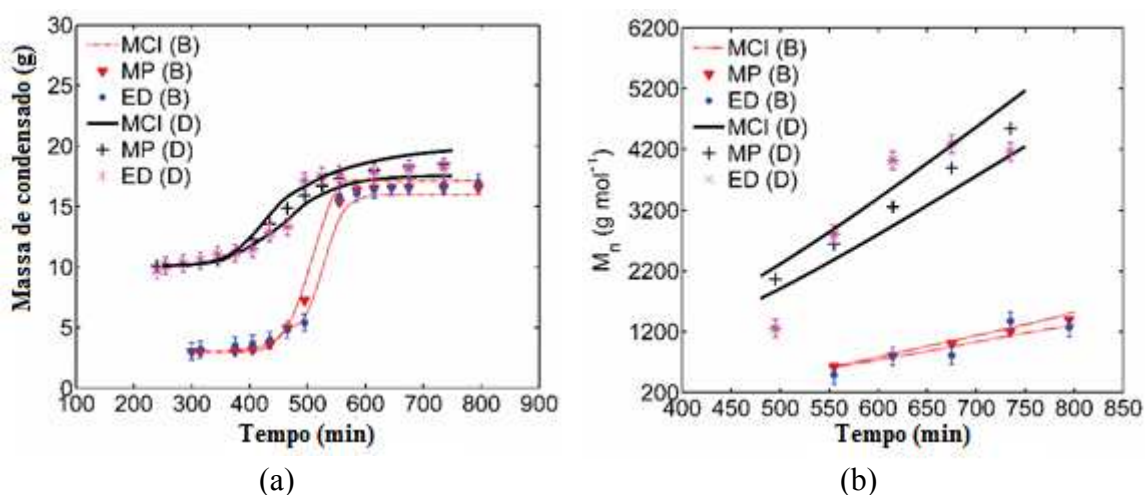


Figura 78. Valores experimentais e preditos para a transesterificação para as condições B e D: (a) massa de condensado acumulada; (b) massa molar média. (MCI = intervalo de confiança do modelo; MP = predição do modelo e ED = dado experimental).

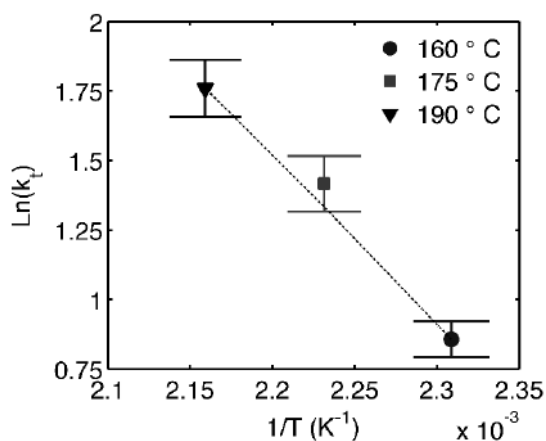


Figura 79. Gráfico de Arrhenius para os parâmetros estimados na esterificação com E_{app} e A_{app} iguais a $50,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $2,7 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente.

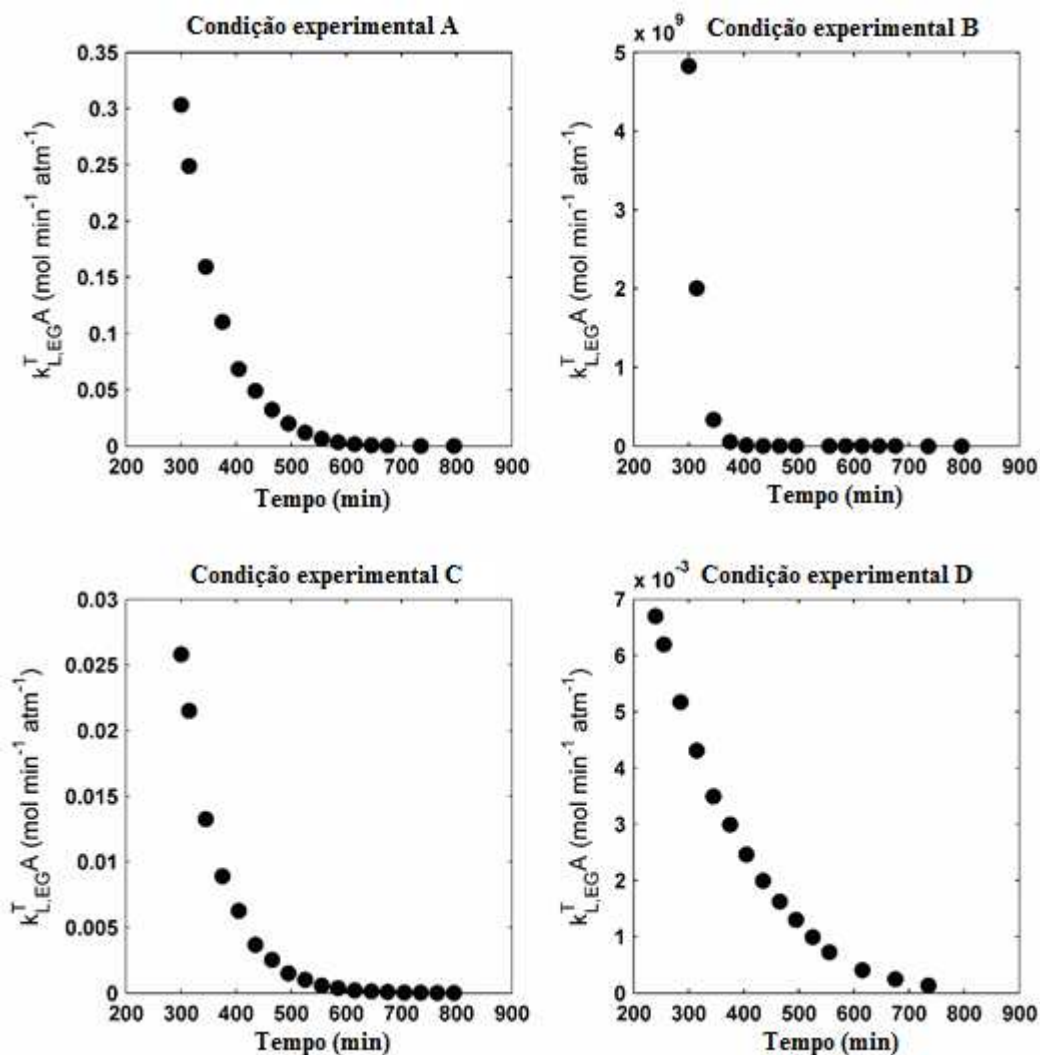


Figura 80. Influência da temperatura nas constantes de transferência de massa do EG na etapa de transesterificação.

4.3.7. Conclusões da modelagem fenomenológica

Com base nos resultados apresentados, percebe-se que o modelo proposto foi capaz de representar bem, dentro dos limites dos erros experimentais para as reações, os dados de massa de condensados em função do tempo para ambas as etapas de reação (esterificação e transesterificação). Foi possível obter um ajuste razoavelmente bom na estimativa da energia de ativação aparente e no fator pré-exponencial para a etapa de esterificação. Os valores obtidos na estimativa destas mesmas variáveis na etapa de transesterificação podem ser considerados bons. Contudo, percebe-se que o modelo proposto não foi capaz de representar os dados de massa molar média em função do

tempo tão bem quanto o observado para os valores de massa de condensado em função do tempo. Os desvios podem ser creditados às limitações intrínsecas da abordagem por grupos funcionais adotada, além da ocorrência de reações paralelas e de degradação, que por ainda não terem sido bem estabelecidas na literatura, não foram consideradas no desenvolvimento do modelo proposto.

A análise cinética realizada mostrou que a produção de PEF pode ser muito sensível a modificações da temperatura de reação e vazões de nitrogênio. Na esterificação, o uso de temperaturas mais altas pode aumentar simultaneamente a taxa de reação e a taxa de remoção de voláteis. A taxa de remoção de voláteis também pode ser aumentada pelo incremento na vazão de nitrogênio, que também pode fornecer maiores taxas de transferência de massa. Na transesterificação, o uso de temperaturas mais altas aumenta a taxa de reação e as massas molares médias do polímero.

Particularmente, foi mostrado que a polimerização do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) é altamente afetada pelas taxas de transferência de massa dos voláteis, especialmente durante a etapa de esterificação, realizada à pressão ambiente. Embora as constantes de transferência de massa sejam menores na etapa de transesterificação, devido à maior viscosidade do meio reacional, as reações de transesterificação são controladas por efeitos cinéticos, devido ao uso de pressões muito baixas para facilitar a remoção de voláteis. Com base nos efeitos observados, a produção industrial do PEF deve necessariamente considerar a existência de efeitos significativos de transferência de massa para o desenvolvimento do projeto do reator e das políticas de operação.

5. Poliésteres succínicos

Nos capítulos anteriores, mostrou-se que a síntese de poliésteres derivados do ácido-2,5-furanodicarboxílico está sujeita às limitações de transferência de massa relevantes e que o processamento das resinas derivadas de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) necessita ainda de desenvolvimentos relevantes na formulação e ajuste de condições operacionais.

No entanto, a síntese e processamento de resinas sustentáveis à base de ácido succínico encontra-se em fase de desenvolvimento distinta, havendo produtos comerciais relevantes derivados de poli(succinato de etileno) - PES- e de poli(succinato de butileno) – PBS. Como o ácido succínico foi utilizado anteriormente para modificar as propriedades do PEF (GOMES, 2013), parece apropriado o uso de ácido succínico para a produção de poliésteres sustentáveis para diferentes fins.

Em particular, durante o desenvolvimento de poliésteres sintetizados a partir de fontes renováveis, grande relevância tem sido dada ao uso de tais materiais em aplicações biomédicas, nas quais a ausência de toxicidade e a biocompatibilidade são propriedades fundamentais e indispensáveis. Por exemplo, um estudo preliminar da European Food Safety Authority mostrou que o uso do ácido 2,5-furanodicarboxílico para a síntese de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), para emprego em embalagens para contato direto com alimentos, é seguro, uma vez que os resultados para genotoxicidade e bioacúmulo foram negativos (ANÔNIMO, 2014). Contudo, a ausência de dados sobre a biocompatibilidade de poliésteres furânicos indica que realização de pesquisas que visem ao desenvolvimento de materiais para aplicações biomédicas com estes polímeros é ainda pouco comum e precisa ser aprofundada.

Nesse contexto, poliésteres derivados do ácido succínico, comprovadamente sustentáveis e biocompatíveis, têm sido tema de diversos estudos. Visando a fornecer um panorama geral sobre o uso dos polímeros succínicos em diversas aplicações biomédicas, é apresentada a seguir uma revisão bibliográfica de trabalhos encontrados cujo foco é a síntese e uso destes poliésteres para o referido fim. Em especial, é dada ênfase ao problema de funcionalização desses poliésteres, ponto fundamental para várias aplicações de interesse biomédico, médico e farmacêutico.

5.1. Revisão bibliográfica sobre poliésteres succínicos para aplicações biomédicas

O ácido succínico e poliésteres derivados podem, dentre outras aplicações biomédicas, ser utilizados na síntese de dendrímeros. Embora não seja o foco da presente tese o estudo destas macroestruturas, por ser tratar de uma importante aplicação dos poliésteres succínicos (estes sim foco da presente tese), optou-se por proceder uma sucinta revisão da literatura.

Dendrímeros são macromoléculas altamente ramificadas que possuem uma elevada razão área-volume. Possuem um núcleo (camadas interiores) bem definido e uma região exterior corrugada. Ao longo do crescimento, que se dá pela formação de diversas ramificações a partir de um ponto focal, o dendrímero passa gradativamente de uma estrutura monodispersa para formas tridimensionais globulares, quando o número de grupamentos terminais aumenta muito. Essa grande exposição de grupos terminais faz com que as propriedades do dendrímero passem a ser determinadas por esses grupos, influenciando características adesivas e de solubilidade, por exemplo. A grande quantidade de grupamentos expostos também permite a posterior funcionalização e consequente manipulação de propriedades (CARNAHAN e GRINSTAFF, 2001; GRINSTAFF, 2002; LUMAN *et al.*, 2003; CARNAHAN e GRINSTAFF, 2006).

Carnahan e Grinstaff (2001) relataram interesse pela síntese de dendrímeros de poliéster e poliéter para uso em aplicações ortopédicas e oftalmológicas, evidenciando a necessidade de elevada biocompatibilidade. Selecionaram como monômeros o glicerol e o ácido succínico e propuseram uma rota de síntese divergente; ou seja, o crescimento do dendrímero a partir do núcleo. Primeiramente os autores sintetizaram um núcleo tetrafuncional pela reação do ácido succínico com o cis-1,3-O-benzilidenoglicerol na presença de N, N-diciclohexilcarbodiimida e 4-(dimetilamino)piridínio 4-toluenossulfonato. O grupo acetal benzilideno do núcleo foi, subsequentemente, removido por hidrogenólise. Em seguida, sintetizaram o composto ligante monosuccinato de 2-(cis-1,3-O-benzilidenoglicerila) pelo tratamento do anidrido succínico com piridina. Realizaram, então, uma série de reações de acoplamento, seguidas de hidrogenólise, para sintetizar o dendrímero. Os autores reportaram que a reação do dendrímero em crescimento com uma poliolefina, por exemplo, permite a posterior reticulação fotoinduzida por radiação ultravioleta. Os autores concluíram que a

flexibilidade da síntese e a existência de grupos periféricos funcionais permitem o desenvolvimento de biodendrimeros para usos médicos e biotecnológicos, abrangendo desde veículos para carreamento de fármacos até a síntese de arcabouços para engenharia de tecidos.

Grinstaff (2002) apresentou a síntese de dendrimeros biocompatíveis (biodendrimeros). Candidatos a monômeros incluem metabólitos naturais, intermediários químicos encontrados em vias metabólicas e monômeros já utilizados para a produção de polímeros de grau médico. Os autores listaram diversos monômeros utilizados na síntese divergente de dendrimeros, construídos a partir de uma unidade monomérica ramificante do tipo AB₂, possuindo um ácido carboxílico e duas hidroxilas. Exemplos de monômeros são derivados de glicerol e ácido glicólico ou ácido láctico; ácido succínico e ácido adípico; aminoácidos de glicerol-ácido glicólico. Como exemplo do processo de obtenção, reportaram a síntese de dendrimeros de poli(glicerol-ácido succínico), de forma muito semelhante à previamente reportada por Carnahan e Grinstaff (2001). Dentre os mais de quarenta dendrimeros que o autor alega ter sintetizado, outro exemplo que utiliza ácido succínico como monômero é o poli(glicerol-ácido succínico)-poli(etilenoglicol), um polímero híbrido com estrutura dendrímica-linear. Este último é estudado no tratamento de lacerações ou perfurações da córnea, com o uso de foto-reticulação *in situ*. Vale ressaltar que todas as macromoléculas sintetizadas foram apontadas como suscetíveis à degradação ácida, básica ou enzimática e que, por meio de modificações, era possível adequar tais moléculas aos processos degradativos aos quais o polímero está submetido, quando aplicado em um organismo.

Luman *et al.* (2003) descreveram a síntese convergente (da superfície para o núcleo) de dendrimeros e macromoléculas híbridas, com estrutura dendrímica-linear, a partir de ácido succínico, glicerol e poli(etilenoglicol). O processo utiliza o acetato de benzilideno para a proteção dos grupos hidroxila-1,3 do glicerol e o éster terc-butildifenilsilil para as carboxilas do ácido succínico. Tais grupamentos podem ser posteriormente removidos por hidrogenólise ou clivagem com fluoreto de tetrabutylamônio. Mais especificamente, os autores sintetizaram dendrimeros de poli(glicerol-ácido succínico) e polímeros híbridos com estrutura dendrímica-linear de poli(glicerol-ácido succínico)-poli(etilenoglicol). Em seguida, realizaram a modificação da superfície do dendrímero com metacrilatos, para posterior foto-reticulação e

formação de géis. Os autores estudaram a viabilidade do uso destes polímeros como arcabouços biodegradáveis para tratamento de feridas.

Söntjens *et al.* (2006) reportaram a síntese de um hidrogel, utilizado como arcabouço para a engenharia de tecidos cartilagosos. O material foi baseado em um dendrímero constituído por um núcleo de poli(etilenoglicol) e por poli(glicerol-ácido succínico) com grupamentos terminais do tipo metacrilatos, segundo o processo de síntese reportado anteriormente. A terminação metacrílica permite a foto-reticulação em condições brandas e com uso de luz visível, o que facilita o preenchimento *in vivo* de irregularidades no arcabouço. Os dendrímeros apresentaram grande taxa de reticulação, inibindo o inchaço e apresentando pontos suscetíveis à biodegradação. Os resultados mostraram a síntese satisfatória e significativa de novos tecidos cartilagosos, evidenciando a possibilidade do uso destes dendrímeros na engenharia de tecidos.

Morgan *et al.* (2006) estudaram o uso de um dendrímero biocompatível, constituído por um poliéster resultante da reação do glicerol com ácido succínico, para o carreamento de fármacos utilizados no combate ao câncer, as camptotecinas antitumorais. De forma geral, o carreamento de fármacos por dendrímeros pode ocorrer quando há a ligação covalente do fármaco à periferia do dendrímero, quando a droga está coordenada a grupos funcionais terminais na superfície por interações iônicas, ou quando o dendrímero age como uma micela uni molecular, encapsulando o fármaco. Os autores tiveram por objetivo estudar o encapsulamento de camptotecinas, drogas muito pouco solúveis em água. Inicialmente, reportaram a síntese de dendrímeros de poli(glicerol-ácido succínico), segundo a metodologia já descrita por Carnahan e Grinstaff (2001). Em seguida, realizaram o encapsulamento da droga no dendrímero por meio da solubilização de ambos em um solvente orgânico volátil e miscível com água (no caso metanol), com posterior evaporação. Os pesquisadores reportaram a citotoxicidade do complexo droga-dendrímero para quatro tipos de células tumorais humanas. Os resultados mostraram um aumento de 16 vezes na absorção celular e um aumento da retenção do fármaco no interior da célula, quando se utilizou o dendrímero como veículo. Tal observação permite o avanço nos estudos de fármacos, antes tidos como promissores, contudo deixados de lado pela limitada solubilidade em água ou por comportamento farmacocinético abaixo do desejável.

Carnahan e Grinstaff (2006) descreveram a síntese divergente de dendrímeros a partir do glicerol e de camadas de ácido succínico e ácido adípico, usando processos de

esterificação entre um álcool e um ácido carboxílico, ou anidrido, e hidrogenólise. Os autores sintetizaram dendrímeros de poli(glicerol-ácido succínico-ácido adípico), poli(glicerol-ácido adípico) e poli(glicerol-ácido succínico). Mais especificamente, os copolímeros de poli(glicerol-ácido succínico-ácido adípico) foram obtidos com diferentes proporções de ácido adípico e ácido succínico, tanto em camadas alternadas, quanto em blocos. Este último contém um núcleo de maior hidrofobicidade, composto pelo ácido adípico, e camadas externas mais hidrofílicas, compostas pelo ácido succínico. Os autores reportaram que, como esperado, as propriedades dos dendrímeros são altamente dependentes das camadas mais externas. Além disso, o processo permitiu desenvolver macromoléculas com propriedades distintas no núcleo e na superfície, adequando-se a diversos usos.

Oelker e Grinstaff (2008) realizaram uma revisão da literatura sobre adesivos oftálmicos. Na publicação, dendrímeros de poliéster baseados em ácido succínico foram reportados como trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Grinstaff, já expostos na presente revisão bibliográfica.

Barrett e Yousaf (2009) publicaram uma revisão sobre a síntese e aplicação de poliésteres, derivados de monômeros endógenos encontrados no metabolismo humano, para uso como arcabouços na engenharia de tecidos. Por fim, Jean-d'Amour *et al.* (2012) também publicaram uma revisão sobre dendrímeros de poliésteres, na qual afirmam que o grande impulsionador do uso destes polímeros para aplicações biomédicas reside na elevada biocompatibilidade e na baixíssima toxicidade, como já confirmado por diversos estudos. Vale ressaltar que, em ambas as revisões, os únicos trabalhos que envolvem poliésteres de ácido succínico na síntese de dendrímeros que foram citados pelos autores são aqueles já descritos anteriormente no presente documento.

Outra possível aplicação de poliésteres derivados de ácido succínico na área biomédica utiliza a biocompatibilidade e a biodegradabilidade manipulável destes compostos, com modificações efetuadas na cadeia do poliéster com o auxílio de técnicas de funcionalização. A funcionalização engloba a introdução de grupamentos químicos na estrutura de um polímero, originando materiais com novas superfícies e interfaces, modificando propriedades químicas, físicas, biológicas ou farmacológicas (HORIE *et al.*, 2007). Processos de funcionalização ampliam a versatilidade dos materiais poliméricos por resultar em polímeros cuja síntese seria muito complicada, ou

mesmo impossível, por processos clássicos de polimerização (IHA *et al.*, 2009; SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014; JO e THEATO, 2015).

A introdução de grupamentos químicos em poliésteres pode ocorrer tanto em grupos terminais quanto laterais. A funcionalização em grupos laterais apresenta por vantagem o fato de ter um maior número de grupamentos disponíveis para reação do que apenas o final da cadeia. Por outro lado, a introdução de grupos funcionais laterais por polimerização em etapas apresenta dificuldades, em função das condições mais drásticas de reação, o que favorece a ocorrência indesejada de hidrólise e/ou transesterificação. Dessa forma, algumas pesquisas sobre funcionalização de poliésteres têm investido na abordagem por *click chemistry* (BILLIET *et al.* 2008; LECOMTE *et al.* 2008; CICOGNA *et al.* 2014).

Cabe, então, definir as condições e critérios, estabelecidos por Kolb, Finn e Sharpless (2001), necessários para que uma reação, ou processo, possa se enquadrar no conceito de *click chemistry*. A reação deve: (i) ser modular; (ii) de grande alcance; (iii) apresentar elevado rendimento; (iv) os subprodutos devem ser atóxicos e passíveis de serem removidos por métodos não cromatográficos; (v) ser estereoespecífica, não necessariamente enantiosseletiva. O processo de síntese, por sua vez deve: (i) apresentar condições simples de reação e, idealmente, ser insensível ao oxigênio e à água; (ii) reagentes e demais compostos devem ser facilmente adquiríveis; (iii) dispensar o uso de solvente que, se necessário, deve ser atóxico (como água) ou facilmente removível; (iv) o produto deve ser facilmente isolável; (v) a purificação, se necessária, deve ser feita por métodos não cromatográficos, tais como a cristalização ou destilação; (vi) o produto deve apresentar estabilidade em condições fisiológicas (BECER *et al.*, 2009; KOLB *et al.*, 2011; GOKMEN e DU PREZ, 2012).

As transformações químicas mais comuns que se enquadram na definição de *Click Chemistry* são: reações de cicloadição de espécies insaturadas; reações de abertura de anéis nucleofílicos, como grupos epóxidos; química de carbonilação não aldólica; adição de múltiplas ligações carbono-carbono, especialmente adição oxidativa (KOLB *et al.*, 2001; MOSES e MOORHOUSE, 2007; IHA *et al.*, 2009; SANCHEZ-SANCHEZ *et al.*, 2013). Técnicas de *click chemistry* têm sido recentemente empregadas em processos de bioconjugação, no desenvolvimento de fármacos e na síntese e funcionalização de diferentes materiais poliméricos (JORALEMON *et al.*, 2005; MOSES e MOORHOUSE, 2007).

Vale ressaltar, contudo, que a abordagem por *click chemistry* não é a única forma de funcionalização de poliésteres encontrada em estudos da literatura. Nederberg *et al.* (2004), por exemplo, sintetizaram polímeros biodegradáveis anfílicos funcionalizados, combinando poli(ϵ -caprolactona) com vários grupamentos funcionais terminais polares, incluindo o ácido succínico em uma forma aniônica. Buscaram, assim, mimetizar os fosfolipídios das células, de forma que o poliéster proporcionasse resistência mecânica e biodegradabilidade, enquanto os vários grupos funcionais permitiriam uma interação favorável com o meio biológico. Inicialmente, realizaram a síntese da poli(ϵ -caprolactona) e, em seguida, a hidroxila terminal do polímero foi reagida com anidrido succínico na presença de trietilamina, dando origem ao ácido succínico desejado, com o trietilamônio como um Gegênion. Os autores relataram que o processo de síntese proposto permite a formação de qualquer arquitetura molecular com as funcionalidades de interesse. Isso permite a manipulação do polímero de forma a obter a melhor interação da partícula, ou filme, com drogas ou meio biológico a que está exposto. Assim, tais poliésteres são fortes candidatos para usos como carreadores de fármacos ou para recobrimento de biomateriais que tenham contato direto com o sangue.

Nivasu e Tammishetti (2006) reportaram a síntese de poliésteres pela reação de condensação do ácido succínico com o poli(etilenoglicol) de baixa massa molar e, opcionalmente, com o 1,4-butanodiol. As reações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, a 180 °C, e a água formada como subproduto foi removida por destilação ao longo da reação. Em seguida, os polímeros foram funcionalizados pela reação com um derivado clorado do ácido acrílico. O poliéster foi solubilizado em diclorometano e o derivado clorado do ácido acrílico foi adicionado lentamente, na presença de trietilamina, com a temperatura variando de 0 °C até a temperatura ambiente. Finalmente, o polímero que continha ligações duplas pôde dar origem a filmes (por fotopolimerização) ou microesferas, utilizando os iniciadores adequados. Os resultados mostraram que a substituição do poli(etilenoglicol) por quantidades crescentes de 1,4-butanodiol, seguida da acilação das hidroxilas terminais e sua posterior polimerização, resultou em polímeros com hidrofobicidade, grau de inchamento em água e degradabilidade dependentes do teor de 1,4-butanodiol presente na cadeia polimérica. Por fim, os estudos de encapsulamento de um fármaco modelo e sua liberação *in vitro*

mostraram que a hidrofobicidade do polímero é um fator chave para que se obtenham os comportamentos desejados.

Lecomte *et al.* (2008), em sua revisão sobre síntese de poliésteres biodegradáveis por meio de reações de polimerização por abertura de anel e *click chemistry*, enfatizaram que a combinação entre a policondensação em etapas e a funcionalização por *click chemistry* têm sido muito pouco estudadas na literatura para síntese de poliésteres biodegradáveis. Em contrapartida, reportaram que a cicloadição de Huisgen de grupamentos terminais alcino com azidas é conhecida há muito tempo e que estudos recentes mostraram que a cicloadição azida-alcino catalisada por cobre (I) traz uma série de benefícios, entre os quais se podem citar: elevadíssimos rendimentos, possibilidade de conduzir reações na temperatura ambiente, regioseletividade e não necessidade da realização de etapas adicionais de proteção/exposição. Os autores, portanto, concentraram seus estudos em diversos processos de funcionalização de poliésteres que se utilizam desta rota, em combinação com a polimerização por abertura de anel. Mais especificamente, foram citados trabalhos que partem da poli(ϵ -caprolactana) e, em menor número, poli(ácido láctico) e poli(ácido glicólico), para funcionalização de grupamentos terminais, grupamentos acrilatos laterais, grupamentos hidroxila laterais e grupamentos haletos laterais. Reportaram a síntese de poliésteres altamente ramificados, em bloco e reticulados. Por fim, os autores relataram que, apesar das inúmeras vantagens da cicloadição azida-alcino catalisada por cobre, entraves para seu uso no desenvolvimento de polímeros aplicados na área biomédica ainda são encontrados, como a toxicidade dos resíduos de cobre e o caráter instável e explosivo de polímeros com grande conteúdo de azidas. Vale salientar que, apesar da revisão não fazer menção ao uso do ácido succínico, é importante citá-la, mesmo que de forma superficial, por fornecer um panorama sobre o uso de *click chemistry* para síntese de poliésteres funcionalizados.

Billiet *et al.* (2008) sintetizaram poliésteres alifáticos contendo grupos laterais por polimerização em etapas com diferentes monômeros, incluindo ácido succínico, combinando-os com 1,4-butanodiol, etilenoglicol e um diol à base de acetileno (2-metil-2-propargil-1,3-propanodiol). As policondensações foram realizadas em massa e em estado fundido, por um processo composto por duas etapas. Inicialmente, os ácidos e álcoois sofreram uma esterificação catalisada por butóxido de titânio, em atmosfera de argônio, a temperaturas crescentes de 160 a 200 °C e na presença de hidroquinona. Em

seguida, a pressão do sistema foi reduzida, até que se atingisse o fim da policondensação. Foi possível afirmar que os grupamentos alcino se mantêm estáveis na temperatura de reação, quando na presença de um sequestrante de radicais. Em seguida, os poliésteres foram funcionalizados por uma rota conhecida de *click chemistry*, a reação de cicloadição catalisada por cobre dos grupos laterais alcino presentes no poliéster com azidas, mais especificamente, benzil azida ou poli(etilenoglicol) com grupos terminais azida (este último dando origem a polímeros muito ramificados). Em ambos os casos, a temperatura de reação foi mantida em 50 °C, tetrahydrofurano foi utilizado como solvente e a atmosfera foi inertizada com nitrogênio. Os autores concluíram que o método de síntese proposto permitia obter uma vasta gama de poliésteres funcionalizados à base de poli(succinato de etileno) ou de poli(adipato de butileno), e que podem ter suas propriedades modificadas de acordo com o composto azida utilizado.

Hahn *et al.* (2013) reportaram a obtenção de poliésteres alifáticos lineares, que contêm hidroxilas laterais, por policondensação utilizando trifluorometanossulfonato de escândio como catalisador. Um primeiro conjunto de reações foi realizado a partir de 1,5-hexanodiol, 1,7-octanodiol, 1,9-decanodiol e 1,11-dodecanodiol reagidos com ácido L-málico (ácido carboxílico que contém um grupamento funcional hidroxila) ou ácido succínico (ácido carboxílico não-funcional). A síntese dos poliésteres de ácido succínico com diferentes dióis foi realizada em massa e a pressão reduzida. Em contrapartida, a síntese dos poliésteres de ácido L-málico com diferentes dióis foi realizada em solução de clorofórmio, sob refluxo, seguida da remoção do solvente e redução da pressão. Um segundo conjunto de reações foi preparado, partindo da polimerização por abertura do anel da ϵ -caprolactona iniciada por 1,5-hexanodiol, usando o mesmo catalisador, e posterior reação com ácido L-málico ou ácido succínico. As sínteses dos poliésteres de ϵ -caprolactona com ácido succínico ou ácido L-málico foram realizadas em duas etapas. Primeiramente, a ϵ -caprolactona foi reagida com hexanodiol, na presença do catalisador e em solução de acetonitrila; em seguida, o produto foi policondensado em massa com ácido succínico ou ácido L-málico a pressão reduzida. Os resultados apontaram que o uso do trifluorometanossulfonato de escândio como catalisador permitia que as policondensações ocorressem a temperaturas baixas o suficiente, a ponto de que as hidroxilas laterais, de menor reatividade, não participassem da reação. Assim, tais

hidroxilas podiam ser posteriormente funcionalizadas, a fim de atingir as propriedades de interesse.

Zhu *et al.* (2013b) sintetizaram um poliéster, contendo vários grupamentos hidroxila laterais, por policondensação direta do ácido succínico com decametilenoglicol e ácido málico. Primeiramente, a esterificação ocorria a 80 °C, sob fluxo de nitrogênio, e usando trifluorometanossulfonato de disprósio como catalisador. Em seguida, foi realizada a policondensação a pressão reduzida. Ao final do processo, o catalisador era removido por extração em uma coluna de óxido de alumínio. É importante ressaltar que, assim como reportado por Hahn *et al.* (2013), a baixa temperatura de reação possibilita que as hidroxilas secundárias não reajam. O poli(succinato de decametileno) hidroxilado foi, então, reagido com poli(etilenoglicol) na presença de dicitlohexilcarbodiimida e 4-dimetilaminopiridina, utilizando tetrahidrofurano como solvente e sob fluxo de nitrogênio. Copolímeros anfífilicos de poli(succinato de decametileno)-g-poli(etilenoglicol) foram sintetizados e purificados por um processo envolvendo filtração, precipitação e diálise. Estudos de formação de micelas em meio aquoso mostraram que os poliésteres podem dar origem a agregados nanométricos, com morfologias e diâmetros dependentes do teor de poli(etilenoglicol) adicionado ao polímero. Por fim, os autores ressaltaram que os poliésteres obtidos poderiam ser utilizados no carreamento de fármacos, uma vez que permitiam a formação de micelas, são biodegradáveis, não tóxicos e biocompatíveis.

Cicogna *et al.* (2014) realizaram a funcionalização pós-polimerização de uma amostra de poli(succinato de butileno) comercial por um método baseado na reação de acoplamento entre um nitróxido funcional, mais especificamente derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinaoxil (TEMPO) contendo diferentes funcionalidades, e macrorradicais de poli(succinato de butileno) gerados por extração de hidrogênio utilizando peróxido. A funcionalização do poli(succinato de butileno), estendida com algumas modificações para uma amostra de poli(ácido láctico) comercial, foi realizada em um misturador, utilizando peróxido de benzoíla ou di(tert-butilperóxiisopropil)benzeno como iniciadores peróxidos a 120 ou 150 °C, respectivamente. A metodologia consistiu em adicionar o poli(succinato de butileno) ao misturador e, transcorridos dois e três minutos a partir da fusão do polímero, adicionar o agente de funcionalização e o peróxido, respectivamente. Os resultados permitiram concluir que os derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinaoxila foram acoplados com

sucesso à cadeia principal do polímero. Em especial, o uso de um composto pró-fluorescente mostrou, inequivocamente, a eficácia da metodologia proposta. Adicionalmente, foi possível mostrar que o polímero preserva sua estrutura inicial, indicando a ausência de reações paralelas de reticulação, geralmente presentes no tratamento via radicais livres de poliésteres alifáticos biodegradáveis. Por fim, os autores afirmaram que a metodologia proposta representa uma nova ferramenta para a modificação de polímeros que pode ser útil na síntese de traçadores fluorescentes.

Alguns autores reportaram também poliésteres succínicos com potencial de aplicação em fins biomédicos sem a necessidade de uma posterior funcionalização. Chen *et al.* (2008), por exemplo, sintetizaram um poliéster biodegradável anfifílico por meio da policondensação em estado fundido do tetra-etilenoglicol com o ácido succínico. As reações foram conduzidas em temperaturas crescentes de 120 a 200 °C, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando titanato de tetrabutila, cloreto de estanho ou ácido p-toluenossulfônico como catalisadores. Os resultados mostraram que o poli(succinato de tetra-etilenoglicol) se auto organiza em uma estrutura micelar quando em água, que tal agregação é termo sensível e que as temperaturas críticas podem ser controladas pela concentração da solução. Adicionalmente, verificou-se a formação de partículas arredondadas, embora a morfologia micelar difira, a depender do solvente a que o polímero está exposto. Tais propriedades o qualificam como um poliéster promissor para uso biomédico como, por exemplo, carreador de fármacos ou arcabouço na engenharia de tecidos.

5.2. Síntese de poliésteres succínicos e funcionalização

Como mencionado anteriormente, a presente seção de tese tem como objetivo a síntese de poliésteres derivados do ácido succínico (SA) funcionalizados. Busca-se avaliar a viabilidade de promover modificações que permitam obter diferentes propriedades finais, porém mantendo a estrutura principal da cadeia polimérica e, conseqüentemente, as propriedades que dependam da mesma. Em particular, pretende-se avaliar a possibilidade de funcionalizar poliésteres de origem sustentável, para uso futuro nas áreas médica e farmacêutica.

Dentre as diversas possibilidades supracitadas, optou-se por produzir polímeros contendo duplas ligações pendentes ao longo da cadeia polimérica, uma vez que a

modificação química destas duplas ligações pode ser conseguida com auxílio de técnicas de *Click Chemistry*, mais especificamente, funcionalização tiol-eno (KADE *et al.*, 2010).

Em reações tiol-eno, ligações alceno (C=C) reagem com tióis, compostos organossulfurados que contêm um grupo sulfidril (-S-H) terminal. Tais reações podem ocorrer tanto por mecanismos nucleofílicos, quanto mecanismos radicalares. Como vantagens para o mecanismo proposto, podem ser citadas a alta eficiência e robustez das reações tiol-eno, além do fato de tióis estarem presentes naturalmente em sistemas biológicos, facilitando bioconjugações (SUMERLIN e VOGT, 2010).

Optou-se, portanto, por estudar a copolimerização do ácido succínico (SA) com etilenoglicol (EG) e um ácido carboxílico que contivesse duplas ligações pendentes em sua estrutura. O uso do SA é preferível ao uso do ácido-2,5-furanodicarboxílico por resultar em resinas mais estáveis e mais facilmente processáveis. Neste cenário, foi escolhido como comonômero o ácido itacônico (IA). Este último pode ser também obtido por rota biotecnológica, tendo sido igualmente listado pelo Departamento de Energia Americano como um composto de grande potencial de aplicação na indústria química baseada em compostos renováveis (WERPY e PETERSEN, 2004). Não foram encontrados na literatura trabalhos envolvendo o uso de reações do tipo tiol-eno para modificações de poliésteres derivados do ácido succínico e do ácido itacônico simultaneamente.

5.2.1. Caracterização de poliésteres succínicos funcionalizados

5.2.1.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Nesta etapa do trabalho, as análises de cromatografia de permeação de gel (GPC) foram realizadas em um cromatógrafo Agilent 1260, equipado com um detector refratométrico, utilizando dimetilformamida (DMF) como fase móvel sob vazão constante de 1 mL/min. Foram utilizadas colunas PLgel 5 μ m e PLgel 5 mm, mantidas a 40 °C. O instrumento foi calibrado utilizando padrões de poli(metacrilato de metila) (550 - 46890 Da). Todas as amostras foram previamente filtradas em membrana 0,2 μ m para remoção de insolúveis.

5.2.1.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A caracterização dos poliésteres succínico-itacônicos funcionalizados demandou também a utilização da técnica de ressonância magnética nuclear para determinar a estrutura de cadeias poliméricas. Esta técnica explora interações existentes entre um campo magnético estável e o momento magnético exibido por alguns núcleos (“spin” não nulo) (BRANDOLINI e HILLS, 2000; CANEVAROLO, 2004). Dessa forma, a depender das características estruturais da amostra, ela pode responder ao campo eletromagnético de maneira específica, sendo registrado um espectro de RMN.

Para realizar as análises de RMN, cada amostra foi solubilizada em dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado (2 - 2,2 mL). Os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (^1H) foram adquiridos em um equipamento Bruker AV-III 400 a 303 K em à frequência de 400.13 MHz.

Uma vez obtidos os espectros, pode-se calcular a quantidade de cada composto a partir de relações entre as integrais dos picos característicos dos compostos. O cálculo de tais relações será apresentado ao longo do texto, sempre que pertinente.

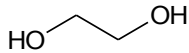
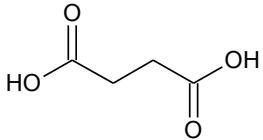
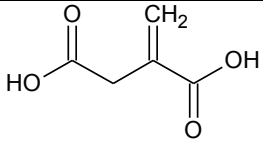
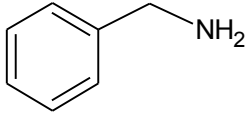
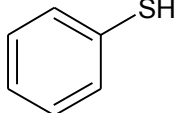
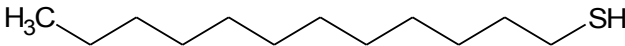
5.2.2. Insumos químicos

Diversos compostos químicos foram utilizados como reagentes ou como auxiliares durante as reações e nas diversas análises realizadas. A Tabela 35 reúne os monômeros utilizados, seus fabricantes e teores de pureza. Os compostos químicos utilizados como auxiliares foram:

- óxido de antimônio (III), fabricado pela Sigma-Aldrich com pureza mínima de 99%;
- peróxido de benzoíla (BPO), fabricado pela Sigma-Aldrich com pureza mínima de 75% e contendo aproximadamente 25% de umidade;
- 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA), fabricada pela Sigma-Aldrich com pureza mínima de 99%;
- hidroquinona (HQ), fabricada pela Sigma-Aldrich com pureza mínima de 99%;
- dimetilsulfóxido deuterado, fabricado pela Sigma-Aldrich com pureza mínima de 99,9%;

- dimetilformamida (HFIP), fabricado pela Apollo Scientific com pureza mínima de 99,9%.

Tabela 35. Monômeros utilizados nas polimerizações.

	Etilenoglicol (EG) Fabricante: Sigma-Aldrich Pureza mínima: 99%
	Ácido Succínico (SA) Fabricante: Sigma-Aldrich Pureza mínima: 99%
	Ácido Itacônico (IA) Fabricante: Sigma-Aldrich Pureza mínima: 99%
	Benzilamina (BA) Fabricante: Sigma-Aldrich Pureza mínima: 99%
	Tiofenol (TP) Fabricante: Sigma-Aldrich Pureza mínima: 99%
	1-dodecanotiol (DT) Fabricante: Sigma-Aldrich Pureza mínima: 98%

Todos os materiais foram usados como recebidos, não tendo sido feito esforços de purificação adicional.

5.2.3. Síntese do poliéster succínico-itacônico

Para realizar a síntese dos poliésteres succínicos, optou-se por seguir rota química similar àquela já adotada para a produção de poliésteres furânicos. Segundo tal metodologia, o SA é esterificado com EG e IA dando origem a ésteres. Tais compostos são subsequentemente transesterificados sob vácuo, originando poliésteres, como ilustrado na Figura 81. Dessa forma, procedimentos similares aos adotados e descritos anteriormente foram usados para a síntese dos materiais.

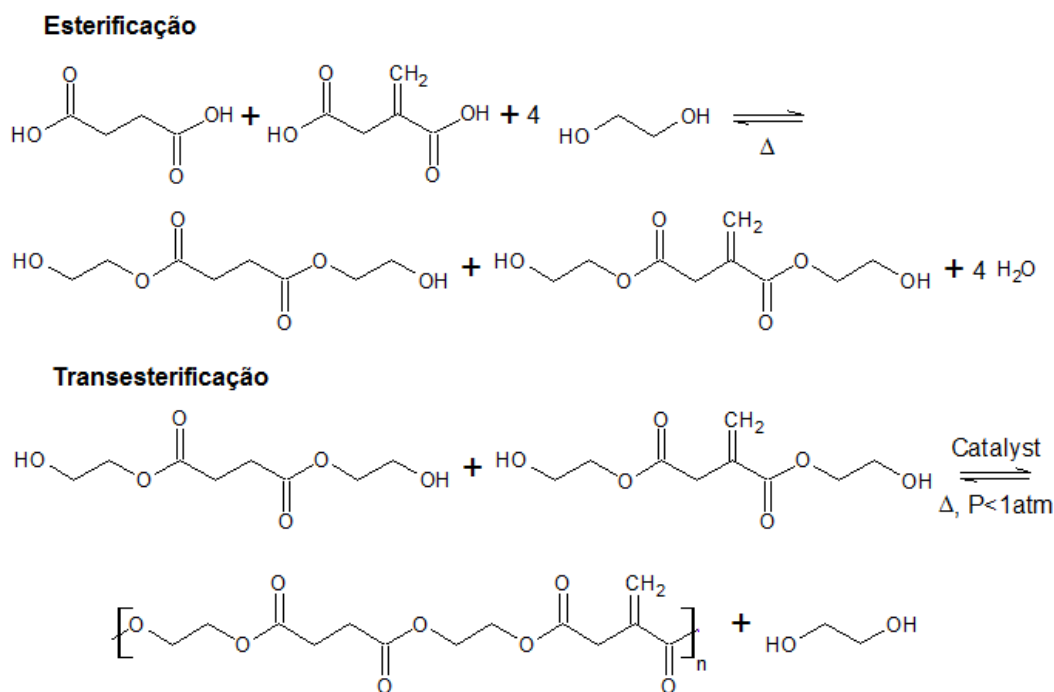


Figura 81. Esquema ilustrativo da síntese do poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno).

Um dos pontos-chave da síntese deste copolímero é garantir que as duplas ligações permaneçam no polímero final. Neste sentido, a baixa estabilidade térmica do IA (confirmada por análise termogravimétrica e ilustrada na Figura 82) restringe a temperatura de reação, o que reduz a taxa de polimerização e, conseqüentemente, a massa molar do poliéster final. A temperatura na qual reações de policondensação são geralmente conduzidas pode favorecer a geração de radicais livres a partir da insaturação, podendo promover reticulações indesejadas na cadeia polimérica. Assim, o uso de hidroquinona (HQ) como sequestrante de radicais livres foi avaliado, a fim de evitar, ou ao menos minimizar, a ocorrência de ligações cruzadas intercadeias. Vale ressaltar que técnica semelhante foi aplicada com sucesso por Billiet *et al.* (2008) na policondensação em massa com alcinos na presença de hidroquinona.

As reações de policondensação para a síntese dos poliésteres succínico-itaconônicos foram conduzidas em uma unidade reacional, ilustrada na Figura 83, composta por um balão de duas bocas de fundo redondo de 50 ml imerso em um banho contendo óleo de silicone. A temperatura do banho era controlada com o auxílio de um termopar imerso no fluido térmico, o qual era aquecido por meio de uma placa de aquecimento microprocessada fabricada pela Stuart. O reator foi acoplado a uma

conexão curva, conectada a um condensador tipo serpentina refrigerado por água corrente. Um segundo balão de 50 mL serviu como coletor de subprodutos condensados. Uma linha de nitrogênio garantia o arraste de subprodutos voláteis durante a etapa de esterificação. A manutenção do vácuo na etapa de transesterificação foi conseguida com o auxílio de uma bomba de vácuo Edwards modelo RV5 conectada ao topo do condensador serpentina. O meio reacional foi magneticamente agitado.

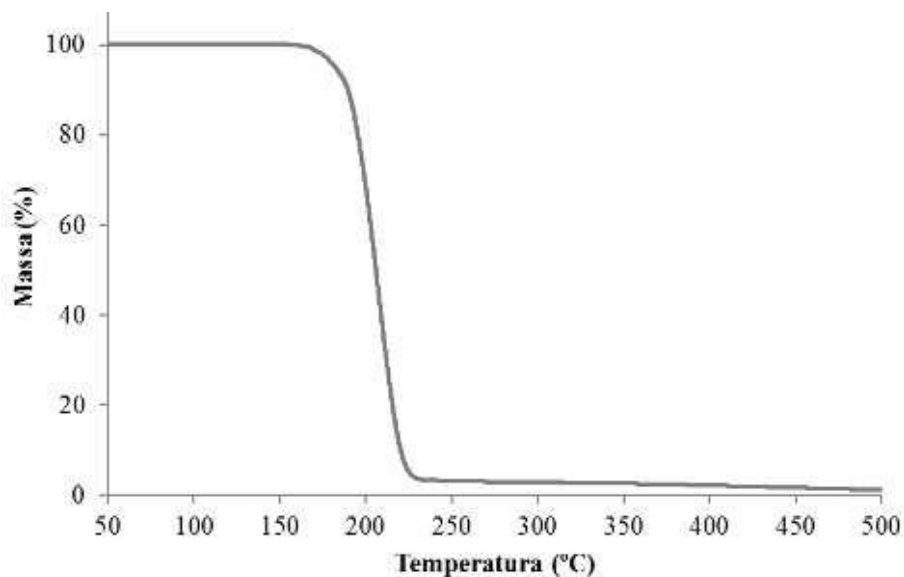


Figura 82. Termograma de TGA para o ácido itacônico.

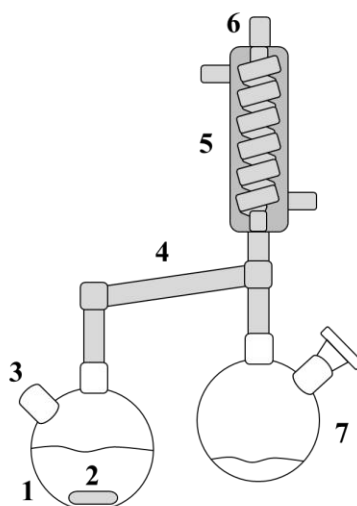


Figura 83. Esquema ilustrativo da unidade reacional usada para a síntese de poliésteres succínicos, na qual: 1) reator; 2) agitador magnético; 3) linha de N₂; 4) linha de interligação isolada; 5) condensador; 6) exaustão de N₂ ou linha de vácuo; 7) vaso coletor de condensados.

Para a síntese do poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno), aproximadamente 12,9 g de SA, 6,1 g de IA e 19,4 g de EG foram adicionados ao sistema, de forma a atingir uma proporção molar de 2OH:1COOH, na qual o IA representava 30% molar de todo o ácido carboxílico adicionado. HQ foi adicionada no início da reação ($\approx 0,5\text{g}$), correspondendo a 10% do número de mols de IA adicionado ao sistema.

A etapa de esterificação foi conduzida sem a adição de trióxido de antimônio (catalisador) e sob fluxo de nitrogênio. Transcorrido o tempo estipulado para reação, 0,2 g de catalisador eram adicionados ao sistema e a pressão era reduzida. Ambas as etapas de esterificação e transesterificação foram conduzidas a 150 °C, a fim de não ultrapassar a temperatura de degradação do IA, ilustrada na Figura 82. A Tabela 36 reúne as proporções molares e a duração de cada reação para síntese dos poliésteres.

Tabela 36. Reações formuladas para a síntese do poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno).

<i>EXP</i>	<i>EG/ácido (mol)</i>	<i>IA/ácido (mol)</i>	<i>HQ/IA (mol)</i>	<i>Sb₂O₃/ácido (mol)</i>	<i>Duração Etapa 1 (h)</i>	<i>Duração Etapa 2 (h)</i>	<i>Duração Total (h)</i>
R1	2,0	0,3	0,1	0,005	5	9	14
R2	2,0	0,3	0,1	0,005	5	9	14
R3	2,0	0,3	0,1	0,005	4	18	22

Comparando-se inicialmente os resultados de GPC das reações R1, R2 e R3, ilustrados na Figura 84 e reunidos na Tabela 37, percebe-se que o experimento R2 foi aquele que resultou em polímeros de menor massa molar. Tal resultado pode ser explicado por uma baixa vazão de nitrogênio, que não foi capaz de remover eficientemente os subprodutos voláteis de reação, como discutido nos capítulos anteriores. Tal afirmação é corroborada pelo grande refluxo de condensado para o reator observado ao longo da etapa de esterificação e pelo aspecto opaco ao final desta etapa, como pode ser percebido na comparação com o produto de esterificação da reação 3, ilustrada na Figura 85. A não remoção de subprodutos restringiu o deslocamento do equilíbrio químico da reação de esterificação, dificultando a formação dos ésteres e, conseqüentemente, dos poliésteres, originando polímeros com menor tamanho de cadeia. Percebe-se também que o poliéster sintetizado em R1 apresentou massas

molares menor que em R3. Essa diferença pode ser creditada, principalmente, ao menor tempo de transesterificação, como observado na Tabela 36.

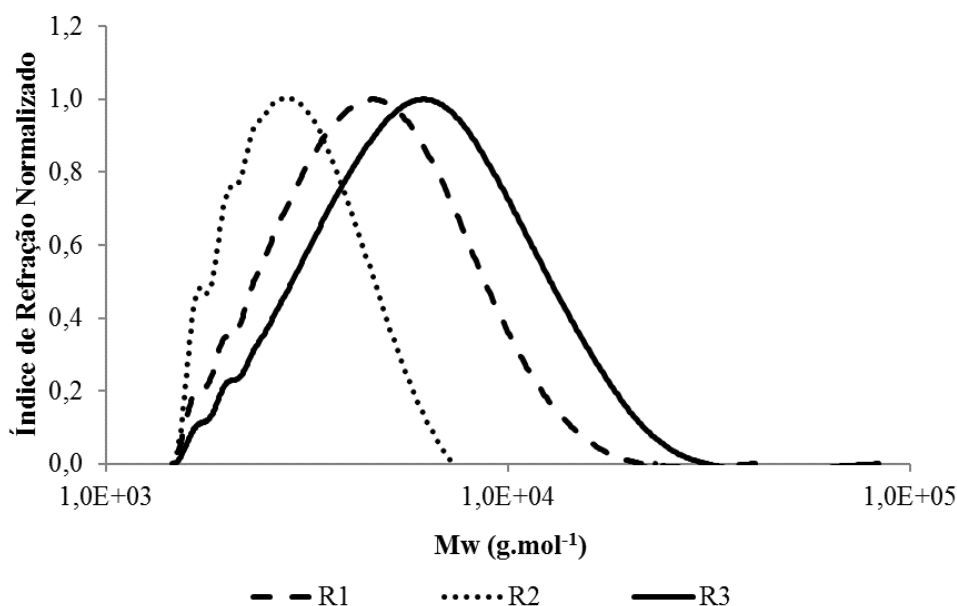
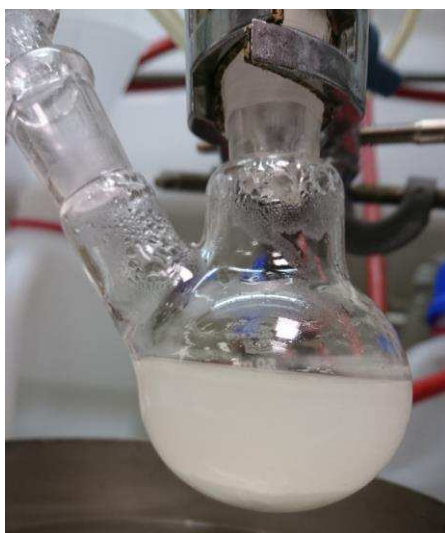


Figura 84. Cromatogramas de GPC para os produtos de policondensação das reações conduzidas com ácido succínico na presença de hidroquinona.

Tabela 37. Massas molares médias dos poliésteres sintetizados.

<i>Exp.</i>	<i>Mn (g/gmol)</i>	<i>Mw (g/gmol)</i>	<i>PDI</i>
R01	$3,6 \times 10^3$	$4,9 \times 10^3$	1.3
R02	$2,6 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	1.2
R03	$4,6 \times 10^3$	$6,6 \times 10^3$	1.4

A análise dos resultados de ressonância magnética nuclear dos polímeros sintetizados foi realizada, tomando por base os picos característicos de determinadas ligações na amostra do polímero. A Figura 86 ilustra o espectro obtido para o poliéster sintetizado no experimento R3. Vale ressaltar que os espectros obtidos para os demais experimentos estão ilustrados no Apêndice A.



R2



R3

Figura 85. Produtos obtidos ao final da etapa de esterificação para as reações: R2 e R3.

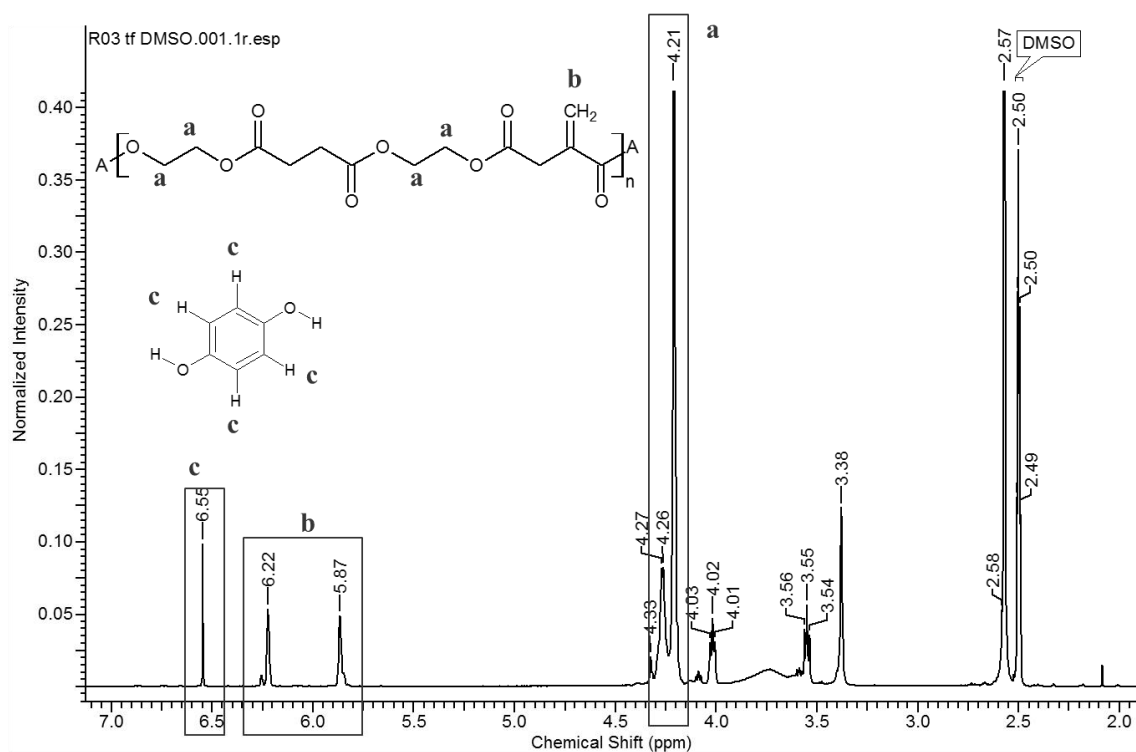


Figura 86. Espectro de ressonância magnética nuclear do produto R3 contendo picos característicos.

A fim de confirmar o não consumo das duplas ligações e sua conseqüente inserção na cadeia polimérica, foi considerado que na cadeia de poliéster o número de mols de EG era igual ao número total de mols de ácido (SA + IA). Assim, a relação das

áreas registradas para os picos respectivos às ligações ésteres e às duplas ligações, após serem normalizadas pelo número de hidrogênios que contribuem para cada pico, permite quantificar as duplas ligações presentes no polímero final. Sabendo-se que o número de mols de IA adicionado às reações correspondeu a 30% do número de mols total, pode-se escrever a Equação 51. A quantificação da HQ presente na mistura reacional, por sua vez, foi realizada tomando-se por base a relação das áreas respectivas ao anel e às duplas ligações do IA. Sabendo-se que o número de mols de HQ adicionado correspondeu a 10% do número de mols de IA, pode-se escrever a Equação 51 (que representa a relação entre a integral dos picos referentes às duplas ligações do IA e ao EG ligado como éster) e a Equação 52 (que representa a relação entre a integral dos picos referentes à HQ e ao IA).

$$\frac{n_{IA}}{n_{EG-éster}} = \frac{n_{IA}}{n_{Ácido}} = \frac{\left(\left(A_{6,22} + A_{5,87}\right)/2\right)}{\left(A_{4,21}/4\right)} = 0,3 \quad (51)$$

$$\frac{n_{HQ}}{n_{IA}} = \frac{\left(A_{6,55}/4\right)}{\left(\left(A_{6,22} + A_{5,87}\right)/2\right)} = 0,1 \quad (52)$$

Analisando os resultados das relações entre as áreas, reunidos na Tabela 38, percebe-se que nas três reações os resultados foram próximos ao esperado, indicando a incorporação satisfatória das duplas ligações à cadeia polimérica, sem que tenha ocorrido o consumo por geração de radicais livres. Soma-se a isso a não observação da transformação da HQ em benzoquinona; dada a reação com radicais livres, o que resultaria em um pico em aproximadamente 7,5 ppm. Esses resultados indicaram a bem sucedida reação de funcionalização do poliéster succínico, ainda não reportada na literatura. Esse aspecto pode incentivar o uso desses materiais em aplicações médicas e farmacêuticas futuras.

Os resultados obtidos indicaram que a reação pode ser satisfatoriamente conduzida na ausência de HQ. Para confirmação de tal hipótese uma réplica da reação, contudo sem a adição de HQ, foi realizada segundo as condições de síntese reunidas na Tabela 39. O espectro de RMN obtido para o experimento R8, ilustrado na Figura 87, assim como as relações calculadas na Tabela 40, mostram que não houve o consumo de duplas ligações por geração de radicais livres. Dessa forma, os poliésteres podem ser preparados em condições relativamente simples de reação.

Tabela 38. Relação entre as integrais das áreas.

RMN	R1		R2		R3	
	Pico	Área	Pico	Área	Pico	Área
HQ	6,55	0,0076	6,55	0,0082	6,55	0,0087
IA 1	6,22	0,0214	6,22	0,0219	6,22	0,0234
IA 2	5,87	0,0212	5,87	0,0220	5,87	0,0235
EG-éster	4,21	0,2767	4,21	0,2782	4,21	0,3042
IA / EG	$(6,22+5,87)/(4,21)$	0,3	$(6,22+5,87)/(4,21)$	0,3	$(6,22+5,87)/(4,21)$	0,3
HQ/AI	$6,55/(6,22+5,87)$	0,1	$6,55/(6,22+5,87)$	0,1	$6,55/(6,22+5,87)$	0,1

Tabela 39. Condições de síntese de poliésteres succínicos na presença e ausência de hidroquinona.

EXP	EG/ácido (mol)	AI/ácido (mol)	HQ/AI (mol)	Sb ₂ O ₃ /ácido (mol)	Duração Etapa 1 (h)	Duração Etapa 2 (h)	Duração Total (h)
R3	2,0	0,3	0,1	0,005	4	18	22
R8	2,0	0,2	0,0	0,005	4	20	24

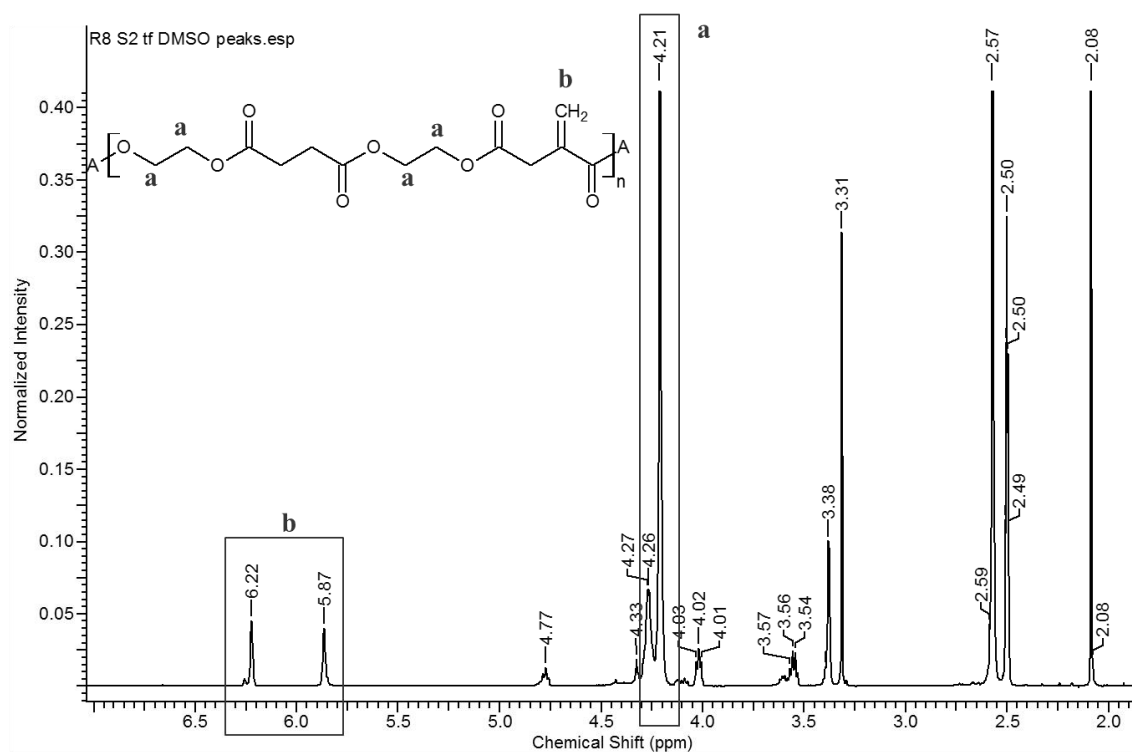


Figura 87. Espectro de ressonância magnética nuclear do produto R8 contendo picos característicos.

Tabela 40. Áreas dos picos característicos das duplas ligações (IA 1 e IA2) e dos ésteres ($EG_{\text{éster}}$) registradas para os poliésteres sintetizados.

<i>RMN</i>	<i>R3 (com HQ)</i>		<i>R8 (sem HQ)</i>	
	<i>Pico</i>	<i>Área</i>	<i>Pico</i>	<i>Área</i>
IA 1	6,22	0,0234	6,22	0,0221
IA 2	5,87	0,0235	5,87	0,0218
EG_{éster}	4,21	0,3042	4,21	0,2902
IA / EG_{éster}	(6,22 + 5,87) / (4,21)		(6,22 + 5,87) / (4,21)	
	0,3		0,3	

Analisando os cromatogramas de permeação em gel ilustrados na Figura 88 e os resultados de massas molares médias reunidos na Tabela 41, percebe-se uma maior massa molar obtida na reação R8 frente ao observada em R3. Tal diferença é creditada a um maior tempo de transesterificação, não sendo resultado da presença de HQ em R3. Apesar da HQ possuir hidroxilas, que podem em teoria sofrer esterificação com um ácido carboxílico, a taxa de esterificação é muito mais baixa que a do etileno glicol.

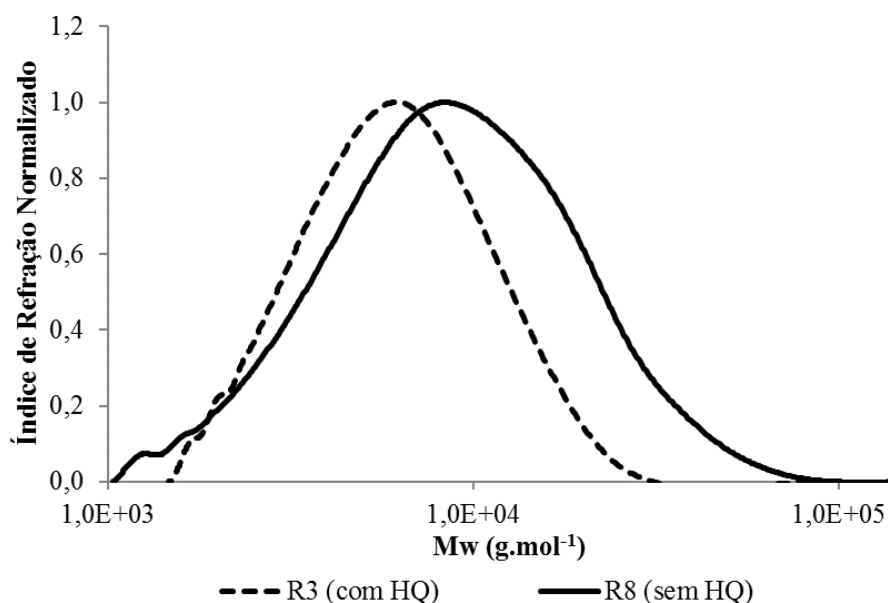


Figura 88. Comparação dos cromatogramas de permeação em gel obtidos para os produtos das reações R3 e R8.

Tabela 41. Comparação das massas molares médias de R3 e R8.

<i>Exp.</i>	<i>Mn (g/gmol)</i>	<i>Mw (g/gmol)</i>	<i>PDI</i>
R03 (com HQ)	4,6 x 10 ³	6,6 x 10 ³	1,4
R08 (sem HQ)	5,7 x 10 ³	11,2 x 10 ³	2,0

É importante ressaltar que o presente trabalho difere dos processos descritos na literatura de síntese de poliésteres utilizando ácido itacônico, nos quais o uso de sequestrante de radicais livres (como a hidroquinona) se mostrou indispensável para impedir a ocorrência de reticulação (dado a geração de radicais livres) no poliéster final. No presente estudo, foi possível obter os poliésteres de interesse sem que fossem percebidas perdas nas duplas ligações em todas as reações, incluindo aquela realizada sem a presença de hidroquinona. Para tanto, foi indispensável impor como restrição ao processo a realização da polimerização a uma temperatura abaixo da degradação do ácido itacônico, obtida por análise termogravimétrica como sendo pouco superior a 160 °C, como já mostrado na Figura 82. Além disso, a reação foi conduzida em massa, sem adição de solventes, e segundo rota de interesse comercial, constituída por etapa de esterificação e transesterificação.

5.3. Funcionalização de poliésteres succínico-itacônicos

Uma vez comprovada a possibilidade de síntese de poliésteres succínico itacônicos mantendo as duplas ligações pendentes na cadeia polimérica, foram realizados os estudos de funcionalização. Para tanto, o tiofenol (TP) foi escolhido como molécula modelo para realização das reações tiol-eno que originariam os polímeros funcionalizados. Três diferentes abordagens foram adotadas:

- I) funcionalização do IA como monômero – IA era previamente funcionalizado com TP e o produto de reação era, então, utilizado como monômero para a polimerização. A Figura 89 ilustra tal metodologia;
- II) funcionalização do éster derivado do IA – primeiramente era realizada a esterificação do IA com o EG. O éster obtido de tal reação era, então, funcionalizado com TP. Por fim, o produto resultante era transesterificado, dando origem ao poliéster, como esquematizado na Figura 90.

III) funcionalização após a polimerização – o poliéster succínico-itacônico era previamente sintetizado e, posteriormente, reagido com TP. A Figura 91 representa tal metodologia.

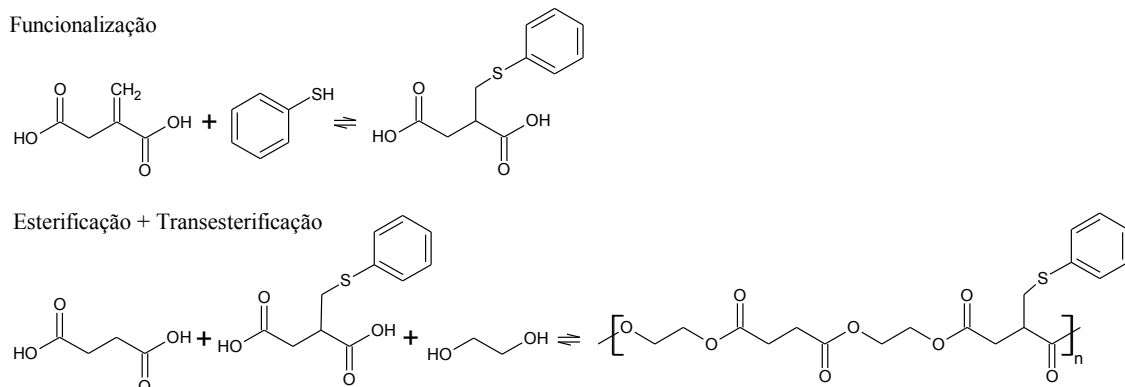


Figura 89. Funcionalização do IA como monômero.

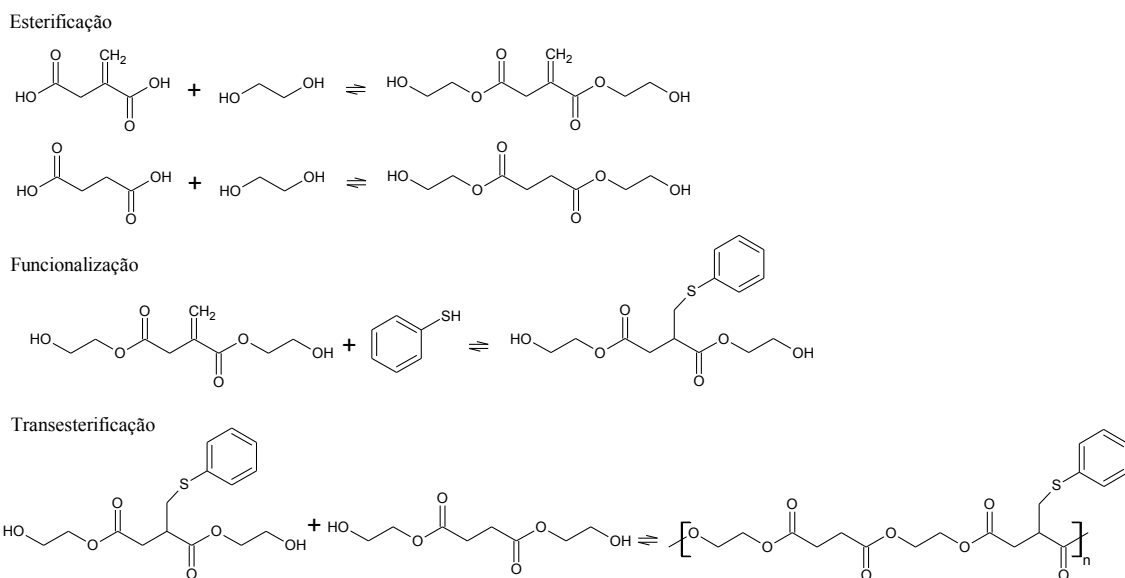


Figura 90. Funcionalização do éster após a etapa de esterificação.

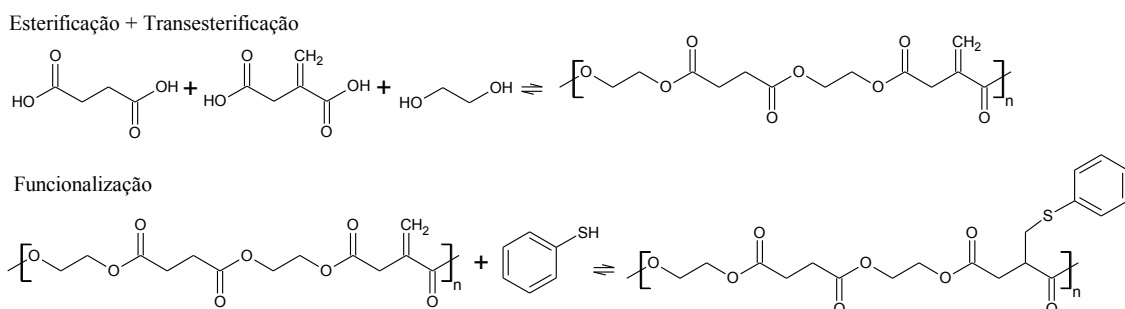


Figura 91. Funcionalização do polímero após a etapa de transesterificação.

Nas sessões seguintes serão exploradas tais metodologias e apresentados os resultados obtidos para conversão e distribuição de massas molares para os poliésteres funcionalizados sintetizados.

5.3.1. Primeira metodologia de funcionalização - funcionalização do ácido itacônico como monômero

A primeira metodologia de funcionalização baseou-se na reação do IA com TP previamente à polimerização. Tal metodologia visava a originar um monômero funcionalizado que fosse posteriormente esterificado e transesterificado, dando origem ao poliéster contendo a funcionalização.

Primeiramente, a reação do IA com TP foi estudada na presença de benzilamina (BA) e utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente, conforme ilustrado na Figura 92. A BA, por ser um composto básico, atua como catalisador para a reação tiol-eno conduzida pela rota nucleofílica.

O IA era adicionado a um vial contendo DMF previamente imerso em um banho térmico a 50 °C. Assim que a solubilização do IA era conseguida, TP e BA eram adicionados, o vial era fechado e a reação era conduzida por 24h. A Tabela 42 reúne as proporções dos reagentes adicionados em cada experimento.

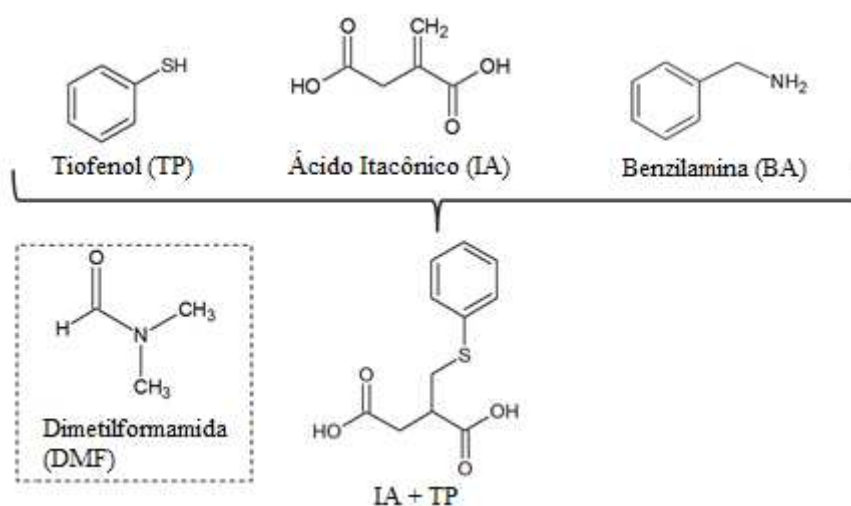


Figura 92. Esquema simplificado da funcionalização do ácido itacônico com tiofenol usando benzilamina como catalisador.

Tabela 42. Condições de funcionalização do ácido itacônico utilizando benzilamina como catalisador.

<i>EXP</i>	<i>IA</i> (g)	<i>TP</i> (g)	<i>BA</i> (g)	<i>DMF</i> (g)	<i>TP/IA</i> (mol)	<i>BA/IA</i> (mol)	<i>BA/TP</i> (mol)	<i>DMF/reag.</i> (mol)	<i>DMF/reag.</i> (peso)
F4	0,5	0,9	0,8	6,4	2,0	2,0	1,0	4,6	3,0
F5	0,5	0,9	0,8	6,9	2,0	2,0	1,0	4,9	3,2
F7	0,5	0,9	0,8	6,5	2,0	2,0	1,0	4,6	3,0
F8	0,5	0,9	0,2	4,7	2,0	0,5	0,2	4,7	3,0

Análises de RMN foram conduzidas para amostras coletadas no início e final de cada experimento, a fim de calcular as conversões alcançadas. O cálculo da conversão do IA foi realizado com base no decaimento da área dos picos de RMN referentes às duplas ligações no início e no final da funcionalização. Para TP e BA, o cálculo seguiu o mesmo raciocínio, embora tomando-se por base os picos de RMN respectivos a cada componente. Os espectros obtidos são reunidos no Apêndice A. Observando-se os valores de conversões reunidos na Tabela 43, percebe-se que:

- o consumo das duplas ligações do IA foi total, independentemente da quantidade de BA utilizada;
- a conversão do TP foi completa, como percebido pela ausência do pico característico do TP;
- a redução dos picos característicos da BA indica que a BA também reagiu, o que pode ser indesejável no caso de se ter interesse em produzir apenas compostos contendo tióis;
- as conversões de TP e BA foram maiores que a quantidade de duplas ligações disponíveis para reação.

Esta última observação é interessante, uma vez que indica que reações paralelas estão ocorrendo concomitantemente à funcionalização. A ocorrência de funcionalização é garantida pela ausência dos picos característicos das duplas ligações. Contudo, as reações paralelas à funcionalização não serão aqui discutidas por estarem fora do escopo do presente trabalho.

Tabela 43. Conversões observadas para as reações de funcionalização do AI com TP e BA.

<i>EXP</i>	<i>TP/IA</i> (mol)	<i>BA/IA</i> (mol)	<i>BA/TP</i> (mol)	<i>Conv. TP</i> (NMR)	<i>Conv. BA</i> (NMR)	<i>Conv. IA</i> (NMR)
F4	2,00	2,01	1,01	100	77	100
F5	2,01	2,00	1,00	100	80	100
F7	2,00	1,99	1,00	100	80	100
F8	2,01	0,50	0,25	100	53	100

Dessa forma, objetivando evitar a concorrência entre TP e BA pelas duplas ligações e avaliar as conversões de IA com TP e BA, novos estudos foram realizados utilizando os reagentes independentemente. As reações, ilustradas na Figura 93, foram conduzidas segundo a mesma metodologia já descrita e as condições de síntese são reunidas na Tabela 44.

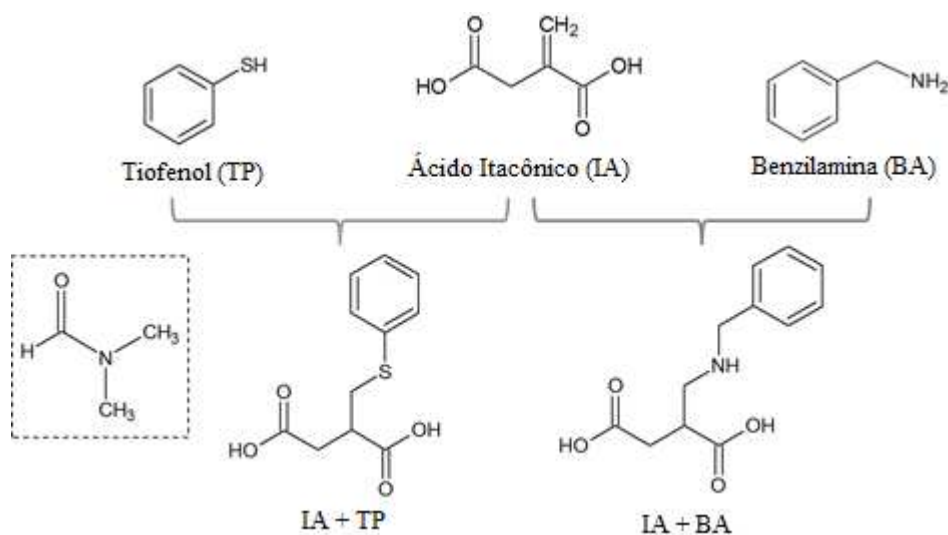


Figura 93. Esquema simplificado da funcionalização do ácido itacônico com tiofenol ou benzilamina.

Tabela 44. Conversões observadas para as reações de funcionalização do IA com TP e BA, isoladamente.

<i>EXP</i>	<i>IA</i> (g)	<i>TP</i> (g)	<i>BA</i> (g)	<i>DMF</i> (g)	<i>TP/IA</i> (mol)	<i>BA/IA</i> (mol)	<i>BA/TP</i> (mol)	<i>DMF/reag.</i> (mol)	<i>DMF/reag.</i> (peso)
F9	0,5	0,9	0,0	4,0	2,0	0,0	0,0	4,8	3,0
F10	0,5	0,0	0,8	4,0	0,0	2,0	0,0	4,7	3,0

Os espectros de RMN para a reação com TP (Figura 94) e para a reação com BA (Figura 95) permitiram calcular as conversões obtidas em cada experimento. Os resultados reunidos na Tabela 45 mostram que a cinética de reação das duplas ligações é mais rápida com TP, indicando uma conversão de 48% após 1h de reação, contra 12% para a BA. Após 24 h de reação, a funcionalização com tiol atingiu conversão total, enquanto a reação com a amina atingiu 98%. Tais resultados indicam ser possível realizar a funcionalização do monômero com TP, mesmo na ausência de catalisador, assim como promover a funcionalização do IA com a BA. É importante salientar que novamente são observadas conversões maiores que as esperadas estequiometricamente, indicando a ocorrência de reações paralelas. Esses resultados mostram que a reação do IA com resíduos sulfidrílicos ou aminados de compostos orgânicos pode ser de fato viável, permitindo a bioconjugação desses polímeros com moléculas naturais no futuro. Cumpre salientar que a maior parte das proteínas, e das enzimas em particular, tem resíduos sulfidrílicos e/ou aminados na molécula que podem constituir centros reativos para bioconjugação.

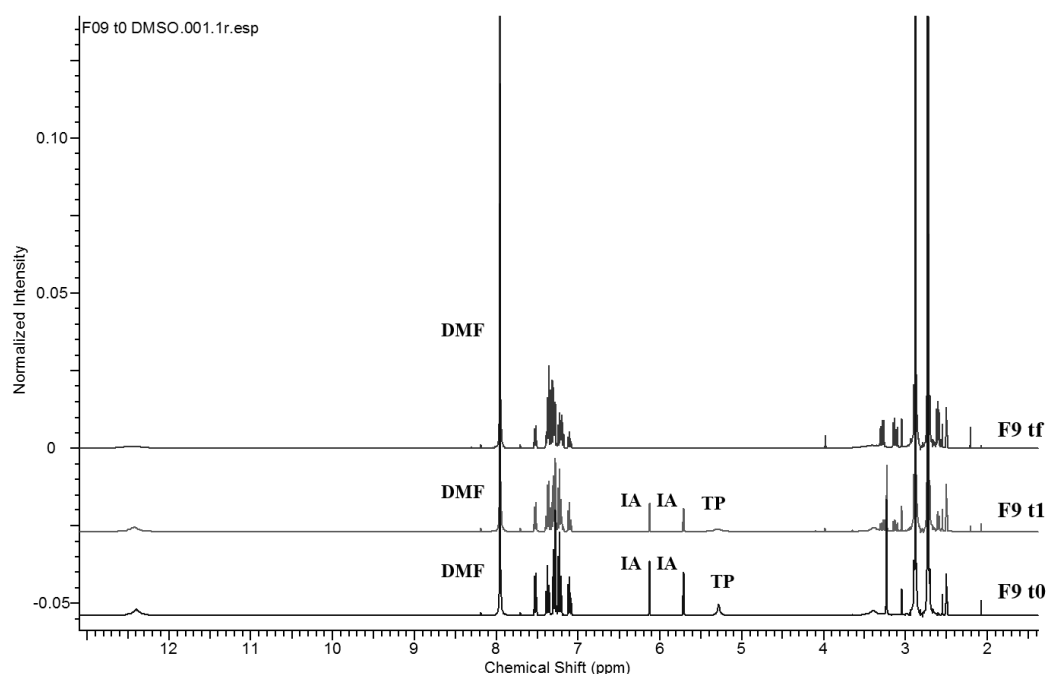


Figura 94. Espectro de RMN para a reação de funcionalização do ácido itacônico com tiofenol, onde: “F9 t0” representa o início da reação; “F9 t1” é a amostra analisada após 1h de reação; “F9 tf” representa o final da reação.

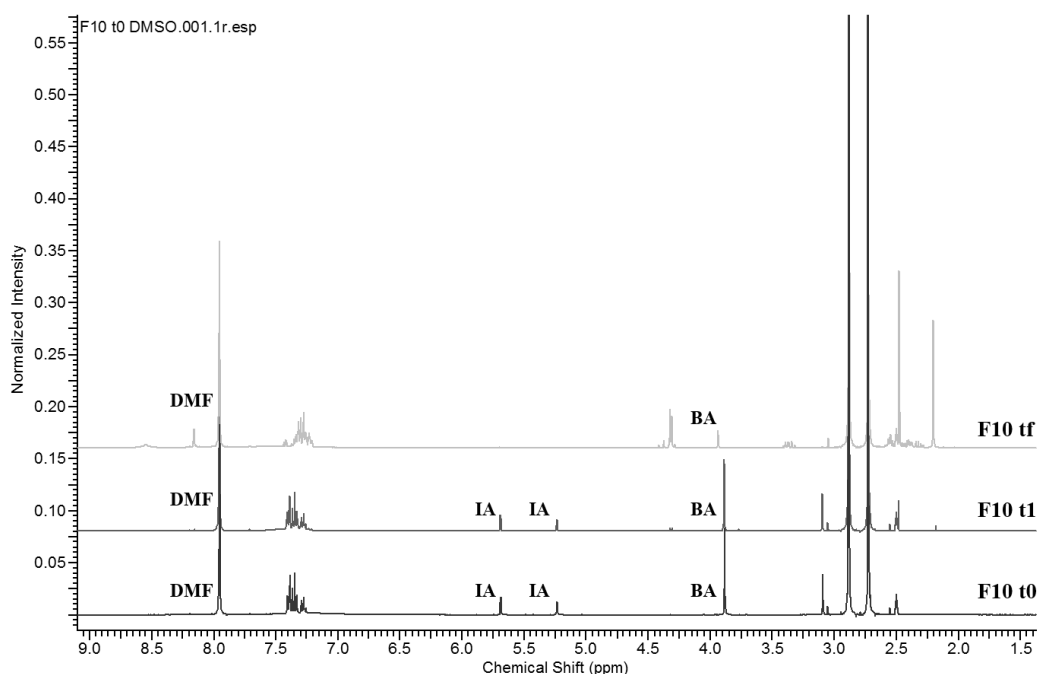


Figura 95. Espectro de RMN para a reação de funcionalização do ácido itacônico com benzilamina, onde “F10 t0” representa o início da reação; “F10 t1” é a amostra analisada após 1h de reação; “F10 tf” representa o final da reação.

Tabela 45. Conversões observadas para as reações de funcionalização do AI com TP e BA independentemente.

<i>EXP</i>	<i>TP/IA (mol)</i>	<i>BA/IA (mol)</i>	<i>Conv. 1h TP (NMR)</i>	<i>Conv. 1h BA (NMR)</i>	<i>Conv. 1h IA (NMR)</i>	<i>Conv. Final TP (NMR)</i>	<i>Conv. Final BA (NMR)</i>	<i>Conv. Final IA (NMR)</i>
F9	2,0	0,0	35	0	48	100	0	100
F10	0,0	2,0	0	11	12	0	83	98

O uso da dimetilformamida, entretanto, constitui um importante empecilho para o desenvolvimento de uma metodologia ambientalmente consciente para a síntese de poliésteres succínicos funcionalizados, o que demandou um estudo de alternativas a esse processo. Nesse contexto, a reação do IA com TP foi investigada utilizando EG como solvente para a funcionalização. Essa metodologia apresenta a vantagem intrínseca de utilizar um dos monômeros da etapa de polimerização como solvente para a funcionalização. Dessa forma, conduzindo etapas sequenciais de funcionalização, esterificação e transesterificação, como ilustrado na Figura 89, pode-se considerar que a reação global foi realizada em massa, uma vez que todos os componentes foram reagentes em alguma etapa da reação. Assim, foram estudadas três diferentes rotas

químicas para a etapa de funcionalização do IA com TP e utilizando EG como solvente: i) reação não catalisada; ii) reação radicalar utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como termo-iniciador; iii) reação radicalar utilizando 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (DMPA) como foto-iniciador.

A fim de estender funcionalização para uma segunda molécula-modelo, foi também realizada uma reação entre o IA e o 1-dodecanotiol (DT). Diferentemente do TP, a estrutura do DT não favorece a estabilização do carbânion, o que dificultaria a reação com a dupla ligação sem a presença de um catalisador básico. Uma vez que foi observado que a BA também reage com a dupla ligação, optou-se por conduzir a reação por rota radicalar utilizando BPO como iniciador.

As reações de funcionalização sem a presença de catalisador ou iniciador foram conduzidas a 50 ou 80 °C. Nestas, 6,1 g de IA foram adicionados ao reator contendo 19,4 g de EG pré-aquecido a temperatura de reação. Após a completa solubilização, 5,2 g de TP foram adicionados e as reações foram conduzidas por 22 h. As funcionalizações por rota radicalar termo-iniciada, por sua vez, foram conduzidas a 80 ou 100 °C. Estas seguiram a mesma metodologia supracitada e adicionando-se 0,2 g de BPO, juntamente com 5,2 g de TP ou 9,5 g de DT. Em contrapartida, as funcionalizações por rota radicalar foto-iniciada foram conduzidas à temperatura ambiente (≈ 25 °C). Nestas, 6,1 g de IA foram adicionados ao reator contendo 19,4 g de EG. Após a completa solubilização, 0,2 g de DMPA foram adicionados e o meio reacional foi exposto à radiação UV por 3 h.

Findadas as reações de funcionalização, as etapas de esterificação eram iniciadas com a adição de 12,9 g de SA, aumento da temperatura para 150 °C e estabelecimento de um fluxo constante de nitrogênio. Transcorridas 4 h de reação, eram adicionados 0,2 g de catalisador (Sb_2O_3) e a pressão do sistema era reduzida, dando início à etapa de transesterificação, a qual tinha duração de aproximadamente 18h. Ao final de todas as etapas, eram obtidos os poliésteres succínico-itacônicos funcionalizados.

A Tabela 46 reúne as condições de síntese dos experimentos realizados. Vale ressaltar que todas as etapas foram conduzidas no sistema reacional já descrito para a obtenção dos poliésteres succínico-itacônicos e ilustrado na Figura 83.

A conversão ao final da etapa de funcionalização e ao final da transesterificação foi calculada com o auxílio dos espectros de RMN obtidos. A conversão do IA na etapa de funcionalização foi calculada com base na área total dos picos de RMN respectiva às

duplas ligações ainda presentes no final da funcionalização em relação à área no início da reação. Contudo, para a realização das etapas subsequentes, novos reagentes são adicionados e subprodutos de reação são removidos, impedindo cálculo similar. Assim, a conversão do IA ao final da polimerização foi calculada tomando por base a área dos picos de RMN respectivos às ligações ésteres e às duplas ligações, após normalizados pelo número de hidrogênios que contribuem para cada pico, como anteriormente descrito. A conversão do TP, por sua vez, foi calculada tomando-se por base a relação entre a área dos picos de RMN respectivos ao anel do TP e às ligações ésteres. É importante ressaltar que o TP (ponto de ebulição ≈ 169 °C, 1 atm), não reagido é removido juntamente com o EG (ponto de ebulição ≈ 197 °C, 1 atm) obtido como subproduto de reação pelo efeito da redução da pressão do sistema.

Tabela 46. Condições experimentais adotadas na primeira metodologia de funcionalização.

<i>EXP</i>	<i>TP/AI (mol)</i>	<i>BPO/AI (mol)</i>	<i>AI/ácido (mol)</i>	<i>EG/ácido (mol)</i>	<i>Sb₂O₃/ácido (mol)</i>	<i>Temp. Funcional. (°C)</i>	<i>Temp. Est. + Trans. (°C)</i>
R4	1,0	0,00	0,3	2,0	0,005	50	150
R5	1,0	0,00	0,3	2,0	0,005	80	150
R6	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	80	150
R7	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	100	150
R13^a	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	25	150
F11^{a, b}	1,0	0,02	b	b	b	25	b
R15^c	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	80	150

^a Reação realizada com DMPA em substituição ao BPO.

^b Realizada apenas a etapa de funcionalização.

^c Reação realizada com DT em substituição ao TP.

A Figura 96 ilustra o espectro de RMN obtido para o experimento R4 (os demais espectros são ilustrados no Apêndice A). As conversões calculadas para cada experimento são reunidas na Tabela 47.

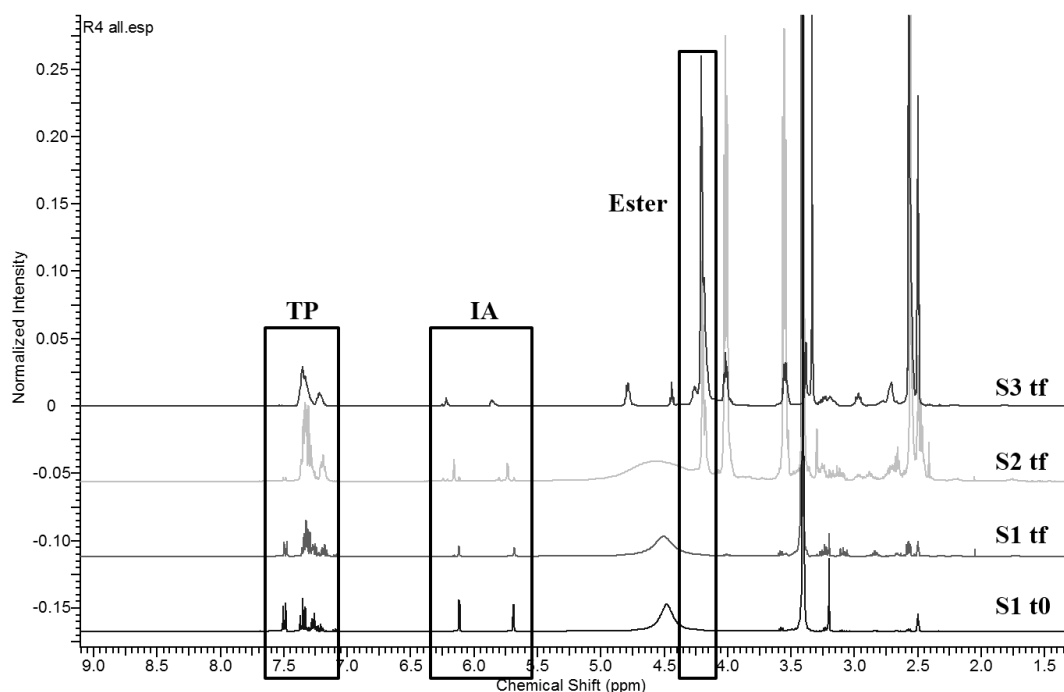


Figura 96. Espectro de RMN para o experimento R4, no qual: “S1 t0” indica o início da etapa de funcionalização; “S1 tf” o final da funcionalização; “S2 tf” o final da esterificação; “S3 tf” o final da transesterificação.

Tabela 47. Conversões calculadas para a síntese do poliéster funcionalizado utilizando a primeira metodologia de funcionalização.

<i>EXP</i>	<i>BPO/AI (mol)</i>	<i>Temp. Funcional. (°C)</i>	<i>Conv. IA Funcional. (%)</i>	<i>Conv. IA Transester. (%)</i>	<i>Conv. TP Transester. (%)</i>
R4	0,00	50	66	73	78
R5	0,00	80	80	88	91
R6	0,02	80	54	73	80
R7	0,02	100	69	74	92
R13^a	0,02	25	92	94	95
F11^{a, b}	0,02	25	90	^b	^b
R15^c	0,02	80	12	14	^c

^a Reação realizada com DMPA em substituição ao BPO.

^b Realizada apenas a etapa de funcionalização.

^c Reação realizada com DT em substituição ao TP.

Analisando os resultados de conversão reunidos na Tabela 47, percebe-se que as maiores conversões na etapa de funcionalização foram atingidas quando foi utilizado o foto-iniciador, seguida da reação entre o TP e o IA na ausência de qualquer iniciador.

A diferença observada entre o foto-iniciador (DMPA) e o termo-iniciador (BPO) pode ser creditada tanto à taxa de geração de radicais quanto ao mecanismo de geração desses radicais. Quando o DMPA é foto-degradado, há também a geração de uma molécula de pequeno tamanho que contém o radical, o que pode representar uma maior mobilidade quando comparado aos radicais gerados pelo BPO e, conseqüentemente, uma maior facilidade de transferir esse radical ao TP. A Figura 97 ilustra ambos os mecanismos.

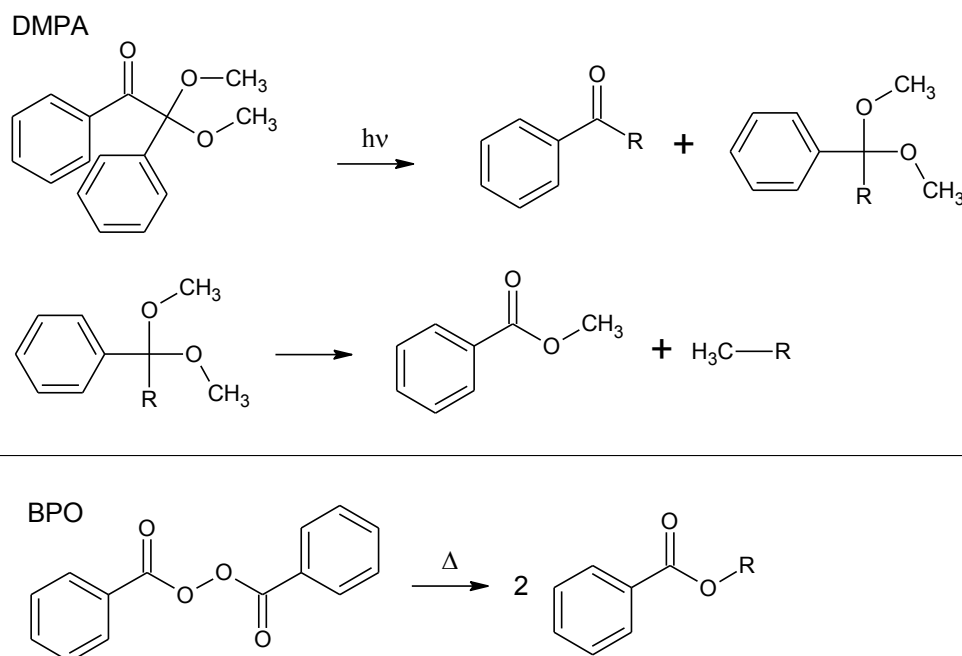


Figura 97. Mecanismos de geração de radicais livres para o DMPA e BPO. “R” representa o radical livre.

Vale salientar que as maiores conversões observadas em termos de TP frente ao consumo de duplas ligações indicam a ocorrência de reações paralelas. Tais reações podem tanto originar uma molécula de IA contendo dois TP, quanto uma ligação dissulfeto entre dois TP, como ilustrado na Figura 98.

A grande diferença de conversão observada para o DT frente à obtida pelo TP nas mesmas condições pode ser justificada pela menor reatividade do DT, o que diminui a taxa de propagação do radical livre e, conseqüentemente, representa um menor consumo das duplas ligações.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 47, percebe-se que a funcionalização continuou acontecendo, embora em menor taxa, durante as etapas de

esterificação e transesterificação, visto que todas as conversões aumentam com o avançar da reação. Tal observação é contrária ao reportado em alguns trabalhos previamente publicados na literatura, nos quais são reportados possíveis desacoplamentos dos tióis quando submetidos às temperaturas usuais de transesterificação. Novamente, percebe-se que manter a temperatura de reação limitada àquela em que começa a se observar a degradação do IA foi indispensável para garantir a síntese dos poliésteres succínicos funcionalizados.

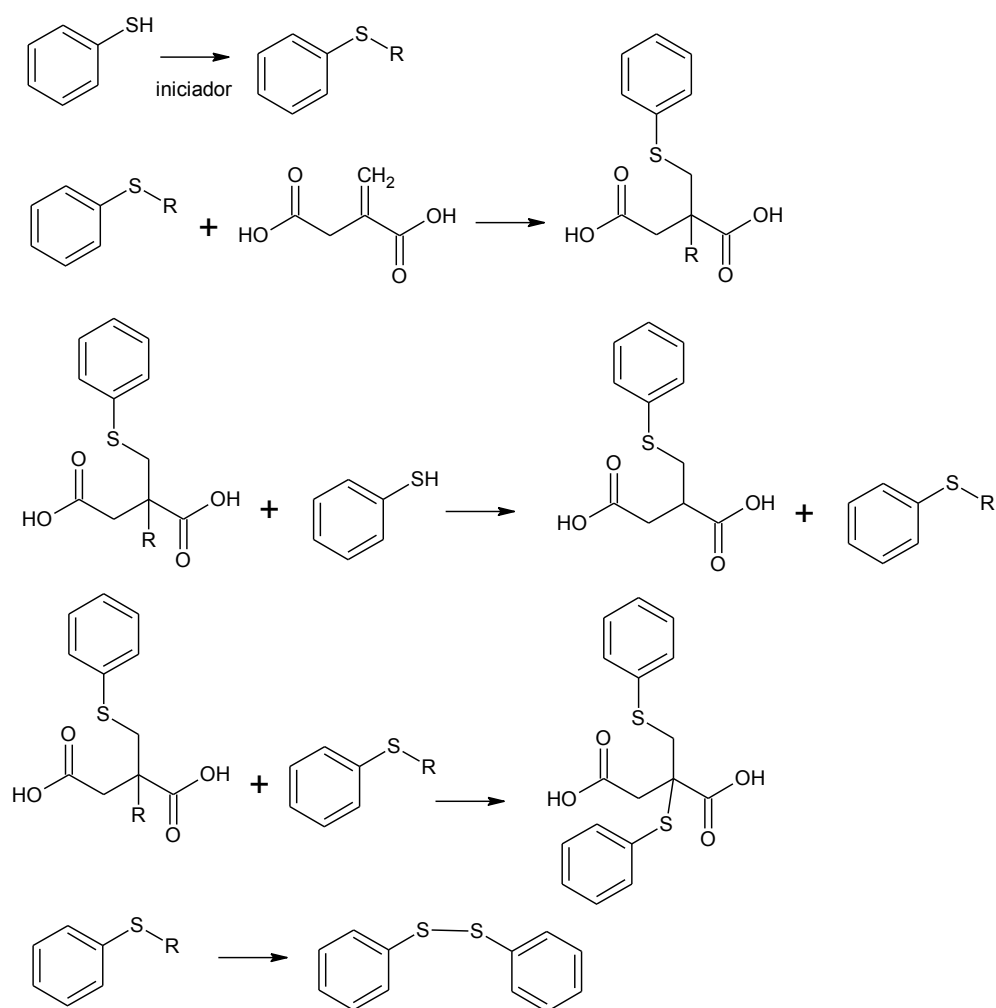


Figura 98. Reação radicalar do TP com IA. “R” representa o radical livre.

Foram também realizadas análises de cromatografia de permeação em gel para todos os poliésteres sintetizados e os valores de massas molares médias e índice de polidispersão são reunidos na Tabela 48.

Tabela 48. Massas molares médias obtidas pela segunda metodologia de funcionalização.

<i>EXP</i>	<i>Condição Func.</i>	<i>Conv. IA Func. (%)</i>	<i>Conv. IA Trans. (%)</i>	<i>Conv. TP Trans. (%)</i>	<i>Mn (g.mol⁻¹)</i>	<i>Mw (g.mol⁻¹)</i>	<i>PDI</i>
R4	50 °C	66	73	78	4,4 x 10 ³	1,0 x 10 ⁴	2,4
R5	80 °C	80	88	91	5,6 x 10 ³	1,7 x 10 ⁴	3,0
R6	BPO, 80 °C	54	73	80	3,8 x 10 ³	7,5 x 10 ³	2,0
R7	BPO, 100 °C	69	74	92	2,9 x 10 ³	4,3 x 10 ³	1,5
R13	DMPA, 25 °C	92	94	95	1,2 x 10 ⁴	9,3 x 10 ⁴	7,7
R15^a	BPO, 80 °C	12	14	a	4,3 x 10 ³	9,7 x 10 ³	2,2
R8	Poliéster não funcionalizado.				5,7 x 10 ³	1,1 x 10 ⁴	2,0

^a Reação realizada com DT em substituição ao TP.

Comparando inicialmente as reações envolvendo a funcionalização do IA por TP sem qualquer adição de catalisador ou iniciador (R4, R5) com o polímero não funcionalizado (R8), percebem-se valores de massa molar próximos, indicando que a funcionalização não resultou em grandes impedimentos à polimerização. Contudo, percebe-se um aumento nos índices de polidispersão e a formação de ombros nas curvas de distribuição de massas molares (como ilustrado na Figura 99). Tais ombros são mais pronunciados na reação conduzida a maior temperatura e com maior conversão de TP, o que pode indicar desvios no modo de crescimento de massas molares por policondensação. O TP pode não só estar reagindo nas duplas ligações, como também nas carboxilas do IA.

Comparando-se as reações realizadas a partir da funcionalização iniciada com BPO, percebe-se em ambos os casos um menor crescimento das cadeias; contudo observa-se a manutenção de índices de polidispersão condizentes as massas molares observadas e com mecanismos de policondensação. Vale salientar, contudo, a observação de um ombro em formação no produto da reação R7, como ilustrado na Figura 100. A maior defasagem entre a conversão relativa às duplas ligações e do TP novamente constitui um indicativo de que o TP pode estar reagindo de mais de uma forma do que a simples reação com as duplas. Podem estar sendo observadas a ligação de dois TP a uma molécula de IA, como ilustrado na Figura 98, ou mesmo reações do

TP com carboxilas, o que poderia justificar a menor evolução da reação de policondensação.

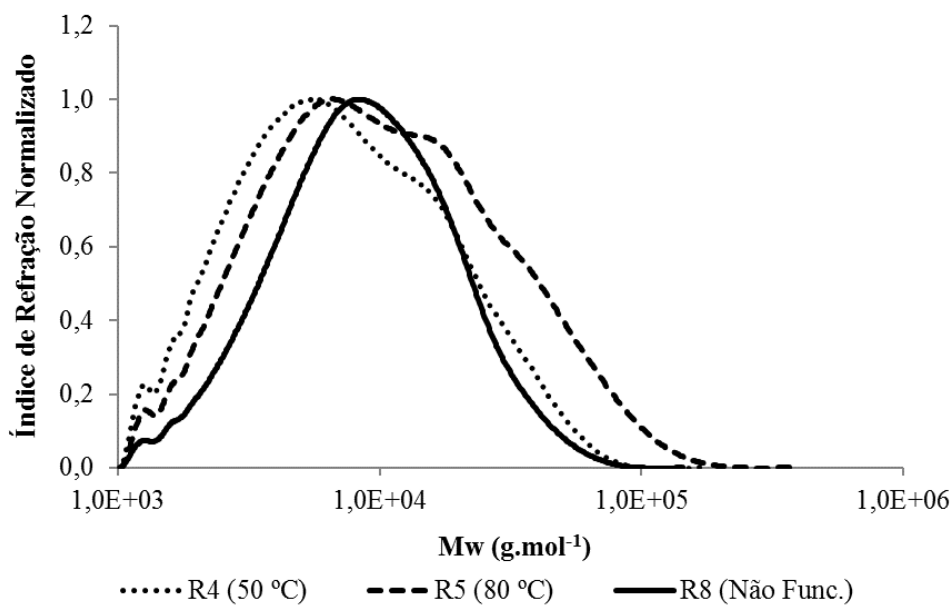


Figura 99. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para as reações de funcionalização não catalisada e o polímero não funcionalizado.

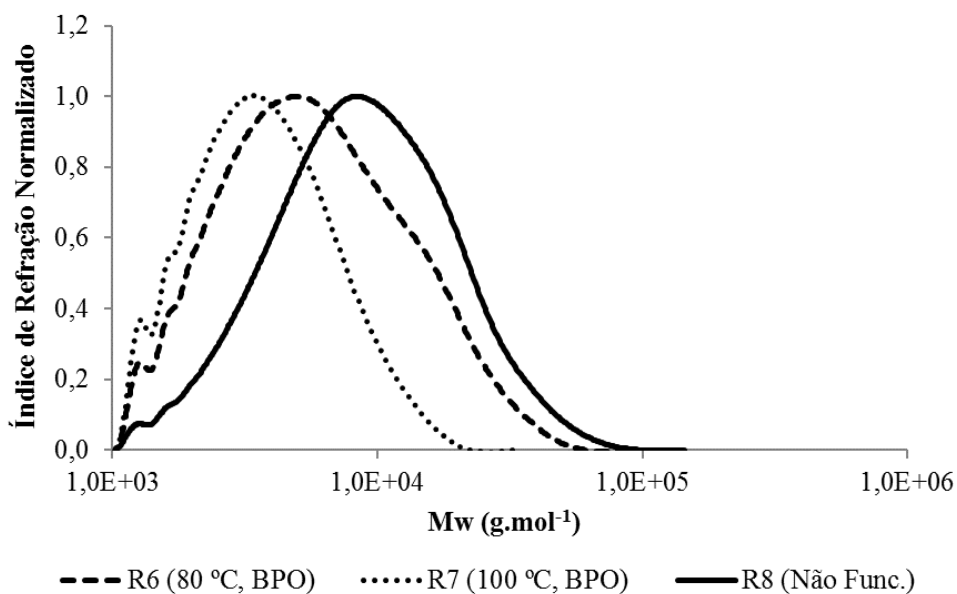


Figura 100. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para as reações de funcionalização iniciada por BPO e o polímero não funcionalizado.

Comparando-se a reação realizada a partir do produto da funcionalização utilizando o fotoiniciador (DMPA), percebe-se um grande aumento do índice de polidispersão, como observado na Figura 101. Tal comportamento pode indicar múltiplas reações paralelas ocorrendo, como aquelas já listadas anteriormente, acompanhadas do acoplamento de duas moléculas de IA, por exemplo. Esse acoplamento de dois IA pode dar origem a poliésteres ramificados e/ou reticulados, o que poderia justificar a larga distribuição.

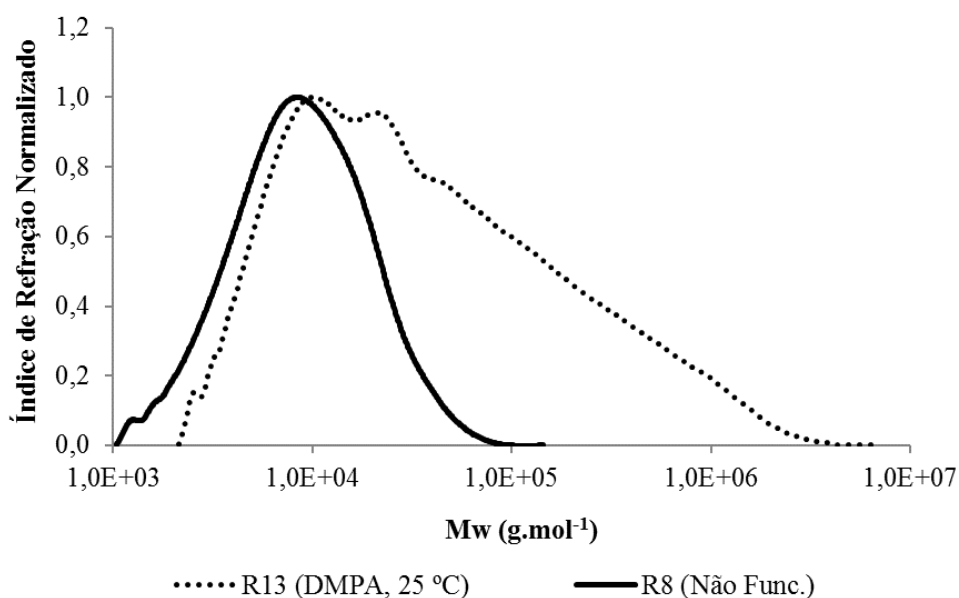


Figura 101. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para a reação de funcionalização iniciada por DMPA e o polímero não funcionalizado.

Por fim, analisando-se o produto da polimerização com DT e o cromatograma obtido, ilustrado na Figura 102, pode-se perceber múltiplos ombros em massas molares mais baixas, característicos de poliésteres em crescimento e de baixa massa molar. Contudo, é observada também uma cauda para massas molares mais altas, o que indica modos de crescimento diferentes da policondensação clássica. Novamente, a ocorrência de reações paralelas entre dois IA poderia justificar a presença de massas molares maiores, mas de menor incidência.

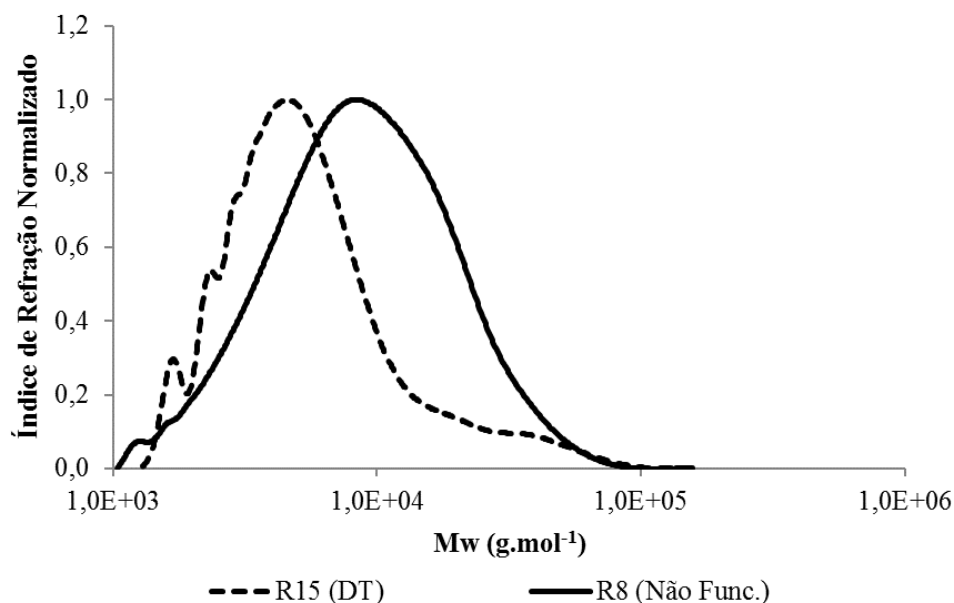


Figura 102. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para a reação de funcionalização com DT e o polímero não funcionalizado.

Baseando-se no exposto, a funcionalização do IA com TP na presença de BPO a 80 °C pode ser indicada como a rota de funcionalização mais indicada quando o objetivo é atingir boas conversões de funcionalização com a manutenção dos índices de polidispersão esperados para a policondensação.

5.3.2. Segunda metodologia de funcionalização - funcionalização do éster derivado do ácido itacônico

Uma segunda metodologia de síntese de poliésteres funcionalizados foi proposta a fim de estudar a funcionalização, com foco na reação com as duplas ligações. Esperou-se, assim, minimizar a ocorrência de reações paralelas que viessem a dificultar o crescimento das cadeias, minimizando a interferência da possível reação com as carboxilas, por exemplo. Assim, foi realizado o estudo de funcionalização do éster derivado do IA, conforme ilustrado na Figura 90.

Inicialmente, 6,1 g de IA e 12,9 g de SA foram adicionados ao reator contendo 19,4 g de EG preaquecido a 150 °C. Um fluxo constante de N₂ foi estabelecido e a reação de esterificação foi conduzida por 4 h. Em seguida, a temperatura do meio reacional foi reduzida a 80 °C e foram adicionados 5,2 g de TP e, opcionalmente, 0,2 g

de BPO (ou DMPA) como iniciadores radiculares. A funcionalização foi conduzida por 3 h para a reação fotocatalizada por DMPA e 22 h em todas as demais. Novamente, foi testada a reação do DT como alternativa ao TP. Por fim, foram adicionadas 0,2 g de Sb_2O_3 como catalisador da transesterificação, a temperatura foi elevada para 150 °C, a pressão do sistema foi reduzida e a transesterificação foi conduzida por aproximadamente 22 h. A Tabela 49 reúne as condições de síntese para cada experimento.

Tabela 49. Condições experimentais adotadas na segunda metodologia de funcionalização.

<i>EXP</i>	<i>TP/AI (mol)</i>	<i>BPO/AI (mol)</i>	<i>AI/ácido (mol)</i>	<i>EG/ácido (mol)</i>	<i>Sb₂O₃/ácido (mol)</i>	<i>Temp. Funcional. (°C)</i>	<i>Temp. Est. + Trans. (°C)</i>
R9	1,0	0,00	0,3	2,0	0,005	80	150
R10	1,0	0,00	0,3	2,0	0,005	80	150
R11	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	80	150
R12^a	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	25	150
R14^b	1,0	0,02	0,3	2,0	0,005	80	150

^a Reação realizada com DMPA em substituição ao BPO.

^b Reação realizada com DT em substituição ao TP.

A conversão da funcionalização foi calculada em termos da conversão de duplas ligações e de TP, baseando-se nos espectros de RMN obtidos para cada experimento, como exemplificado na Figura 103. A metodologia de cálculo adotada foi a mesma anteriormente explicada na primeira metodologia de síntese. Análises de cromatografia de permeação em gel foram também conduzidas, a fim de identificar a possível interferência da funcionalização no crescimento das cadeias poliméricas. Os resultados das caracterizações encontram-se dispostos na Tabela 50.

Comparando-se inicialmente os resultados dos experimentos R9 e R10, realizados sob as mesmas condições experimentais, percebe-se a boa reprodutibilidade das reações e da metodologia de cálculo das conversões, registrando valores muito próximos de conversão para ambos os experimentos. A diferença nos valores de massa molar e de índices de polidispersão é creditada ao maior tempo de transesterificação do experimento R9, o qual foi conduzido por 4 horas a mais que o R10.

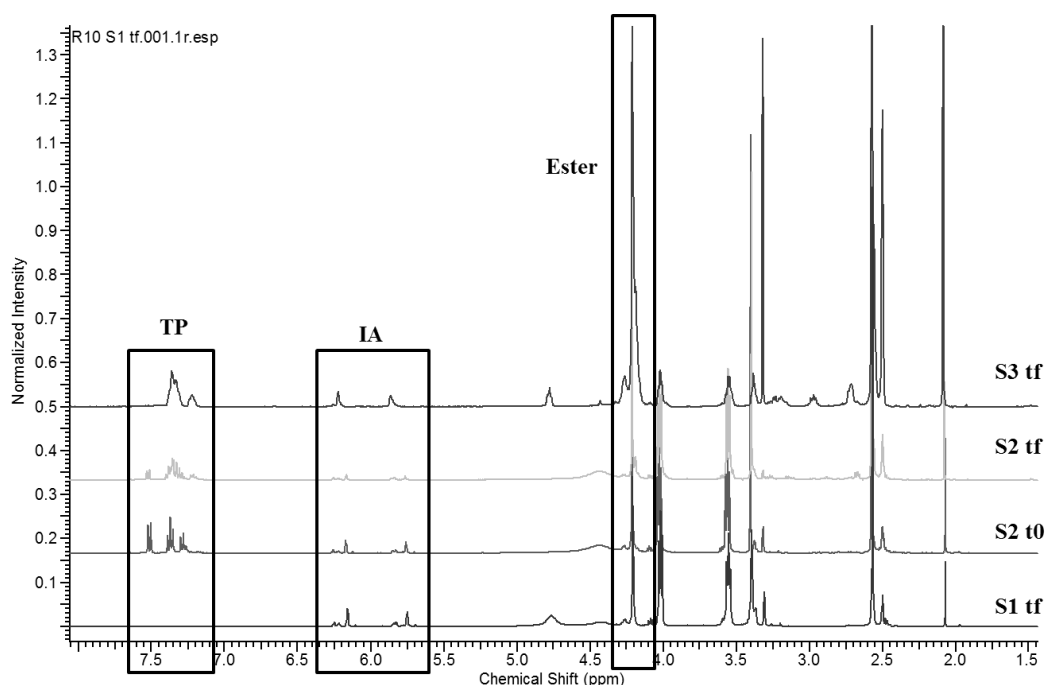


Figura 103. Espectro de RMN para o experimento R10, no qual: “S1 tf” indica o final da etapa de esterificação; “S2 to” o início da funcionalização; “S2 tf” o final da funcionalização; “S3 tf” o final da transesterificação.

Tabela 50. Conversões e massas molares obtidas para a síntese do poliéster funcionalizado utilizando a segunda metodologia de funcionalização.

<i>EXP</i>	<i>BPO/AI (mol)</i>	<i>Conv. IA Funcional. (%)</i>	<i>Conv. IA Transester. (%)</i>	<i>Conv. TP Transester. (%)</i>	<i>M_n (g.mol⁻¹)</i>	<i>M_w (g.mol⁻¹)</i>	<i>PDI</i>
R9	0,00	Não calc.	63	65	$9,3 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	1,6
R10	0,00	51	59	62	$7,7 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	1,4
R11	0,02	69	83	78	$1,1 \times 10^4$	$1,9 \times 10^4$	1,7
R12^a	0,02	9	52	49	$8,0 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$	1,6
R14^b	0,02	20	0	^b	$3,6 \times 10^3$	$5,5 \times 10^3$	1,5
R8	Poliéster não funcionalizado.				$5,7 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	2,0

^a Reação realizada com DMPA em substituição ao BPO a 25 °C.

^b Reação realizada com DT em substituição ao TP.

Comparando-se os valores médios e os cromatogramas obtidos para os experimentos R10, R11 e R8 (poliéster não funcionalizado), ilustrados na Figura 104, percebe-se que a funcionalização promoveu o aumento dos valores de M_n de forma condizente com o aumento da conversão. Associando-se, também, os menores índices de polidispersão frente ao produto não funcionalizado, pode-se concluir que a metodologia de funcionalização não promoveu distúrbios significativos no crescimento

das cadeias. Tal afirmação pode ser corroborada pela grande proximidade dos valores de conversão das duplas ligações e do TP para ambos R10 e R11, o que indica que o TP de fato reagiu com as duplas ligações sem ocorrência significativa de reações paralelas.

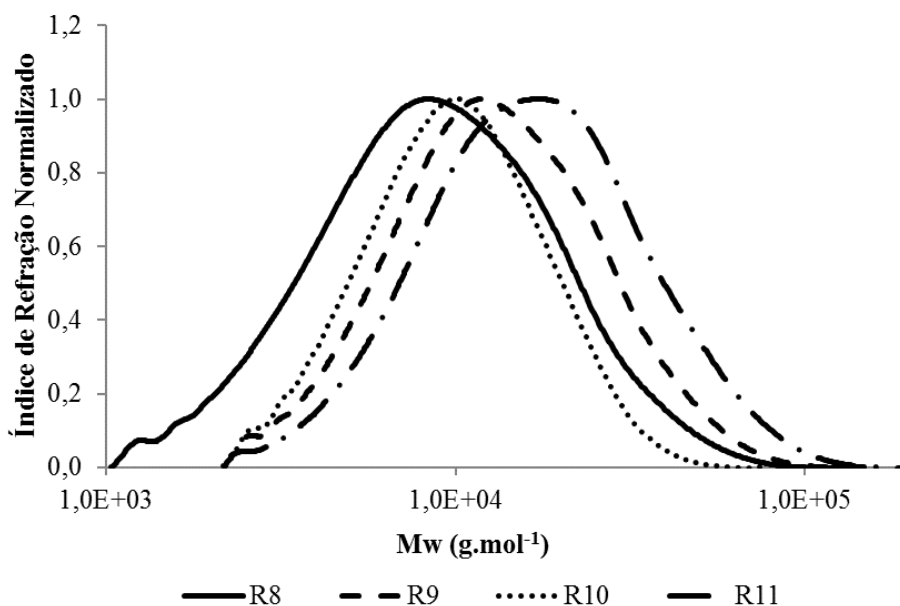


Figura 104. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para os poliésteres funcionalizados e o polímero não funcionalizado.

Diferentemente do observado para a primeira metodologia de funcionalização, a reação conduzida utilizando-se o DMPA (R12) resultou em baixa conversão na etapa de funcionalização, ocorrendo majoritariamente na etapa de transesterificação. Tal comportamento pode ser justificado pela maior viscosidade do meio, que resultou em baixa transferência de massa durante a funcionalização, reduziu a taxa de propagação dos radicais e facilitou a terminação. Vale lembrar que a funcionalização do éster foi conduzida em massa a 25 °C. Assim, com o aumento da temperatura durante a transesterificação o TP pode reagir com as duplas ligações. Contudo, dado o abaixamento da pressão, o TP pode ter sido removido do sistema, resultando em aproximadamente 50% de conversão apenas. A comparação dos cromatogramas de R12 e R8 é ilustrada na Figura 105.

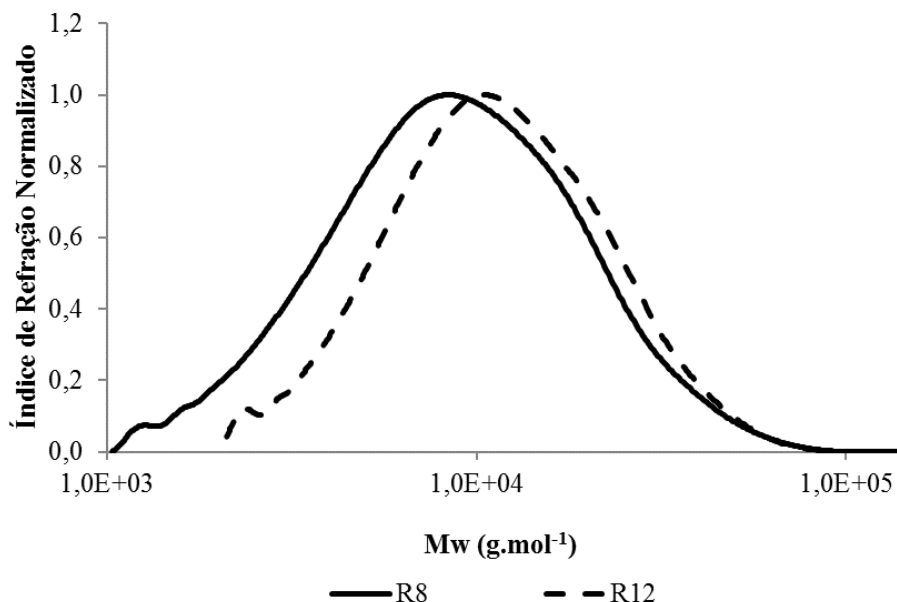


Figura 105. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para o poliéster funcionalizado com DMPA e o polímero não funcionalizado.

A reação com DT, estudada no experimento R14, apresentou problemas de homogeneização entre o éster e o DT, mantendo uma característica bifásica ao longo de toda a reação. Os produtos obtidos tanto ao final da funcionalização quanto da transesterificação não apresentaram solubilização completa nos solventes utilizados para as análises de RMN e GPC, o que dificultou a caracterização. É imperativo para as análises de RMN que o produto esteja em solução para correta aquisição do espectro, o que pode ter gerado valores irreais de conversão. O cromatograma ilustrado na Figura 106, por sua vez, corresponde apenas à fração solúvel da amostra do produto do R14, o que justifica as baixas massas molares observadas. Vale ressaltar que a insolubilidade pode ser resultado do acoplamento de duas moléculas de éster por reação radicalar entre as duplas, o que gera pode gerar cadeias poliméricas reticuladas.

É importante ressaltar que não foi observada a formação dos ombros citados na primeira metodologia em nenhum dos cromatogramas. Tal observação corrobora a hipótese de ocorrência de reações paralelas na primeira metodologia, as quais ocorrem de forma menos pronunciada na segunda metodologia. Quando a funcionalização é realizada no éster por rota radicalar, há ainda a possibilidade de acoplamento de dois TP nas duplas ligações, contudo a reação com carboxilas é inexistente.

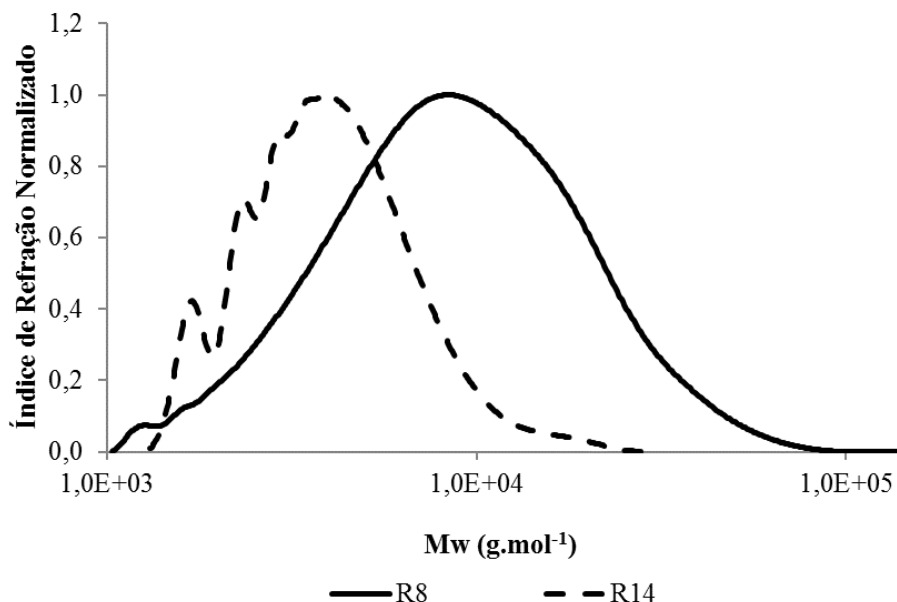


Figura 106. Comparativo dos cromatogramas de permeação em gel para a fração solúvel do produto funcionalizado com DT e o polímero não funcionalizado.

Tomando-se por base o exposto, percebe-se que a segunda metodologia de funcionalização apresenta como vantagem intrínseca a menor ocorrência de reações paralelas. Contudo, apresenta limitações de solubilidade, seja pela característica dos reagentes, seja pela temperatura de operação (como no caso da reação fotocatalisada à temperatura ambiente).

5.3.3. Terceira metodologia de funcionalização – funcionalização do poliéster

A terceira metodologia de funcionalização, ilustrada na Figura 91, foi desenvolvida com o intuito de entender a funcionalização de poliésteres contendo duplas ligações pendentes quando os mesmos são previamente sintetizados por métodos tradicionais de policondensação. Assim, os poliésteres succínico-itacônicos não-funcionalizados sintetizados nos experimentos R3 e R8 foram utilizados como matrizes para as reações de funcionalização. É importante ressaltar que, uma vez que as polimerizações foram realizadas em massa e o objetivo desta metodologia é realizar a funcionalização dos poliésteres sem que etapas intermediárias de purificação sejam necessárias, os produtos de ambos os experimentos foram utilizados de forma a identificar possíveis interferências da hidroquinona na reação tiol-eno.

Na presente metodologia, 0,5 g de poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno) eram adicionados ao reator contendo DMF pré-aquecido à temperatura de reação (25, 50, 80 ou 100 °C, a depender do experimento). Em seguida, eram adicionados ao sistema TP (ou DT) e, opcionalmente, BPO (ou DMPA) como iniciador. As funcionalizações tiveram duração de 23 h e a quantidade de DMF foi definida, de forma que a razão mássica DMF/reagentes fosse sempre igual a três em todos os experimentos. Vale salientar que, novamente, o uso de DMF constitui o principal empecilho para o emprego desta metodologia em uma rota ambientalmente consciente.

Análises de ressonância magnética nuclear e cromatografia de permeação em gel foram também realizadas para caracterização dos produtos da funcionalização. Semelhantemente ao executado nas demais metodologias de funcionalização, a conversão da reação foi calculada com base na relação entre as áreas registradas nos espectros de RMN, conforme exemplificado na Figura 107 e na Figura 108. A Tabela 51 reúne as condições de funcionalização, as conversões alcançadas e as massas molares médias para cada experimento.

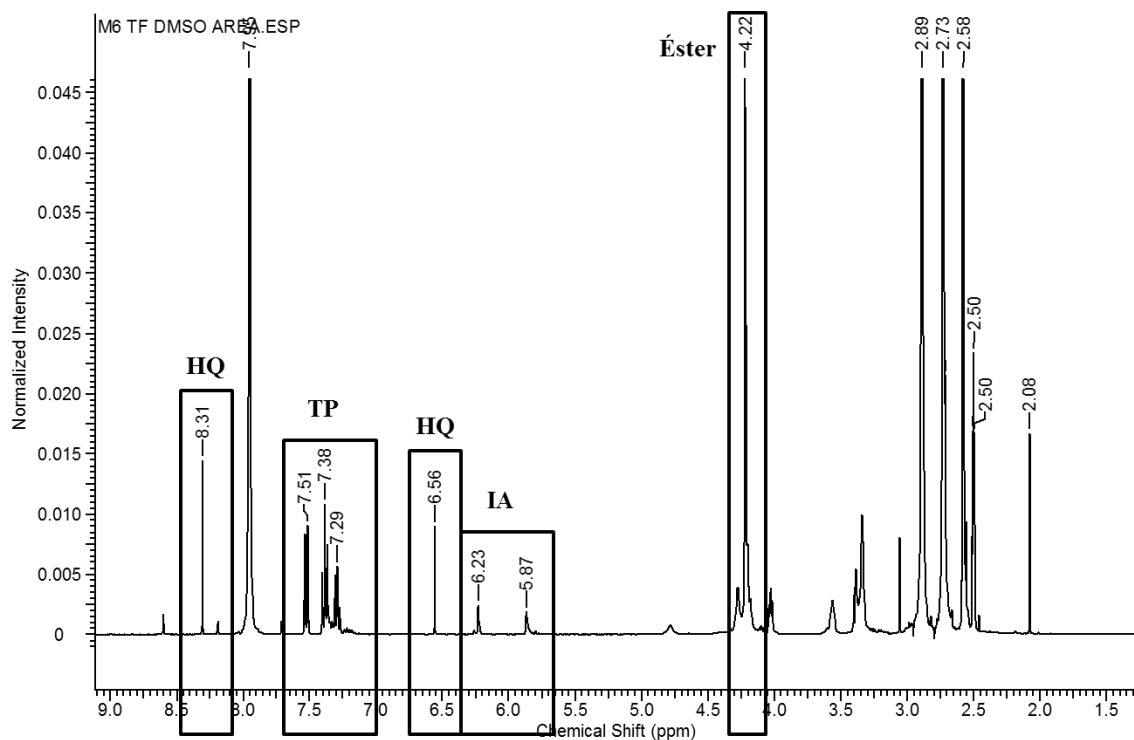


Figura 107. Espectro de RMN para o produto da funcionalização M6, realizada adotando-se o poliéster R3 (contendo HQ).

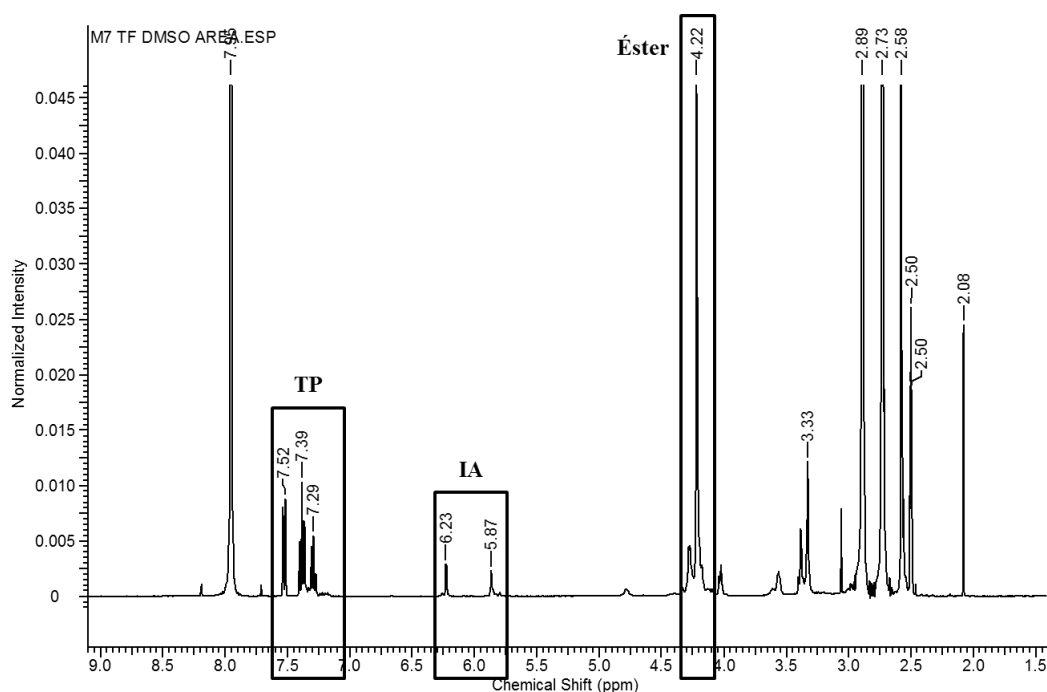


Figura 108. Espectro de RMN para o produto da funcionalização M7, realizada adotando-se o poliéster R8 (sem HQ).

Tabela 51. Condições de funcionalização dos poliésteres.

<i>EXP</i>	<i>Pol.</i>	<i>TP/IA</i> (<i>mol</i>)	<i>BPO/IA</i> (<i>mol</i>)	<i>Temper.</i> (<i>°C</i>)	<i>Conversão</i> <i>IA</i>	<i>Mn</i> (<i>g.mol⁻¹</i>)	<i>Mw</i> (<i>g.mol⁻¹</i>)	<i>PDI</i>
M1	R3	1,0	0	50	6	4,1 x10 ³	6,6 x10 ³	1,6
M2	R3	1,7	0	50	41	3,9 x10 ³	6,4 x10 ³	1,6
M3	R3	1,0	0,02	100	45	4,1 x10 ³	6,6 x10 ³	1,6
M4	R8	1,0	0,02	100	40	5,9 x10 ³	1,3 x10 ⁴	2,2
M5	R8	1,0	0,05	100	39	5,7 x10 ³	1,1 x10 ⁴	2,0
M6^a	R3	1,0	0	80	31	7,1 x10 ³	9,9 x10 ³	1,4
M7^a	R8	1,0	0	80	26	9,3 x10 ³	1,5 x10 ⁴	1,6
M8^a	R8	1,0	0,02	80	27	8,6 x10 ³	1,5 x10 ⁴	1,7
M9^{a, b}	R8	1,0	0,02	25	20	8,2 x10 ³	1,4 x10 ⁴	1,7
M10^{a, c}	R8	1,0	0,02	80	20	8,7 x10 ³	1,5 x10 ⁴	1,7
R3	Poliéster não funcionalizado com HQ					4,6 x10 ³	6,6 x10 ³	1,4
R8	Poliéster não funcionalizado sem HQ					5,7 x10 ³	1,1 x10 ⁴	2,0

^a GPC com base em curva de calibração de PS e não PMMA como os demais.

^b Reação realizada com DMPA em substituição ao BPO.

^c Reação realizada com DT em substituição ao TP.

Analisando os resultados de conversão para as funcionalizações M1, M2 e M6, conduzidas sem a presença de qualquer catalisador ou iniciador, percebe-se que, a fim de favorecer a reação de funcionalização, o uso de excesso de TP ou temperaturas mais elevadas é indispensável. Percebe-se também que, para as referidas reações, a adoção de excesso de TP foi mais eficiente que o aumento da temperatura e que a adoção do termoiniciador concomitantemente ao aumento da temperatura (experimento M3), resultou em conversões próximas e pouco superiores. Tal resultado indica que, a reação por via radicalar é possível, mesmo na presença de um sequestrante de radicais como a HQ.

Avaliando os resultados dos experimentos M4 e M5, percebe-se que o aumento da concentração de BPO não apresentou influência significativa na conversão. Tal resultado representa um indicativo de que a reação muito provavelmente está sendo limitada pelo acesso dos radicais e do TP às duplas ligações, visto que não há a presença de hidroquinona, que poderia estar agindo como consumidora de radicais. Tal comportamento é provavelmente devido à conformação enovelada das cadeias quando em solução em DMF, que pode estar mantendo parte das duplas ligações para dentro da conformação, não deixando-as acessíveis.

Comparando as reações M6 e M7, conduzidas nas mesmas condições, apenas variando-se o poliéster utilizado como base, percebe-se que, como esperado, não foram observadas diferenças significativas por causa da presença de HQ. Como para as referidas reações o mecanismo é nucleofílico, a presença de HQ não apresenta influência na funcionalização. Curiosamente, avaliando as reações M3 e M4, cuja rota de funcionalização é radicalar, também não são percebidas diferenças significativas na conversão. Comportamento semelhante é também percebido quando se comparam as reações M7 e M8, em que a adição de BPO não representou aumento significativo nas conversões. Vale salientar que a ocorrência da rota radicalar não impede o ataque nucleofílico do TP às duplas ligações, o que pode ter contribuído para a não interferência observada.

A ocorrência das duas rotas simultaneamente é percebida quando se comparam as reações M9 (rota fotoiniciada conduzida a 25 °C), a reação M1 (rota nucleofílica a 50 °C) e a reação M8 (rota termoiniciada a 80 °C). A cinética da reação nucleofílica é mais lenta a baixa temperatura e a reação tende a ocorrer majoritariamente pela rota radicalar, o que pode justificar a conversão de apenas 6% observada em M1 frente à conversão de

20% observada em M9 e 27% em M8. Semelhantemente, o DT formará carbânions menos estáveis que o TP e, conseqüentemente, apresentará menor reatividade na rota nucleofílica. Tal fato faz com que a reação ocorra majoritariamente por rota radicalar, justificando a conversão 20% observada em M10.

Percebe-se, assim, que o aumento da proporção entre o TP e as duplas ligações apresenta um efeito positivo nas conversões; contudo, determinaria um maior esforço de para posterior purificação e uso do poliéster funcionalizado. O aumento da temperatura também favorece a conversão, tanto para as reações realizadas por rota nucleofílica quanto radicalar. Contudo, o aumento da concentração de iniciador não apresenta efeito na conversão para as concentrações estudadas. Vale salientar que o longo tempo de reação pode ter mascarado o aumento na cinética de reação radicalar com o aumento da temperatura, favorecendo a conversão pela continuação da reação por rota nucleofílica, mesmo quando todo iniciador já havia sido consumido.

Os cromatogramas de cromatografia de permeação em gel, ilustrados na Figura 109 e na Figura 110, mostram uma sobreposição quase total das curvas das funcionalizações e dos poliésteres utilizados como matriz. Tal fato indica que não houve variação detectável da massa molar; ou seja, mesmo nos casos em que houve geração intencional de radicais livres pelo iniciador radicalar, os mesmos foram consumidos para reação entre o tiofenol e o poliéster, não havendo reação detectável entre cadeias adjacentes e conseqüente reticulação. Uma vez que as conversões das reações com TP foram inferiores a 50% e o número total de mols de IA representava apenas 30% do número total de mols de reagentes ácidos, não eram esperadas variações detectáveis nas curvas de distribuição de massas molares pela inserção do TP nas cadeias poliméricas.

É muito importante esclarecer que as diferenças nos valores de massas molares médias e índices de polidispersão observadas na Tabela 51 são creditadas ao uso de dois diferentes padrões para calibração do equipamento e cálculo de massas molares, o poliestireno e o poli(metacrilato de metila). Por condições adversas no laboratório, não foi possível realizar todas as amostras utilizando apenas padrões de PMMA, sendo necessário utilizar padrões de poliestireno para as reações M6 a M10.

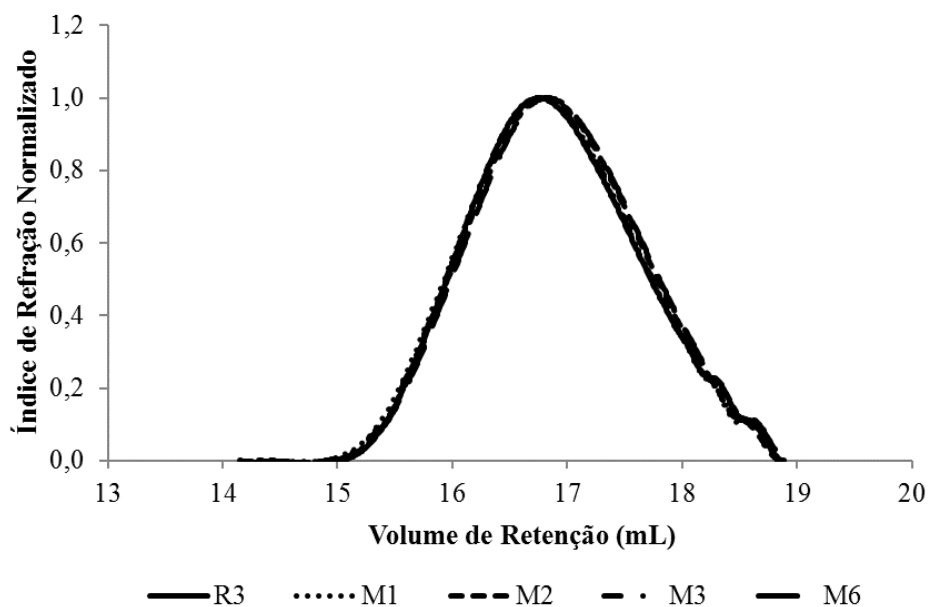


Figura 109. Comparação de cromatogramas de permeação em gel para os produtos de funcionalização obtidos utilizando o poliéster R3 como base.

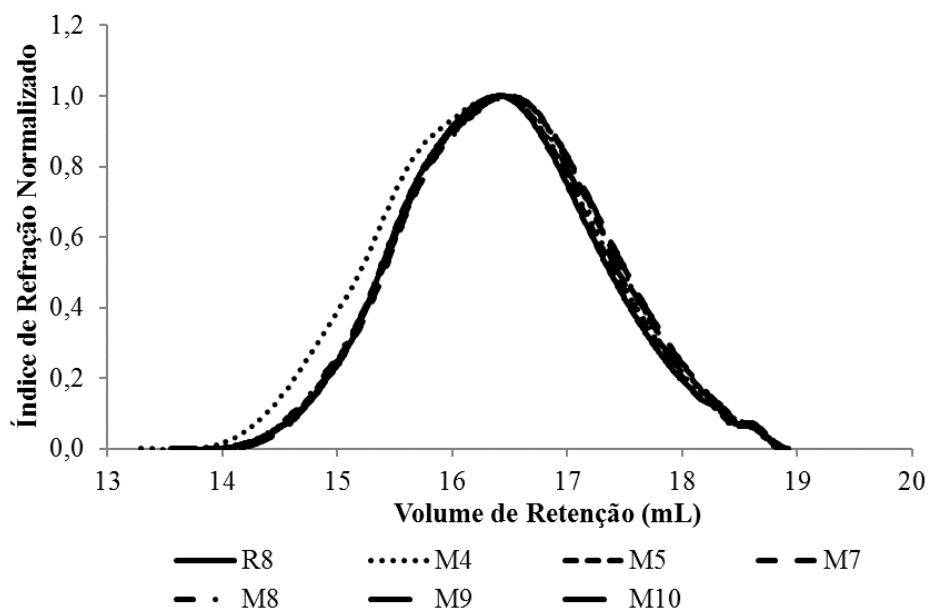


Figura 110. Comparação de cromatogramas de permeação em gel para os produtos de funcionalização obtidos utilizando o poliéster R8 como base.

5.4. Conclusões do estudo de síntese e funcionalização de poliésteres succínicos

Baseando-se no exposto acima, percebe-se que foi possível sintetizar poliésteres derivados do ácido succínico e do ácido itacônico sem que houvesse consumo detectável de duplas ligações pendentes na cadeia polimérica, mesmo na ausência de um sequestrante de radicais como a hidroquinona. Tal fato representa um ponto positivo da metodologia de síntese de poliésteres succínico-itacônicos estudada, uma vez que a literatura reporta que a presença de sequestrante de radicais é indispensável para impedir o consumo de duplas ligações e consequente reticulação dos polímeros.

Foi também demonstrado ser possível a funcionalização dos poliésteres succínico-itacônicos segundo todas as metodologias propostas: i) funcionalização do monômero; ii) funcionalização do éster; iii) funcionalização do polímero.

O uso da benzilamina como catalisador para a rota nucleofílica apresenta como principal ressalva a competição com o tiofenol pela reação com as duplas ligações. Tal comportamento pode ser mitigado com o uso de baixas concentrações de BA e a condução da reação por curtos períodos de tempo, uma vez que a cinética de reação com TP é bem mais rápida, como demonstrado.

A funcionalização do IA enquanto monômero apresenta elevadas conversões e permite a síntese satisfatória de poliésteres, por todas as rotas testadas. Contudo, o uso do fotoiniciador resultou em polímeros com elevados índices de polidispersão, ressaltando a indicação do uso de BPO como iniciador.

Todas as rotas de funcionalização do éster resultaram em boas conversões da funcionalização com TP e deram origem a poliésteres com distribuição de massas molares satisfatória. Novamente, o uso do DMPA é menos indicado, quando comparado ao BPO e à reação não catalisada. Vale ressaltar que a metodologia de funcionalização do éster apresenta vantagens frente à funcionalização do IA, uma vez que reduz a possibilidade de reações laterais e resulta em polímeros com distribuição muito próximas ao poliéster não funcionalizado. Tal comportamento pode indicar a manutenção das propriedades que dependem diretamente do tamanho de cadeias.

A funcionalização do poliéster apresentou conversões inferiores a 50%, o que limita tal metodologia a aplicações que não demandem elevada conversão das duplas ligações. Apresenta como principal vantagem a possibilidade de utilizar um poliéster previamente sintetizado, o que demanda aparatos de síntese mais simples, frente à

policondensação. Entretanto, o uso de solventes é um fator negativo, do ponto de vista de uma metodologia de síntese ambientalmente consciente.

Por fim, demonstrou-se ser possível a funcionalização do poli(succinato de etileno-ran-itaconato de etileno) com o DT em substituição ao TP. Os resultados mostram que a funcionalização pode permitir a bioconjugação com moléculas biológicas no futuro, se estas apresentarem grupos residuais tiofenólicos ou aminados.

6. Conclusão

O presente estudo buscou, entre outros objetivos, desenvolver copolímeros derivados do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e avaliar o potencial de aplicação desses materiais. Para tanto, é necessário que os poliésteres possam ser processados sem que ocorra perda significativa de propriedades físico-químicas de interesse. Contudo, foi identificada a ausência de dados detalhados relacionados à processabilidade dos poliésteres furânicos e à estabilidade destes materiais em condições de processamento. A falta de dados consistentes que permitissem identificar as condições mais indicadas para o processamento por injeção exigiu a realização de um estudo comparativo entre o processamento por injeção de uma amostra comercial de poli(tereftalato de etileno) “grau garrafa” e dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) modificados com ácido succínico e glicerol, sintetizados no laboratório.

O estudo de injeção do poli(tereftalato de etileno) comercial permitiu a identificação de barreiras a serem contornadas durante o processamento por injeção e serviu como padrão de comparação para o processamento dos copolímeros de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) com ácido succínico e glicerol. Identificou-se, claramente, que as condições de processamento para o poli(tereftalato de etileno) não podem ser extrapoladas para os poliésteres furânicos. O estreitamento da faixa de temperaturas de processamento, ou seja, a maior proximidade das temperaturas de fusão e degradação em atmosfera oxidativa, facilita a ocorrência de diversas falhas nos corpos de prova injetados. Foram observados o surgimento de bolhas na matriz polimérica e escurecimento. Além disso, em condições mais drásticas, os gases gerados pela degradação promovem a expulsão do material polimérico pelo bico de injeção.

Os resultados mostraram que a presença de oxigênio durante o processamento é extremamente deletéria, resultando em maior dificuldade para a manufatura dos corpos de prova. Assim, objetivando dificultar a ocorrência de reações de degradação termo-oxidativa e, conseqüentemente, evitar o deterioramento das propriedades físico-químicas dos poliésteres, é imprescindível que o processamento dos copolímeros seja realizado em atmosfera livre de oxigênio.

A baixa ductilidade, característica do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e que resulta em grande fragilidade dos corpos de prova sintetizados, permanece

perceptível nos copolímeros derivados desse poliéster furânico, mesmo após a copolimerização com 2,5% molar de glicerol e 2,5% molar de ácido succínico. Dessa forma, estudos com maiores teores desses comonômeros são necessários, a fim de identificar se a manipulação das concentrações é suficiente para melhorar as propriedades mecânicas das resinas resultantes. Uma alternativa é o estudo de formulações plastificantes e aditivos que possa diminuir os efeitos associados à fragilidade intrínseca desses materiais.

Percebe-se, portanto, que apesar do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) apresentar propriedades físico-químicas comparáveis ao poli(tereftalato de etileno), as diferenças existentes impedem a substituição deste último por seus homólogos furânicos de forma simples e direta. A maior facilidade de degradação exige uma adaptação das condições de processamento, principalmente a inertização da atmosfera e a adição de aditivos antioxidantes. Nesse contexto, o desenvolvimento de novas resinas furânicas, a partir de copolimerização ou aditivação, é necessário para que seja possível obter grades com propriedades mecânicas melhoradas, como maiores ductilidade, resistência à tração, compressão e impacto.

Outro objetivo do presente estudo foi adquirir melhor entendimento da polimerização em fase fundida do ácido 2,5-furanodicarboxílico. Buscou-se elucidar os mecanismos capazes de limitar a evolução da reação, sejam eles oriundos da cinética química ou da transferência de massa, a fim de que seja possível executar o projeto dos reatores de polimerização e escalonar o processo. A menos dos trabalhos desenvolvidos por Gomes (2013) e Palma *et al.* (2014), não foram identificados na literatura científica outros trabalhos relacionados aos mecanismos capazes de restringir a evolução da polimerização, como restrições à transferência de massa no sistema em fase fundida.

A análise das curvas de distribuição de condensados no tempo, das eficiências de remoção das polimerizações, dos coeficientes de correlação e dos modelos empíricos desenvolvidos no estudo de polimerização adotando diferentes vazões de gás de arraste e velocidades de agitação, permitiu concluir que a polimerização sofre influência de ambas as variáveis manipuladas. Assim, como alterar essas duas últimas variáveis significa atuar diretamente nas taxas de transferência de massa das fases gasosa e fundida, pode-se afirmar que a polimerização do ácido 2,5-furanodicarboxílico com etilenoglicol, ácido succínico e glicerol apresenta limitações relativas à transferência de massa.

A influência da manipulação da vazão de gás de arraste e da velocidade de agitação nas propriedades físico-químicas apresentadas pelos copolímeros é evidente ao analisar os termogramas de análise termogravimétrica. Claramente, as condições sob menor velocidade de agitação e menor vazão de gás de arraste resultaram nos polímeros com menores estabilidades térmicas. É importante ressaltar, contudo, que a operação do sistema de reação em condições drásticas de vazão de nitrogênio e de velocidade de agitação não é aconselhável, visto que se promove a remoção excessiva de etilenoglicol e/ou o arraste de oligômeros.

A modelagem fenomenológica proposta resultou em um modelo capaz de descrever bem a evolução de subprodutos condensados (tanto na etapa de esterificação quanto na etapa de transesterificação), assim como estimar com boa confiança a energia de ativação aparente das reações. A análise cinética realizada a partir do modelo fenomenológico corroborou que a produção de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) pode ser muito sensível a modificações da temperatura de reação e vazões de nitrogênio, sendo altamente afetada pelas taxas de transferência de massa dos voláteis, especialmente durante a etapa de esterificação. Embora as constantes de transferência de massa sejam menores na etapa de transesterificação, o uso de pressões muito baixas ao longo desta etapa resulta no controle das reações de transesterificação por efeitos cinéticos. Fica evidente, portanto, que a produção industrial do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) deve necessariamente considerar a existência de efeitos significativos de transferência de massa para o desenvolvimento do projeto do reator e das políticas de operação.

Por fim, um dos objetivos da presente tese propôs a síntese de poliésteres obtidos a partir do ácido succínico de forma a estudar a manipulação da estrutura química por meio de reações de funcionalização. Optou-se por copolimerizar o ácido succínico com etilenoglicol e ácido itacônico e, posteriormente, reagir as duplas ligações com tiofenol ou 1-dodecanotiol por reações *click chemistry* do tipo tiol-eno. Foi demonstrado ser viável a síntese dos poliésteres sem que ocorressem perdas detectáveis de duplas ligações ou fosse percebida a formação de reticulações, mesmo na ausência de sequestrante de radicais livres, apenas respeitando a temperatura de degradação do ácido itacônico. Pôde-se, também, comprovar a eficácia e diferentes eficiências das funcionalizações das duplas ligações provenientes do IA: monômero ácido, éster derivado do IA e do poliéster. Foi demonstrado que a metodologia de

funcionalização do éster é aquela que une boa eficiência de funcionalização, menor ocorrência de reações paralelas (originando distribuições próximas ao poliéster não funcionalizado) e processo ambientalmente consciente. Segundo tal metodologia, a reação é realizada em massa (com o próprio monômero agindo como solvente) e dispensa purificações, visto que os compostos não reagidos são removidos do meio reacional pela redução da pressão do sistema.

Vale salientar que o uso de cada metodologia e a escolha da rota nucleofílica ou radicalar, bem como dos catalisadores e iniciadores utilizados, depende diretamente da aplicação a que o produto se destina. Aplicações distintas podem demandar graus de funcionalização distintos, bem como permitirem diferentes teores de compostos residuais.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

O desenvolvimento de um poliéster baseado no poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) capaz de ser utilizado como substituto ao poli(tereftalato de etileno) é dependente do aumento da estabilidade termo-oxidativa e da melhora nas propriedades mecânicas deste poliéster furânico. Neste sentido, novos estudos de copolimerização, assim como a avaliação criteriosa das condições de processamento e uso de aditivos são essenciais para avançar no desenvolvimento de uma resina, obtida de fontes renováveis, que seja capaz ser integrada ao bem-estabelecido mercado do PET.

Do ponto de vista do entendimento das condições de reação do PEF, é preciso realizar estudos com diferentes configurações de reatores, de forma a contornar as expressivas restrições à transferência de massa. Vale salientar que os reatores comumente utilizados para a síntese de PET são bons pontos de partida, visto que impedimentos semelhantes são observados na síntese do PET, quando comparada ao PEF.

Desenvolver modelos fenomenológicos mais detalhados, capazes de representar as distribuições de massas molares, parece ser essencial são essenciais para auxiliar no estabelecimento dos poliésteres furânicos no mercado. De posse de tais modelos, torna-se possível projetar reatores de forma mais eficiente, escalonar o processo e propor estratégias de controle avançadas capazes de garantir a obtenção e manutenção de propriedades de interesse.

Observa-se ainda que poliésteres succínicos funcionalizados apresentam grande potencial para aplicações biomédicas. Contudo, é preciso avançar na caracterização de tais compostos, de forma a garantir a estabilidade de interesse e graus de pureza condizentes com a aplicação a que se destinam. É preciso avançar no entendimento das possíveis reações paralelas que podem ocorrer, garantindo que a estrutura molecular almejada seja atingida.

Por fim, novos estudos de funcionalização de poliésteres derivados do ácido succínico precisam ser conduzidos, utilizando moléculas que agreguem elevado valor aos poliésteres e permitam seu uso em diversas aplicações biológicas. Por exemplo, sugere-se o uso dos materiais produzidos para bioconjugação de proteínas e enzimas, em particular.

Referências Bibliográficas

- ABID, M., KAMOUN, W., EL GHARBI, R., FRADET, A., 2008, “Copolyesters Containing Terephthalic and Bio-Based Furanic Units by Melt-Polycondensation”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 293, pp. 39-44.
- AL-ABDULRAZZAK, S., JABARIN, S. A., 2002, “Processing Characteristics of Poly(ethylene terephthalate): Hydrolytic and Thermal Degradation”, *Polymer International*, v. 51, pp. 164-173.
- ANÔNIMO, 2002, *D 882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, United States of America, ASTM – American Society for Testing and Materials.
- ANÔNIMO, 2003a, *D 638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, United States of America, ASTM – American Society for Testing and Materials.
- ANÔNIMO, 2003b, *D 4703: Standard Practice for Compression Molding Thermoplastic Materials into Test Specimens, Plaques, or Sheets*, United States of America, ASTM – American Society for Testing and Materials.
- ANÔNIMO, 2014, “Scientific Opinion on the Safety Assessment of the Substance, furan-2,5-dicarboxylic acid, CAS No 3238-40-2, for Use in Food Contact Materials”, European Food Safety and Authority, *EFSA Journal*, v. 12, pp. 3866 – 3875.
- ANP, 2014, *Boletim Anual De Preços 2014: Preços do Petróleo, Gás Natural e combustíveis nos Mercados Nacional e Internacional*, ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Rio de Janeiro, Brasil, ANP.

- ANP, 2016, *Boletim Anual De Preços 2016: Preços do Petróleo, Gás Natural e combustíveis nos Mercados Nacional e Internacional*, ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), Rio de Janeiro, Brasil, ANP.
- ASUA, J. M., 2007, “Polymer Reaction Engineering”, University of the Basque Country, Espanha, Blackwell Publishing Ltd.
- AWAJA, F., PAVEL, D., 2005, “Recycling of PET”, *European Polymer Journal*, v. 41, pp. 1453-1477.
- BADIA, J. D., STRÖMBERG, E., KARLSSON, S., RIBES-GREUS, A., 2012, “The Role of Crystalline, Mobile Amorphous and Rigid Amorphous Fractions in the Performance of Recycled Poly (ethylene terephthalate) (PET)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, pp. 98-107.
- BADÍA, J. D., STRÖMBERG, E., RIBES-GREUS, A., KARLSSON, S., 2011, “A Statistical Design of Experiments for Optimizing the MALDI-TOF-MS Sample Preparation of Polymers. An Application in the Assessment of the Thermo-Mechanical Degradation Mechanisms of Poly (ethylene terephthalate)”, *Analytica Chimica Acta*, v. 692, pp. 85-95.
- BARRETT, D. G., YOUSAF, M. N., 2009, “Design and Applications of Biodegradable Polyester Tissue Scaffolds Based on Endogenous Monomers Found in Human Metabolism”, *Molecules*, v. 14, pp. 4022-4050.
- BECHTHOLD, I., BRETZ, K., KABASCI, S., KOPITZKY, R., SPRINGER, A., 2008, “Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources”, *Chemical Engineering & Technology*, v. 31, pp. 647-654.
- BELGACEM, M. N., GANDINI, A., 2008, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 1ª ed., The Netherlands, Elsevier.

- BEN DALY, H., SANSCHAGRIN, B., NGUYEN, K. T., COLE, K. C., 1999, “Effect of Polymer Properties on the Structure of Injection-Molded Parts”, *Polymer Engineering and Science*, v. 39, 1736-1751.
- BEYLER, C. L., HIRSCHLER, M.M., 2002, *Thermal Decomposition of Polymers*, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3^a ed. Estados Unidos, National Fire Protection Association.
- BILLIET, L., FOURNIER, D., DU PREZ, F., 2008, “Combining “Click” Chemistry and Step-Growth Polymerization for the Generation of Highly Functionalized Polyesters”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 46, pp. 6552–6564.
- BRYDSON, J. A., 1995, *Plastics Materials*. 6^a ed. Oxford, Reino Unido, Butterworth-Heinemann Ltd.
- BURGESS, S. K., KRIEGEL, R. M., KOROS, W. J., 2015, “Carbon Dioxide Sorption and Transport in Amorphous Poly(ethylene furanoate)”, *Macromolecules*, v. 48, pp. 2184-2193.
- BURGESS, S. K., MUBARAK, C. R., KRIEGEL, R. M., KOROS, W. J., 2015b, “Physical Aging in Amorphous Poly(ethylene furanoate): Enthalpic Recovery, Density, and Oxygen Transport Considerations”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, v. 53, pp. 389–399.
- CANEVAROLO, S. V., 2006, *Ciência dos Polímeros: um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 2^a ed. São Paulo, Artiber Editora Ltda.
- CARNAHAN, M. A., GRINSTAFF, M. W., 2001, “Synthesis and Characterization of Poly(glycerol-succinic acid) Dendrimers”, *Macromolecules*, v. 34, pp. 7648-7655.

- CARNAHAN, M. A., GRINSTAFF, M. W., 2006, "Synthesis of Generational Polyester Dendrimers Derived from Glycerol and Succinic or Adipic Acid", *Macromolecules*, v. 39, pp. 609-616.
- CAROTHERS, W. H., 1936, "Polymers and Polyfunctionality", *Transactions of the Faraday Society*, v. 32, 39-49.
- CHEN, G. -Q., PATEL M. K., 2012, "Plastics Derived from Biological Sources: Present and Future: A Technical and Environmental Review", *Chemical Reviews*, v. 112, pp. 2082–2099.
- CHEN, S., WANG, Y., FAN, Y., MA, J., 2008, "Synthesis of Amphiphilic Poly(tetraethylene glycol succinate) and the Thermosensitivity of its Aggregation in Water", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 88, pp. 769-777.
- CHERUBINI, F., 2010, "The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals", *Energy Conversion and Management*, v. 51, pp. 1412–1421.
- CICOGNA, F., COIAI, S., RIZZARELLI, P., CARROCCIO, S., GAMBAROTTI, C., DOMENICHELLI, I., YANG, C., DINTCHEVA, N. TZ., FILIPPONE, G., PINZINO, C., PASSAGLIA, E., 2014, "Functionalization of Aliphatic Polyesters by Nitroxide Radical Coupling", *Polymer Chemistry*, v. 5, pp. 5656-5667.
- CIOLACU, C. F. L., CHOUDHURY, N. R., DUTTA, N. K., 2006, "Colour Formation in Poly(ethylene terephthalate) During Melt Processing", *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, pp. 875-878.
- CODOU, A., GUIGO, N., VAN BERKEL, J., DE JONG, E., SBIRRAZZUOLI, N., 2014, "Non-isothermal Crystallization Kinetics of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Synthesized via the Direct Esterification Process", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 215, pp. 2065-2074.

- CODOU, A., MONCEL, M., VAN BERKEL, J. G., GUIGO, N., SBIRRAZZUOLI, N., 2016, “Glass Transition Dynamics and Cooperativity Length of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Compared to Poly(ethylene terephthalate)”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, pp. 16647-16658.
- DE JONG, E., DAM, M. A., SIPOS, L., GRUTER, G. -J. M., 2012, “Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters”. In: SMITH, P, *et al.* (eds), *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, USA.
- EERHART, A. J. J. E., FAAIJ, A. P. C., PATEL, M. K., 2012, “Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance”, *Energy & Environmental Science*, v. 5, pp. 6407–6422.
- EVANGELISTA, V. F., 2010, *Modelagem e Simulação do Processo Industrial de Polimerização em Estado Sólido do Poli(Tereftalato de Etileno) e do Nylon 66*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FERNÁNDEZ, M. R., MERINO, J. C., PASTOR, J. M., 2000, “Injection Molding of Poly(Ethylene Terephthalate): Differential Scanning Calorimetry and Confocal Micro-Raman Spectroscopy Investigations of the Skin-Core Morphology”, *Polymer Engineering and Science*, v. 40, pp. 95-107.
- FILGUEIRAS, V., VOUYIOUKA, S. N., PAPASPYRIDES, C. D., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2011, “Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate): The Effect of Water Vapor in the Carrier Gas”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 296, pp. 113-121.
- GANDINI, A., 2008, “Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials”, *Macromolecules*, v. 41, pp. 9491-9504.

- GANDINI, A., BELGACEM, N.M., 1998, “Recent Advances in the Elaboration of Polymeric Materials Derived from Biomass Components”, *Polymer International*, v. 47, pp. 267-276.
- GANDINI, A., COELHO, D., GOMES, M., REIS, B., SILVESTRE A., 2009a, “Materials from Renewable Resources Based on Furan Monomers and Furan Chemistry: Work in Progress”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, pp. 8656–8664.
- GANDINI, A., SILVESTRE, A. J. D., PASCOAL NETO, C., SOUSA A. F., GOMES, M., 2009b, “The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 47, pp. 295-298.
- GOMES, F. W., 2013, *Estudo da Polimerização do Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GOMES, F. W., LIMA, R. C., PIOMBINI, C. R., SINFITELE JR, J. F., SOUZA JR, F. G., COUTINHO, P. L. A., PINTO, J. C., 2018, “Comparative Analyses of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) - PEF - and Poly(ethylene terephthalate) - PET - Resins And Production Processes”, *Macromolecular Symposia*, v. 381, pp. 1800129.
- GOMES, M. D., 2009, *Síntese de Poliésteres a Partir do Ácido 2,5-Furanodicarboxílico*. Dissertação de M.Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- GOMES, M., GANDINI, A., SILVESTRE, A. J. D., REIS, B., 2011, “Synthesis and Characterization of Poly(2,5-furan dicarboxylate)s Based on a Variety of Diols”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 49, pp. 3759–3768.

- GOPALAKRISHNAN, P., NARAYAN-SARATHY, S., GHOSH, T., MAHAJAN, K., BELGACEM, M. N., 2014, "Synthesis and Characterization of Bio-based Furanic Polyesters", *Journal of Polymer Research*, v. 21.
- GOWARIKER, V. R., VISWANATHAN, N. V., SREEDHAR, J., 1986, *Polymer Science*. 1^a ed., New Delhi, India, New Age International (P) Ltd.
- GRINSTAFF, M. W., 2002, "Biodendrimers: New Polymeric Biomaterials for Tissue Engineering", *Chemistry - A European Journal*, v. 8, pp. 2838-2846.
- GRUTER, G-J. M., SIPOS, L., DAM, M. A., 2012, "Accelerating Research into Bio-Based FDCA-Polyesters by Using Small Scale Parallel Film Reactors", *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, v. 15, pp. 180-188.
- GUBBELS, E., JASINSKA-WALC, L., KONING, C. E., 2013a, "Synthesis and Characterization of Novel Renewable Polyesters Based on 2,5-furandicarboxylic acid and 2,3-butanediol", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 51, pp. 890–898.
- GUBBELS, E., JASINSKA-WALC, L., NOORDOVER, B. A. J., KONING, C. E., 2013b, "Linear and Branched Polyester Resins Based on Dimethyl-2,5-furandicarboxylate for Coating Applications", *European Polymer Journal*, v. 49, pp. 3188–3198.
- GUBBELS, E., DRIJFHOUT, J. P., POSTHUMA-VAN TENT, C., JASINSKA-WALC, L., NOORDOVER, B. A. J., KONING, C. E., 2014, "Bio-based Semi-aromatic Polyesters for Coating Applications", *Progress in Organic Coatings*, v. 77, pp. 277– 284.
- GUIGO, N., VAN BERKEL, J., DE JONG, E., SBIRRAZZUOLIA, N., 2017, "Modelling the non-isothermal crystallization of polymers: Application to poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)", *Thermochimica Acta*, v. 650, pp. 66-75.

- GUPTA, S. K., KUMAR, A, BHARGAVA, A.,1979, “Molecular Weight Distributions and Moments for Condensation Polymerizations Characterized by Two Rate Constants”, *European Polymer Journal*, v. 15, pp. 557-564.
- GUPTA, S. K., KUMAR, A, BHARGAVA, A.,1979, “Molecular Weight Distribution and Moments for Condensation Polymerization of Monomers Having Reactivity Different from their Homologues”, *Polymer*, v. 20, pp. 305-310.
- HAHN, C., WESSELBAUM, S., KEUL, H., MÖLLER, M., 2013, “OH-functional Polyesters Based on Malic Acid: Influence of the OH-Groups onto the Thermal Properties”, *European Polymer Journal*, v. 49, pp. 217–227.
- HARMSSEN, P., HACKMANN, M., 2013, “Green Building Blocks for Biobased Plastics. Biobased Processes and Market Development”. Disponível em: <http://www.groenegrondstoffen.nl/downloads/Boekjes/16GreenBuildingblocks.pdf>. Acesso em 15 de Janeiro de 2015.
- IPCC, 2007, *Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. SOLOMON, S., QIN, D., MANNING, M., CHEN, Z., MARQUIS, M., AVERYT, K. B., TIGNOR, M., MILLER, H. L., editors, New York, USA, Cambridge University Press.
- JACOBSEN, L. L., RAY, W. H., 1992, “Unified Modeling for Polycondensation Kinetics”, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, v. 32, pp. 407-519.
- JEAN-D'AMOUR, TWIBANIRE, K., GRINDLEY, T. B., 2012, “Polyester Dendrimers”, *Polymers*, v. 4, pp. 794-879.

- JIANG, M., LIU, Q., ZHANG, Q., YE, C., ZHOU, G., 2012, “A Series of Furan-Aromatic Polyesters Synthesized via Direct Esterification Method Based on Renewable Resources”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 50, pp. 1026–1036.
- KADE, M. J., BURKE, D. J., HAWKER, C. J., 2010, “The Power of Thiol-ene Chemistry”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, pp. 743–750.
- KHROUF, A., BOUFI, S., EL GHARBI, R., GANDINI, A., 1999, “Polyesters Bearing Furan Moieties. Part 3. A Kinetic Study of the Transesterification of 2-furoates as a Model Reaction for the Corresponding Polycondensations”, *Polymer International*, v. 48, pp. 649-659.
- KOLB, H. C., FINN, M. G., SHARPLESS, K. B., 2001, “Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, pp. 2004-2021.
- KONSTANTOPOULOU, M., TERZOPOULOU, Z., NERANTZAKI, M., TSAGKALIAS, J., ACHILIAS, D. S., BIKIARIS, D. N., EXARHOPOULOS, S., PAPAGEORGIOU, D. G., PAPAGEORGIOU, G. Z., 2017, “Poly(ethylene furanoate-co-ethylene terephthalate) Biobased Copolymers: Synthesis, Thermal Properties and Cocrystallization Behavior”, *European Polymer Journal*, v. 89, pp. 349-366.
- KOOPMAN, F., WIERCKX, N., DE WINDE, J. H., RUIJSSENAARS, H. J., 2010, “Efficient whole-cell biotransformation of 5-(hydroxymethyl)furfural into FDCA, 2,5-furandicarboxylic acid”, *Bioresource Technology*, v. 101, pp. 6291–6296.

- LAUBRIET, C., LECORRE, B., CHOI, K. Y., 1991, “Two-phase Model for Continuous Final-Stage Melt Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate). 1. Steady-state Analysis”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 2-12.
- LECOMTE, J., FINIELS, A., MOREAU, C., 1999, “A new selective route to 5-hydroxymethylfurfural from furfural and furfural derivatives over microporous solid acidic catalysts”, *Industrial Crops and Products*, v. 9, pp. 235-241.
- LECOMTE, P., RIVA, R., JÉRÔME, C., JÉRÔME, R., 2008, “Macromolecular Engineering of Biodegradable Polyesters by Ring-Opening Polymerization and ‘Click’ Chemistry”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 29, pp. 982–997.
- LILGA, M. A., HALLEN, R. T., GRAY, M., 2010, “Production of Oxidized Derivatives of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)”, *Topics in Catalysis*, v. 53, pp.1264–1269.
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros*. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil, E-Papers.
- LUMAN, N. R., SMEDS, K. A., GRINSTAFF, M. W., 2003, “The Convergent Synthesis of Poly(glycerol-succinic acid) Dendritic Macromolecules”, *Chemistry - A European Journal*, v. 9, pp. 5618-5626.
- MA, J., PANG, Y., WANG, M., XU, J., MA, H., NIE, X., 2012a, “The Copolymerization Reactivity of Diols with 2,5-furandicarboxylic acid for Furan-Based Copolyester Materials”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, pp. 3457–3461.
- MA, J., YU, X., XU, J., PANG, Y., 2012b, “Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)”, *Polymer*, v. 53, pp. 4145-4151.

- MACHADO, L. D. B., MATOS, J. R., 2007, “Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial”. In: CANEVAROLO, S. V. (ed), *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 2ª ed., São Paulo, Brasil, Artliber Editora Ltda.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., 1999, *Introdução a Polímeros*, 2ª Ed., São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda.
- MAPA, 2012, “O Aquecimento Global e a Agricultura de Baixa Emissão de Carbono”, MAPA (Ministério Da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) / EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) / FEBRAPDP (Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha), Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Abc/8.pdf. Acesso em 15 de Janeiro de 2015.
- MARTIN, H. C. S., CHOI, K.Y., 1991, “Two-phase Model for Continuous Final-Stage Melt Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate). 2. Analysis of Dynamic Behavior”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 1712-1718.
- MARTINO, L., GUIGO, N., VAN BERKEL, J. G., SBIRRAZZUOLI, N., 2017, “Influence of Organically Modified Montmorillonite and Sepiolite Clays on the Physical Properties of Bio-based Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)”, *Composites Part B*, v. 110, pp. 96-105.
- MATOS, M., SOUSA, A. F., FONSECA, A. C., FREIRE, C. S. R., COELHO, J. F. J., SILVESTRE, A. J. D., 2014, “A New Generation of Furanic Copolyesters with Enhanced Degradability: Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)-co-poly(lactic acid) Copolyesters”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 215, pp. 2175-2184.
- MISRA, G. S., 1993, *Introductory Polymer Chemistry*. 1ª ed. New Delhi, India, New Age International (P) Ltd.

- MOORE, J. A., KELLY, J. E., 1978, "Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei", *Macromolecules*, v. 11, pp. 568-573.
- MOREAU, C., BELGACEM, M. N., GANDINI, A., 2004, "Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers", *Topics in Catalysis*, v. 27, pp. 11-30.
- MORGAN, M. T., NAKANISHI, Y., KROLL, D. J., GRISET, A. P., CARNAHAN, M. A., WATHIER, M., OBERLIES, N. H., MANIKUMAR, G., WANI, M. C., GRINSTAFF, M. W., 2006, "Dendrimer-Encapsulated Camptothecins: Increased Solubility, Cellular Uptake, and Cellular Retention Affords Enhanced Anticancer Activity *In vitro*", *Cancer Research*, v. 66, pp. 11913-11921.
- NEDERBERG, F., BOWDEN, T., HILBORN, J., 2004, "Synthesis, Characterization, and Properties of Phosphoryl Choline Functionalized Poly ϵ -caprolactone and Charged Phospholipid Analogues", *Macromolecules*, v. 37, pp.954-965.
- NICHOLSON, J. W., 2006, *The Chemistry of Polymers*. 3^a ed. Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry.
- NIVASU, M. V., TAMMISHETTI, S., 2006, "Hydrophobically Graded Polyester Polyol Acrylate Polymers: Synthesis, Characterization, and Microencapsulation of Sulfamethoxazole for Controlled Release Application", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, pp. 4058–4065.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. 4^a ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons.
- OELKER, A. M., GRINSTAFF, M. W., 2008, "Ophthalmic Adhesives: a Materials Chemistry Perspective", *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, pp. 2509-2616.

- OLIVEIRA, J. A., 2006, *Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PALMA, L. C., BRANDÃO, A. L. T., OECHSLER, B. F., GOMES, F. W. ; PINTO, J. C.; MELO, P. A., 2014, “Modelagem da Polimerização do Poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)”, *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, SC, Brasil.
- PAPAGEORGIU, G. Z., TSANAKTSIS, V., BIKIARIS, D. N., 2014, “Synthesis of Poly(ethylene furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, pp. 7946-7958.
- PAPAGEORGIU, G. Z., TSANAKTSIS, V., BIKIARIS, D. N., 2014, “Synthesis of Poly(ethylene furandicarboxylate) Polyester Using Monomers Derived from Renewable Resources: Thermal Behavior Comparison with PET and PEN”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, pp. 7946-7958.
- PETZOLD, L. R., 1982, *A Description of DASSL: A Differentia/Algebraic System Solver*, In: IMACS World Congress, Montreal, Canada.
- PINTO, J. C., GOMES, F. W., SANTOS JÚNIOR, J. G.F., SINFITELE JUNIOR, J. F., PIOMBINI, C. R., COUTINHO, P. L. A., MORITA, A. T., 2013, “Processo para produção de resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), resinas à base de poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) e uso das referidas resinas”, *Patente n° WO2013/044338A1*.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 3^a ed, New Jersey, USA, Prentice Hall PTR.

- QUINTANILLA, L., RODRIGUEZ-CABELLO, J. C., JAWHARI, T., PASTOR, J. M., 1993, “Structural Analysis of Injection-Moulded Semicrystalline Polymers by Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy with Photoacoustic Detection and Differential Scanning Calorimetry: 1. Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer*, v. 34, pp. 3787-3795.
- RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R. A., 1982, “Modeling of Poly(ethylene terephthalate) Reactors. II. A Continuous Transesterification Process”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 27, pp. 471-487.
- REIS, B. M. A., 2009, *Síntese de Poliésteres Derivados do Ácido 2,5-Furanodicarboxílico e de Dióis Naturais*. Dissertação de M. Sc., Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- SABIC, 2008, “Injection Molding Processing Guide”, SABIC Innovative Plastics IP BV. Disponível em: http://www.controlplastics.com/injection_molding/HealthcareEdu/SABIC-PLA-751_Injection_Molding.pdf. Acesso em: 04 de Fevereiro de 2015.
- SCHWAAB, M, BISCAIA JR., E. C., MONTEIRO, J. L, PINTO, J. C., 2008, “Nonlinear Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.
- SHUKLA, S. R., LOFGREN, E. A., JABARIN, S. A., 2005, “Effects of Injection-Molding Processing Parameters on Acetaldehyde Generation and Degradation of Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer International*, v. 54, pp. 946-955.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, 7th ed., McGraw-Hill, Boston, 2005.
- SÖNTJENS, S. H. M., NETTLES, D. L., CARNAHAN, M. A., SETTON, L. A., GRINSTAFF, M. W., 2006, “Biodendrimer-Based Hydrogel Scaffolds for Cartilage Tissue Repair”, *Biomacromolecules*, v. 7, pp. 310-316.

- SOUSA, A. F., MATOS, M., FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., COELHO, J. F. J., 2013, “New Copolyesters Derived from Terephthalic and 2,5-furandicarboxylic Acids: A Step Forward in the Development of Biobased Polyesters”, *Polymer*, v. 54, pp. 513-519.
- SOUSA, A. F., VILELA, C., FONSECA, A. C., MATOS, M., FREIRE, C. S. R., GRUTER, G-J. M., COELHO, J. F. J., SILVESTRE, A. J. D., 2015, *Polymer Chemistry*, v. 6, pp. 5960.
- SPINACÉ, M. A. S., DE PAOLI, M. A., 2001, “Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, pp. 20-25.
- STORBECK, R., BALLAUFF, M., 1993, “Synthesis and Properties of Polyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid and 1,4:3,6-Dianhydrohexitols”, *Polymer*, v. 34, pp. 5003-5006.
- SUMERLIN, B. S., VOGT, A. P., 2010, “Macromolecular Engineering through Click Chemistry and Other Efficient Transformations”, *Macromolecules*, v. 43, pp. 1-13.
- TERZOPOULOU, Z., TSANAKTSIS, V., BIKIARIS, D. N., EXARHOPOULOS, S., PAPAGEORGIOU, D. G., PAPAGEORGIOU, G. Z., 2016, “Biobased Poly(ethylene furanoate-co-ethylene succinate) Copolyesters: Solid State Structure, Melting Point Depression and Biodegradability”, *RSC Advances*, v. 6, pp. 84003-84015.
- THIYAGARAJAN, S., VOGELZANG, W., KNOOP, R. J. I., FRISSEN, A. E., VAN HAVEREN, J., VAN ES, D. S., 2014, “Biobased Furandicarboxylic Acids (FDCA): Effects of Isomeric Substitution on Polyester Synthesis and Properties”, *Green Chemistry*, v. 16, pp. 1957-1966.

- TORRES, N., ROBIN, J. J., BOUTEVIN, B., 2000, “Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(ethylene terephthalate) before and after Injection Molding”, *European Polymer Journal*, v. 36, pp. 2075-2080.
- VIANA, J. C., ALVES, N. M., MANO, J. F., 2004, “Morphology and Mechanical Properties of Injection Molded Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer Engineering and Science*, v. 44, pp. 2174-2184.
- VIEIRA, R. C., 1998, *Métodos Diretos para Iniciação de Sistemas Algébrico-Diferenciais*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VIEIRA, R.C., BISCAIA JR, E.C., 2001, “Direct methods for Consistent Initialization of DAE Systems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, pp. 1299-1311.
- VILELA, C., SOUSA, A. F., FONSECA, A. C., SERRA, A. C., COELHO, J. F. J., FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., 2014, “The Quest for Sustainable Polyesters – Insights into the Future”, *Polymer Chemistry*, v. 5, pp. 3119-3141.
- WANG, J., LIU, X., ZHANG, Y., LIU, F., ZHU, J., 2016, “Modification of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) with 1,4-cyclohexanedimethylene: Influence of composition on mechanical and barrier properties”, *Polymer*, v. 103, pp. 1-8.
- WEASTRA, 2013, *Determination of Market Potential for Selected Platform Chemicals: Itaconic Acid, Succinic Acid, 2,5-Furandicarboxylic Acid*. Disponível em : http://www.bioconcept.eu/wp-content/uploads/BioConSepT_Market-potential-for-selected-platform-chemicals_report1.pdf. Acesso em 15 de Janeiro de 2015.

- WERPY, T., PETERSEN, G., (eds), 2004, “Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas”, *US Department of Energy (USDOE)*. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>. Acesso em: 15 de Jan. 2015.
- WILSENS, C. H. R. M., NOORDOVER, B. A. J., RASTOGI, S., 2014a, “Aromatic Thermotropic Polyesters Based on 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid”, *Polymer*, v. 55, pp. 2432-2439.
- WILSENS, C. H. R. M., VERHOEVEN, J. M. G. A., NOORDOVER, B. A. J., HANSEN, M. R., AUHL, D., RASTOGI, S., 2014b, “Thermotropic Polyesters from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance”, *Macromolecules*, v. 47, pp. 3306-3316.
- WILSENS, C. H. R. M., DESHMUKH, Y. S., NOORDOVER, B. A. J., RASTOGI, S., 2014c, “Influence of the 2,5-Furandicarboxamide Moiety on Hydrogen Bonding in Aliphatic–Aromatic Poly(ester amide)s”, *Macromolecules*, v. 47, pp. 6196-6206.
- WU, L., MINCHEVA, R., XU, Y., RAQUEZ, J-M., DUBOIS, P., 2012, “High Molecular Weight Poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) Copolyesters: from Catalyzed Polycondensation Reaction to Thermomechanical Properties”, *Biomacromolecules*, v. 13, pp. 2973–2981.
- WU, B., XU, Y., BU, Z., WU, L., LI, B-G., DUBOIS, P., 2014, “Biobased Poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) and Poly(butylenes adipate-co-butylene 2,5-furandicarboxylate)s: From Synthesis Using Highly Purified 2,5-Furandicarboxylic Acid to Thermo-Mechanical Properties”, *Polymer*, v. 55, pp. 3648-3655.

- YANG, J., XIA, Z., KONG, F., *et al.*, 2010, “The Effect of Metal Catalyst on the Discoloration of Poly(ethylene terephthalate) in Thermo-oxidative Degradation”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, pp. 53-58.
- YU, Z., ZHOU, J., CAO, F., WEN, B., ZHU, X., WEI, P., 2013, “Chemosynthesis and Characterization of Fully Biomass-Based Copolymers of Ethylene Glycol, 2,5-Furandicarboxylic Acid, and Succinic Acid”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, pp. 1415-1420.
- ZEIKUS, J. G., JAIN, M. K., ELANKOVAN, P., 1999, “Biotechnology of Succinic Acid Production and Markets for Derived Industrial Products”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 51, pp. 545-552.
- ZHOU, W., WANG, X., YANG, B., XU, Y., ZHANG, W., ZHANG, Y., JI, J., 2013, “Synthesis, Physical Properties and Enzymatic Degradation of Bio-Based Poly(Butylene Adipate-Co-Butylene Furandicarboxylate) Copolyesters”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, pp. 2177-2183.
- ZHOU, W., ZHANG, Y., XU, Y., WANG, P., GAO, L., ZHANG, W., JI, J., 2014, “Synthesis and Characterization of Bio-Based Poly(butylenes furandicarboxylate)-b-Poly(tetramethylene glycol) Copolymers”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 109, pp. 21-26.
- ZHU, J., CAI, J., XIE, W., CHEN, P-H., GAZZANO, M., SCANDOLA, M., GROSS, R. A., 2013a, “Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure”, *Macromolecules*, v. 46, pp. 796–804.
- ZHU, G., WANG, Y., ZHU, W., ZHU, K., XU, X., SHEN, Z., 2013b, “Facile Synthesis and Micellization of Biodegradable Poly(decamethylene succinate)-graft-Poly(ethylene glycol)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, pp. 2817-2822.

Apêndice

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) obtidos ao longo do estudo de síntese e funcionalização de poliésteres succínicos são ilustrados a seguir.

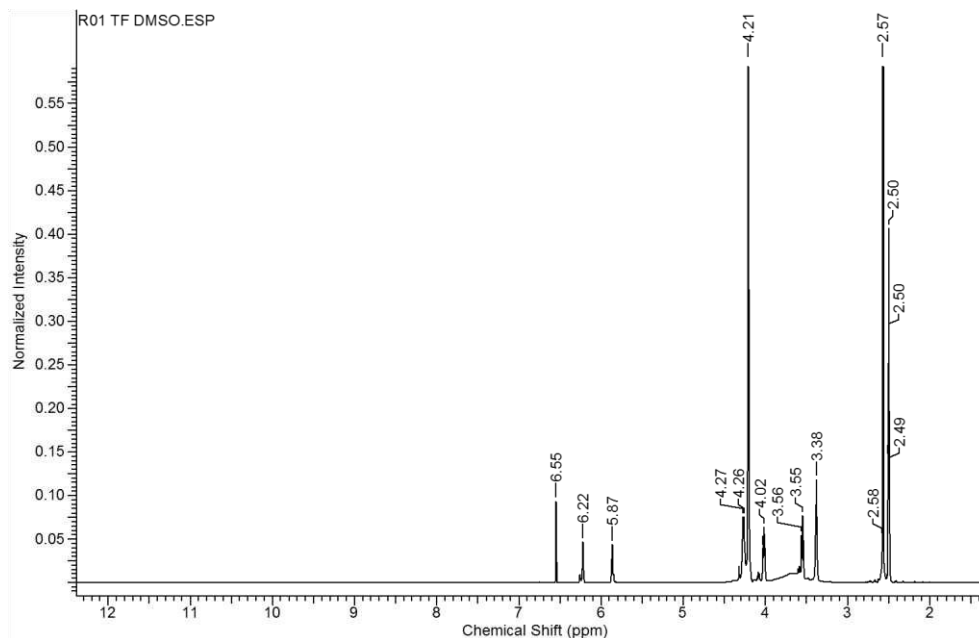


Figura 111. Espectro de RMN do produto R1.

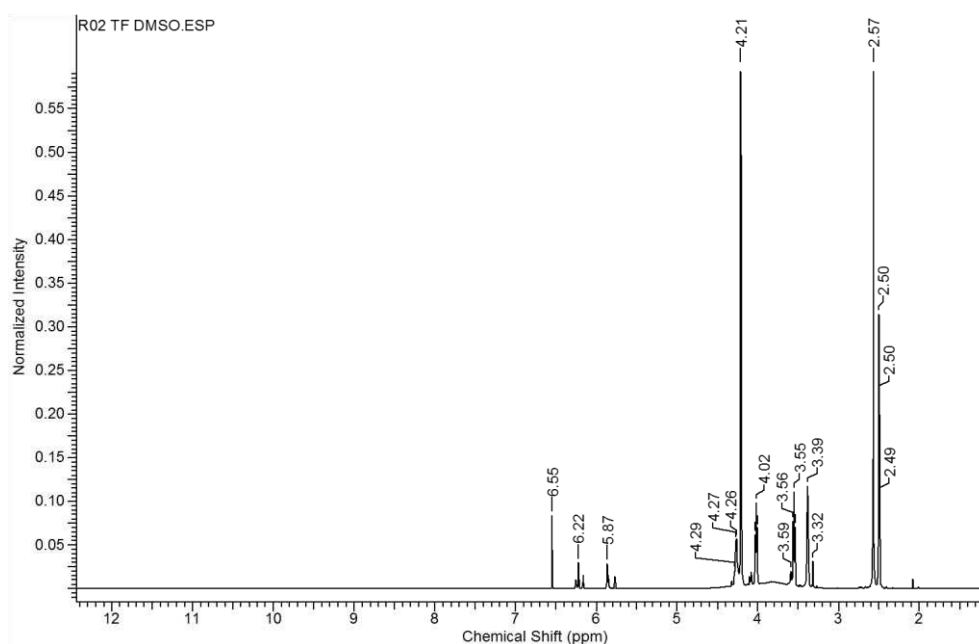


Figura 112. Espectro de RMN do produto R2.

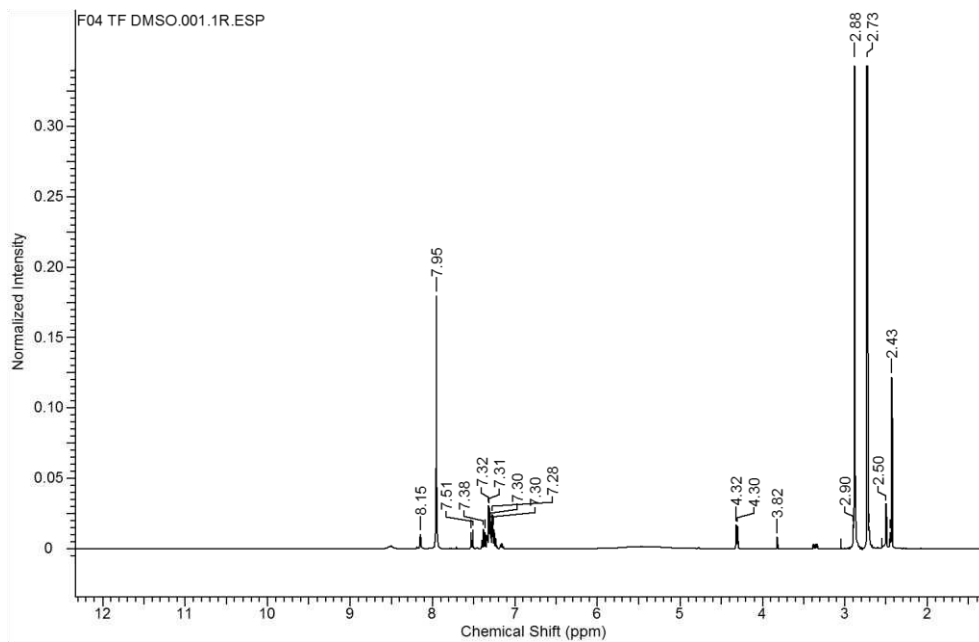


Figura 113. Espectro de RMN do produto F4.

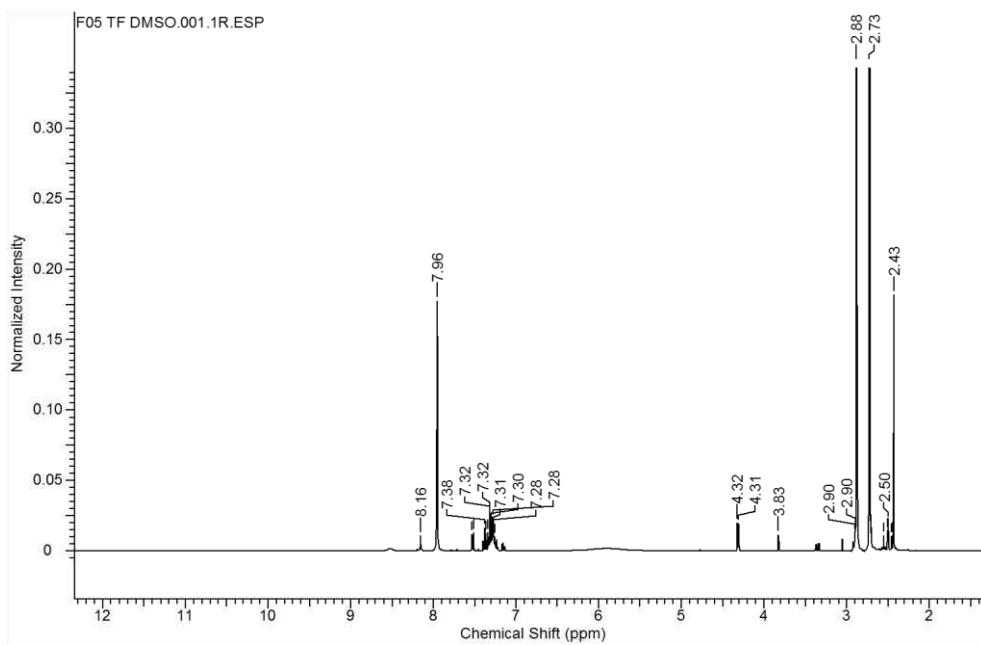


Figura 114. Espectro de RMN do produto F5.

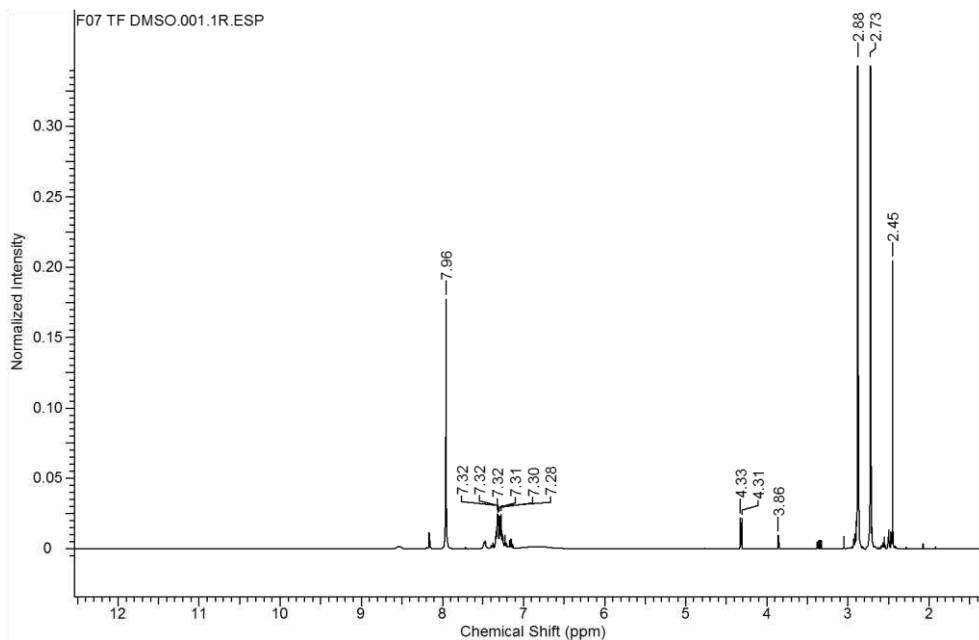


Figura 115. Espectro de RMN do produto F7.

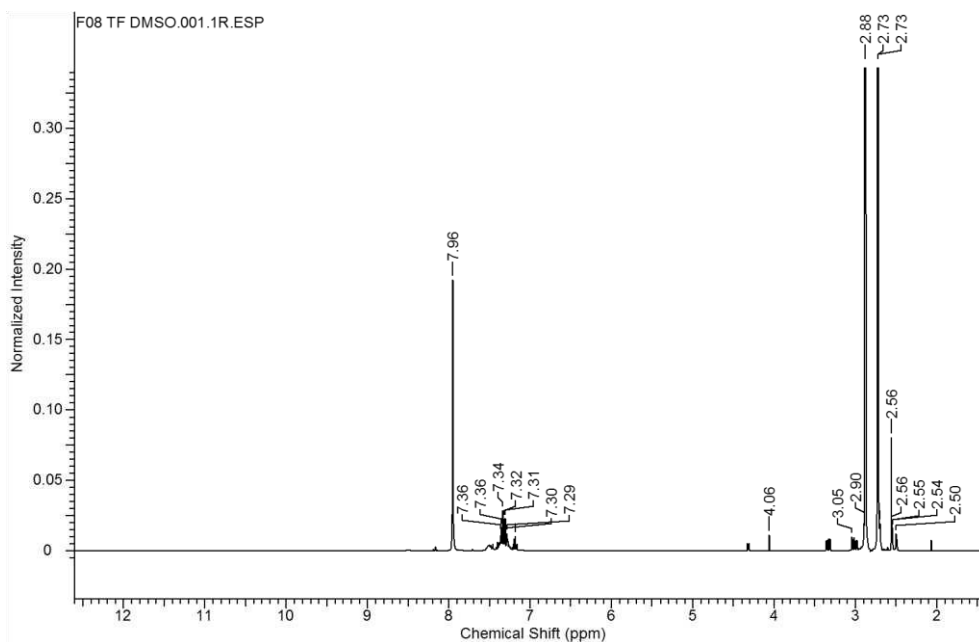


Figura 116. Espectro de RMN do produto F8.

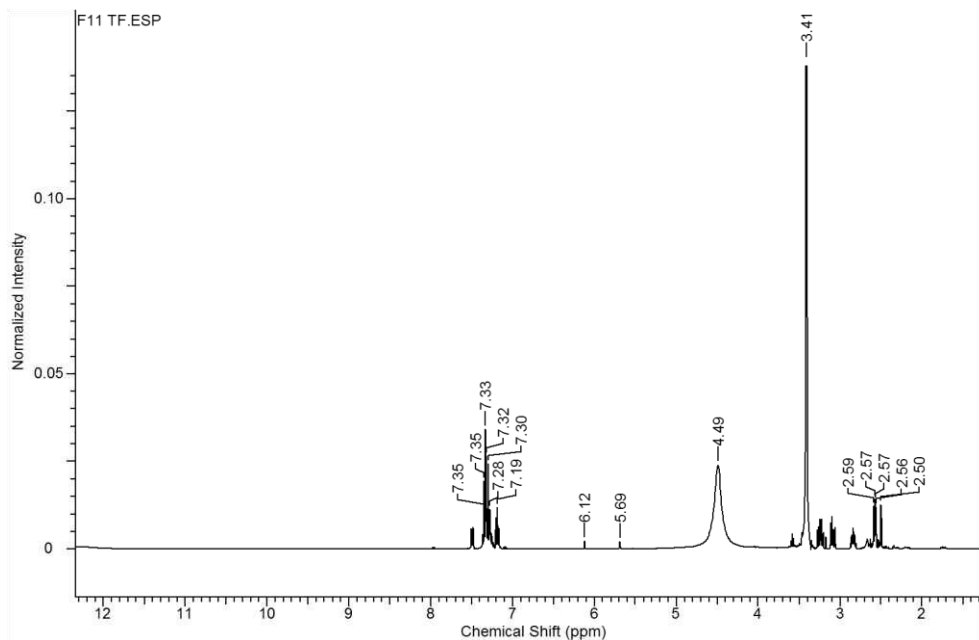


Figura 117. Espectro de RMN do produto F11.

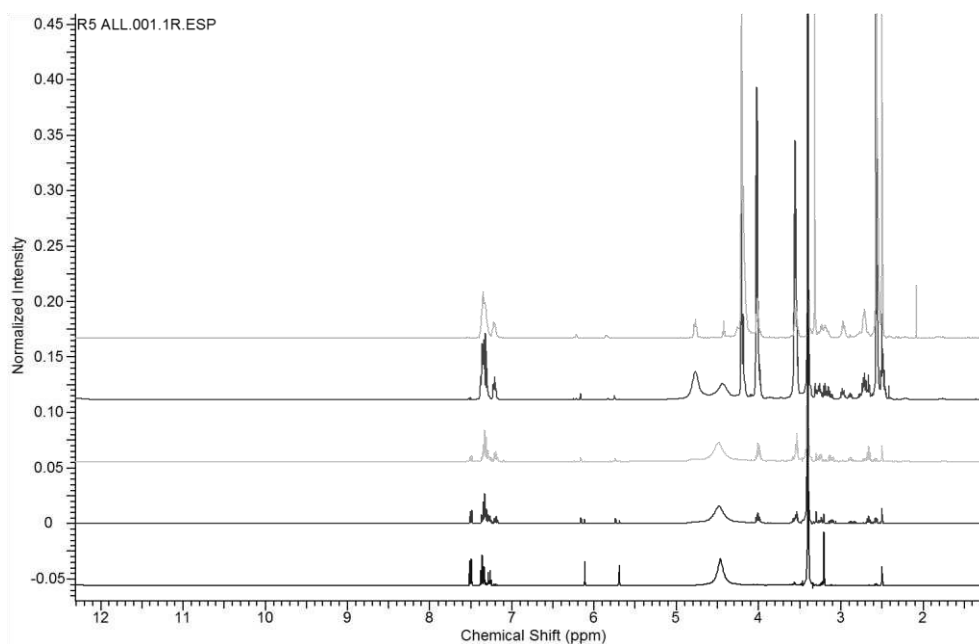


Figura 118. Espectros de RMN do produto R5 registrados no início da funcionalização, após 1 h de funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

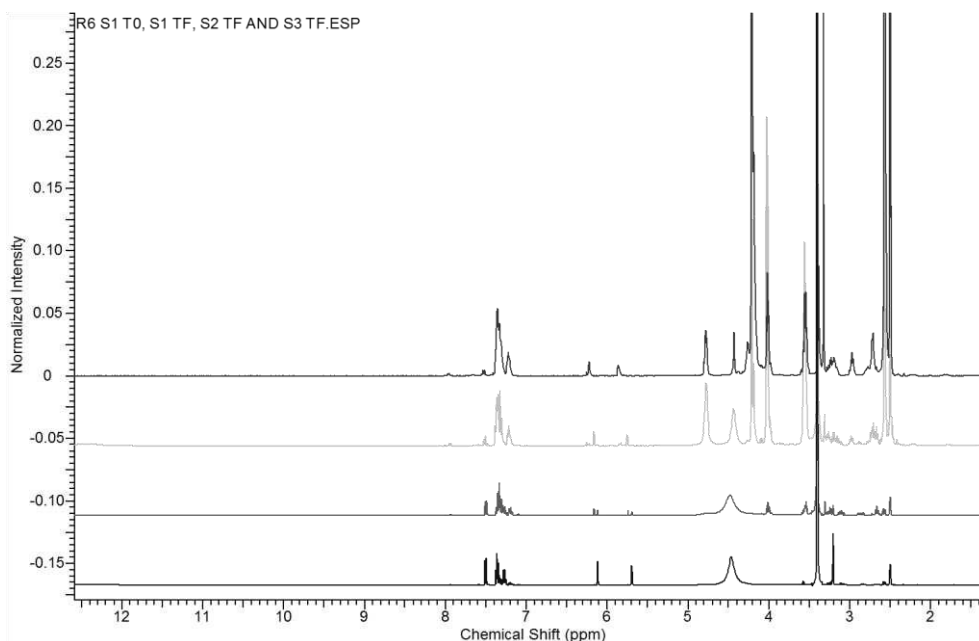


Figura 119. Espectros de RMN do produto R6 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

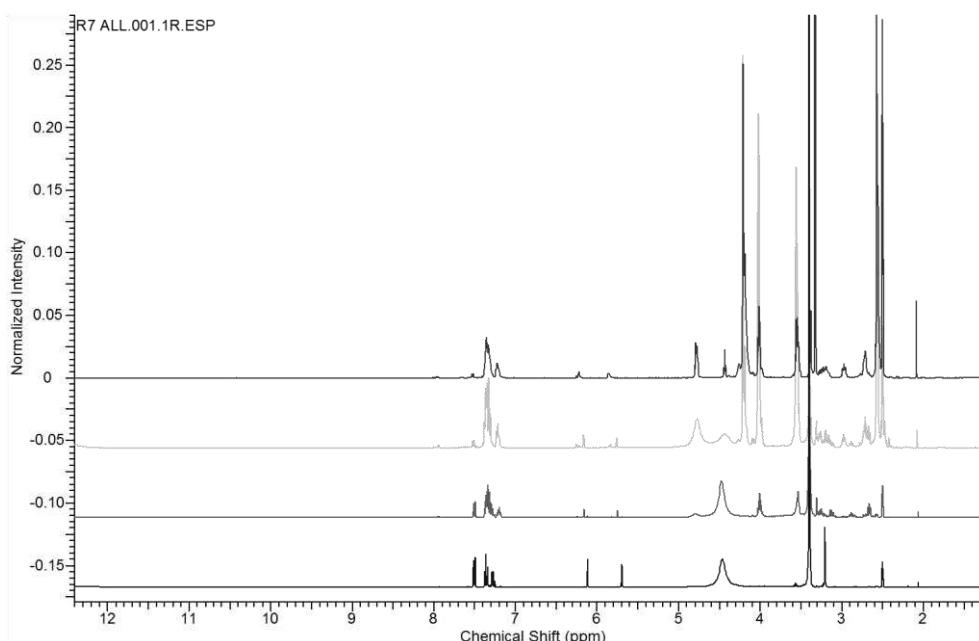


Figura 120. Espectros de RMN do produto R7 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

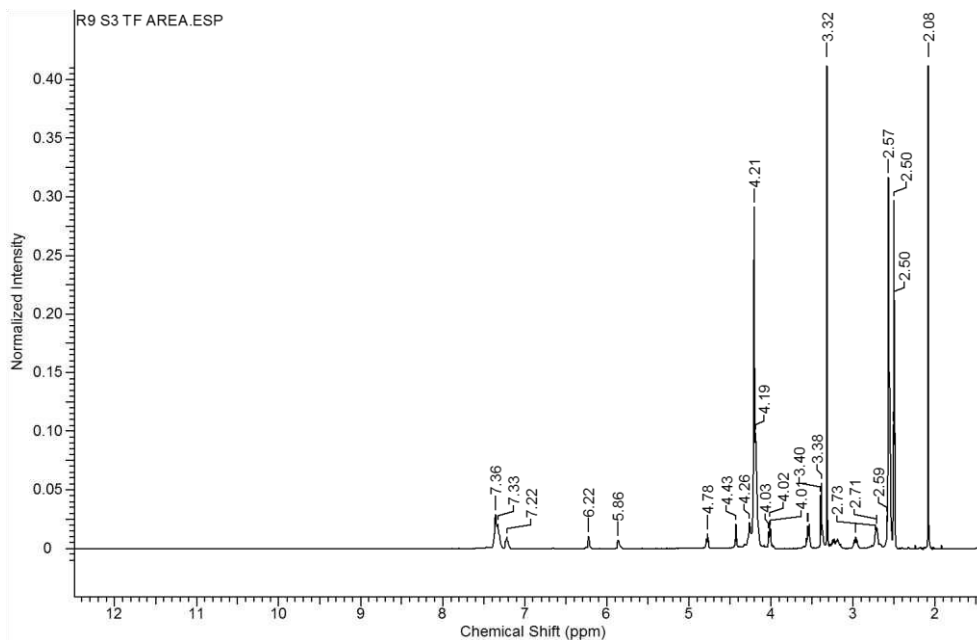


Figura 121. Espectro de RMN do produto R9.

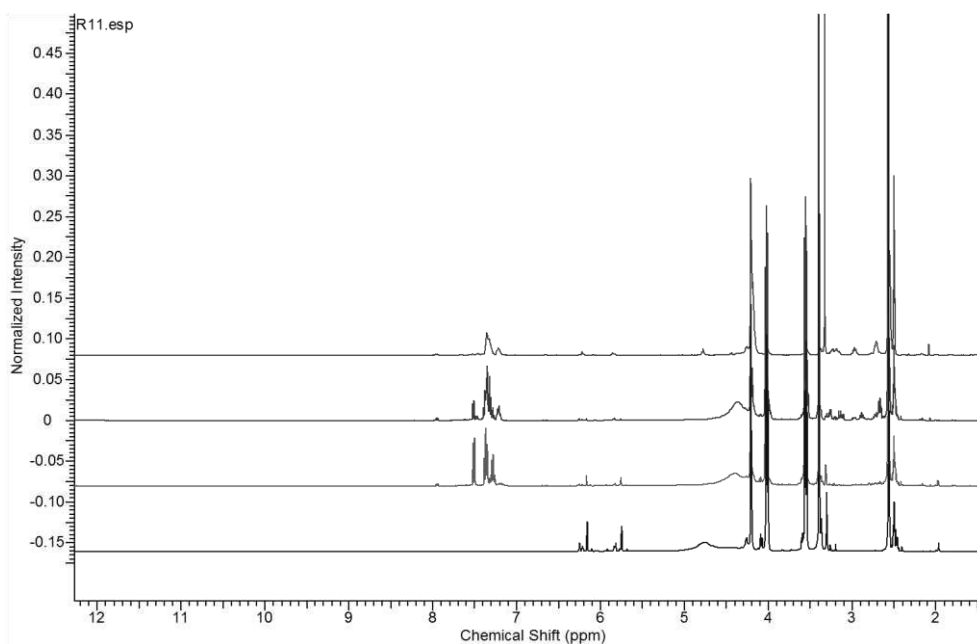


Figura 122. Espectros de RMN do produto R11 contendo picos característicos registrados ao final da esterificação, início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

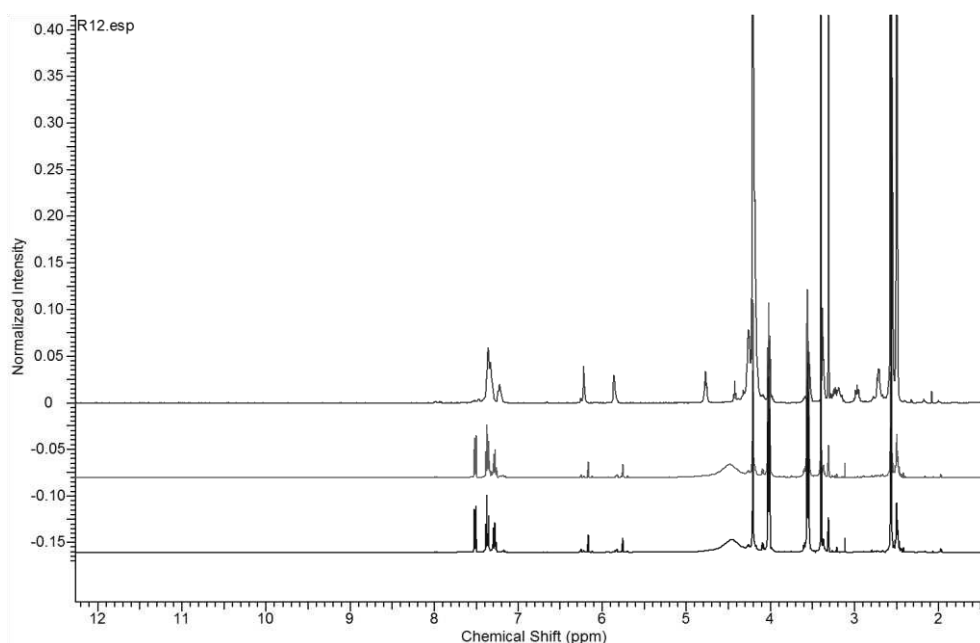


Figura 123. Espectros de RMN do produto R12 contendo picos característicos registrados no início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

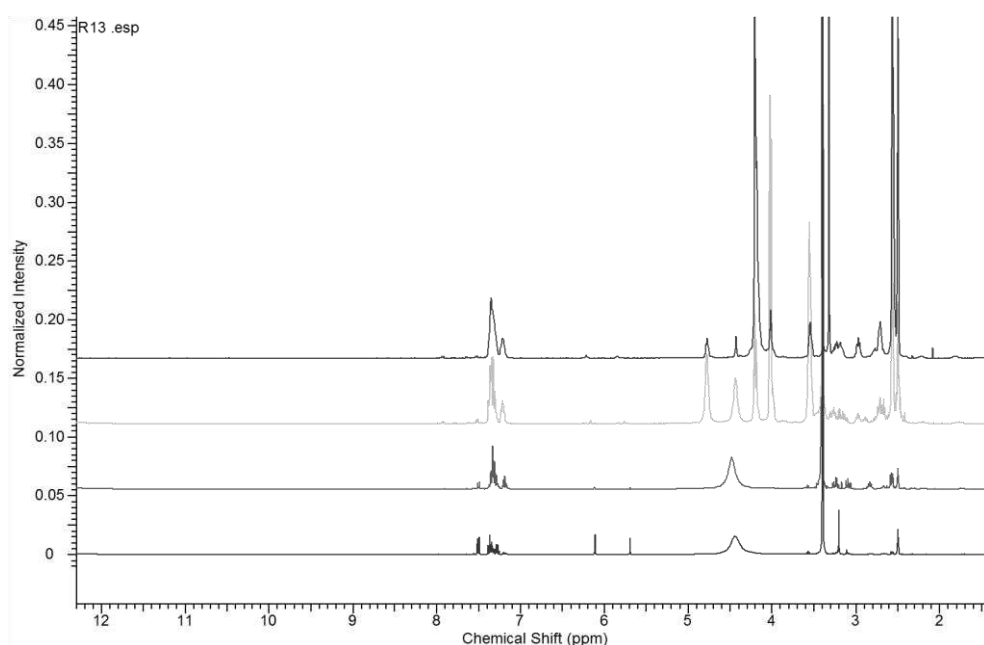


Figura 124. Espectros de RMN do produto R13 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização, final da esterificação e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

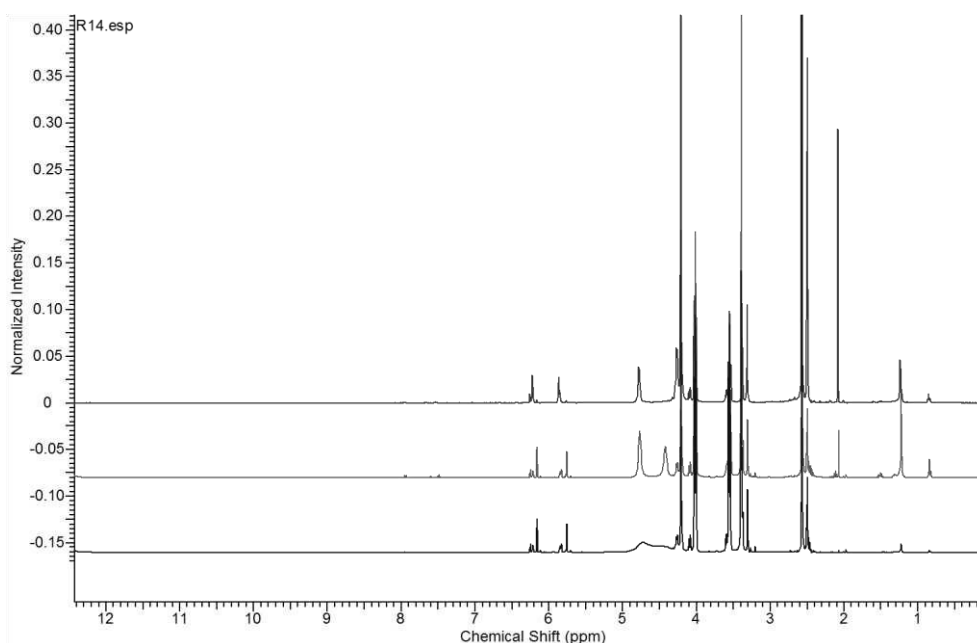


Figura 125. Espectros de RMN do produto R14 contendo picos característicos registrados no início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

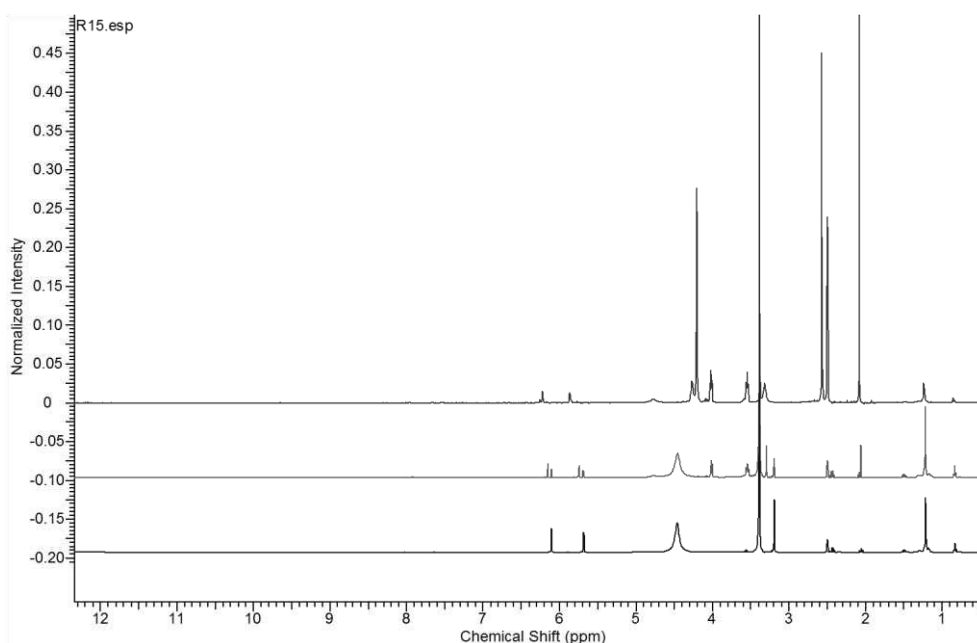


Figura 126. Espectros de RMN do produto R15 registrados no início da funcionalização, final da funcionalização e final da transesterificação, respectivamente dispostos de baixo para cima.

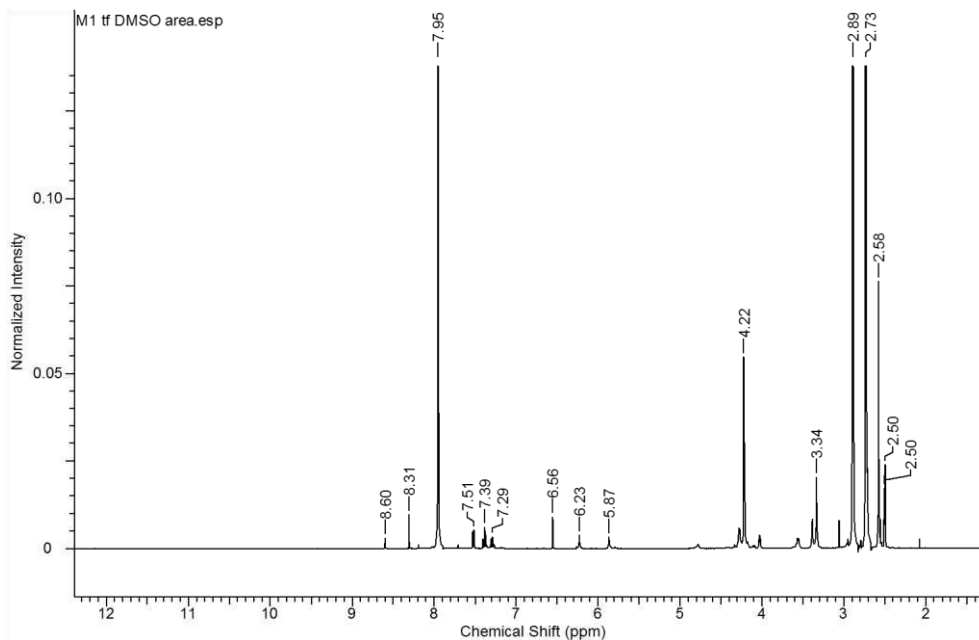


Figura 127. Espectro de RMN do produto M1.

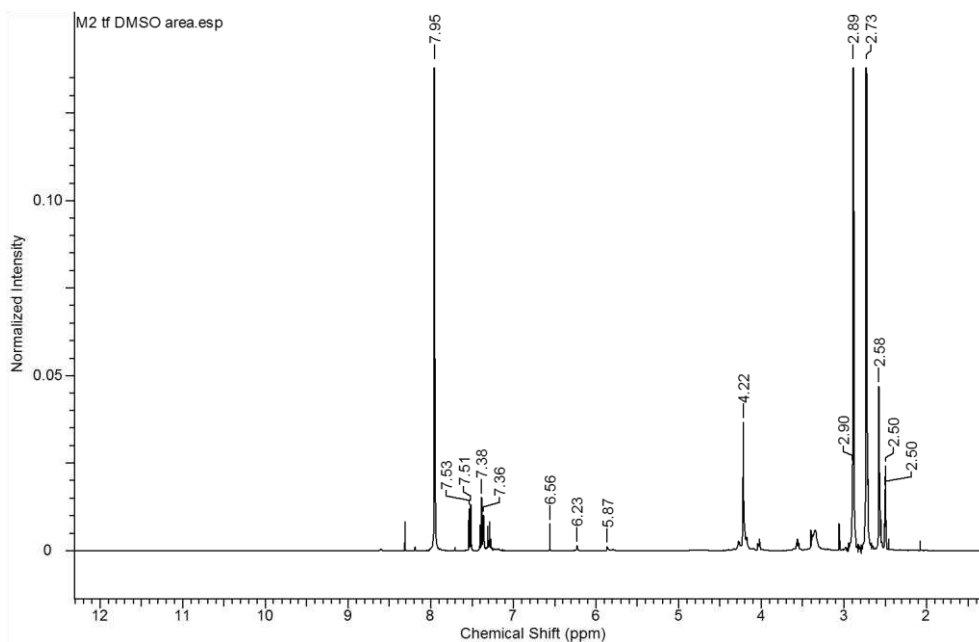


Figura 128. Espectro de RMN do produto M2.

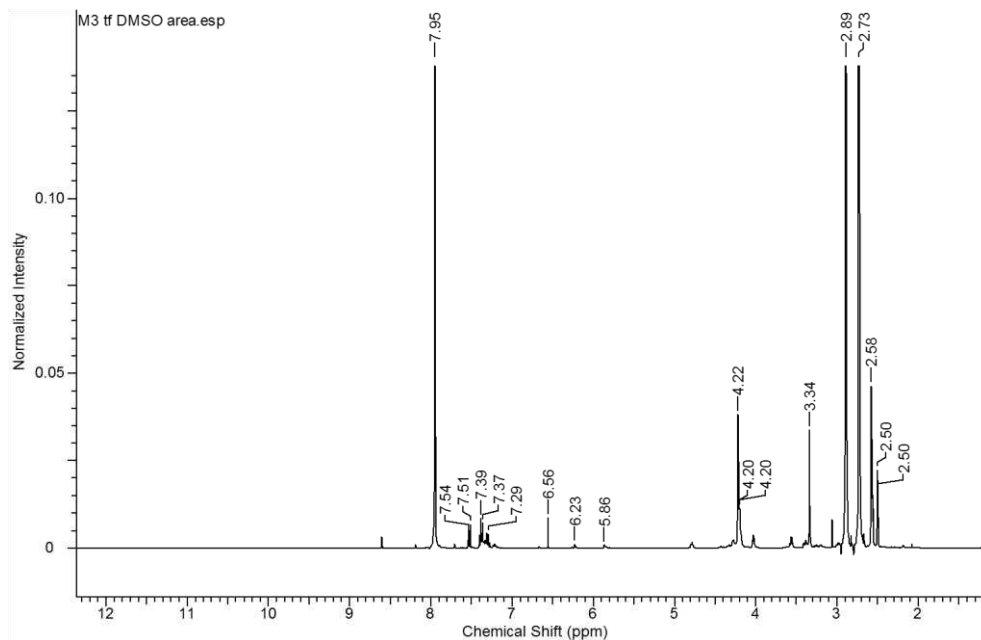


Figura 129. Espectro de RMN do produto M3.

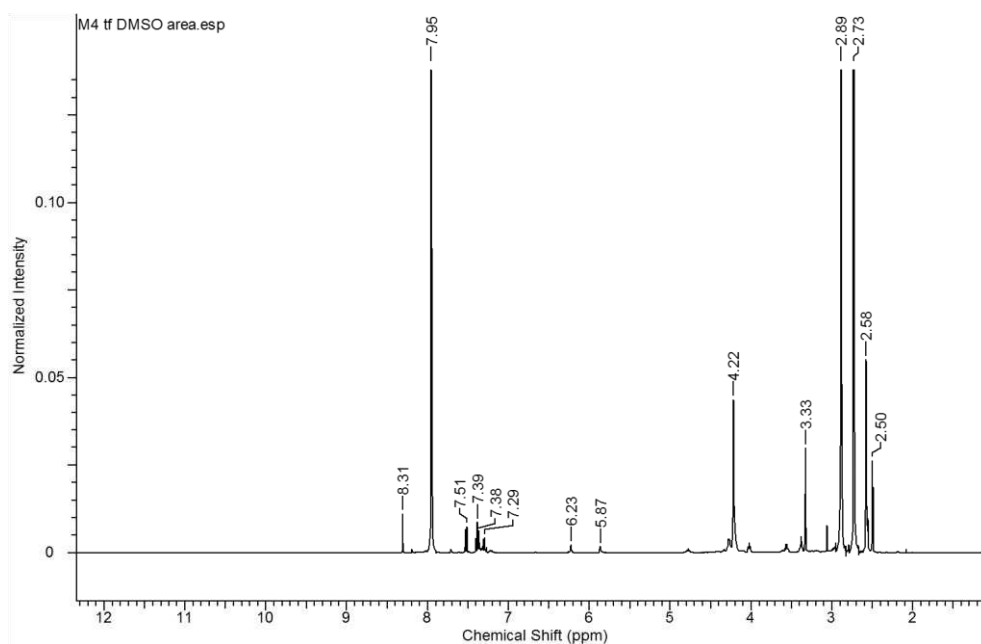


Figura 130. Espectro de RMN do produto M4.

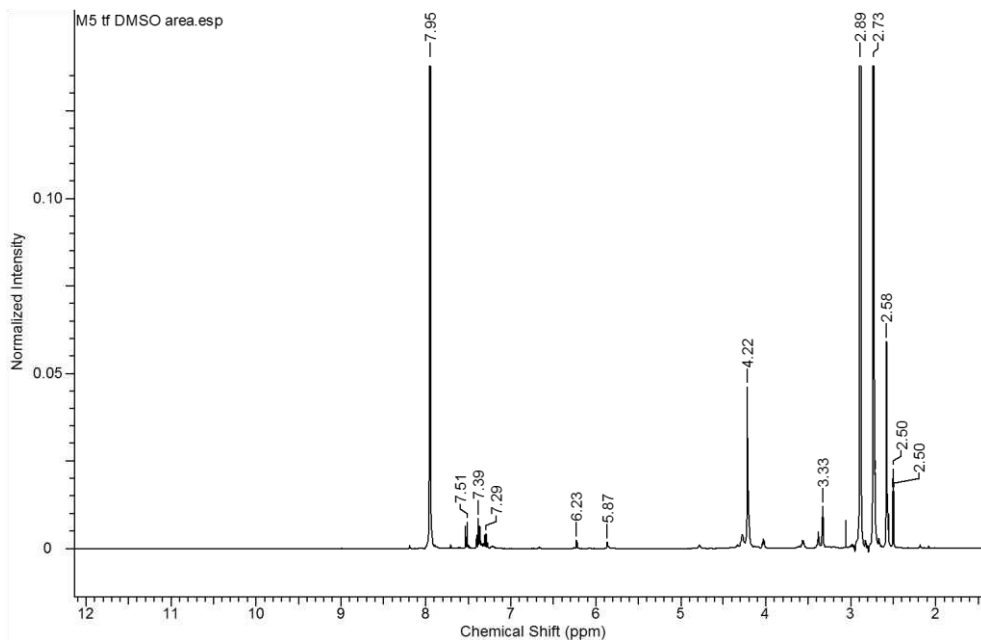


Figura 131. Espectro de RMN do produto M5.

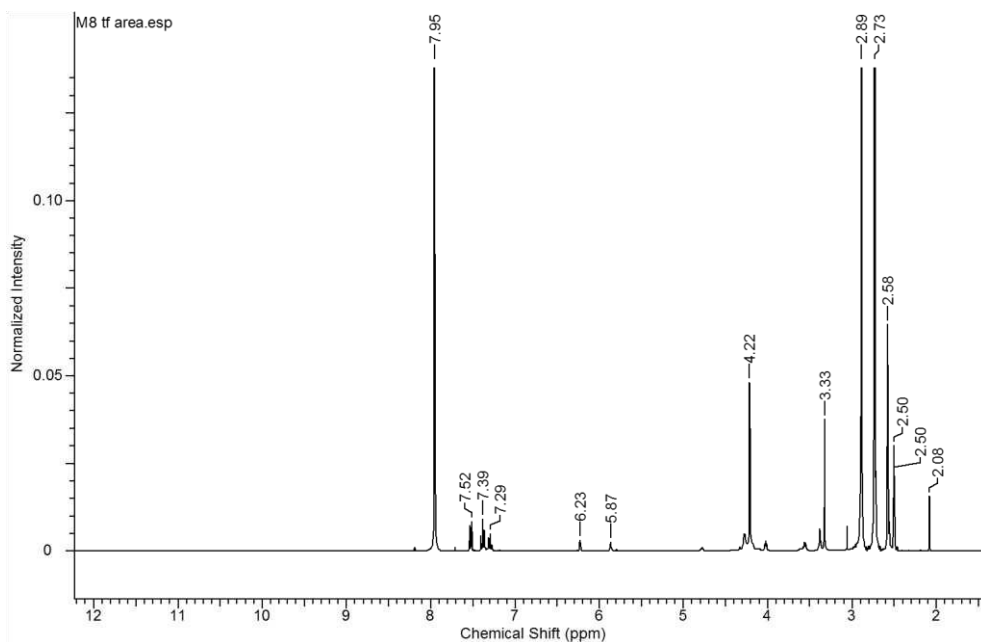


Figura 132. Espectro de RMN do produto M8.

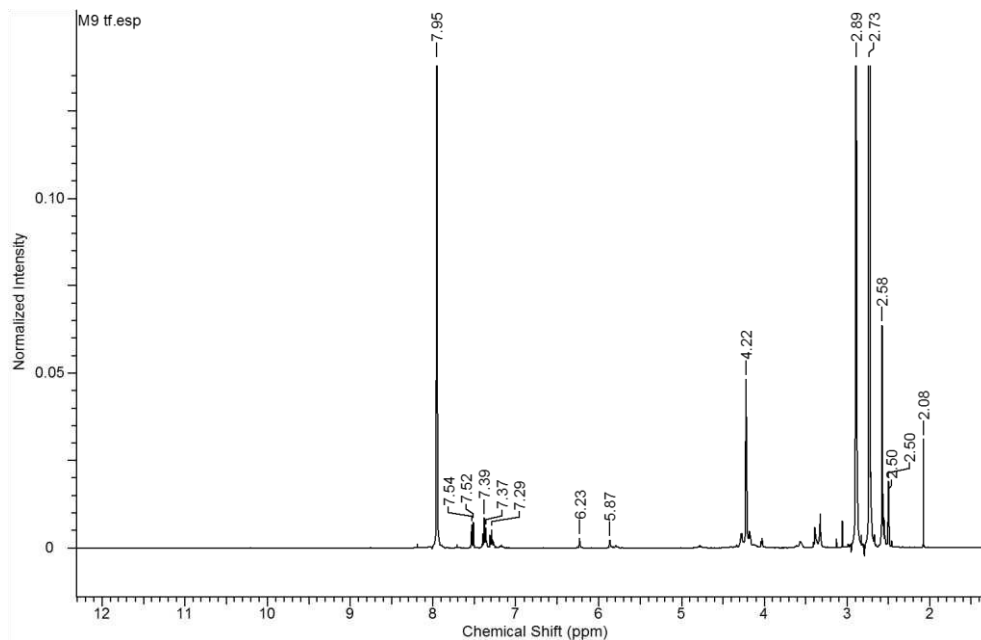


Figura 133. Espectro de RMN do produto M9.

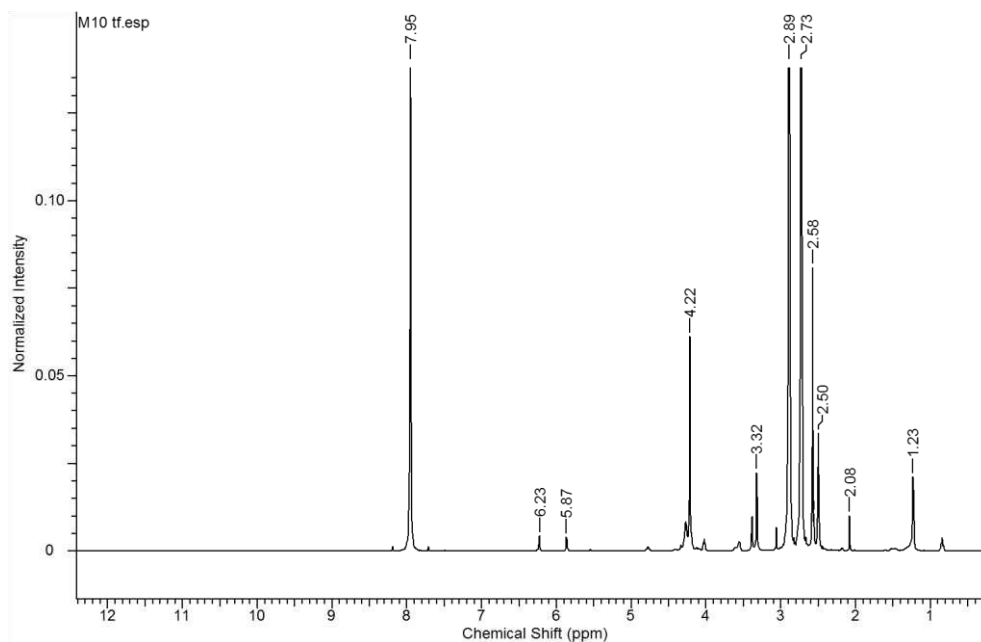


Figura 134. Espectro de RMN do produto M10.