



# UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

LUIZA SANTOS DE CASTRO

Síntese e caracterização de copolímeros de ureia  
e ácido succínico



**SALVADOR**  
**2014**

**LUIZA SANTOS DE CASTRO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE UREIA E ÁCIDO  
SUCCÍNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial (PEI), da Universidade Federal da Bahia (UFBA), como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial.

SALVADOR

2014

---

Castro, Luiza Santos de

Síntese e caracterização de copolímeros de ureia e ácido succínico/ Luiza Santos de Castro. – Salvador, 2014.

101 f. : il.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Rosana Lopes Fialho

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Elaine C. M. Cabral-Albuquerque

Orientador: Prof. José Carlos C. da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2014.

1. Copolímeros. 2. Ureia. 3. Ácido succínico. 4. Policondensação em solução. Aditivos. I. Fialho, Rosana Lopes. II. Título.


---


**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE UREIA E ÁCIDO  
SUCCÍNICO**

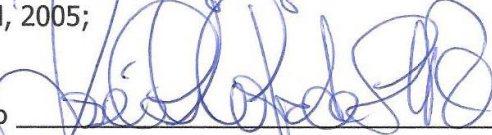
**LUIZA SANTOS DE CASTRO**

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof<sup>ª</sup>. Rosana Lopes Lima Fialho   
Doutora em Engenharia Química, Brasil, 1998;

Prof<sup>ª</sup>. Elaine Cabral Albuquerque   
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 2005;

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto   
Doutor em Engenharia Química, Brasil, 1991;

Prof. Wilson Araújo Lopes   
Doutor em Química, Brasil, 2007;

Prof<sup>ª</sup>. Karen Valverde Pontes   
Doutor em Engenharia de Alimentos, Brasil, 2008;

Salvador, BA - BRASIL  
novembro/2014

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.



# AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente, agradeço a Deus, por se fazer tão presente em minha vida, dando-me forças para superar as dificuldades e determinação para conseguir chegar à conclusão deste trabalho.

Agradeço a minha família, minha mãe, minha irmã Paulinha, meus tios Graça e Franklin, à prima Fabi, por terem me dado todo apoio e incentivo desde o início e cuidado da minha Lara, quando estive ausente. Minha Lara, tão pequena, sempre foi a minha fonte de inspiração. Meu pai, que há pouco nos deixou, mas sempre me deu incentivo e todo suporte desde antes do curso começar. Não tenho palavras para agradecer a minha família; simplesmente, este mérito não é só meu.

A meu noivo Ninho, por tanto amor, por ter estado a meu lado o tempo todo, escutando os meus desabafos com tanta paciência, me incentivando, ajudando a superar a saudade e também a ter paciência em muitos momentos. Principalmente por ter me passado tanta segurança, quando pensei que ia cair em meio a tantas dificuldades que apareceram no meio da caminhada. E com ele, vieram meus queridos sogros, Nalva e Val, sempre cheios de carinho e palavras de conforto, e minha cunhada, Halana, cheia de alegria e palavras de incentivos. Querida Tia Lú, que tanto ajudou e continua ajudando sem medir esforços. Minha eterna gratidão!

A meus orientadores Rosana, Elaine e Zé Carlos por terem me dado a oportunidade de participar do grupo de pesquisa e ofertado confiança ao longo do tempo. Por todo conhecimento adquirido e incentivos. Como foi importante ter aprendido que o que deu errado não deu errado, simplesmente indicou o caminho certo, e que todo resultado é sempre um resultado. Aprendi com vocês a ver além do que estava diante dos meus olhos e continuar lutando, mesmo diante das dificuldades de um trabalho experimental.

A toda grande família do EngePol! Que me recebeu de braços abertos na Cidade Maravilhosa, o Rio de Janeiro, onde adquiri experiências de vida e trabalho. Posso citar alguns com quem mais convivi e tive aproximação, Grazi, Tina, Martina, Aline, Rhana, Dirceu, Débora, Larissa, Ricardo, Paulinha e Thamyres! Em especial Fred e Carol, que foram extremamente importantes no desenvolvimento do meu trabalho, obrigada mesmo,

por todos os esclarecimentos, dedicação e ensinamentos. Anderson Cazumbá, que me recebeu e deu todo o apoio desde o início, e como foi essencial toda a nossa convivência.

Ao Professor Sílvio Cunha do Instituto de Química da UFBA e todo Grupo de Pesquisa em Síntese Orgânica, por terem cedido um espaço no laboratório, pelas sugestões, troca de experiências e por terem me acolhido na fase final do meu trabalho. Foram poucos dias de convivência, mas souberam fazer me sentir em casa.

A meus grandes amigos de longa data, Jennifer, Daniel, Palloma, Lílian, Camilinho, e tantos outros que mesmo com a distância estão de alguma forma sempre presentes.

Aos amigos Mikele, Danilo, Lipe, Tai, Andrea, Cari e Tatá que também me apoiaram e me incentivaram mesmo à distância.

Aos colegas do LPB, Renato, Débora, André, Priscila, Luan, Cássia e Paula, pelas sugestões e desabafos. Obrigada em especial a Bruno, pois não tenho nem palavras para agradecer todo o companheirismo, carinho, incentivo, orientação, ajuda, paciência e amizade durante toda essa jornada, começamos juntos este curso, cursamos as mesmas matérias e fomos juntos para a experiência no Rio.

Aos colegas do PEI Lici, Carla, Sara, Jeferson, Pablo, Csaba e Alessandra, pela amizade e troca de experiências.

A Tati e Robson, por sempre se prontificarem a resolver nossos problemas e dúvidas acadêmicas.

À CAPES e ao PEI pelo apoio financeiro.

*“Você não sabe o quanto eu caminhei/ Pra chegar até aqui/ Percorri milhas e milhas antes  
de dormir/ Eu nem cochilei/ Os mais belos montes escalei/ Nas noites escuras de frio  
chorei, ei, ei/ A vida ensina e o tempo traz o tom/ Pra nascer uma canção/ Com a fé do dia  
a dia encontro a solução.../ Encontro a solução.”*

*(Estrada, Toni Garrido/ Lazão/Bino Farias/ da Gama)*

*“O caminho da sabedoria é não ter medo de errar.”*

*(Paulo Coelho)*



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

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS DE UREIA E ÁCIDO SUCCÍNICO

Luiza Santos de Castro

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosana Lopes Lima Fialho

Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elaine Christine de Magalhães Cabral Albuquerque

Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto

O ácido succínico é um monômero que pode ser produzido por rota biológica, sintetizado a partir da fermentação de bactérias e fungos. Por isso, tem sido largamente utilizado na síntese investigativa de copolímeros que possam substituir polímeros oriundos de fontes petroquímicas. Por esta razão, a presente dissertação teve como objetivo principal produzir copolímeros de ureia e ácido succínico. Foi feito um estudo exploratório das condições experimentais necessárias para que ocorra a reação, avaliando efeitos de temperatura, tempo, presença ou não de catalisador e utilização ou não de vácuo. Os produtos obtidos foram então caracterizados por meio de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Os resultados obtidos foram avaliados de forma conjunta e comparativa, a fim de investigar as transformações químicas dos reagentes ao longo dos experimentos e as características térmicas dos produtos obtidos. Os resultados de DSC mostram que o ponto de fusão do produto final diminui, à medida que se aumenta o tempo de reação na presença de catalisador. Diante dos resultados, pode-se concluir que foi possível obter copolímeros de ureia e ácido succínico por meio da policondensação em meio aquoso, com temperatura de reação próxima a 120°C, utilizando um catalisador de trióxido de antimônio.

**Palavras chave:** Copolímeros, ureia, ácido succínico, policondensação em solução.

Abstract of the Master Thesis presented to PEI/UFBA as part of the requirements needed to obtain the degree of Master in Science (M.Sc.).

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS OF UREA AND ACID SUCCINIC

Luiza Santos de Castro

Advisor: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosana Lopes Lima Fialho

Coadvisors: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elaine Cabral Albuquerque

Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto

Succinic acid is a monomer that can be produced by biological route, synthesized from the fermentation of bacteria and fungi and has been widely used in the research for synthesis of copolymers that can replace polymers derived from petrochemical sources. For this reason, this thesis aims to produce copolymers of urea and succinic acid. An exploratory study of the experimental conditions required for reaction to occur was performed, evaluating effects of temperature, time, presence or absence of catalyst and use of vacuum. The products obtained were characterized by Fourier transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Gel Permeation Chromatography (GPC). The results were used to elucidate the chemical transformations of the reagents during the experiments and the thermal characteristics of the obtained products. The DSC results showed that the melting point of the final product decreases with the reaction time in the presence of a catalyst. It could be concluded that it is possible to obtain copolymers of urea and succinic acid by polycondensation in an aqueous medium at a temperature of 120 °C, using of antimony trioxide as catalyst.

**Keywords:** Copolymers, urea, succinic acid, solution polycondensation.

# LISTA DE FIGURAS

---

Figura II. 1: Exemplo esquemático de reações de poliadição e policondensação. (Fonte: <a href="http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm">http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm</a> ) .....	6
Figura II. 2: Estrutura usual de copolímeros (X e Y representam diferentes meros). .....	8
Figura II. 3: Estrutura molecular do ácido succínico .....	11
Figura II. 4: Principais produtos químicos derivados do ácido succínico. (Adaptado de: Zeikus et al., 1999) .....	14
Figura II. 5: Aparência visual e estrutura molecular da ureia. ....	17
Figura II. 6: Reações que constituem a rota industrial de síntese da ureia. (Fonte: LESSMAN, 2008) .....	18
Figura II. 7: Ligações de hidrogênio em diferentes arranjos de co-cristais. (Fonte: Alhalaweh et al., 2010) .....	22
Figura III. 1: Esquema da unidade experimental .....	26
Figura III. 2: Unidade experimental. ....	26
Figura III. 3: Funcionamento esquemático de espectrômetro de FTIR-ATR (Adaptado de: <a href="http://ige.unicamp.br">ige.unicamp.br</a> ) .....	30
Figura IV. 1: Espectros de FTIR-ATR dos produtos dos experimentos a) C1; b) C2; c) C3 e d) C4. ....	366
Figura IV.2: Esquema da esperada reação de policondensação entre ácido succínico e ureia formando a possível estrutura de copolímero. ....	377
Figura IV.3: Espectros de FTIR-ATR do a) Ácido succínico; b) Experimento C1 e c) Ureia. ....	388
Figura IV.4: Termogramas de TGA dos monômeros ureia e ácido succínico. ....	399
Figura IV. 5: Comparação entre os termogramas do produto do experimento C1 e dos monômeros. ....	40
Figura IV.6: Produto do experimento C1 após secagem. ....	400
Figura IV.7: Microfotografias: a) Mistura de monômeros e b) Produto da reação C2. ....	41
Figura IV.8: Comparação entre os termogramas de TGA do produto do experimento C1 e da mistura física. ....	42
Figura IV.9: Produtos obtidos nos experimentos a) C5; b) C6 e c) C8. ....	43
Figura IV.10: Espectros de FTIR-ATR dos monômeros a) ácido succínico; b) ureia; e dos produtos dos experimentos c) C1 e d) C9. ....	44
Figura IV.11: Comparação entre os termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C1 e C9. ....	455
Figura IV. 12: Espectros de FTIR-ATR dos monômeros a) ureia b) ácido succínico e dos produtos dos experimentos c) C9; d) C10 .....	466
Figura IV. 13: Comparação entre os termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C9 e C10. ....	477
Figura IV. 14: Termograma de DSC do produto do experimento C10. ....	477
Figura IV. 15: Produtos dos experimentos a) C10, b) C11 e c) C12. ....	488
Figura IV. 16: Espectros de FTIR-ATR dos produtos dos experimentos a) C10; b) C11; c) C12 e d) C13. ....	499
Figura IV.17: Termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C11, C12 e C13. ...	50

Figura IV.18: Curvas de GPC do produto do experimento C11 e dos monômeros em solução aquosa de SDS. ....	522
Figura IV. 19: Curva de GPC do produto do experimento C11 em solução de HFIP. ....	522
Figura IV.20: Espectros de RMN ureia a) $^1\text{H}$ e b) $^{13}\text{C}$ .....	53
Figura IV.21: Espectros de RMN do ácido succínico a) $^1\text{H}$ e b) $^{13}\text{C}$ .....	54
Figura IV.22 Representação tridimensional dos diferentes arranjos da estrutura piramidal do Nitrogênio a) estrutura 1, b) estrutura 2 e c) estrutura 3.....	55
Figura IV.23: Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) dos produtos dos experimentos C11 e C9.....	57
Figura IV.24: Espectros de RMN- $^{13}\text{C}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) dos produtos dos experimentos C9 e C11 a) picos entre 155 a 190 ppm e b) sinais entre 31 a 33 ppm.....	58
Figura IV.25: Foto dos produtos dos experimentos a) C14; b) C15; c) C16 e d) C17.....	59
Figura IV. 26: Espectros de FTIR dos produtos dos experimentos a) C14; b) C15; c) C16 e d) C17.....	61
Figura IV.27: Comparação entre os termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C14 a C17. ....	62
Figura IV. 28: Comparação entre os termogramas de DSC dos produtos dos experimentos C14, C15, C16, C17 e C18.....	633
Figura A.I: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C9.....	66
Figura A.II: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C10.....	66
Figura A.III: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C12.....	67
Figura A.IV: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C13.....	67
Figura A.V: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C9.....	68
Figura A.VI: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C10.....	68
Figura A.VII: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C12.....	69
Figura A.VIII: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C13.....	69
Figura B. I: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C9 .....	70
Figura B. II: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C9. ....	70
Figura B. III: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C10.....	71
Figura B. IV: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C10. ....	71
Figura B. V: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C11. ....	72
Figura B. VI: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C11. ...	722
Figura B. VII: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experiment C12. ....	73
FiguraB.VIII:Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C12.....	73
3	
Figura B. IX: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C13. ...	744
Figura B. X: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (400 MHz, D <sub>2</sub> O) do produto do experimento C13. ...	744

# LISTA DE TABELAS

---

Tabela II.1: Principais características do ácido succínico.....	111
Tabela II.2: Principais características da ureia .....	188
Tabela III.1: Resumo das condições experimentais .....	288
Tabela IV. 1: Resultados dos testes de solubilidade. ....	50
Tablea IV.2: Localização dos picos dos espectros de RMN-H1 e RMN-C13 dos monômeros e dos produtos dos experimentos.....	56
Tabela IV.3: Quantidade de água de coleta dos experimentos C14 a C17.....	60

# LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

---

ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i> )
ATR	Reflectância Total Atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflection</i> )
C1	Produto do experimento 1
C2	Produto do experimento 2
C3	Produto do experimento 3
C4	Produto do experimento 4
C5	Produto do experimento 5
C6	Produto do experimento 6
C7	Produto do experimento 7
C8	Produto do experimento 8
C9	Produto do experimento 9
C10	Produto do experimento 10
C11	Produto do experimento 11
C12	Produto do experimento 12
C13	Produto do experimento 13
C14	Produto do experimento 14
C15	Produto do experimento 15
C16	Produto do experimento 16
C17	Produto do experimento 17
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia
DMTA	Análise Térmica Dinâmica Mecânica (do inglês, <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> )
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DTG	Curva de termogravimetria derivada (do inglês, <i>Derivative Thermogravimetric Curve</i> )
ENGEPOL	Laboratório de Engenharia de Polímeros
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )

GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (do inglês, Gel Permeation chromatography)
HFIP	Hexaflúor-2-isopropanol
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry)
LPB	Laboratório de Polímeros e Bioprocessos
PBEST	Poli (succinato de butileno - co - tereftalato de etileno - co – succinato de etileno) (do inglês, poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate))
PBS	Poli(succinato de butileno) (do inglês, poly(butylene succinate))
PBSA	Poli(succinato de butileno -co- adipado de butileno) (do inglês, poly(butylene succinate-co-adipate))
PCL	Poli(caprolactona)
PEF	2,5-furanodicarboxilato de etileno (do inglês, polyethylene furandicarboxylate)
PEI	Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial
PEQ	Programa de Engenharia Química
PET	Poli(tereftalato de etileno) (do inglês, polyethylene tereftalate)
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
PGA	Poli(ácido glicólico) (do inglês, polyglycolic acid)
PGLA	Poli(ácido glicólico-ácido láctico) (do inglês, poly(glycolic-lactic acid))
PHA	Poli(hidroxialcanoatos)
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido láctico) (do inglês, polylactic acid)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, thermogravimetric analyzer)
THF	Tetra-hidrofurano
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

# SUMÁRIO

---

I – CAPÍTULO I-	
INTRODUÇÃO.....	<b>Erro! Indicador</b>
<b>não definido.</b>	
I.1. Objetivo da dissertação .....	3
i. Objetivo Geral.....	3
ii. Objetivos específicos .....	3
I.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	4
CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA .....	5
II.1 Polímeros .....	5
II.1.1. Polímeros renováveis .....	9
II.2. Ácido succínico.....	11
II.3- Copolímeros de ácido succínico.....	
174	
II.4- Ureia.....	147
II.5- Copolímeros de ureia .....	19
II.6. Ureia x Ácido succínico .....	20
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
III. Materiais e Métodos .....	23
III.1 Reagentes e materiais utilizados.....	23
III.2 Estudos exploratórios .....	25
III.3 Caracterização.....	28
III.3.1 Análise Termogravimétrica – TGA.....	28
III.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC .....	29
III.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR.....	30
III.3.4. Solubilidade .....	31
III.3.5 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC .....	32
III.3.6. Ressonância Magnética Nuclear - RMN.....	33
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
IV.1 Estudos exploratórios.....	35
IV.2 Polimerizações .....	43



IV.2.1 Conclusões Parciais.....	58
IV.3. Influência do catalisador e tempo na polimerização.....	59
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
V.1 Conclusões.....	64
V.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	65
ANEXO A.....	66
ANEXO B.....	70
REFERÊNCIAS BLIBIOGRÁFICAS.....	75

# CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

---

Nos últimos anos, com o aumento do preço do petróleo, (a principal fonte de matéria-prima para produção de solventes e aditivos para a fabricação dos polímeros) e com a crescente preocupação da sociedade com os índices de poluição ambiental, o interesse pelo desenvolvimento de polímeros oriundos de fontes renováveis e com características de biodegradabilidade e biocompatibilidade tem aumentado (BORSCHIVER et al, 2008). Os polímeros com características de biodegradabilidade incluem os biopolímeros, os polímeros verdes e os polímeros biodegradáveis. O termo biodegradabilidade está relacionado à habilidade de degradação por um agente biológico, podendo ser esse um processo rápido ou lento e resultar em conversão total ou parcial.

Polímeros que possuem ligações químicas hidrolisáveis ao longo da cadeia polimérica, como as ligações presentes nos grupos funcionais amida, enamina, éster e uretanas, apresentam características biodegradáveis. Exemplos típicos são os poliésteres alifáticos, como o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(3 hidroxibutirato) (PHB), a poli(caprolactoma) (PCL) e o poli(succinato de butileno) (PBS). Dentre estes o PBS apresenta em particular elevada resistência química e térmica, conferindo versatilidade em aplicações industriais (YOO et al., 1988). Além dessas propriedades, o monômero utilizado para produzir o PBS, ácido succínico, é intermediário químico de diversos produtos, como tintas, corantes e outros poliésteres de interesse industrial (ZEIKUS et al., 1999).

O ácido succínico é um monômero bifuncional produzido por reações químicas convencionais e também por meio de reações biológicas, principalmente a partir da fermentação de produtos finais do metabolismo anaeróbio, usando fontes de carbono renováveis e com auxílio de microorganismos (ZEIKUS et al., 1999). O ácido succínico apresenta grande potencial para ser produzido em larga escala por rota biológica (SONG & LEE, 2006). Nos últimos anos, tem crescido o número de estudos disponíveis a respeito da produção biológica do ácido succínico por fermentação a partir de diferentes bactérias, como *Actinobacillus succinogenes*, *Escherichia coli*, *Ruminococcus avefaciens* (BARROS et al. 2013; SONG e LEE 2006; RAAB et al. 2010; MILLARD et al., 1996; WEIMER, 1993).

Os copolímeros à base de ácido succínico têm sido desenvolvidos e largamente estudados, principalmente na produção de poliésteres com alta capacidade de

biodegradação. Um exemplo é o (PBS), poliéster alifático obtido a partir da copolimerização de 1,4-butanodiol com o ácido succínico (YOO et al., 1998). Outros poliésteres, como o poli(succinato de etileno) (PES) e poli(succinato de propileno) (PPS), obtidos a partir do ácido succínico, etileno glicol e 1,3-propanodiol por reações de policondensação, também apresentam biodegradabilidade e propriedades próximas às dos poliésteres petroquímicos (TSAI et al., 2008). A poliamida 44 é um outro copolímero obtido a partir do ácido succínico e da 1,4-butanodiamina, que tem sido fabricado em escala laboratorial com interessantes propriedades mecânicas e térmicas (BECHTHOLD et al., 2008). O desenvolvimento de rotas e processos para produção de copolímeros à base de ácido succínico possibilitará a redução de custos de produção e a possível substituição de polímeros convencionais derivados de fontes petroquímicas.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Polímeros e Bioprocessos (LPB) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) veem desenvolvendo técnicas para aplicação em sistemas de liberação lenta de ureia, com foco especial na aplicação de polímeros para recobrimento de fertilizantes e produção de grânulos com características de liberação lenta de nutriente. Com esse objetivo, vêm sendo usados polímeros comerciais, embora o grupo venha também desenvolvendo processos para a produção de novos polímeros. Nesta linha, vários estudos vêm sendo realizados para o desenvolvimento de novos polímeros à base de ureia. Os principais desafios encontrados dizem respeito à produção de um polímero com boas características de biodegradabilidade e que apresente uma boa interação com o fertilizante. Neste contexto, existe interesse de produzir novos copolímeros à base de ureia e de monômeros obtidos de fontes renováveis, para gerar um polímero biodegradável. Como a maioria dos polímeros biodegradáveis apresenta ligações hidrolisáveis ao longo da cadeia polimérica, materiais que apresentem as ligações dos grupos funcionais amida  $[R-C(O)-NR_2]$  na cadeia são usualmente suscetíveis à biodegradação. Desta forma, o ácido butanodióico, mais conhecido como ácido succínico, foi escolhido para a produção de copolímeros com a ureia, com o objetivo de desenvolver um novo processo que resulte num copolímero biodegradável, para posterior estudo e aplicação nos sistemas de liberação lenta de ureia.

Na literatura não foram encontrados trabalhos relacionados à produção de copolímeros de ureia e ácido succínico. As reações já estudadas entre estes monômeros dizem respeito à formação de complexos e sólidos cristalinos, com propriedades muito diferentes da dos polímeros desejados e por meio de processos de cristalização que nada se assemelham aos processos de polimerização (REDELL et al., 1966; KRISHNAN et al., 2008; SINGH et al., 2010).

Em tese, a ureia e o ácido succínico podem reagir por meio do mecanismo cinético de policondensação. Por isso, neste trabalho os copolímeros de ureia e ácido succínico foram produzidos por meio da técnica de polimerização em solução, utilizando água como solvente. Como os monômeros são solúveis em água, a reação pode ser conduzida em meio homogêneo, facilitando a transferência de calor e a ocorrência da reação. Além disso, o uso da água permite o desenvolvimento de um processo menos agressivo ambientalmente, quando comparado a processos que usam solventes orgânicos.

Como ponto de partida, foi realizado um estudo exploratório dos parâmetros reacionais em unidade experimental usada para síntese dos copolímeros. Foram avaliadas as propriedades dos produtos obtidos por meio de diversas técnicas de caracterização, típicas da área de polímeros. Em seguida, corridas experimentais foram feitas para estudar de forma um pouco mais detalhada a influência dos parâmetros reacionais e o comportamento cinético da polimerização.

Esse trabalho foi realizado em grande parte no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) do 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). Os experimentos finais foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Síntese Química e Bioatividade Molecular (GPSQ) do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

## **I.1. Objetivo**

### **i. Objetivo Geral**

O trabalho teve como objetivo principal produzir copolímeros biodegradáveis de ureia com um monômero obtido por fonte renovável por meio de um processo ambientalmente amigável, sem uso de solventes orgânicos. Para isso, escolheu-se o ácido succínico como monômero, a água como solvente e trióxido de antimônio como catalisador.

### **ii. Objetivos específicos**

- ✓ Fazer um estudo exploratório sobre os efeitos causados pelas condições operacionais (temperatura, pressão, tempo) de polimerização sobre as características dos produtos finais obtidos;
- ✓ Determinar a influência da temperatura, tempo de reação e da presença de catalisador sobre a produção dos copolímeros;

- ✓ Caracterizar os produtos obtidos por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

## **II.2. Estrutura da dissertação**

Essa dissertação está estruturada em cinco capítulos, contando com a presente Introdução. O Capítulo II apresenta uma revisão sobre os principais conceitos relacionados a polímeros, polímeros biodegradáveis e as técnicas de polimerização. Discutem-se também as características, propriedades e principais aplicações dos monômeros, ureia e ácido succínico, utilizados na produção dos copolímeros. No Capítulo III são descritos os materiais utilizados e as metodologias adotadas para a produção dos copolímeros, bem como as técnicas de caracterização e os procedimentos adotados para a realização das análises. O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos e a discussão desses resultados. São apresentadas também as propriedades da ureia e do ácido succínico, a fim de facilitar a comparação com os produtos obtidos. No Capítulo V apresentam-se as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

# CAPÍTULO II- REVISÃO DA LITERATURA

---

Neste capítulo é apresentada uma revisão a respeito dos principais conceitos relacionados a polímeros, polímeros biodegradáveis e a técnicas de polimerização. Discutem-se também as características, propriedades e principais aplicações dos monômeros, ureia e ácido succínico, utilizados na produção dos copolímeros.

## II.1 Polímeros

Segundo Mano e Mendes (2004), polímeros podem ser definidos como macromoléculas que contêm um número suficientemente grande de átomos encadeados numa cadeia. As unidades químicas fundamentais que constituem a cadeia polimérica por meio de ligações covalentes são denominados meros. A forma e o comprimento das ramificações eventualmente presentes na cadeia polimérica exercem um importante papel, pois as ligações de hidrogênio, as interações dipolo-dipolo e as forças de Van der Waals que atuam sobre essas macromoléculas no estado sólido são em geral mais intensas que nas moléculas de cadeia curta.

As reações químicas que ocorrem entre os compostos químicos, denominados de monômeros, que são capazes de formar os polímeros são chamadas de polimerização (MANO E MENDES, 2004). Polimerização, portanto, é a síntese de polímeros a partir de moléculas menores que apresentam pelo menos dois sítios ativos, permitindo o crescimento da cadeia polimérica (CALLISTER JUNIOR, 2000).

Os mecanismos cinéticos que descrevem as reações de polimerização podem ser classificados em dois grandes grupos:

- Polimerização por adição;
- Polimerização por condensação.

A polimerização por adição é caracterizada por sucessivas e rápidas adições de monômeros a um centro ativo de reação, resultando em massas molares de ordem de  $10^5$  g/mol. A reação de adição ocorre usualmente em três estágios distintos: iniciação (quando ocorre a formação de espécies ativas), propagação (quando o núcleo reativo formado na etapa de iniciação reage com uma molécula de monômero, formando uma nova espécie ativa, de cadeia maior) e terminação (quando ocorre a desativação da espécie ativa) (SANTOS e MARTINS, 2010).

A polimerização por condensação ou policondensação é caracterizada pela reação de grupos funcionais diferentes, com a eliminação usual de moléculas pequenas, como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{NH}_3$ . O mecanismo da reação ocorre em etapas, apresentando quase sempre um crescimento lento da cadeia polimérica, cujas massas molares finais são da ordem de  $10^4$  g/mol (MANO, 1996). As reações de condensação são resultantes frequentemente do uso de monômeros bifuncionais e/ou multifuncionais capazes de formar polímeros com estruturas lineares, ramificadas ou em rede (CALLISTER JUNIOR, 2000). Na policondensação, o crescimento da cadeia ocorre aos saltos, por meio da reação entre grupos funcionais de cadeias de diferentes tamanhos. Nesse caso, toda molécula é potencialmente ativa para a polimerização, não sendo necessária a etapa de iniciação.

A policondensação foi usada comercialmente pela primeira vez por Carothers, para produzir o Nylon 66, pela reação de um ácido dicarboxílico (ácido adípico) com uma diamina (hexametilenodiamina), formando uma poliamida (CAROTHERS, 1930). O Nylon 66 foi então, a primeira fibra têxtil produzida, sendo assim, a mais conhecida das poliamidas. Esse fato impulsionou o desenvolvimento de novos materiais, especialmente a produção de fibras. A Figura II.1 apresenta exemplos típicos de reações de poliadição e policondensação.

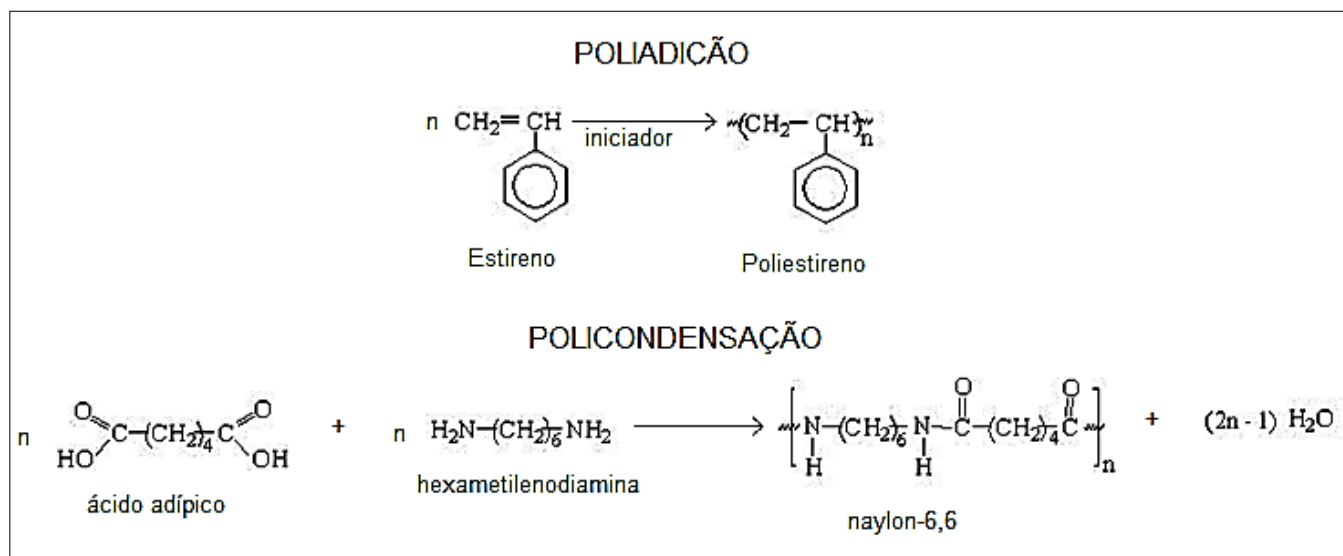


Figura II. 1: Exemplo esquemático de reações de poliadição e policondensação.

Muitos são os polímeros produzidos por meio de reações de condensação, como o poli(tereftalato de etileno) (PET) e os policarbonatos, utilizados para confecção de artefatos, produtos médicos e odontomédicos e em aplicações na indústria automobilística e aeroespacial, dentre outros (ROMÃO et al., 2009; US3635895; GIOVANELLA 2008; TERENCE 1996).

Segundo Paoli (2008), os resíduos de catalisadores usados para acelerar as policondensações podem promover também um processo de degradação. Além disso, as ligações tipo éster ou amida podem ser rompidas por hidrólise, regenerando o ácido carboxílico e o álcool ou a amina. A reação de hidrólise é semelhante a uma despolimerização, sendo catalisada por ácido e acelerada em ambiente úmido a altas temperaturas. Isto torna os poliésteres e poliamidas particularmente sensíveis à umidade e contaminantes ácidos quando são aquecidos.

O desenvolvimento das técnicas de polimerização vem sendo impulsionados pela necessidade de produzir polímeros com diferentes composições e desempenhos no menor tempo possível. Segundo Mano (1996), as técnicas empregadas nos processos de polimerização podem ser agrupadas em sistemas homogêneos (polimerização em massa e em solução) e heterogêneos (polimerização em emulsão, dispersão, suspensão, interfacial, dentre outros). Cada processo apresenta características que podem afetar o comportamento cinético, a microestrutura, a arquitetura molecular e a homogeneidade do produto formado, produzindo resinas com as mais variadas propriedades, visando às diferentes aplicações do material polimérico (MACHADO et al., 2007).

O processo de polimerização em massa é amplamente aplicado em policondensações industriais, em que as reações são apenas moderadamente exotérmicas e o aumento da viscosidade do meio é lento, permitindo a agitação mecânica, a transferência de calor para a camisa e a eliminação de bolhas de gás. No caso de monômeros vinílicos, a aplicação dessa técnica é mais difícil, pois as reações são fortemente exotérmicas e a viscosidade aumenta rapidamente no início da reação, dificultando a agitação e levando à formação de pontos quentes (SILVA & SILVA, 2003). A grande desvantagem da polimerização em massa é o difícil controle da temperatura e a distribuição larga de massas molares dos polímeros obtidos, em função da ocorrência de gradientes espaciais de concentração e temperatura e das variações pronunciadas das condições de reação ao longo do tempo. Como vantagens principais da técnica, podem ser citados o alto grau de pureza do polímero final e a utilização de equipamentos simples para a produção comercial (SANTOS & MARTINS, 2010).

Na polimerização em solução ocorre a adição de um solvente para os monômeros, que pode ou não dissolver também o polímero. O meio homogêneo facilita a transferência de calor, permitindo melhor controle da temperatura do meio reacional. As principais limitações desta técnica são o retardamento da reação pelo solvente, já que as concentrações dos monômeros são reduzidas, a dificuldade para remover o solvente do polímero e o mais baixo



rendimento operacional. A polimerização em solução pode ser empregada tanto em policondensações como em poliadições (SILVA & SILVA, 2003). Diferentes tipos de polímeros podem ser produzidos comercialmente com a técnica de polimerização em solução, como o poli(metacrilato de metila), resinas de poliuretanos-ureia e o poliestireno, sendo o solvente retirado em etapas posteriores de evaporação do solvente e secagem do polímero (OLIVEIRA et al., 1999; SPINARDI JUNIOR, 2001; MANZATO, 2012).

As polimerizações podem também ser classificadas em função do número de monômeros envolvidos, chamadas usualmente de homopolimerizações (um só tipo de monômero), copolimerizações (dois tipos de monômeros) e terpolimerizações (três monômeros diferentes) (MANO e MENDES, 2004). A estrutura dos copolímeros obtidos depende da reatividade de cada um dos monômeros com as demais espécies reagentes, como mostra a Figura II.2. O copolímero alternado apresenta as unidades méricas em quantidades equimolares e com distribuição regular alternada, ocorrendo em copolimerizações em que os diferentes monômeros não são capazes de homopolimerizar. O copolímero aleatório não apresenta uma sequência definida de disposição dos diferentes meros na cadeia, ocorrendo em copolimerizações em que os diferentes monômeros podem reagir com várias das espécies presentes no meio reacional. O copolímero em blocos apresenta longas sequências de um mesmo mero na cadeia, ocorrendo quase sempre em reações conduzidas em batelada alimentada. No copolímero enxertado a cadeia principal e as ramificações apresentam composições diferentes, sendo normalmente produzido em várias etapas, sendo os ramos usualmente inseridos na cadeia após a formação da cadeia principal (CALLISTER JUNIOR, 2000).

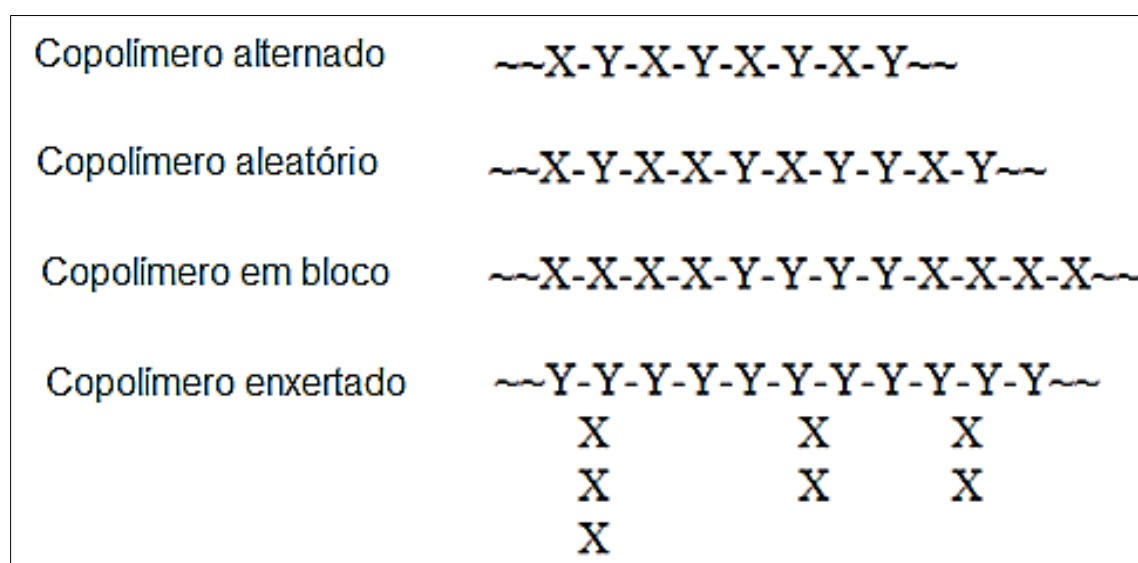


Figura II. 2: Estrutura usual de copolímeros (X e Y representam diferentes meros).

### II.1.1. Polímeros renováveis

Segundo Mano e Mendes (2004), até 1929, quando ainda não havia consenso estabelecido sobre a natureza química dos polímeros, o conhecimento disponível na área era concentrado em produtos naturais e em produtos naturais quimicamente modificados. Por volta da década de 30 do século XX, surgiram os polímeros à base de poliestireno, poli(metacrilato de metila) e poli(cloreto de vinila), além das resinas à base de ureia e melamina, e a borracha de Neoprene. Foi nos anos 40 e 50 do século XX que o desenvolvimento dos polímeros foi promovido pelo intenso progresso tecnológico resultante da II Guerra Mundial. Surgiram nessa época vários polímeros sintéticos, como os polímeros clorados, as resinas epoxídicas, as poliamidas e os poliésteres, dentre outros.

Até a década de 80 do século XX as pesquisas estiveram prioritariamente voltadas ao desenvolvimento de misturas poliméricas, ao invés da síntese de novos polímeros. No entanto, com o aumento do preço do petróleo, a principal fonte de matérias-primas para fabricação de solventes e aditivos para a produção dos polímeros, e a crescente preocupação da sociedade com os índices de poluição ambiental, aceleraram-se os estudos a respeito de polímeros oriundos de fontes renováveis e que apresentam características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, capazes de substituir os materiais já existentes. Estes materiais incluem os biopolímeros, os polímeros verdes e os polímeros biodegradáveis (BORSCHIVER et al, 2008).

Os polímeros verdes são aqueles sintetizados por matéria-prima oriunda de fontes renováveis, apresentando na maior parte das vezes as mesmas características dos polímeros obtidos por fontes fósseis. A produção de polímeros verdes, além de absorver o gás carbônico da atmosfera, reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil, embora nem sempre apresentem as propriedades de biodegradabilidade requeridas por algumas aplicações (BRITO et al, 2011). Segundo a Braskem (2013), principal empresa produtora mundial de resinas termoplásticas verdes, uma tonelada de polietileno (PE) verde (que utiliza açúcar da cana-de-açúcar para produzir a principal matéria-prima do processo de produção do PE, o etileno) é capaz de capturar e fixar cerca de 2 toneladas de gás carbônico da atmosfera. A empresa destaca que o polipropileno verde será colocado em breve no mercado.

Os biopolímeros são materiais produzidos por matéria-prima de origem renovável e extraídos de tecidos vivos, podendo apresentar eventualmente características de biodegradabilidade. Geralmente a matéria-prima fundamental usada por organismos vivos para produzir esses materiais é proveniente de carboidratos ou óleo vegetal (BORSCHIVER et al, 2008).

Os polímeros biodegradáveis são materiais derivados de fontes renováveis ou fósseis, em que a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas (ASTM-D-833). Os polímeros biodegradáveis podem ser de origem natural, como os polissacarídeos (amido, celulose, quitina e xantana), polipeptídeos (gelatina) e alguns poliésteres bacterianos, ou sintéticos, como o poli(ácido láctico), o poli(ácido glicólico) (PGA), o poli(ácido glicólico-co-ácido láctico) (PGLA), a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (FRANCHETTI e MARCONATO 2006). O poli(ácido láctico) por exemplo, pode ser obtido comercialmente a partir da fermentação bacteriana de vários tipos de carboidratos, como amido, glicose e sacarose, resultando em polímero verde biodegradável. Estes tipos de polímeros vêm sendo empregados principalmente como materiais médicos em suturas, em cliques e pinos para ossos (KULKARNI et al., 1966; AJIOKA, 1995). Os poli(hidroxialcanoatos) (PHA) são também originados por fermentação bacteriana de açúcares, sendo acumulados nos tecidos bacterianos como fontes de energia, sendo biopolímeros biodegradáveis. Os PHA's constituem uma classe de polímeros bastante estudada, em função das características de biodegradabilidade e de renovabilidade (SILVA et al., 2007). O isossorbídeo é um derivado da glicose já utilizado para produção de uma diversidade de materiais poliméricos renováveis que podem substituir as resinas epóxi de bisfenol-A, policarbonatos, poliuretanos e poliésteres (JUAIS, 2009).

Estuda-se também a utilização de derivados furânicos, obtidos a partir da degradação da biomassa, para a produção de poliésteres, com o objetivo de torná-los biodegradáveis (GOMES, 2013 apud OKADA et al 2007). Gomes (2013) fez um estudo da polimerização do 2,5-furanodicarboxilato de etileno a partir de fontes renováveis, obtendo um polímero com características termo-mecânicas adequadas para a substituição do PET. O autor conseguiu incorporar alguns comonômeros, como glicerol e o 1,2-propanodiol, na cadeia do poli(furanodicarboxilato de etileno) (PEF), que resultaram em polímero com estrutura completamente amorfa e com melhores características de cor. A produção do polímero a partir de comonômeros glicerol e ácido succínico também apresentou grande potencial para esta aplicação.

O ácido succínico vem sendo utilizado para produzir polímeros com alta capacidade de biodegradação, como o PBS (ISHII et al., 2001), o PES (TSAI et al., 2008), o PPS (NIKOLIC e DJONLAGIC, 2001), o poli(succinato de 1,4-ciclohexanodimetileno) (CARNAHAN e GRINSTAFF, 2001), o Poli(succinato de glicerol) (Flory, 1937) e a poliamida 44 (KATSARAVA et al., 1986), dentre muitos outros copolímeros à base de poliamidas e poliésteres.

## II.2. Ácido succínico

O ácido succínico é um ácido dicarboxílico (Fig. II.3), obtido pela primeira vez a partir da purificação do âmbar por Georgius Agrícola, em 1546 (DOMINGOS. Em: <<http://qnint.sbq.org.br>> Acesso em: 10 de abril 2013). A Tabela II.1 apresenta as principais características do ácido succínico, encontrado no estado sólido em temperatura ambiente na forma de um composto incolor e inodoro. O ácido succínico é solúvel em etanol, acetona, metanol e água e insolúvel em tolueno e benzeno (Em: <<http://pubchem.ncbi.br>> Acesso em: 10 de abril de 2013).

Tabela II.1: Principais características do ácido succínico

<b>Ácido succínico</b>	
<b>Ponto de Fusão</b>	184 °C
<b>Ponto de Ebulição</b>	235 °C
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
<b>Massa Molar</b>	118,09 g/mol
<b>Grau de funcionalidade</b>	2
<b>Nome IUPAC</b>	Ácido butanodióico
<b>Solubilidade em água</b>	8,32 x 10 <sup>4</sup> mg/L a 25 °C

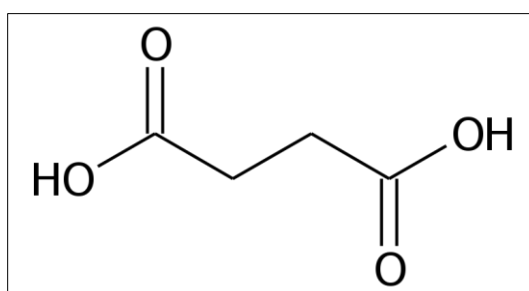


Figura II. 3: Estrutura molecular do ácido succínico

A produção industrial do ácido succínico baseava-se apenas em fontes petroquímicas por hidrogenação do ácido maleico ou do seu anidrido (BORGES, 2011). A produção a partir de fontes biológicas, por meio da fermentação de produtos finais do metabolismo anaeróbio e de matérias-primas provenientes da agricultura com microorganismos, era utilizada apenas em pequena escala, para aplicação das indústrias alimentícias e farmacêuticas (AGACH et al., 2012; ZEIKUS et al., 1999). Uma característica interessante desse processo é o fato da produção por fermentação biológica requerer que o dióxido de carbono seja necessariamente

consumido pelos microorganismos que produzem o ácido succínico, auxiliando a fixação do CO<sub>2</sub> atmosférico durante o processo (BECHTHOLD et al., 2008).

O estudo da produção biológica do ácido succínico tem sido acelerado nos últimos anos, utilizando uma grande diversidade de bactérias para conduzir a fermentação: *Actinobacillus succinogenes*, *Succiniciproducens mannheimia*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Escherichia coli*, *Ruminococcus avefaciens* (BARROS et al., 2013; SONG e LEE, 2006; RAAB et al., 2010; MILLARD et al., 1996; WEIMER, 1993). Poucos estudos utilizam fungos para produção do ácido succínico sob condições aeróbicas e anaeróbicas, como no caso dos fungos filamentosos: *Fusarium* spp., *Aspergillus* spp., *Penicillium simplicissimum* (MAGNUSON et al., 2004).

A escolha dos microorganismos é frequentemente feita em função da acessibilidade. Existem vários estudos na literatura que visam à otimização do processo de produção, com o objetivo de melhorar o rendimento e diminuir o custo da produção, de maneira a tornar viável a produção do ácido succínico via rota biológica (BEAUPREZ et al., 2010; MOON et al., 2003). Segundo Beauprez et al. (2010), ferramentas da engenharia genética podem ser utilizadas para alterar o metabolismo das bactérias e otimizar a operação do processo. A formação de subprodutos também é um fator que deve ser levado em conta no processo, tendo em vista a redução do rendimento e a necessidade de purificação dos produtos da reação. Esses autores fizeram uma análise comparativa entre os custos de produção por via fermentativa e petroquímica e afirmaram que, mesmo dependendo do custo variável da matéria-prima bruta, o processo biológico é mais rentável. A fermentação de substratos como melaço da cana-de-açúcar, o soro de leite e o trigo hidrolizado resultam nos processos mais vantajosos. Moon et al. (2003) desenvolveram um processo em duas etapas combinando fungo e bactéria (*Rhizophu* spp. e *Enterococcus faecalis*), cujos resultados apresentaram valores altos de produtividade e rendimento (2.2 g/l/h e 0.95 g/g). Na primeira etapa o fungo produz o fumarato, que é transferido para um segundo reator, onde a bactéria sintetiza o ácido succínico.

A Bioamber é a empresa pioneira na produção comercial do ácido succínico por rota biotecnológica. A planta industrial da Bioamber possui capacidade de produção de 2000 toneladas por ano do ácido. Localizada na França, desde janeiro de 2010 usa o processo fermentativo com a bactéria *Escherichia coli* (BIOAMBER, 2012). A empresa Mitsubishi Chemical Corp produz o plástico biodegradável PBS em escala comercial, com nome de GS Pla®, utilizando o ácido succínico produzido por bactérias na fermentação do milho e o 1,4-butanodiol como monômeros (MITSUBISHI CHEMICAL, 2013).

O ácido succínico pode também ser usado em numerosas aplicações, como precursor de muitos produtos químicos industrialmente importantes, incluindo o ácido adípico, o 1,4-butanodiol, o tetra-hidrofurano, a N-metil-pirrolidina, a 2-pirrolidina, os sais de succinatos e a  $\gamma$ -butirolactona (SONG e LEE, 2006). O ácido succínico é utilizado na indústria alimentícia desde que Robert Koch descobriu que ele exerce influência positiva no metabolismo humano, sem risco de acumulação no organismo (BECHTHOLD et al., 2008). Outra aplicação interessante do ácido succínico está relacionada à intercalação e funcionalização da brucita como uma matriz lamelar desenvolvida por Wypych e Arízaga (2005).

Kordhoff et al.(1994) utilizaram o ácido succínico como uma matriz para determinação da massa de ácidos nucleicos (DNA e RNA), mostrando que a técnica é altamente precisa e sensível. Dogutan et al. (2002) produziram uma resina polimérica à base de melamina-ácido succínico, capaz de remover íons polivalentes de águas residuais. O produto pode ser usado repetidas vezes sem perda da capacidade de absorção e apresentando boa resistência à ácidos fortes e bases concentradas.

O ácido succínico pode ser a fonte de mais de 250 produtos químicos derivados do benzeno, minimizando a poluição gerada na produção deste solvente (ZEIKUS et al., 1999). A Figura II.4 mostra um mapa dos principais produtos químicos à base de ácido succínico. Esses produtos podem ser divididos em quatro classes: acíclicos contendo oxigênio, acíclicos contendo oxigênio e nitrogênio, cíclicos contendo oxigênio e cíclicos contendo oxigênio e nitrogênio.

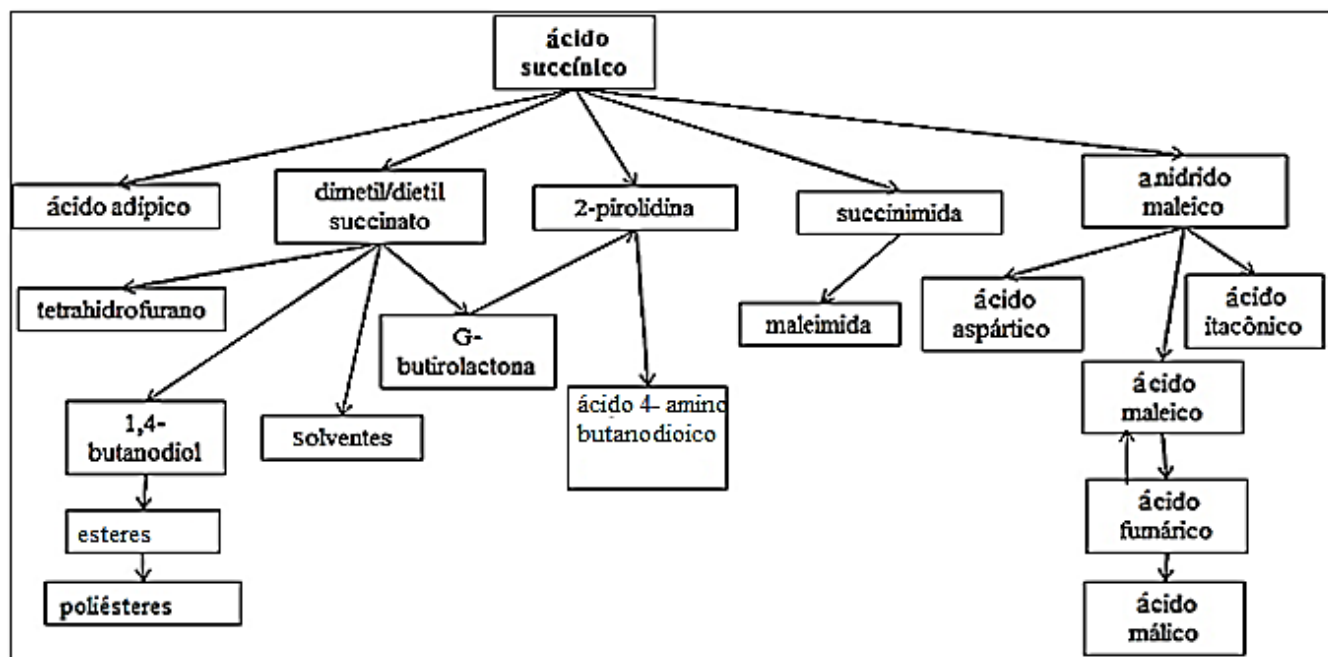


Figura II. 4: Principais produtos químicos derivados do ácido succínico. (Adaptado de: Zeikus et al., 1999)

### II.3- Copolímeros de Ácido Succínico

No contexto dos polímeros biodegradáveis, os materiais à base de ácido succínico são considerados potencialmente seguros, econômicos e possibilitam fáceis transformações de suas estruturas (BECHTHOLD et al., 2008). Os copolímeros de ácido succínico têm sido largamente estudados nos últimos anos, principalmente para a produção de poliésteres com alta capacidade de biodegradação. Flory (1937) foi o percussor dos estudos sobre a cinética de polimerização de ácidos dicarboxílicos com o etileno glicol. Em um dos seus trabalhos, o autor descreveu a cinética da reação do etileno glicol com o ácido succínico, utilizando os dados experimentais de Dostal e Raff (1936). Discordando dos resultados originais mostrados por estes autores, Flory mostrou que a taxa de reação de esterificação que ocorre entre o ácido succínico e o etileno glicol é diretamente proporcional à primeira potência da concentração de grupos hidroxila e ao quadrado da concentração do grupo carboxila.

Tsai et al. (2008) produziram poli (succinato de etileno) (PES) e poli(succinato de propileno) (PPS) a partir do ácido succínico, etileno glicol e 1,3-propanodiol por reações em duas etapas (esterificação e policondensação), utilizando o catalisador tetra iso-propóxido de titânio. Os polímeros obtidos apresentaram boas propriedades termomecânicas, massas molares relativamente altas e cristalinidade elevada.

Lee et al. (1999) produziram poliésteres pelo mecanismo de policondensação convencional utilizando ácido succínico, tereftalato de dimetila e 1,4-butanodiol. O polímero produzido apresentou boas características de biodegradabilidade, como comprovaram os

testes feitos seguindo o método ASTM D-5209-91. O poli(succinato de butileno) (PBS), poliéster com alta massa molar, foi sintetizado a partir do ácido succínico e de 1,4-butanodiol, testando-se vários tipos e concentrações de catalisadores em um sistema de duas fases, com diferentes solventes e com polímero fundido, de modo a manter uma concentração elevada dos reagentes. As polimerizações duraram entre 24 a 72 horas na temperatura de 120 °C. Para efeitos comparativos, também foram produzidos PES e poli(succinato de 1,4-ciclohexanodimetileno) pela mesma técnica. Os valores da viscosidade inerente demonstraram que a técnica era muito eficaz para promover a policondensação. Os catalisadores utilizados se mostraram capazes de promover a produção de materiais com alta massa molecular, observando-se o efeito contrário com os solventes em que o polímero era solúvel. O ponto de fusão de 115 °C do PBS foi obtido por DSC e o TGA indicou perda de apenas 5% de massa até 350 °C, indicando boas características térmicas para processamento (ISHII et al., 2001).

O PBS foi modificado via copolimerização por uma variedade de dióis, como etileno glicol, propileno glicol e o cis-2-buteno-1,4-diol, percebendo que estas modificações estruturais promoveram maiores taxas de degradação do polímero. Observou-se também que os monômeros introduzidos causaram diminuição do grau de cristalinidade dos materiais (YOO et al., 1998). Ácido succínico e 1,3-propanodiol foram os monômeros utilizados para sintetizar o PPS por meio da policondensação convencional por 48 horas. Neste processo, a temperatura variou de 50 °C até 130 °C, utilizando-se tolueno como solvente. Os polímeros produzidos apresentaram diferentes massas molares, em razão da variação do excesso de 1,3-propanodiol. Além disso, os produtos apresentaram boas características de biodegradabilidade, não toxicidade, com bom potencial para aplicação como biomaterial (RANUCCI et al., 2000).

Poli(succinato de co-adipado de butileno) (PBSA) foi sintetizado utilizando ácido succínico, ácido adipico e 1,4-butanodiol, por meio de policondensação em duas etapas (esterificação e desglicolização). Estudos com o polímero produzido mostraram que a biodegradabilidade aumentava com a diminuição do grau de cristalinidade (AHN et al., 2001). PBSA também foi sintetizado por Nikolic e Djonlagic (2001), que investigaram a biodegradabilidade por meio da degradação enzimática. Os resultados mostraram que o grau de cristalinidade exerce forte influência sobre a taxa de degradação, sendo que, quanto menor a cristalinidade dos materiais, maior era a taxa de biodegradação.

Dendrímeros (moléculas construídas por intermédio de crescimento radial, a partir de um núcleo polifuncionalizado), foram produzidos a partir do ácido succínico e do glicerol.



Como o ácido succínico mostrou-se altamente reativo para a formação dessas estruturas, e em virtude da biocompatibilidade desses materiais, o estudo propôs o uso desses materiais para o desenvolvimento de aplicações biomédicas, incluindo veículos para transporte e entrega de drogas, suportes e moldes de engenharia de tecidos (CARNAHAN e GRINSTAFF, 2001).

Poli(succinato de butileno-co-tereftalato de etileno-co-succinato de etileno) (PBSTE) foi sintetizado por meio da policondensação direta de três pré-polímeros de PBS, PES e PET, produzidos a partir dos monômeros 1,4-butanodiol, etileno glicol e ácido tereftálico. Foi obtido um copolímero biodegradável com propriedades térmicas melhoradas em relação ao poli(succinato de butileno-co-succinato de etileno), devido à introdução do tereftalato de etileno, o que facilita o processamento (DENG et al., 2004).

O copolímero poli( $\epsilon$ -caprolactona-co-succinato de propileno) foi sintetizado seguindo um sistema combinatório de abertura de anel e reações de policondensação. Os autores avaliaram a capacidade de biodegradação dos produtos obtidos, correlacionando-a com o aumento do teor de propileno inserido, que promove a redução do grau de cristalinidade (PAPADIMITRIOU et al., 2008).

Poliâmidas são também obtidas a partir da reação de diácidos com diaminas. A poliamida 44, obtida a partir do ácido succínico e da 1,4-butanodiamina, tem sido fabricada em escala laboratorial e apresenta propriedades térmicas e mecânicas interessantes, permitindo processamento e a substituição de poliamidas já existentes (BECHTHOLD et al., 2008). Katsaravaet al. (1986) produziram poliamidas utilizando ácido succínico e hexametilenodiamina ou dodecanodiamina como monômeros de policondensação. As investigações cinéticas mostraram que as maiores massas molares estavam relacionadas aos baixos índices de ocorrência da reação de aminólise. O monômero tetrafeniltiofeno diamina reagiu com o ácido succínico para formar poliamida parcialmente aromática, com características que tornam possível o processamento (POURJAVADI et al., 2000).

As propriedades dos poliésteres podem ser melhoradas com a introdução de grupos amida na cadeia principal. Uma poli(éster-amida) foi sintetizado a partir de 1,4-butanodiol, 1,4-butanodiamida e ácido succínico por meio de reações de policondensação. Os materiais apresentaram completa degradabilidade com boas propriedades mecânicas e boa processabilidade, com estrutura sequencial periódica constituída de unidades de éster e de amida (BECHTHOLD et al., 2008 apud ABE e DUE, 2004).

Com base nessa breve revisão, pode-se perceber a grande utilidade do ácido succínico para o desenvolvimento de materiais poliméricos com boa capacidade de biodegradação.

Como visto, esses materiais são produzidos por policondensação com o uso de catalisador, solvente e a temperaturas variadas. Normalmente a policondensação é realizada em estado fundido e a altas temperaturas, para facilitar a conversão total do monômero. Percebe-se também que os polímeros que mostraram biodegradabilidade apresentavam menor grau de cristalinidade, assim como menor ponto de fusão.

### II.3- Ureia

A ureia foi descoberta em 1773 pelo farmacêutico Francês Hilaire Marie Rouelle na urina humana (VIDAL e PORTO, 2011). Em 1828 o químico alemão Frederich Wohler preparou cianato de amônio a partir do cianato de prata, cloreto de amônio e calor. Depois de obtido o cianato de amônio, que também foi submetido ao calor, Wohler percebeu que havia produzido uma substância diferente, com característica cristalina e na cor branca. Ao analisá-la, descobriu que se tratava da ureia. Esta reação é um marco na história da química orgânica, pois este experimento demonstrou a inconsistência da Teoria da Força Vital, obtendo em laboratório a primeira molécula orgânica (VIDAL e PORTO, 2011; SOLLOMONS, 2002).

A ureia é uma carbamida que se apresenta como um produto sólido e inodoro. Industrialmente, a ureia é produzida em forma de pérolas (1-2 mm) ou grãos (2-4 mm). A Figura II.5 apresenta a estrutura molecular da ureia e a aparência visual da ureia fertilizante. A ureia é considerada um composto nitrogenado não proteico, bastante higroscópico e com alta solubilidade em água ( $5,45 \times 10^5$  mg/L a 25°C), sendo também solúvel em álcool e insolúvel em clorofórmio e éter, e decompondo-se logo após a temperatura de fusão (PUBCHEM, 2014). A Tabela II.2 apresenta as principais características da ureia.

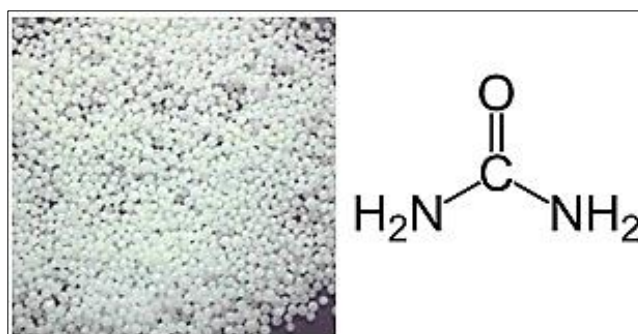


Figura II. 5: Aparência visual e estrutura molecular da ureia.

Tabela II.2: Principais características da ureia.

<b>Ureia</b>	
<b>Ponto de Fusão</b>	132,5°C
<b>Ponto de Ebulição</b>	Decompõe
<b>Fórmula molecular</b>	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO
<b>Massa Molar</b>	60,07 g/mol
<b>Grau de funcionalidade</b>	2
<b>Nome IUPAC</b>	Diaminometanal

Em 1870, quando Bassarow conseguiu sintetizar a ureia a partir do gás carbônico e da amônia, a ureia passou a ser produzida industrialmente. A Figura II.6 mostra as reações que constituem a rota industrial de síntese da ureia. As matérias-primas utilizadas, amônia e o dióxido de carbono, são preparadas a partir de hidrocarbonetos leves, coque, hidrocarbonetos pesados ou a partir da gaseificação do carvão, embora a matéria-prima mais usada para este fim seja o gás natural. O processo de produção industrial da ureia compreende quatro etapas: síntese, recuperação, concentração e granulação ou perolação (FRANCO & NETO, 2007).

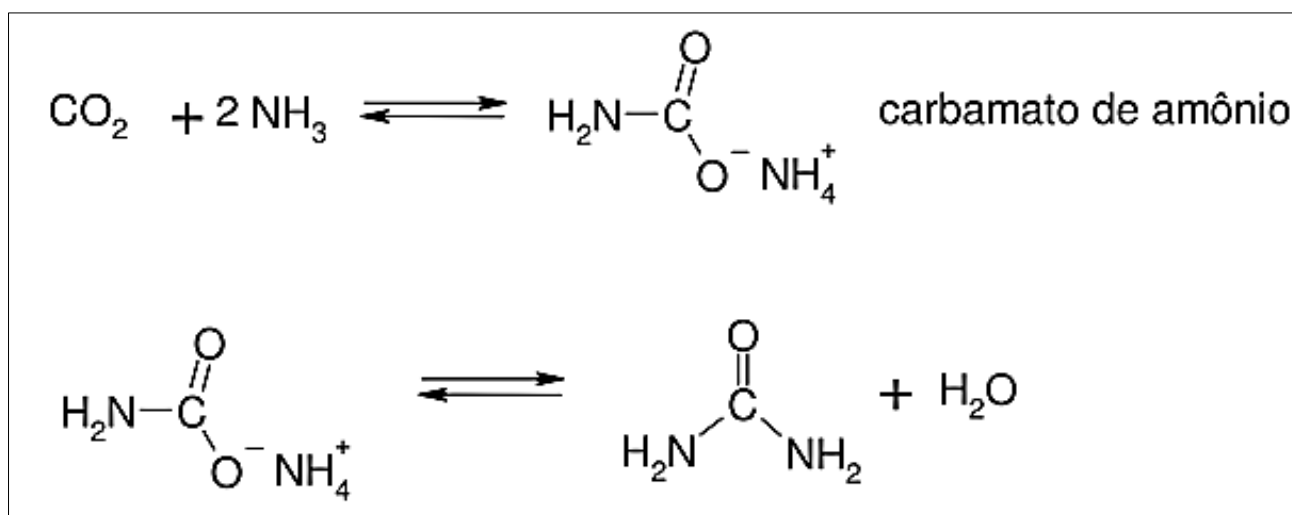


Figura II. 6: Reações que constituem a rota industrial de síntese da ureia. (Fonte: LESSMAN, 2008)

O principal uso da ureia é como fertilizante, por apresentar, dentre outros fatores, 45 % em massa de nitrogênio. Estudos nessa área vêm sendo realizados com o intuito de melhorar o aproveitamento dos fertilizantes à base de ureia pelas plantas e evitar perdas no solo, promovendo a liberação lenta e controlada de nitrogênio. Para tanto, propõe-se a

intercalação da ureia com caulinita e o recobrimento de grãos com biofilmes e outros polímeros (BUDZIAK-FUKAMACH et al., 2011; SCHLLEMER, 2013; GUO et al., 2006; FERNANDES et al., 2013; NI et al., 2009; AYUB, 1997; COSTA et al., 2012; ZHANG et al., 2006; LU e LEE, 1992; LIANG e LIU, 2006; ABRAHAM e PILLAI, 1998; US2955930). A ureia é também empregada na fabricação de tintas, colas ou adesivos, plásticos, papeis resistentes, alimentos e biossensores (GOWARIKER et al., 2009; LAKARD et al, 2003). A ureia é ainda utilizada como aditivo de produtos químicos, para controle de ervas daninhas e na alimentação de ruminantes (CARVALHO et al., 2008; GUIMARÃES JÚNIOR et al., 2007; GOBBI et al., 2005).

## **II.5. Copolímeros de ureia**

Os polímeros de ureia são bem conhecidos e estudados. Dentre eles, os mais conhecidos são as resinas de ureia-formaldeído, poliuretano-ureia e ureia-ácido acrílico (SILVA, 2008; FERNANDES, 2008; ALIZADEH, 2010). As resinas de ureia-formaldeído são formadas pelo processo de policondensação, sendo que o uso de diferentes condições de reação e preparo torna possível a formação de diferentes estruturas (SILVA, 2008). A utilização de vácuo na reação é importante, pois a reação gera água e o produto final pode apresentar formaldeído livre, que é prejudicial à saúde humana (LIU et al, 2008). Essas resinas são utilizadas para indústrias de painéis de madeira reconstituída, na indústria têxtil, para recobrimento de fibras, dentre outras (KATSUKAKE, 2009; US2244184; US2955930). Liu et al. (2008) produziram estas resinas em solução aquosa por policondensação e mostraram que nessa condição a resina pode apresentar maior estabilidade durante o armazenamento e menores teores de formaldeído livre.

Os polímeros à base de ureia são também utilizados para liberação lenta de fármacos e na forma de dispersões aquosas de poli(uretano-ureia) (HALLER e TRESCGNY, 1979; FERNANDES, 2008). Gao e Yan (2004) descreveram polímeros hiper-ramificados, à base de poli(ureia-uretano). Gustafson e Flodinet (1991) estudaram poli(ureia-uretano) contendo grupos dicarboxílico. Os resultados mostraram resinas com propriedades mecânicas melhoradas, menor temperatura de transição vítrea e maior absorção de água.

Poliamidas fluorescentes contendo ureia foram preparadas por San-José et al. (2008). A polimerização ocorreu durante 4 horas na temperatura de 110 °C. Estes polímeros apresentaram alta capacidade de absorção de água, boas características térmicas (transição vítrea ente 174 a 331 °C e decomposição por volta de 300 °C) e propriedades mecânicas

compatíveis para uso em filmes, fibras e revestimento, sendo também bastante promissor o uso como sondas de detecção de ânions. Estes mesmos autores também desenvolveram uma poliamida contendo ureia na cadeia principal, conferindo hidrofiliçidade ao polímero, adequado ao uso de eliminar íons de metais pesados tóxicos do meio ambiente. Além disso, o grupo ureia também conferiu ao polímero a capacidade de formar filmes, com resistência térmica moderada (SAN-JOSE et al., 2008).

Fernandes et al. (2013) produziram copolímeros à base de ureia com os monômeros ácido acrílico e o glicerol por meio de poliadição e utilizaram água como solvente. Os resultados mostraram um polímero com grande potencial para aplicação em revestimento de sistemas de liberação lenta. Alizadeh (2010) produziu copolímeros de ureia com os monômeros ácido acrílico e ácido metacrílico, pelo mecanismo de poliadição durante 12 horas com um banho de água, na temperatura de 60 °C. O polímero desenvolvido tinha característica absorvente e capacidade de captar seletivamente a ureia do meio.

Amarasekara et al. (2009) sintetizaram e caracterizaram uma resina polimérica à base de 2,5-furanoformil-ureia, produzido a partir de recursos renováveis, por meio de policondensação sem catalisador. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear e de infravermelho confirmaram as estruturas poliméricas formadas.

Diante desta breve revisão, percebe-se que a ureia pode formar copolímeros, mesmo em temperaturas próximas à temperatura de início da degradação (132,5 °C). O principal exemplo de polímero de condensação produzido com a ureia é a resina de ureia-formaldeído, cujas rotas mecanísticas e cinética de reação são bem conhecidas e abordadas na literatura. A ureia também possui afinidade química com ácidos dicarboxílicos para formar cadeias poliméricas, por meio de reações de condensação. É preciso, no entanto, que se tenha cuidado com o controle dos parâmetros operacionais da policondensação, pois as reações são facilmente reversíveis.

## **II.6. Ureia x Ácido succínico**

Reações de ureia com ácido succínico já foram descritas na literatura apenas para a formação de complexos e sólidos cristalinos co-precipitados. Radell et al. (1966) fizeram estudo da reação de ureia com uma série de ácidos dicarboxílicos, com a finalidade de obter complexos de ureia de alta estabilidade. Os autores discutiram a formação de sais complexos de ácido-2-ureia-succínico, porém Glasstone (1942) excluiu a possibilidade do composto ser um sal em solução aquosa, devido aos valores de condutância, propondo a estrutura de um

composto complexo em que cada grupo carboxila é ligado a uma molécula de ureia em solução. Os experimentos de Radell et al. (1966) mostraram que o ácido succínico formou complexo com ureia imediatamente na temperatura ambiente, diferentemente dos ácidos glutárico, adípico, pimélico e maleico, cujas reações demoraram de 3 horas a 30 dias. Os autores concluíram que existe a capacidade da ureia formar complexos lineares por intermédio dos grupos carboxilos.

Krishnan et al. (2008) estudaram e caracterizaram o crescimento de monocristais de ureia-ácido succínico e suas propriedades ferroelétricas. Em uma proporção molar de 2:1, a ureia e ácido succínico foram mantidos em solução aquosa numa temperatura ambiente por sete dias, com evaporação lenta de solvente. Obtiveram cristais de boa qualidade, com ponto de fusão de 154 °C e ausência total de água na estrutura do cristal.

Singh et al. (2010) incluíram ácido maleico no meio e utilizaram a mesma técnica proposta por Krishan et al (2008). Após quatro dias, a uma temperatura de 35°C, os autores obtiveram um material piezoelétrico para aplicação em lasers. Os materiais apresentaram boa estabilidade até o ponto de fusão (151 °C), mostrando a forte influência do ácido maleico nas propriedades físico-químicas dos cristais. No entanto, seus resultados foram comentados por Tylczynski (2012), que contestou as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas destes cristais, mostrando que os valores das constantes dielétricas que caracterizam estes materiais estão em desacordo com os valores encontrados na literatura.

Alhalaweh et al. (2010) estudaram as estruturas cristalinas na ureia-ácido succínico, a fim de investigar a formação e estabilidade termodinâmica dos materiais em diferentes proporções molares. Os co-cristais foram obtidos por evaporação de solvente (acetonitrilo e água) a 32 °C em estufa com agitação, com proporção molar de 1:1 e 2:1 (ureia:ácido succínico). Os produtos obtidos mostraram que estruturas diferentes foram formadas. A ureia assume um papel central no processo de auto montagem da estrutura cristalina, formando ligações de hidrogênio com moléculas vizinhas. A Figura II.7 mostra os diferentes tipos de auto montagem obtidos.

Estes estudos mostram que é possível formar compostos simples por meio de ligações ureicas com ácido dicarboxílico, ditos sais e cristais, em temperaturas próximas à ambiente. Não foi encontrada na literatura qualquer discussão sobre a produção de copolímeros de ácido succínico e ureia. Sabe-se que, para síntese de polímeros de condensação, são necessárias altas temperaturas. No entanto, a ureia degrada-se rapidamente logo após o seu ponto de fusão (132,5 °C).

Com base em tudo que foi discutido, objetivou-se neste trabalho produzir copolímeros de ureia com um ácido dicarboxílico que pudessem ser obtidos por fontes renováveis. Para tanto, escolheu-se o ácido succínico que, como visto na Seção II.2, apresenta produção biológica potencialmente promissora. Além disso, como também relatado em artigos e patentes, a capacidade de biodegradabilidade dos polímeros produzidos a partir deste ácido é boa. Os polímeros obtidos neste processo, caso seja possível a utilização como material de revestimento, poderão ser utilizados para promover a liberação lenta da ureia fertilizante e, assim, contribuir para resolver problemas de degradação do solo.

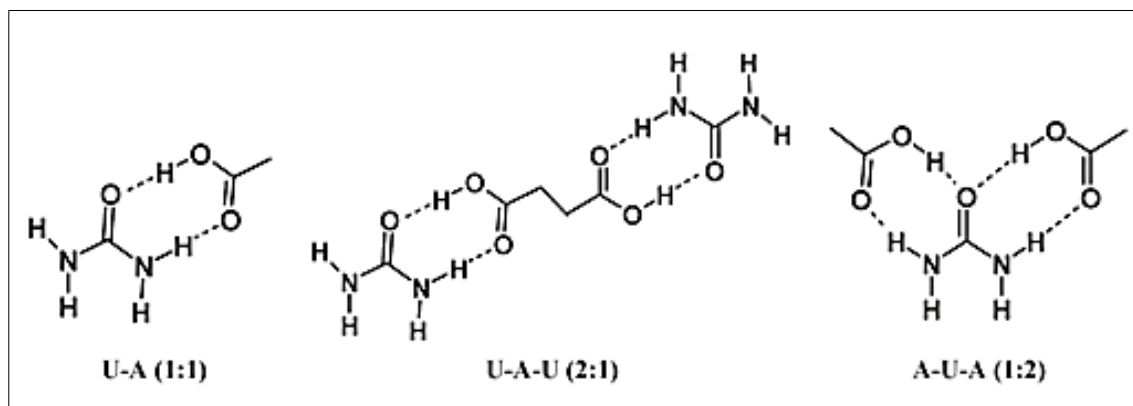


Figura II. 7: Ligações de hidrogênio em diferentes arranjos de co-cristais. (Fonte: Alhalaweh et al., 2010)

# CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS

---

Este capítulo apresenta a descrição da metodologia aplicada para realização da síntese do copolímero de ureia e ácido succínico, assim como os materiais utilizados e as técnicas de caracterização a que foram submetidos os produtos obtidos dos experimentos. Os experimentos designados C1 a C13 foram realizados no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) do 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), com o intuito exploratório de determinar as condições adequadas para realizar as polimerizações, tais como tempo e temperatura da reação, uso ou não de catalisador, atmosfera reacional e unidade experimental mais adequada. Depois disso, realizaram-se os experimentos C14 a C17 no Laboratório de Pesquisa em Síntese Orgânica do Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e no Laboratório de Polímeros e Bioprocessos (LPB) do Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial (PEI) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), com a finalidade de avaliar a influência do tempo e do catalisador sobre o andamento da polimerização.

## III. Materiais e Métodos

### III.1 Reagentes e Materiais Utilizados

A descrição de todos os reagentes, materiais e equipamentos utilizados na síntese e nas análises de caracterização dos produtos obtidos nos experimentos C1 a C17 é feita a seguir. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem purificação adicional.

#### i. Reagentes:

- Água destilada, utilizada como solvente nas reações;
- Ácido succínico, fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99%;
- Ureia, fornecida na forma de grânulos por Petróleo Brasileiro S. A. (Unidade de Operações da Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados de Camaçari, Bahia), utilizada como monômero nas reações de policondensação e pureza mínima de 99%;
- Trióxido de antimônio, fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5%, utilizado como catalisador nas reações de policondensação;



- Hexaflúor-2-isopropanol (HFIP), fornecido por Apollo Scientific com pureza mínima de 99,0%, utilizado como fase móvel nos ensaios de GPC e em testes de solubilidade.
- Acetona, fornecida pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5% , usada em testes de solubilidade;
- Etanol, fornecido pela Vetec Química com pureza mínima de 99,8%, usado em testes de solubilidade;
- Clorofórmio, fornecido por Sigma-Aldrich com pureza mínima de 99,8%, usado em testes de solubilidade;
- Tetra-hidrofurano (THF), fabricado pela Tedia Brasil com pureza mínima de 99,0%, usado em testes de solubilidade;
- Óleo de silicone, fornecido por Equip Lab, utilizado como banho térmico;
- Nitrogênio comercial, fornecido por Linde Gases, com pureza mínima de 99,0%, utilizado como gás inerte de arraste de condensado das reações de policondensação;
- Nitrogênio líquido, fornecido por Air Products, com pureza mínima de 98,9%, utilizado para remoção dos produtos das reações do reator e para condensar vapores no *trap* da bomba de vácuo.

## ii. Materiais diversos:

- Balão de vidro com fundo redondo de uma e duas vias com capacidade de 50 mL;
- Condensador de vidro do tipo serpentina;
- Bequeres de vidro com capacidades de 50 a 100 mL;
- Refratário de vidro para o banho de silicone;
- Barra magnética para agitação;
- Almofariz e pistilo para moagem e homogeneização do produto sólido;
- Placas de petri para armazenagem dos produtos obtidos;
- Espátulas e pinças para manuseio dos monômeros e produtos obtidos.

## iii. Equipamentos:

- Estufa à vácuo do fabricante SOLAB, Modelo SL 104/40, utilizada para secagem dos produtos dos experimentos;
- Estufa do fabricante SOC FABBE Ltda., Modelo 119, utilizada para secagem dos produtos dos experimentos;

- Placa de aquecimento micro processada modelo C-MAG HS7, fabricado por IKA, para agitação e controle de aquecimento do fluido térmico;
- Termopar tipo K, fabricado por IKA;
- Balança analítica, fornecido por Bel Equipamentos Analíticos Ltda., com precisão de 0,0001 g, usada para pesar reagentes e amostras;
- Balança analítica, fornecido por SCIENTECH BOULDER, modelo AS 210, com precisão de 0,0001 g, usada para pesar reagentes e amostras;
- Bomba de vácuo modelo RV8, fabricado por Edwards Vaccum;
- Bomba de vácuo modelo V-700, fabricado por BUCHI, fornecido por PensaLab;
- TGA, fabricado por Perkin Elmer, modelo STA 6000;
- TGA 50, fabricado por Shimadzu;
- DSC 7, fabricado por Perkin Elmer;
- Espectrômetro Nicolet 6700, fabricado por Termo Fisher Scientific Inc.;
- Espectrômetro IR Affinity 1, fabricado por Shimadzu;
- Cromatógrafo de Permeação em Gel , fabricado por Phenomenex, modelo TS-430;
- Espectrômetro Avance III-400, fabricado por Bruker.

### III.2 Estudos Exploratórios

Os experimentos C1 a C17 foram conduzidos em solução aquosa, uma vez que os monômeros, ureia e ácido succínico, são solúveis em água. A água presente no sistema proporciona uma melhor homogeneização do meio reacional, facilitando a ocorrência da reação e a manutenção da uniformidade da temperatura do meio. O preparo da mistura foi feito em bequeres tradicionais, onde os reagentes foram pesados em balança analítica e colocados sob agitação magnética em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi transferida para um balão de fundo redondo acoplado a um condensador, com banho térmico operando com óleo de silicone. No final do condensador foi conectado um adaptador de vácuo, encaixado ao coletor. O sistema de vácuo acionado em alguns experimentos era necessário para garantir a remoção do condensado e do solvente. A pressão era reduzida de forma gradual, até atingir -760 mmHg, como registrado no manômetro analógico da bomba. A segunda boca do balão era conectada a uma linha de nitrogênio, com a finalidade de tornar a atmosfera reacional inerte. Nas reações C3 a C8 utilizou-se um balão de uma boca, que não era conectado ao condensador. A aquisição da temperatura do banho foi feita com auxílio de um termopar, conectado a uma placa de aquecimento micro processada. Todos os

experimentos foram agitados com o auxílio de agitação magnética. Um esquema da unidade experimental usada nos experimentos C1, C2 e C9 a C17 pode ser visualizado na Figura III.1. Na Figura III.2 é apresentada uma foto da unidade experimental.

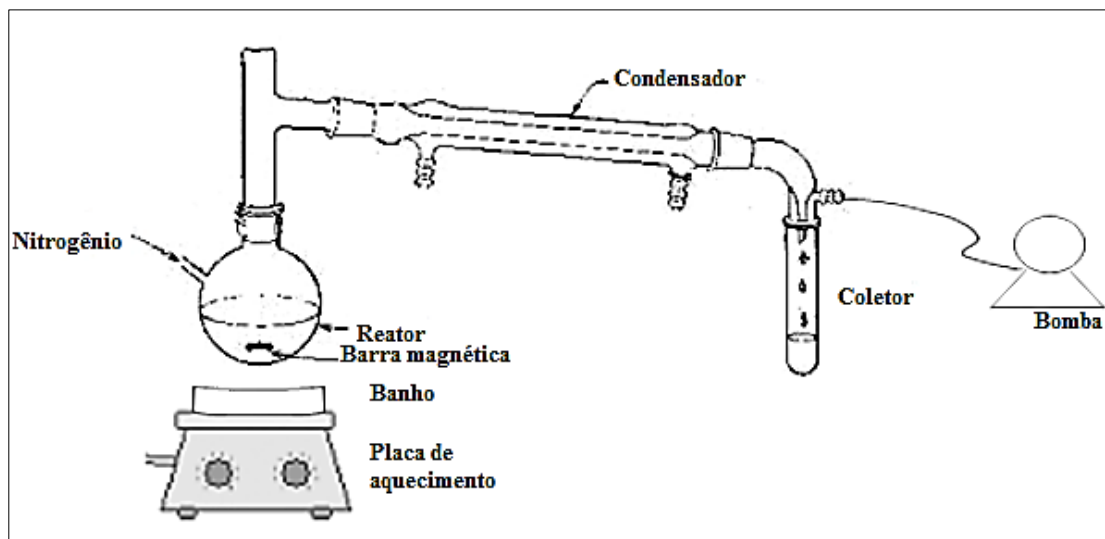


Figura III. 1: Esquema da unidade experimental.



Figura III. 2: Unidade experimental.

A Tabela III.1 mostra um resumo das condições operacionais em que foram realizados os diferentes experimentos. Em alguns experimentos foi utilizado trióxido de antimônio como catalisador, um semimetal de massa molar  $121,75 \text{ g.mol}^{-1}$ , normalmente usado como catalisador em reações de policondensação (SHIMAMOTO et al., 2011; ROMÃO et al., 2009).

Os produtos resultantes dos experimentos C1 a C4 e C9 conduzidos a temperaturas de até 100 °C tinham uma aparência leitosa do início ao fim, provavelmente porque nessa temperatura não era possível retirar toda a água do sistema. Os produtos dos experimentos C5 a C8 conduzidos a temperaturas entre 120 a 150 °C e com ar apresentavam coloração característica de degradação. Os produtos das reações conduzidas a temperaturas entre 110 e 120°C apresentavam aparência leitosa no início e, logo após a retirada de toda água do sistema, o meio tornava-se sólido. Com o passar de alguns minutos, a viscosidade do meio aumentava consideravelmente e o sistema apresentava no final uma aparência opaca, característica de polímeros cristalinos. Desta forma, o término da reação era caracterizado pela redução significativa da quantidade de água condensada.

Os experimentos C14 a C17 foram conduzidos com a finalidade de estudar a influência do tempo e do catalisador sobre a formação do copolímero obtido. Os produtos das reações foram removidos por meio da imersão do balão em nitrogênio líquido ou por meio da retirada rápida de amostras do balão, imediatamente conduzidos para secagem em estufa. Os produtos dos experimentos C1 a C13 foram secos em estufa à vácuo com temperatura ambiente. Os produtos dos experimentos C14 a C17 foram secos em estufa de recirculação na temperatura de 40 °C.

Foi possível identificar a produção de amônia durante as reações, pelo odor característico, mas que não pode ser quantificada devido ao sistema de vácuo. No entanto, a massa de água proveniente da policondensação foi quantificada nos experimentos C14 a C17.

Tabela III.1: Resumo das condições experimentais.

Experimento 1U:1AS (molar)	Massa de solvente (%)	Atmosfera	Catalisador (%)*	Temperatura (°C)	Tempo (h)
C1	90	N <sub>2</sub> /vácuo	0	70	5,5
C2	60	Vácuo	0	80	4,5
C3	60	Ar	0	80	3,0
C4	65	Ar	0	90	5,5
C5	60	Ar	0	150	2,0
C6	60	Ar	1	140	3,0
C7	60	Ar	1	120	3,0
C8	40	Ar	0	150	6,0
C9	40	N <sub>2</sub>	2	100	10
C10	40	N <sub>2</sub>	1	120	8,0
C11	40	N <sub>2</sub> /vácuo	2	115	10
C12	40	Vácuo	2	110	9
C13	40	Vácuo	2	110	10
C14	20	Vácuo	0	120	6
C15	20	Vácuo	2	120	6
C16	20	Vácuo	0	120	10
C17	20	Vácuo	2	120	10

\*massa percentual em rela o   quantidade de ácido succínico

### III.3 Caracteriza o

São descritos a seguir os métodos utilizados para caracteriza o dos produtos obtidos.

#### III.3.1 Análise Termogravimétrica – TGA

Análises termogravimétricas são importantes porque possibilitam conhecer as altera es físicas e químicas que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, principalmente para determinar a temperatura característica de degrada o térmica. As amostras são submetidas a uma programa o controlada de varia o de temperatura e então as varia es de massa são medidas. A taxa de aquecimento pode influenciar significativamente os resultados de varia o de massa, devendo ser monitoradas e controladas. As curvas geradas são chamadas de curvas de termogravimetria (TG) e curva de termogravimetria derivada (DTG). A curva DTG (derivada da TG em rela o   temperatura) apresenta as mesmas informa es da TG, mas resulta em informa es mais facilmente visualizáveis, como por exemplo, a rápida identifica o da temperatura em que a taxa de varia o de massa   máxima (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Foi efetuada a análise termogravimétrica nos reagentes e nos produtos das rea es, com o objetivo de estudar a degrada o térmica. O equipamento utilizado para análises dos produtos dos experimentos C1 a C13 foi do fabricante Perkin Elmer, modelo STA 6000. As

amostras foram submetidas a aquecimento na faixa de temperaturas entre 35 e 490 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. As análises dos produtos dos experimentos C14 a C17 foram feitos no equipamento TGA 50 do fabricante Shimadzu. As amostras foram submetidas a aquecimento na faixa de temperaturas entre 23 e 400 °C a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio.

Os equipamentos são constituídos basicamente por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de controle de fluxo de gás. Um cadinho com a amostra é depositado na balança, que possui alta sensibilidade, sendo submetido à variação de temperatura por aquecimento, sendo medida a massa da amostra nas condições de análise.

### **III.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC**

A análise de DSC é utilizada para determinar as temperaturas características das transições térmicas dos materiais e as mudanças de capacidade calorífica de uma amostra como função da temperatura. Os resultados são obtidos por intermédio da medida do fluxo de calor necessário para manter uma temperatura diferencial nula entre um material inerte usado como referência e a amostra. O material e a amostra são colocados em cápsulas idênticas e dentro de um disco, sendo submetidas ao mesmo fluxo de calor. O fluxo é mensurado por meio de sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo-se um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência. Assim, o sinal gera picos endotérmicos ou exotérmicos, chamados de sinal de primeira ordem. O sinal de segunda ordem gera apenas um deslocamento da linha de base, detectando a variação de capacidade calorífica (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Com o intuito de observar os sinais de primeira ordem, os produtos dos experimentos C1 a C13 foram analisados em um equipamento DSC7 (Perkin Elmer, California, USA) com aquecimento de 0 a 135 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, registrando-se apenas a primeira rampa de aquecimento, devido à degradação da ureia. Aproximadamente 3 mg de amostra foram inseridos em cadinhos de alumínio e fechados, usando como referência cadinhos vazios. As análises dos produtos dos experimentos C14 a C17 foram feitos no equipamento DSC-60 Plus Series do fabricante Shimadzu. As amostras foram submetidas a variação de temperatura na faixa entre 0 a 300 °C a uma taxa de aquecimento de 50 °C/min, tendo como referência cadinhos vazios.

### III.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia no infravermelho é usada para detectar a radiação que é absorvida pelas vibrações moleculares. A radiação em uma dada frequência característica é capaz de fornecer a energia entre dois níveis vibracionais ou de combinações de duas ou mais vibrações, sendo absorvida pela molécula e produzindo excitação para um nível de energia vibracional mais elevado. Em uma dada faixa de comprimentos de onda, algumas frequências são absorvidas, caracterizando os níveis de energia da molécula, que caracterizam a sua estrutura (PAVIA et al., 2010).

No espectro eletromagnético a região do infravermelho encontra-se entre as regiões do visível e de microondas, subdividindo-se em infravermelho próximo ( $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$ ), médio ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) e longínquo ( $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ).

A luz infravermelha é focalizada sobre o material sólido e a luz espalhada é coletada e retransmitida para o detector. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas faz com que átomos ou grupo de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. A Figura III.3 mostra uma ilustração de como é feita a análise de Espectroscopia no Infravermelho.

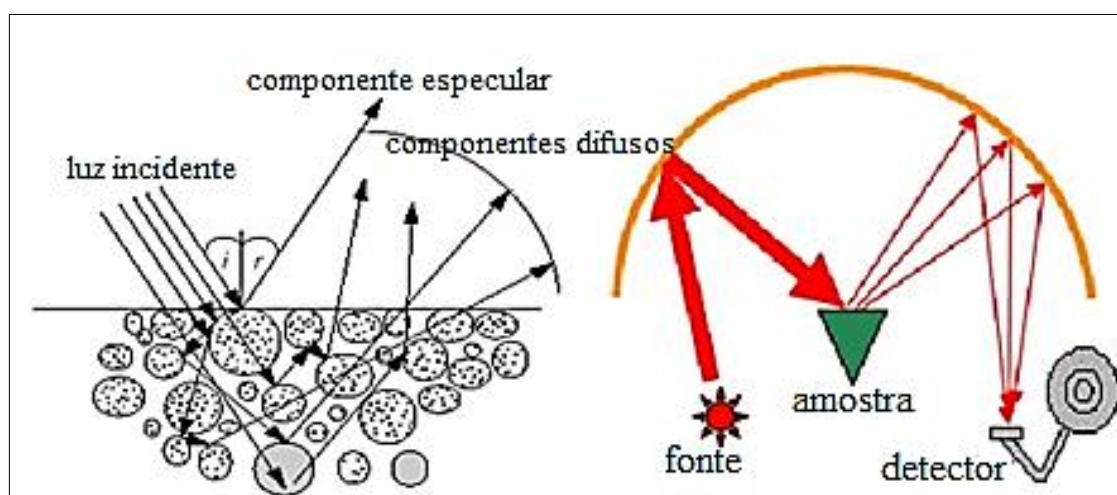


Figura III.3: Funcionamento esquemático de espectrômetro de FTIR-ATR. (Adaptado de: [www.ige.unicamp.br](http://www.ige.unicamp.br))

Por meio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é possível observar a frequência de vibração específica para cada ligação dos produtos, fornecendo dessa maneira informações estruturais sobre as moléculas e revelando

os tipos de grupos funcionais presentes, podendo assim comprovar a ocorrência da reação desejada.

Os produtos dos experimentos foram macerados utilizando almofariz e pistilo e então analisados em forma de pó, no espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA), com detector MCT/B SmartOrbit. Foi usada resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e os resultados foram apresentados com média de 128 varreduras para as análises dos produtos dos experimentos C1 a C13. Os produtos dos experimentos C14 a C17 foram analisados em um espectrômetro SHIMADZU IR Affinity 1, equipado com acessório de refletância (HATR-Single Reflection Horizontal) - MIRacle A. (com Prisma ZnSe)- PIKE Technologies. Foi usada resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e os resultados foram apresentados com média de 128 varreduras.

### **III.3.4. Solubilidade**

A solubilização de um polímero em um solvente é um processo físico reversível que não altera a estrutura química e não leva à degradação da cadeia polimérica, fato que ocorre no ataque químico, em que o processo é irreversível. O processo de solubilização ocorre em dois estágios. O primeiro é o inchamento do material, quando o polímero sólido tende a inchar em contato com o solvente, que difunde na massa polimérica e forma um gel inchado. A completa solubilização constitui o segundo estágio, em que acontece a entrada de mais solvente no gel inchado, formando uma única fase.

O processo de solubilização pode ser lento e não acontece se as estruturas químicas do polímero e do solvente forem muito diferentes, se existir alta densidade de ligações cruzadas no material polimérico ou se as interações termodinâmicas entre polímero-polímero forem mais intensas que entre polímero-solvente. O processo de solubilização completa pode ser prejudicado se na massa polimérica forem formadas pontes de hidrogênio, se o material apresentar alguma cristalinidade ou se existirem ligações cruzadas. No entanto, a solubilização completa de um polímero pode ocorrer a temperaturas mais altas que a temperatura ambiente (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

A dissolução de uma substância sólida, a uma determinada pressão e temperatura, numa quantidade precisa de solvente é usualmente limitada. Se a substância sólida está presente em excesso, forma-se uma solução saturada.

Os ensaios de solubilidade foram feitos com o objetivo de identificar os solventes mais adequados para a realização de algumas caracterizações, além de obter alguma informação qualitativa sobre a estrutura do material produzido. Os monômeros e os produtos dos



experimentos C10 a C13 foram usados para os ensaios de solubilidade na temperatura ambiente e sob agitação contínua por 24h. Utilizou-se de uma proporção de 2 mg/ 10 ml de massa das amostras por massa de solvente. Os seguintes solventes foram utilizados:

- Água destilada;
- Tetra-hidrofurano (THF);
- Hexaflúor-2-isopropanol (HFIP);
- Clorofórmio;
- Acetona;
- Etanol.

Os ensaios em água destilada e HFIP foram repetidos, para comprovar visualmente a solubilidade dos produtos.

### **III.3.5 Cromatografia de Permeação em Gel - GPC**

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel é uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas, com base no volume hidrodinâmico que cada molécula ocupa em solução. O fracionamento envolve a separação do polímero a ser analisado em um número muito grande de frações com diferentes massas molares (volumes hidrodinâmicos). A solução polimérica é bombeada através de uma coluna recheada com gel poroso e penetra nestes poros de dimensões conhecidas, ocorrendo a exclusão das cadeias maiores, que não conseguem penetrar os poros. Assim, no final da coluna as cadeias maiores são eluídas antes das cadeias menores. Um detector de sinal é instalado na saída da coluna cromatográfica, com sensibilidade suficiente para determinação quantitativa das cadeias poliméricas presentes na solução. O sistema de aquisição de dados gera uma curva de distribuição de massas molares, por meio da calibração com amostras padrões de massas molares conhecidas.

Normalmente, utiliza-se essa técnica para determinar a massa molar numérica média ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ), a massa molar viscosimétrica média ( $M_z$ ), a distribuição de massas molares (MWD) e o índice de polidispersão (IP) dos copolímeros. O conhecimento das massas molares de um polímero usualmente permite prever muitas das propriedades físicas do material, como flexibilidade, rigidez, fragilidade e adesividade (CANEVAROLO JUNIOR, 2004; COLLINS, 2006).

Foram feitas análises de GPC em um cromatógrafo Phenomenex, modelo TS-430 HPLC ColumnChiller/Heater, equipado com três colunas Shodex GPC e detector

refratométrico Viscotek, modelo VE3580R e com auxílio do Software Omni SEC 4.6.1. O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno sulfonado, com massas molares na faixa de  $31 \times 10^3$  até  $2.26 \times 10^6$  g/gmol, nas análises que utilizaram fase móvel de soluções aquosas do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) em uma concentração de 18 g/L, ou de poli(metracrilato de metila) com massas molares na faixa de  $2.05 \times 10^3$  até  $2.20 \times 10^6$  g/mol nas análises que utilizaram hexafluoroisopropanol (HFIP). Cerca de 5 mg de copolímero foram solubilizados em 5 ml de cada solvente e filtradas em um filtro descartável com poros entre 0,2 e 0,5  $\mu\text{m}$  e em seguida injetadas no cromatógrafo. Durante as análises, foi mantida uma vazão de 1,0 ml/min na temperatura de 40°C.

### III.3.6. Ressonância Magnética Nuclear - RMN

O fenômeno de ressonância diz respeito à absorção de energia que ocorre quando é aplicada uma radiação eletromagnética a um material a certa frequência. Impondo-se uma varredura na frequência da radiação eletromagnética, aparecem transições de absorção em frequências diferentes (ressonâncias) e características para cada tipo de átomo, formando assim os espectros de RMN e revelando informações estruturais sobre a molécula. Os núcleos mais comuns submetidos aos estudos de ressonância são o  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^{31}\text{P}$ . A amostra é dissolvida em um solvente que não contenha nenhum átomo que possa interferir no processo de medição e é colocada em um tubo de ensaio cilíndrico pequeno, suspenso entre as faces dos polos de um ímã. A amostra é girada sobre o seu eixo, para garantir que todas as partes da solução recebam um campo magnético uniforme. Uma bobina que fica no espaço do ímã é ligada a um gerador de radiofrequência, que fornece energia a frequências variáveis. O núcleo é submetido a um forte campo magnético e o seu momento magnético tende a se alinhar com o campo, que é acompanhado de mudanças energéticas. Quando o pulso de radiofrequência é retirado, os núcleos excitados retornam à sua posição de equilíbrio inicial por um processo de relaxação térmica, descrita como *Free Induction Decay* (FID). O FID é observado no domínio do tempo e é convertido ao espectro pelo instrumento matemático com base no processo de Transformada de Fourier. É importante conhecer as faixas de deslocamento químico em que os tipos mais comuns de átomos apresentam ressonâncias (PAVIA et al., 2010).

Foram feitas análises com o objetivo de confirmar a estrutura do copolímero produzido. Utilizou-se de um equipamento Bruker Avance III-400 empregando um magneto Oxford de 9,4 T e uma sonda BBO de 10 mm do tipo banda larga com gradiente em Z. Os

espectros de carbono foram feitos com uma janela de 250 ppm, entre -20 e +230 ppm. Os espectros de hidrogênio foram obtidos com uma janela de 20 ppm, entre -5 e +15 ppm. Os deslocamentos químicos foram calibrados utilizando uma referência externa de sal sódico 3 - (trimetilsilil) propanóico-2,2,3,3-d4 (TSP-d4) em água (0 ppm). As amostras foram dissolvidas em 2,5 ml de água deuterada (D<sub>2</sub>O) à temperatura ambiente.

# CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos durante os estudos realizados, com o objetivo de avaliar o processo de copolimerização entre o ácido succínico e a ureia. De acordo com a revisão bibliográfica apresentada, não há na literatura aberta citações a trabalhos que relatem a polimerização entre estes dois monômeros. Desta forma, os estudos foram conduzidos de maneira a determinar as condições mais adequadas para a ocorrência da polimerização e a influência do tempo de reação e da temperatura nas características do polímero formado. As técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e de análise do comportamento térmico do sistema foram usadas para confirmar a ocorrência da reação e para caracterizar o produto formado. Além disto, as propriedades moleculares foram avaliadas com o auxílio da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) foram usadas para confirmar as estruturas moleculares dos produtos obtidos.

## IV.1 Estudo Exploratório

Os experimentos denominados C1 a C4 foram feitos usando o sistema reacional já descrito em detalhes na Seção III.2. Foi variada a atmosfera do sistema, sendo usado vácuo nos experimentos C1 e C2 e ar nos experimentos C3 e C4. Para estes sistemas, as temperaturas variaram entre 70 e 90 °C e o tempo reacional entre 3,0 e 5,5 horas.

Os produtos obtidos ao final de cada tempo reacional foram secos em estufa à vácuo na temperatura ambiente, por um tempo de 4h, para evaporação da água residual. Amostras de cada produto seco foram caracterizadas por FTIR e TGA, como demonstram os resultados apresentados nas Figuras IV.1 a IV.8. Na Figura IV.1 estão apresentados os espectros correspondentes aos produtos dos experimentos C1 a C4. Verifica-se que as bandas características de C1 a C4 são praticamente as mesmas, não sendo observada qualquer variação significativa entre os espectros dos produtos formados. Desta forma, para efeitos comparativos, será considerado apenas o espectro do experimento C1.

Considerando-se a reação de policondensação, caso ocorra, a possível estrutura do produto formado é apresentada na Figura IV.2. Verifica-se, neste caso, que existe uma

ligação do tipo CO-NH-CO, a qual apresenta banda de absorção característica em torno de 1500 a 1680  $\text{cm}^{-1}$  no infravermelho (SILVERSTEIN et al., 2006).

Para o ácido succínico, as bandas características esperadas são dos grupamentos C=O em 1678  $\text{cm}^{-1}$  e do grupo O-H em 2533, 2629 e 2931  $\text{cm}^{-1}$ . As demais bandas são características do grupo C-H, com absorções características nos comprimentos de onda entre 640 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN et al., 2006). Para a ureia as bandas características correspondentes às ligações do grupo N-H estão presentes em 3322, 3424, 1588 e 1148  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a banda característica do grupo C=O está em 1674  $\text{cm}^{-1}$ . Ligações C-N estão caracterizadas nas bandas 1456  $\text{cm}^{-1}$  e 1050  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as bandas características do grupamento O-C-N estão em 787  $\text{cm}^{-1}$  conforme descrito na literatura (FISCHER e MCDOWELL, 1960).

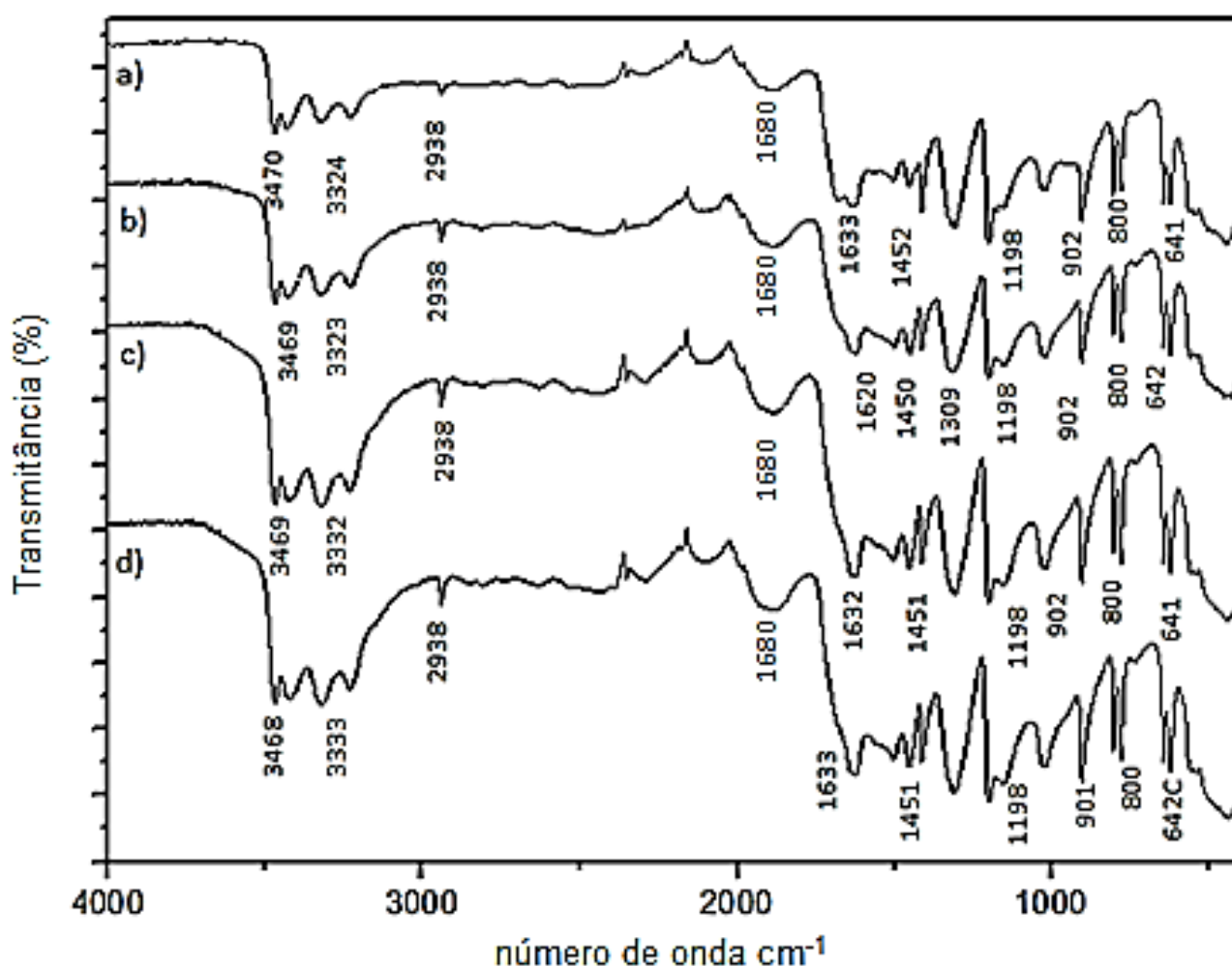


Figura IV. 1: Espectros de FTIR-ATR dos produtos dos experimentos a) C1; b) C2; c) C3 e d) C4.

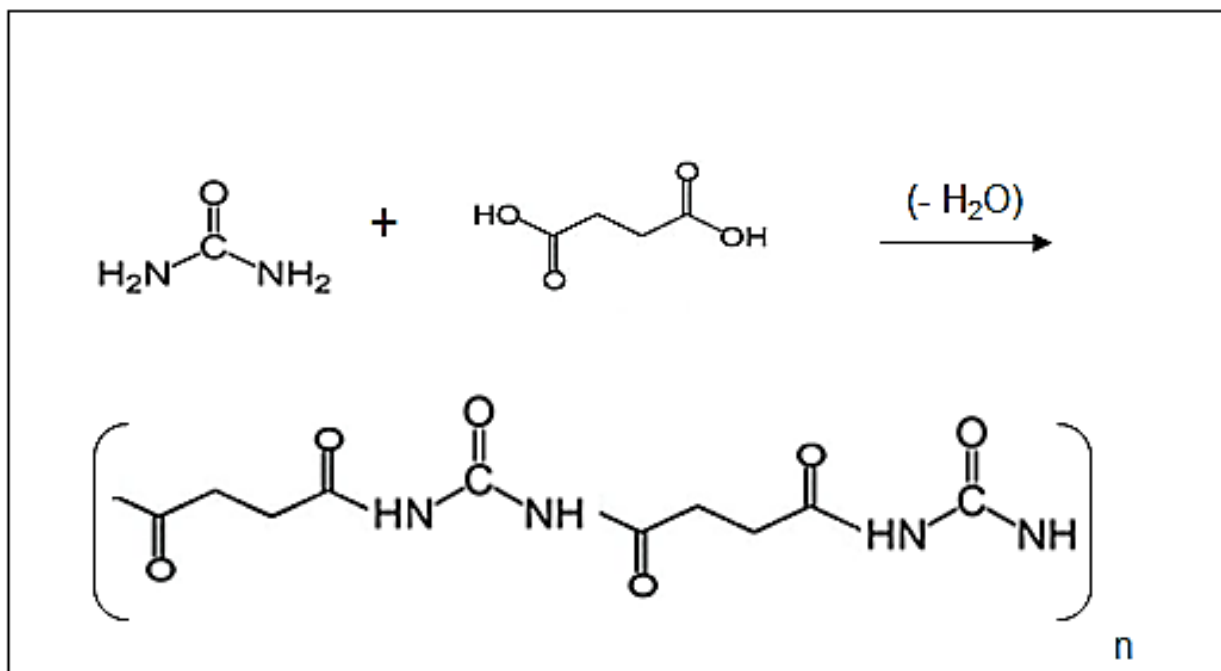


Figura IV.2: Esquema da esperada reação de policondensação entre ácido succínico e ureia, formando a possível estrutura de copolímero.

Na Figura IV.3 são apresentados os resultados dos espectros de infravermelho do experimento C1 em comparação com os espectros dos monômeros puros. Observando-se o espectro b), verifica-se que não há aparentemente o surgimento de novas bandas, podendo-se visualizar apenas um deslocamento das bandas em relação aos monômeros. A banda característica do grupo O-H no espectro a) sofreu um leve deslocamento de 2931 para 2938  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que as hidroxilas do ácido não estão sendo convertidas. Observa-se também uma modificação nas bandas que se encontram entre 3300 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  características do grupo N-H da ureia. Aparece também um dobramento na banda posicionada em 1633  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao grupo C=O. A banda em 1501  $\text{cm}^{-1}$  pode ser de N-H ou N-H<sub>2</sub>. A banda em 1452  $\text{cm}^{-1}$  é característica do grupo C-N. As bandas posicionadas em 1411, 1309, 1198, 800 e 642  $\text{cm}^{-1}$  são praticamente as mesmas encontradas no espectro do ácido succínico, correspondentes ao grupo C-H, mudando apenas a intensidade. Estes resultados indicam que em tais condições pode estar ocorrendo apenas alguma modificação estrutural nos monômeros e uma interação química entre o C=O do ácido succínico com N-H da ureia, porém não parecem indicar a formação de novas bandas características do copolímero esperado. Portanto, a reação desejada pode não estar ocorrendo de maneira efetiva nas condições reacionais utilizadas, seja por conta das baixas temperaturas, do excesso de água ou da ausência de catalisador.

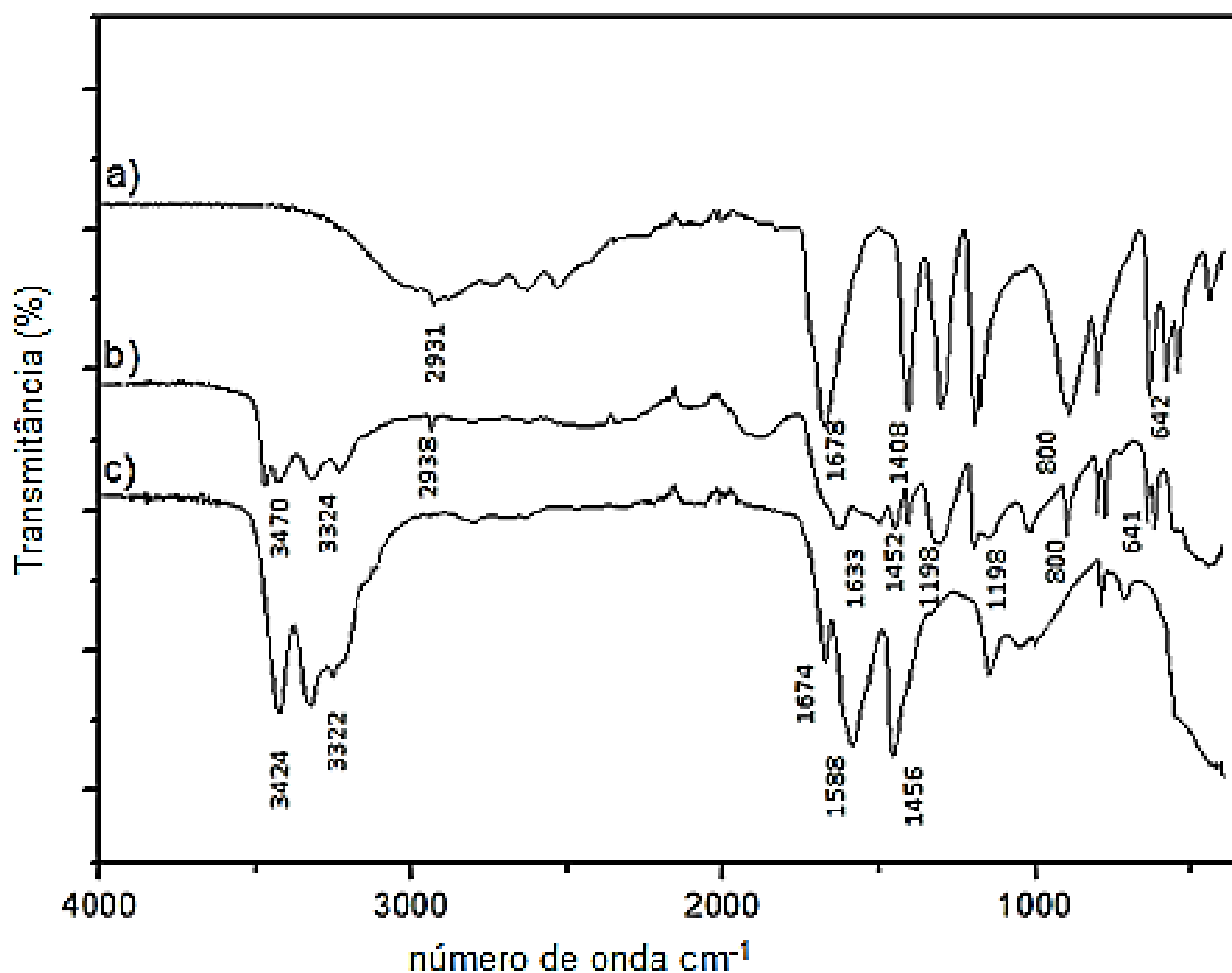


Figura IV.3: Espectros de FTIR-ATR do a) ácido succínico; b) produto do experimento C1 e c) ureia.

Como já citado anteriormente, estudos de degradação térmica dos monômeros e dos produtos dos experimentos C1 a C4 também foram realizados. Na Figura IV.4 são apresentados os resultados da decomposição térmica dos monômeros, ureia e ácido succínico. Observa-se que, para a ureia, existem duas regiões características para descrever o processo de decomposição, compatível com dados da literatura (BERNHARD et al., 2012; SCHABER et al., 2004). A fusão da ureia ocorre a 132 °C, porém perdas significativas começam a ocorrer na faixa 140-152 °C associada à vaporização da ureia (BERNHARD et al., 2012). Em temperaturas ao redor de 160 °C ocorre, além da vaporização, a decomposição da ureia. Entre 160 e 190 °C detectou-se a presença de amônia como intermediário para formação de ácido cianico, por conta do odor característico desse composto. Nessas temperaturas também é produzido o biureto e o ácido cianico. A 193 °C uma pequena quantidade de ácido cianico também reage com o biureto, produzindo ácido cianúrico

(SCHABER et al., 2004). Para o ácido succínico, observa-se uma única região de perda de massa entre 160 e 260 °C. O resultado é correspondente aos dados encontrados na literatura (CAIRES et al., 2010).

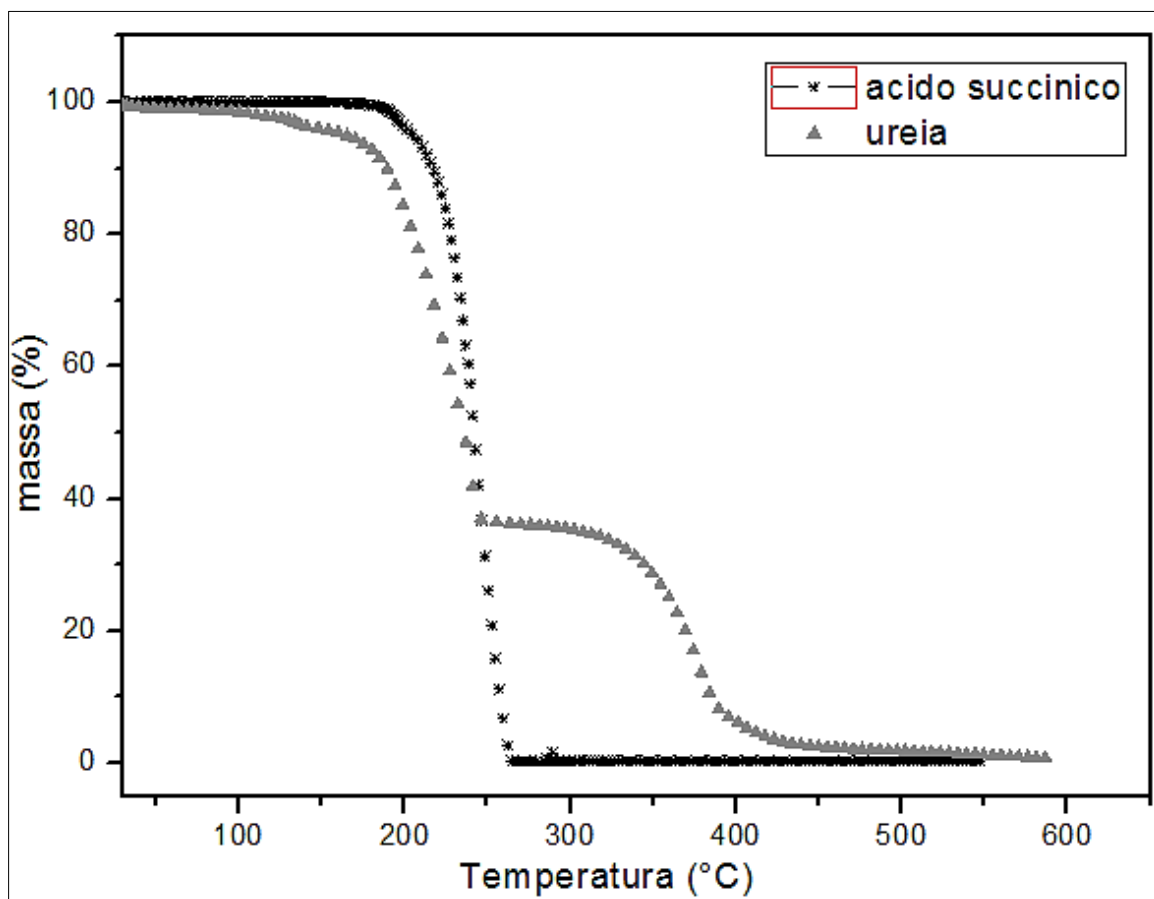


Figura IV.4: Termogramas de TGA dos monômeros ureia e ácido succínico.

Na Figura IV.5 são apresentados os termogramas do produto do experimento C1 e dos monômeros, para efeito comparativo. Observa-se que o termograma de C1 apresenta duas regiões de perda de massa entre 130 e 180 °C. Como não há perda de massa em torno de 100 °C, isso significa que as amostras não continham quantidades apreciáveis de água, a qual foi totalmente removida na etapa de secagem. O processo de degradação se finaliza em torno de 250°C. Os resultados mostram que o perfil de degradação do produto do experimento C1 é diferente do perfil dos monômeros puros, indicando que alguma interação entre a ureia e o ácido succínico ocorreu, principalmente porque as temperaturas em que os eventos térmicos estão envolvidos são diferentes daquelas dos monômeros. É particularmente importante observar o desaparecimento das bandas de degradação características da ureia, uma vez que o produto se degrada completamente a temperaturas



mais baixas, parecendo ser possível descartar a hipótese de que o produto seja uma mera mistura física dos monômeros.

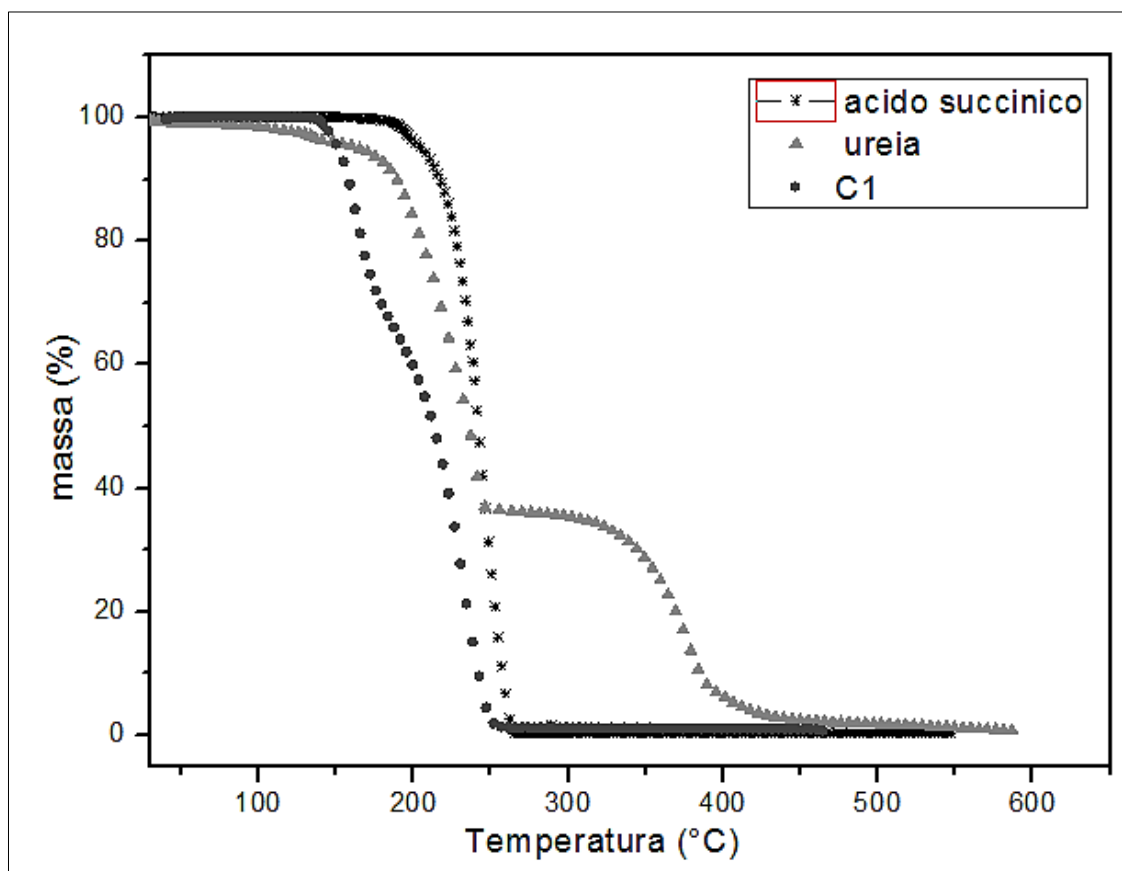


Figura IV. 5: Comparação entre os termogramas de TGA do produto do experimento C1 e dos monômeros.

A Figura IV.6 apresenta uma foto do produto C1 após a secagem em estufa. Os produtos obtidos nos experimentos C1, C2, C3 e C4 apresentavam aparência esbranquiçada e quebradiça.

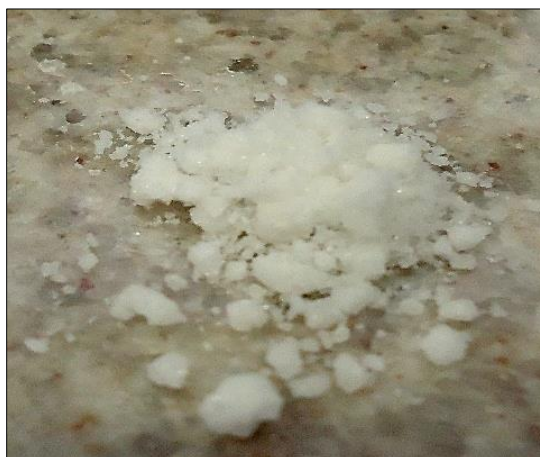


Figura IV.6: Produto resultante do experimento C1 após secagem.

Para efeitos comparativos, uma mistura física da ureia e ácido succínico foi preparada e analisada (misturando e macerando-as em cadinhos de cerâmica). A mistura foi comparada com o produto do experimento C1. Foram feitas fotografias usando um microscópio Nikon SM2800, equipado com lente WD 32.5 Nikon e acessório de iluminação: NI-150 Nikon, apresentadas na Figura IV.7. Observa-se visualmente que os aspectos dos materiais obtidos foram muito similares.

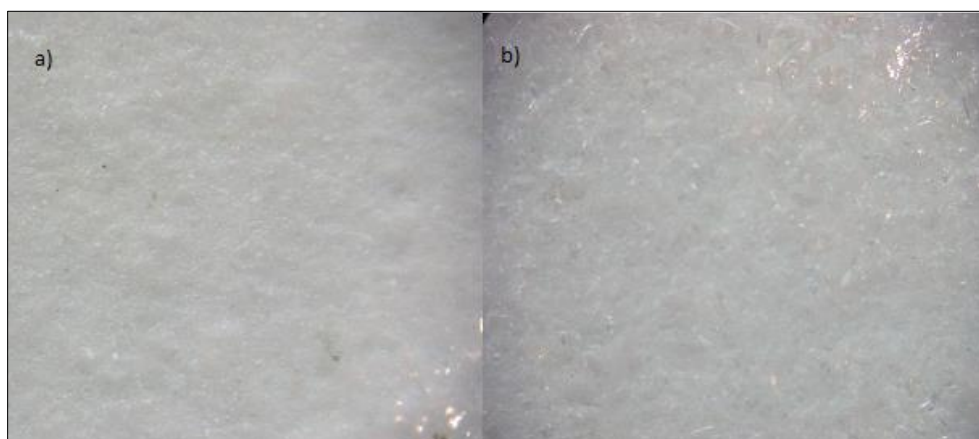


Figura IV.7: Microfotografias da a) mistura de monômeros e b) produto do experimento C2.

Além disso, foi feita análise termogravimétrica, como mostra a Figura IV.8. Percebe-se que os perfis de degradação obtidos do produto do experimento C2 e dos monômeros são muito similares, apresentando duas etapas em torno de 150 e 200 °C. Portanto, parece razoável admitir que os espectros descrevem misturas similares, em que as eventuais mudanças estruturais são devidas à interação física das moléculas de ureia e ácido succínico, como descrito na literatura (RADELL et al., 1996; KRISHNAN et al., 2008; ALHALAWEH et al., 2008).

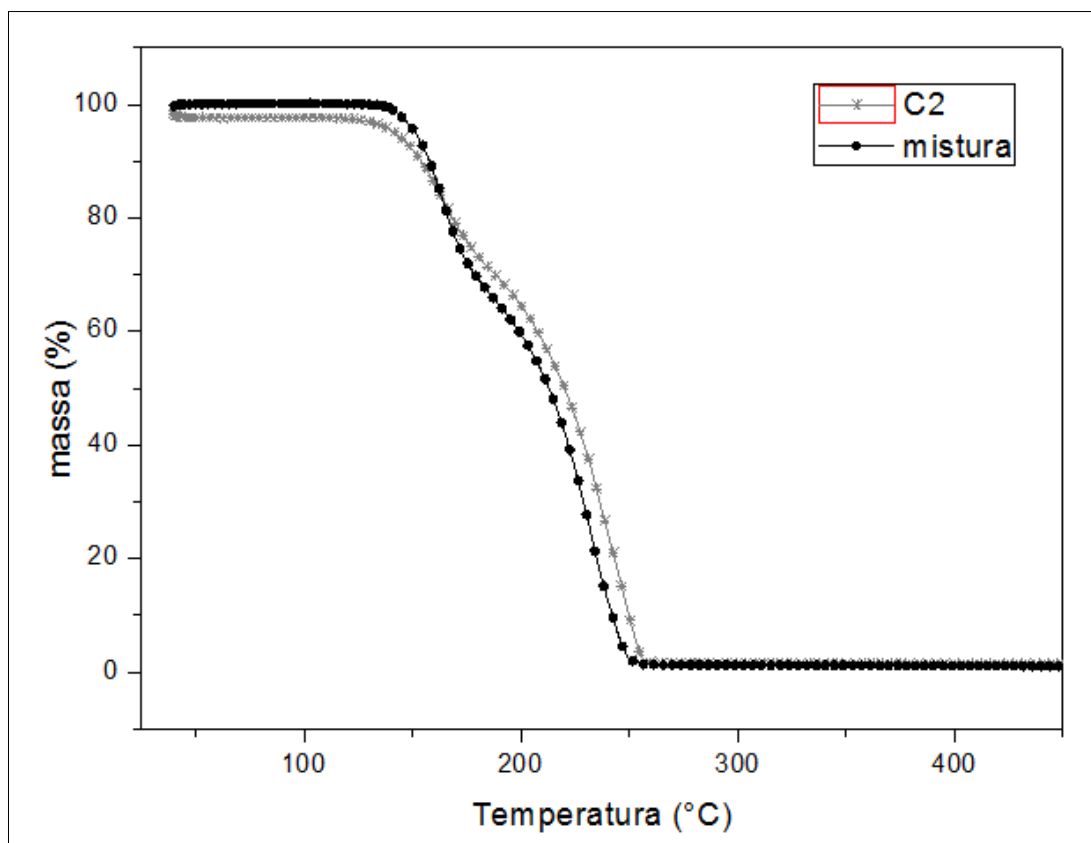


Figura IV.8: Comparação entre os termogramas de TGA do produto do experimento C1 e da mistura física.

Com base nos resultados apresentados anteriormente, pode-se inferir que as condições reacionais dos experimentos C1 a C4 não parecem ser adequadas para promover uma polimerização efetiva dos monômeros. Apesar disso, as análises de TGA sugerem a modificação química dos materiais, talvez de forma similar à descrita nos experimentos de cocristalização descritos na literatura (RADELL et al., 1966; ALHALAWEH et al., 2010; KRISHNAN et al., 2008).

Desta forma, optou-se por realizar experimentos a temperaturas mais elevadas, para verificar se este aumento favoreceria a polimerização, efetuando o estudo em sistema aberto para facilitar a remoção de água. Neste caso, foram feitos experimentos (C5 a C7) com temperaturas entre 120 e 150 °C, com e sem a presença de catalisador, e em tempos de reação variando entre 2 e 3h. Os experimentos foram realizados no mesmo sistema usado anteriormente, como já descrito na Seção III.2. O experimento C8 foi realizado a 150 °C e atmosfera de ar por 6 horas e sem catalisador. Durante o processo, à medida que a água evaporava, ocorria a mudança de coloração do meio, sugerindo a degradação do produto nos experimentos C5 a C7. No experimento C8 ocorreu a degradação parcial do produto, como observado nas fotos apresentadas na Figura IV.9. Assim, foi descartado o uso de ar e

temperaturas de reação superiores ao ponto de fusão da ureia. Os estudos, então, tiveram continuidade com o sistema fechado, em atmosfera inerte e/ou vácuo.

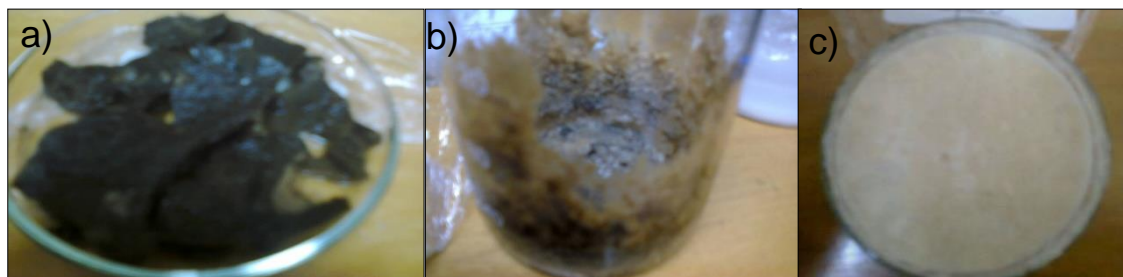


Figura IV.9: Produtos obtidas nos experimentos a) C5; b) C6 e c) C8.

## IV.2 Polimerizações

Os experimentos denominados C9 a C13 foram feitos usando o sistema reacional já descrito em detalhes na Seção III.2. Foi variada a atmosfera do sistema, sendo usado vácuo nos experimentos C11, C12 e C13, e nitrogênio nos experimentos C9 e C10. Para estes sistemas, as temperaturas variaram entre 100 e 120 °C, o tempo reacional variou entre 8 e 10h e foi feito o uso de catalisador, trióxido de antimônio, numa concentração de 2% p/p em relação à massa inicial do ácido succínico.

O produto obtido ao final de cada reação foi seco em estufa à vácuo a temperatura ambiente, por um tempo de 2h, para evaporação da água residual. Amostras de cada produto seco foram caracterizadas por FTIR, TGA, DSC, GPC e RMN, como demonstram os resultados apresentados nas Figuras IV.10 a IV.21. Na Figura IV.10 estão apresentados os espectros correspondentes aos produtos dos experimentos C1 e C9 e dos monômeros. Verifica-se que as bandas características são muito similares, sugerindo a ocorrência de estruturas não muito diferentes. Percebe-se o deslocamento e surgimento de um dobramento em  $1641\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo C=O. Observa-se que na região entre 1500 e 1680  $\text{cm}^{-1}$ , característica de ligações CO-NH-CO, há mudanças no espectro dos produtos C1 e C9. Nesta região, a mudança mais acentuada foi observada para C9, sugerindo reação entre ácido succínico e ureia. A Figura IV.11 apresenta uma comparação entre os termogramas dos produtos dos experimentos C1 e C9, verificando-se que os perfis são muito similares. A curva termogravimétrica do produto do experimento C9 também apresenta duas regiões de perda de massa entre 130 e 180 °C, como no termograma do produto do experimento C1. Estas análises indicam que a reação conduzida a 100 °C, sob atmosfera inerte e na presença de catalisador, mesmo com o tempo reacional de 10h, gerou produtos similares àqueles obtidos

nos experimentos C1 a C4, não permitindo polimerização eficiente dos monômeros analisados.

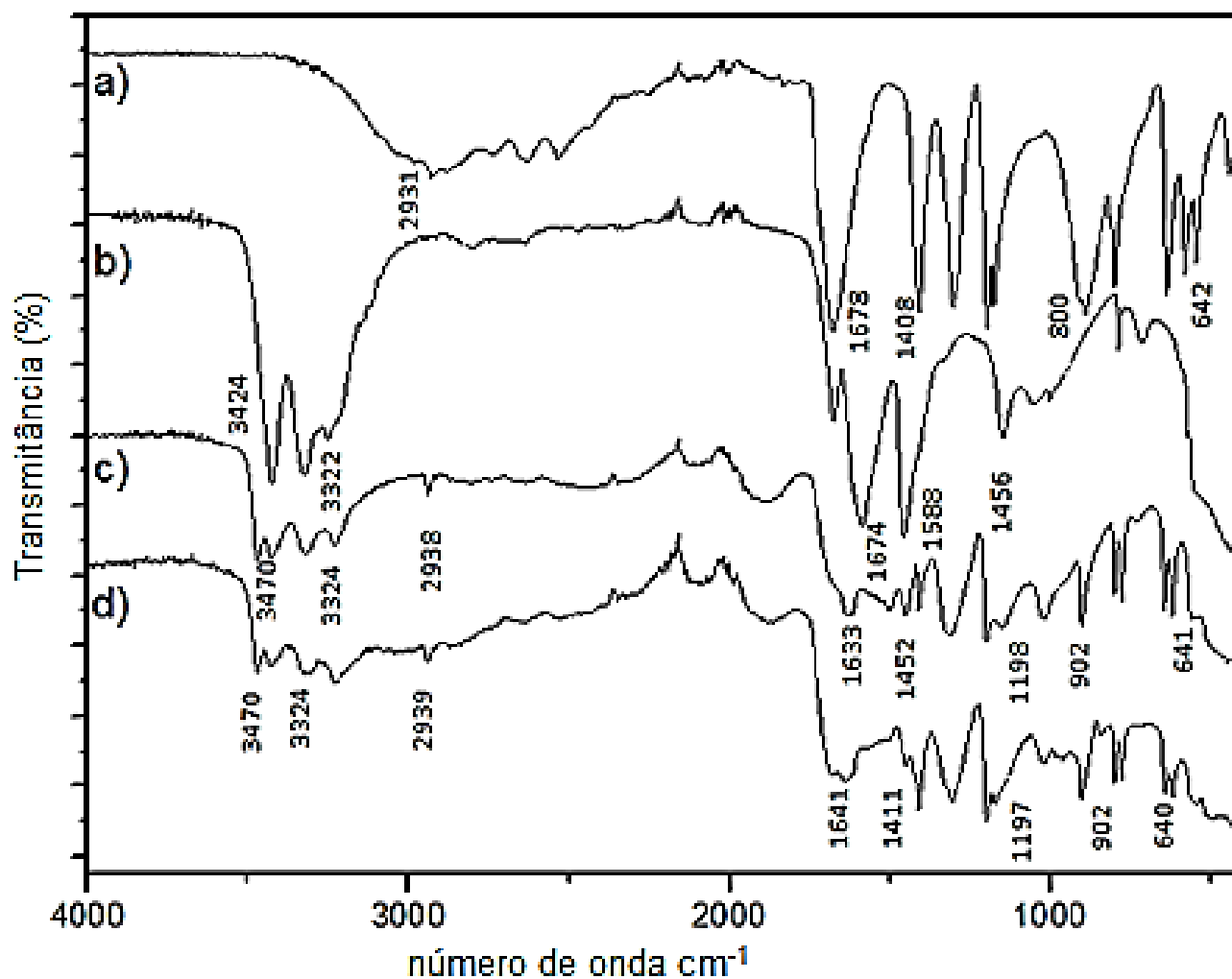


Figura IV. 10: Espectros de FTIR-ATR do a) ácido succínico; b) ureia; e dos produtos dos experimentos c) C1 e d) C9.

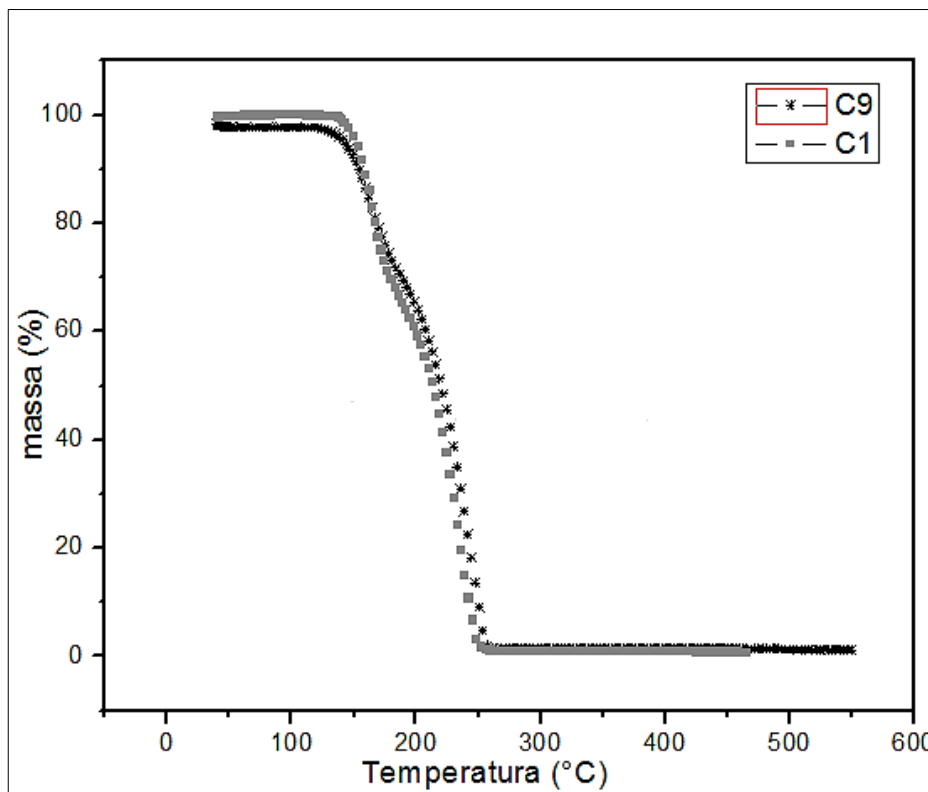


Figura IV.11: Comparação entre os termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C1 e C9.

Diante do que foi exposto, o experimento C10 foi conduzido na temperatura de 120 °C, utilizando atmosfera de nitrogênio, por um tempo de 8 horas. A Figura IV.12 apresenta uma comparação entre os espectros de FTIR dos produtos dos experimentos C9, C10 e dos monômeros. Verifica-se que no espectro do produto do experimento C10 modificações significativas, como o aprofundamento da banda de estiramento posicionada em  $3153\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo N-H, e em  $1770\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao grupo C=O. A Figura IV.13 apresenta uma comparação dos termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C10 e C9. Verificam-se também duas regiões de perda de massa na curva termogravimétrica do produto do experimento C10, mas distintas daquelas apresentadas pelo produto do experimento C9. Portanto, o aumento de temperatura gerou produtos com características distintas dos até então obtidos. O termograma de DSC do produto do experimento C10 (Figura IV.14) apresenta três transições térmicas antes de 120 °C e são muito distintos dos termogramas da ureia (que funde a 132 °C) e do ácido succínico (que funde a 189 °C e vaporiza a 235 °C). A existência de múltiplas transições térmicas indica a formação de estruturas complexas que podem ser constituídas por oligômeros ou várias fases do copolímero.

Estes resultados mostram que a temperatura maior que 100°C parece ser fundamental para que ocorra a reação de forma mais pronunciada.

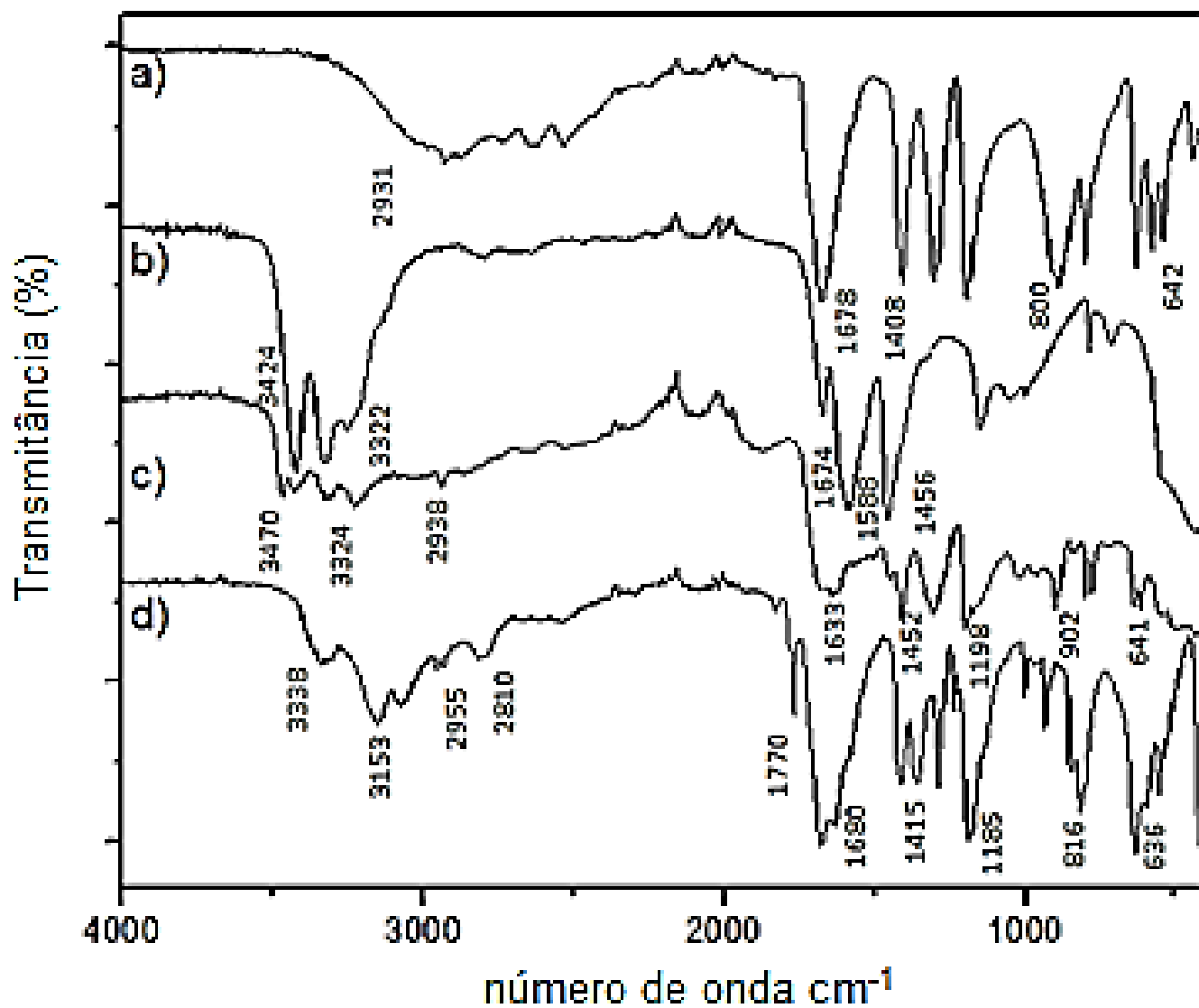


Figura IV. 12: Espectros de FTIR-ATR dos monômeros a) ácido succínico; b) ureia; e dos produtos dos experimentos c) C9 e d) C10.

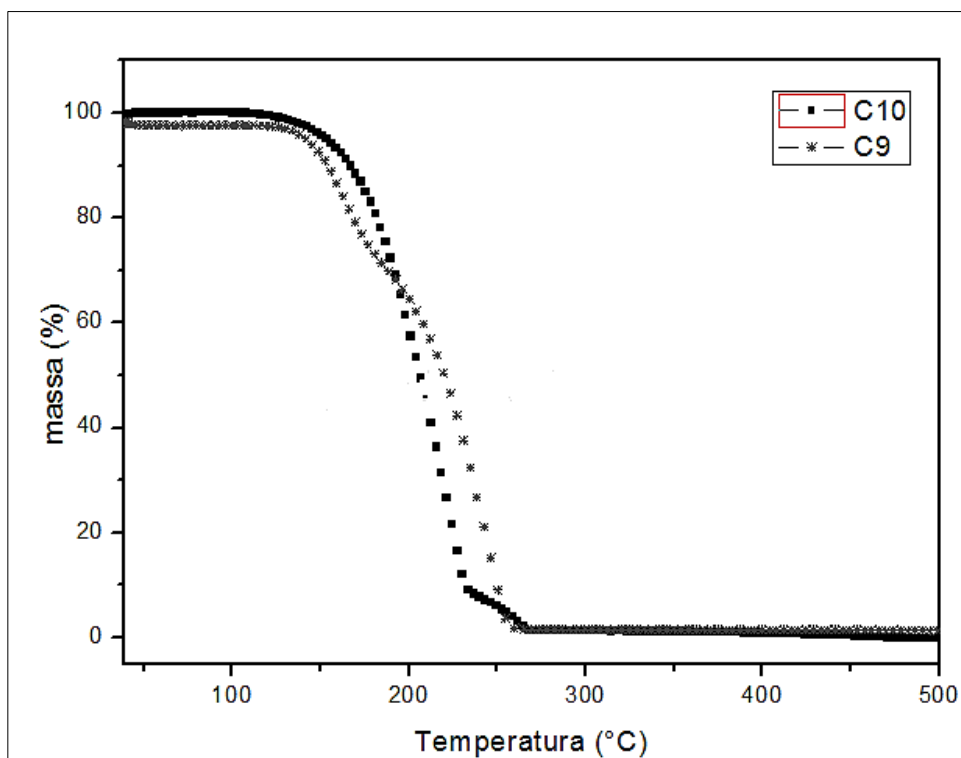


Figura IV.13: Comparação entre os termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C9 e C10.

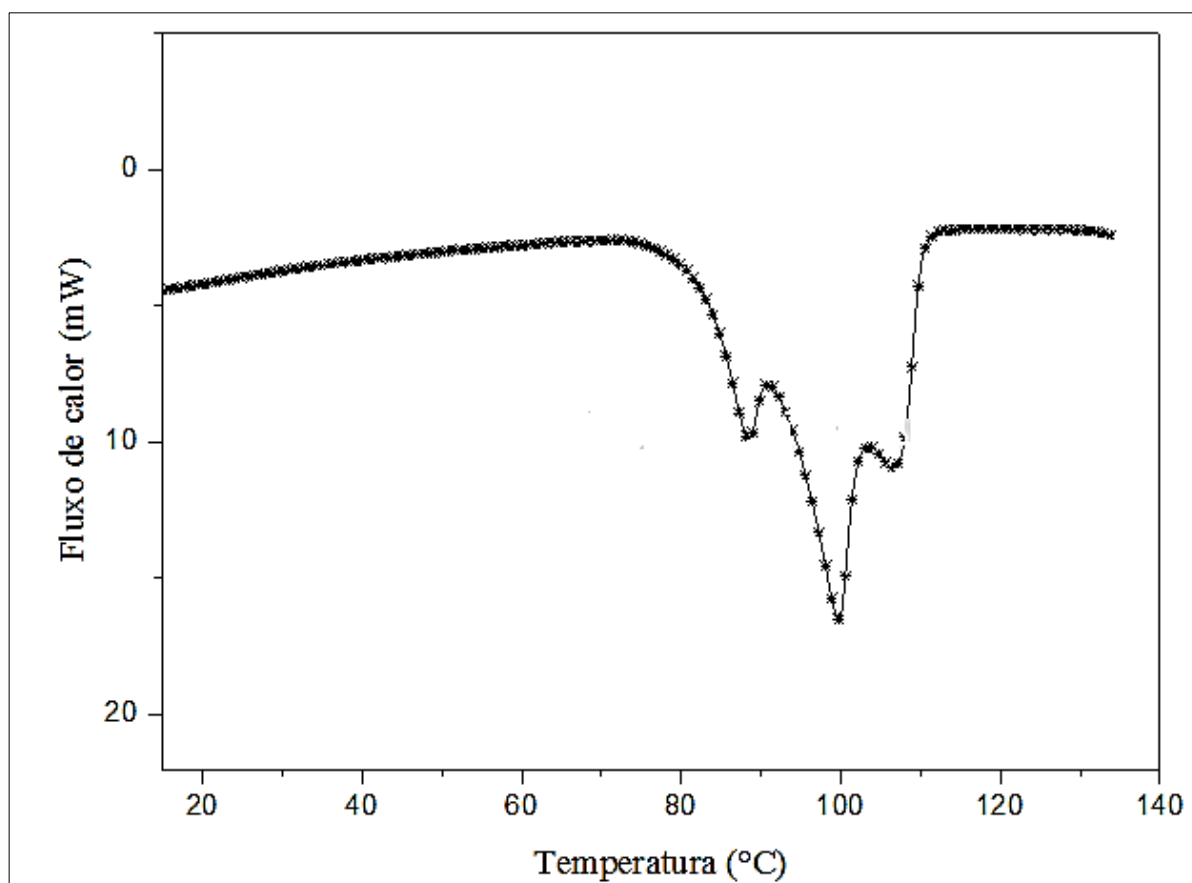


Figura IV. 14: Termograma de DSC do produto do experimento C10.



Os novos experimentos foram conduzidos sob vácuo, para promover o arraste de condensado de forma mais efetiva e favorecer o andamento da reação. No experimento C11 utilizou-se nitrogênio no início da reação, sendo que depois de 2 horas o sistema à vácuo foi acionado, reduzindo-se a pressão de forma gradual. Nos experimentos C12 e C13 utilizou-se do sistema à vácuo desde o início. Nos experimentos C11 a C13 as temperaturas variaram entre 110 e 115 °C, com tempos de reação de 9 a 10 horas, utilizando catalisador trióxido de antimônio numa concentração de 2% p/p em relação à massa inicial do ácido succínico. A Figura IV.15 apresenta fotos dos produtos dos experimentos C10, C11 e C12, verificando-se aparentemente que os produtos dos experimentos C11 e C12 são mais rígidos e compactos.

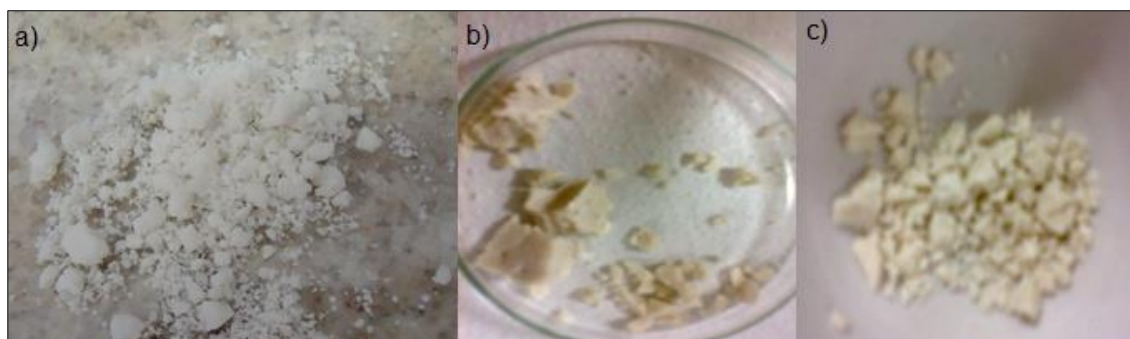


Figura IV.15: Produtos dos experimentos a) C10, b) C11 e c) C12.

Os espectros de FTIR dos produtos dos experimentos C10 a C13 são muito semelhantes, conforme apresentado na Figura IV.16. Observam-se novas bandas posicionadas em  $1770\text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao grupo C=O (carbonilas), como no produto do experimento C10. Além disso, observam-se alterações das bandas referentes às ligações N-H da ureia. Tais modificações sugerem que ocorreu uma reação entre os grupos amina da ureia e os grupos -C=OOH do ácido succínico. As reações foram muito mais significativas nos experimentos C10-C13, quando comparados aos produtos dos experimentos C1-C9.

As curvas de termogravimetria dos produtos dos experimentos C11 a C13 apresentam o mesmo perfil e a degradação acontece em apenas uma região de aquecimento, caracterizando provavelmente a formação do polímero. O início da degradação ocorre em torno de 180 °C. No entanto, pode-se verificar perda de massa em torno de 100°C, indicando umidade presente na amostra. O processo de degradação finaliza em torno de 270 °C, conforme apresentado na Figura IV.17. Para fins de comparação, adiante serão utilizados os resultados do experimento C11. A existência de uma única região de degradação parece indicar uma estrutura mais uniforme, possivelmente por causa da reação mais eficiente entre os monômeros.

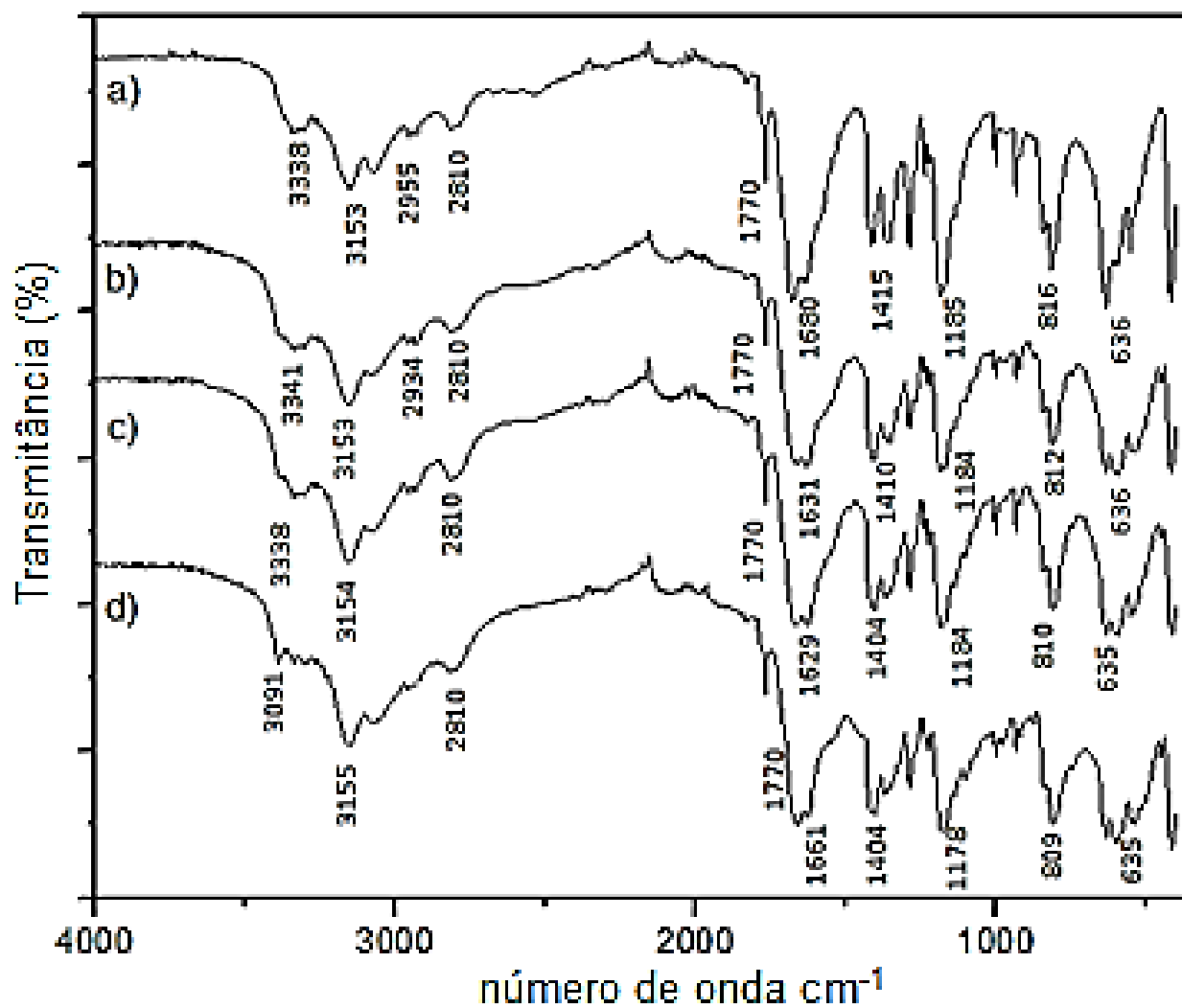


Figura IV.16: Espectros de FTIR-ATR dos produtos dos experimentos a) C10; b) C11; c) C12 e d) C13.

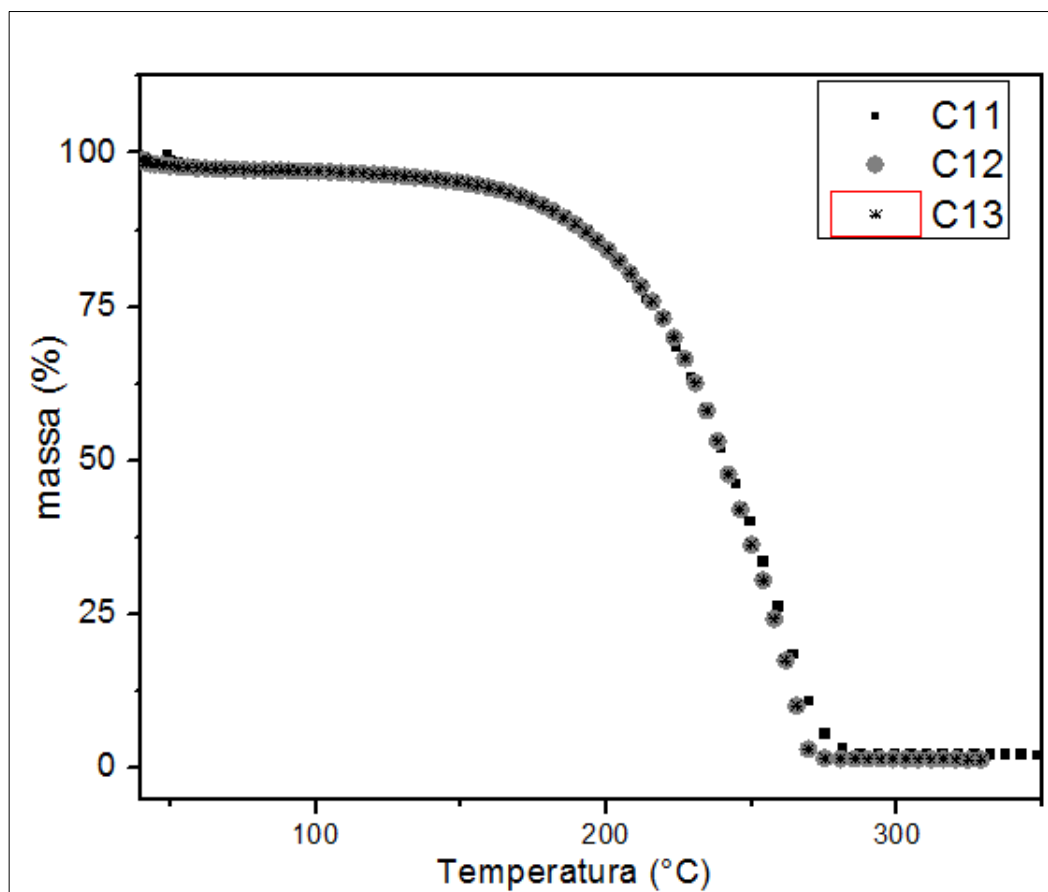


Figura IV.17: Termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C11, C12 e C13.

Os resultados dos testes de solubilidade apresentado na Tabela IV.1 mostraram que os produtos dos experimentos C10 a C13 são solúveis em água e HFIP. As diferentes solubilidades em etanol parecem indicar que os produtos das reações não são simples misturas físicas dos monômeros, reforçando a ideia de que a reação ocorreu.

Tabela IV.1: Resultado dos testes de solubilidade

<b>Solventes</b>	<b>Ureia</b>	<b>Ácido succínico</b>	<b>Produtos C10 a C13</b>
<b>Água</b>	solúvel	Solúvel	solúvel
<b>THF</b>	insolúvel	insolúvel	Insolúvel
<b>HFIP</b>	solúvel	Solúvel	solúvel
<b>Clorofórmio</b>	insolúvel	insolúvel	Insolúvel
<b>Acetona</b>	insolúvel	insolúvel	Insolúvel
<b>Etanol</b>	solúvel	Solúvel	Insolúvel

Com os produtos dos experimentos C9 a C13 também foram feitas caracterizações por GPC para determinar a massa molar dos produtos obtidos. No entanto, não foi possível relacionar a resposta normalizada diretamente com a massa molar, como mostrado a seguir. Por isso, os ensaios de GPC foram usados para fazer uma comparação qualitativa dos produtos das reações e dos monômeros, tomando por base a resposta normalizada e o volume de retenção.

A Figura IV.18 apresenta um gráfico comparativo das curvas de GPC do produto do experimento C11 e dos monômeros, utilizando solução aquosa de SDS como solvente. Visualizam-se múltiplos picos nas curvas correspondentes à ureia, ao ácido succínico e ao produto da reação, em particular posicionados em tempos de retenção muito elevados. Esse comportamento parece indicar que ocorreu interação dos materiais com a coluna e que o produto formado pode ter sofrido hidrólise no meio. Os cromatogramas são, contudo, bem distintos, indicando a análise de produtos diferentes. Os altos volumes de retenção e a provável interação com a coluna impedem a análise quantitativa dos resultados no meio aquoso.

Sabe-se que a poliamida, formada por um diácido e uma diamina, é uma molécula polar que atrai as moléculas de água formando pontes de hidrogênio. A ligação amida CO-NH facilita a retenção de água, que pode causar a cisão da cadeia e a redução da massa molar, regenerando assim os grupos originais (BISPO, 2008). Como não foi possível fazer os testes quantitativos de hidrólise com os produtos gerados nestes experimentos, a solução encontrada foi utilizar outro solvente para conduzir a análise. A Figura IV.19 apresenta um gráfico de GPC do produto do experimento C11 feita em HFIP, usado como solvente da fase móvel. Verifica-se que o perfil é bastante diferente daqueles obtidos nas análises feitas em água, representado na Figura IV.18.

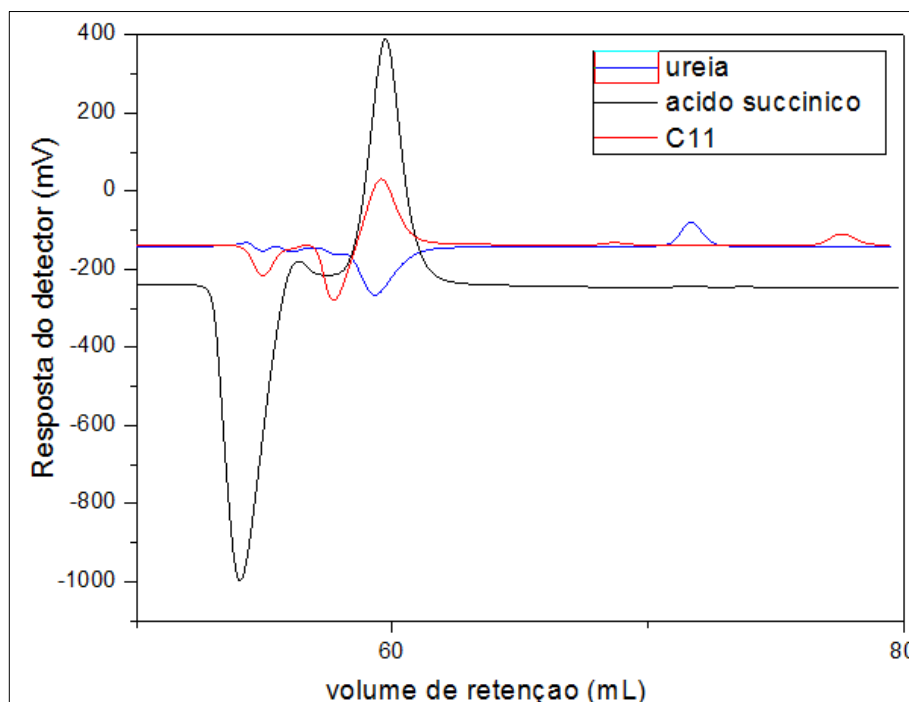


Figura IV.18: Curvas de GPC do produto do experimento C11 e dos monômeros em solução aquosa de SDS.

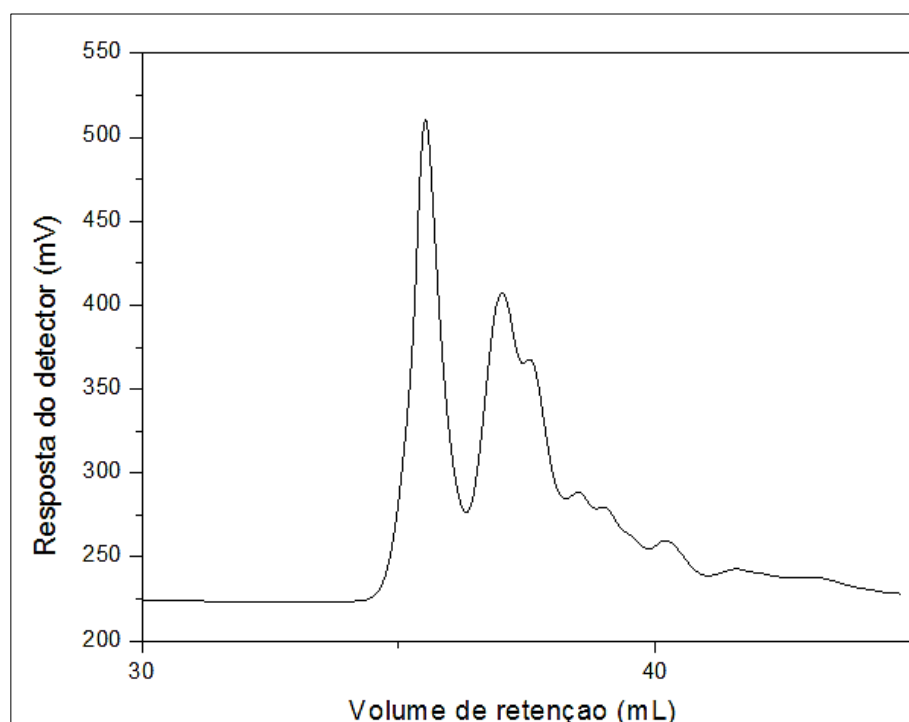


Figura IV.19: Curva de cromatografia de permeação em gel do produto do experimento C11 em solução de HFIP.

Em particular, observa-se a distribuição larga e multimodal da distribuição de massas molares, característica de policondensações que não atingiram conversões suficientemente elevadas ou características de sistemas poliméricos que interagem com a coluna. É provável

que ambas as afirmações estejam corretas, já que as massas molares resultantes do processo de calibração são muito baixas e inferiores às massas molares dos monômeros, indicando fortemente a interação da coluna com o produto da reação. Parece claro que a técnica de GPC tem que ser aprimorada para o sistema analisado. Os cromatogramas dos produtos dos experimentos C9, C10, C12 e C13 encontram-se em Anexo A dessa dissertação. Em todos os casos é possível observar a formação de cromatogramas largos e multimodais que indicam a produção do polímero.

Para confirmar a estrutura dos copolímeros formados, foram feitas as análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  com os produtos dos experimentos C9 a C13. Com auxílio de resultados obtidos no sistema integrado de base de dados de espectros de compostos orgânicos (Em: <[www.scifinder.cas.org](http://www.scifinder.cas.org)> Acesso em: 12 de dezembro 2013) pode-se visualizar na Figura IV.20 e IV.21 os espectros de RMN- $^1\text{H}$  e RMN- $^{13}\text{C}$  dos monômeros, ureia e ácido succínico, respectivamente.

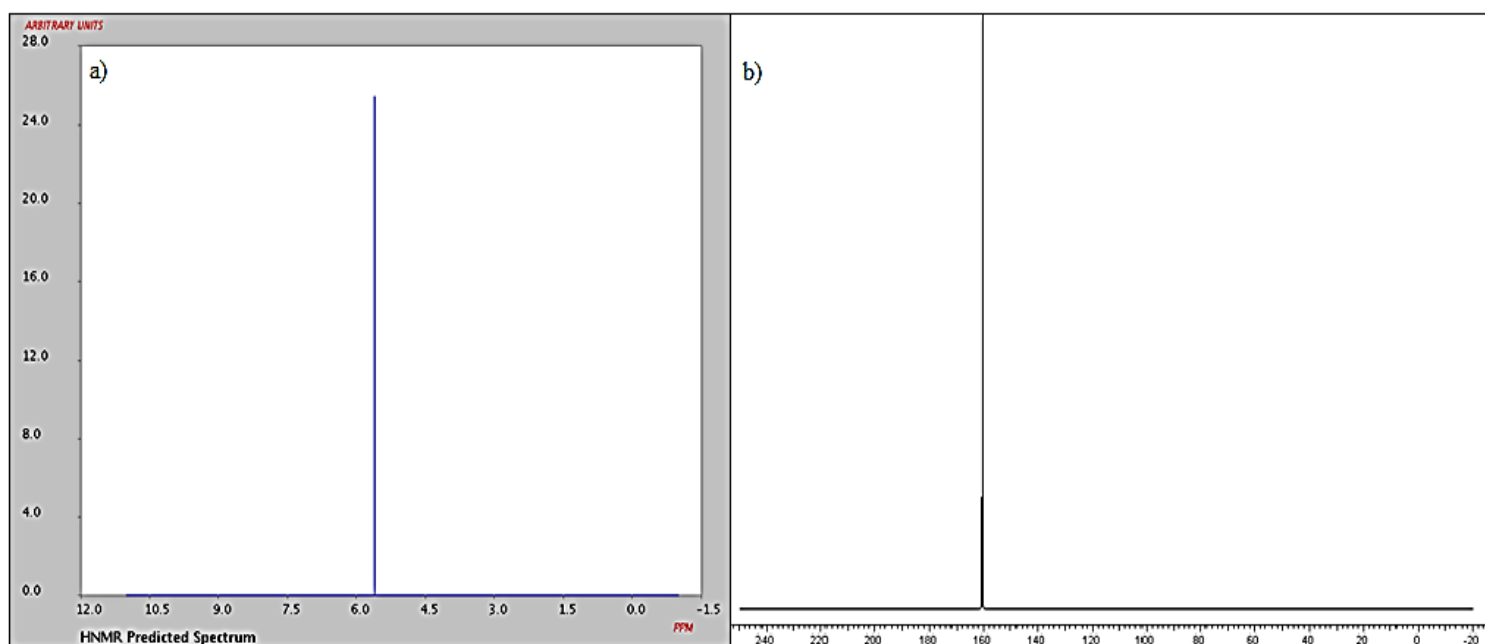


Figura IV.20: Espectros de RMN da ureia a) RMN- $^1\text{H}$  e b) RMN- $^{13}\text{C}$  (Em: <[www.scifinder.cas.org](http://www.scifinder.cas.org)> Acesso em: 12 de dezembro 2013)

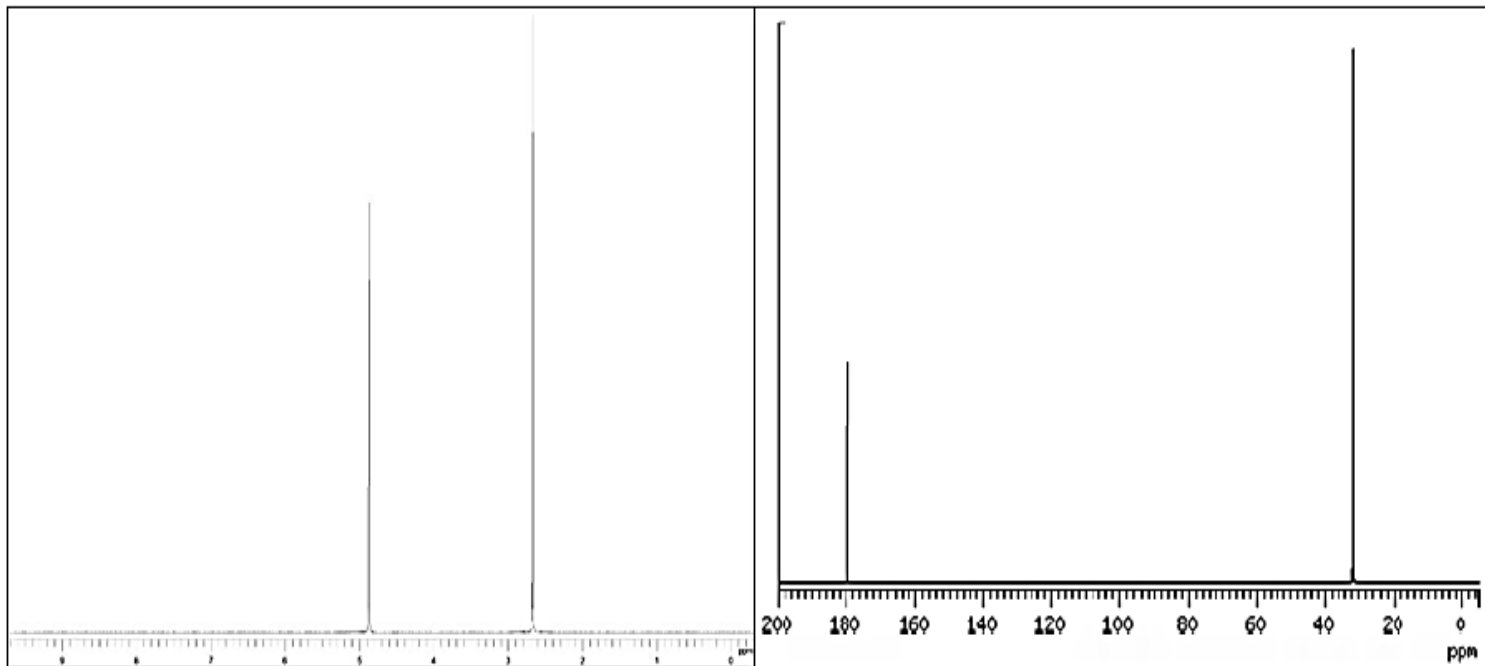


Figura IV.21: Espectros de RMN do ácido succínico a) RMN- $^1\text{H}$  e b) RMN- $^{13}\text{C}$  (Em: <[www.scifinder.cas.org](http://www.scifinder.cas.org)> Acesso em: 12 de dezembro 2013)

Analisando as Figuras IV.20 e IV.21, percebe-se que os sinais de RMN- $^1\text{H}$  dos espectros dos monômeros localizam-se em 5,5; 4,8 e 2,7 ppm, correspondentes aos hidrogênios ligados ao nitrogênio da ureia, hidrogênios das hidroxilas do ácido succínico e os hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  do ácido succínico, respectivamente. Os picos de RMN- $^{13}\text{C}$  em 180, 160 e 32 ppm, correspondem respectivamente às carbonilas do ácido succínico e da ureia e aos carbonos das ligações simples do ácido succínico. Teoricamente, para o polímero esperado, no espectro de RMN- $^1\text{H}$  o pico localizado em 4,8 ppm e correspondente às hidroxilas do ácido succínico deve desaparecer. No entanto, como as análises foram feitas utilizando água como solvente e o pico deste solvente localiza-se também nessa faixa, ocorre sobreposição com o pico mais intenso do solvente, não sendo possível confirmar o consumo das hidroxilas. Quanto aos picos localizados em 5,5 e 2,7 ppm, pode ocorrer deslocamento e /ou modificação no pico, por conta da mudança do ambiente eletrônico. Porém, o pico posicionado em 5,5 ppm de  $^1\text{H}$  da ligação N-H da ureia não costuma aparecer nos espectros dos produtos dos experimentos, pois a intensidade do pico é bastante insignificante em relação aos outros. Normalmente, é preciso realizar análise de RMN- $^{14}\text{N}$  para que esse pico possa ser visualizado. Nos espectros de RMN- $^{13}\text{C}$ , teoricamente os picos não devem apresentar muita mudança, resultando apenas no deslocamento, e com poucas modificações espectrais.

A Tabela IV.2 mostra um resumo dos sinais dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C dos monômeros e dos produtos dos experimentos C9 a C13. Os picos do produto do experimento C9 são mais simples, sugerindo uma estrutura molecular mais simples e regular. O pico de <sup>13</sup>C posicionado em 165,0 ppm apresenta-se com mais baixa intensidade. O pico do H localizado em 4,6 ppm do produto do experimento C10 é de pequena intensidade e, possivelmente, está relacionado com o consumo da hidroxila do ácido succínico, pico que não aparece nos demais espectros. No mesmo espectro o pico posicionado em 2,5 ppm sofreu modificação e deslocamento, mostrando-se mais largo, sugerindo que a estrutura piramidal do nitrogênio fez com que os dois hidrogênios fossem diferentes no polímero. O dobramento corresponde aos átomos de hidrogênio quimicamente equivalentes do ácido succínico está possivelmente associados à estrutura piramidal do nitrogênio, que gera ambientes eletrônicos distintos especialmente para os dois átomos de H, fazendo com que ao menos duas configurações espaciais sejam possíveis para a molécula de polímero, como mostrado na Figura IV.22.

O pico do produto do experimento C11 localizado em 2,5 ppm também é um dobramento. Dobramentos, modificação e deslocamentos também podem ser observados nos picos que se localizam próximos a 186 e 33 ppm dos produtos dos experimentos C10 a C13, provavelmente por causa da estrutura piramidal do nitrogênio, comprovando a formação do polímero.

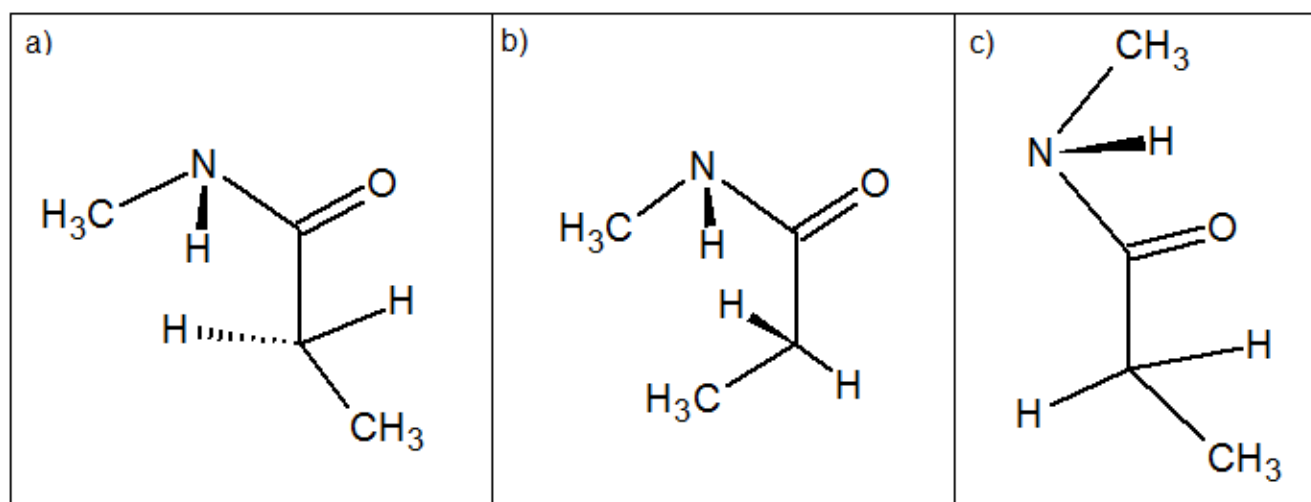


Figura IV.22 Representação tridimensional dos diferentes arranjos da estrutura piramidal do Nitrogênio a) estrutura 1, b) estrutura 2 e c) estrutura 3.



Os espectros de RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C dos produtos dos experimentos C9 a C13 mostram que os espectros de C10 a C13 são iguais e diferentes do espectro de C9. As Figuras IV.23 e IV.24 apresentam uma comparação entre os espectros dos produtos dos experimentos C9 e C11. Para melhor visualização os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C dos produtos dos experimentos C9 a C13 encontram-se no Anexo B dessa dissertação.

Diante do exposto, pode-se concluir que ocorreram mudanças na estrutura dos monômeros. Percebe-se que nos casos C10 a C13 os picos foram modificados no produto, indicando que estruturas novas se formam por meio da reação química e que essas estruturas são compatíveis com a hipótese de polimerização.

Tabela IV. 2: Localização dos picos dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H e RMN-<sup>13</sup>C dos monômeros e produtos dos experimentos

RMN	<sup>1</sup> H (ppm)				<sup>13</sup> C (ppm)		
<b>Ureia</b>	5,5				160,0		
<b>Ligações</b>	<b>H-N-H</b>				<b>C=O</b>		
<b>Ácido Succínico</b>	4,8	2,7			180,0	32,0	
<b>Ligações</b>	<b>O-H</b>	<b>C-H</b>			<b>C=O</b>	<b>C-H</b>	
<b>C9</b>	4,7	2,5			181,0	165,0	33,0
<b>C10</b>	4,7	4,6	2,5	2,7	186,0	180,0	32,5
<b>C11</b>	4,7	2,7	2,5		186,0	181,0	33,0
<b>C12</b>	4,7	2,7	2,5		185,5	181,5	33,0
<b>C13</b>	4,7	2,7	2,5		185,7	181,0	33,0

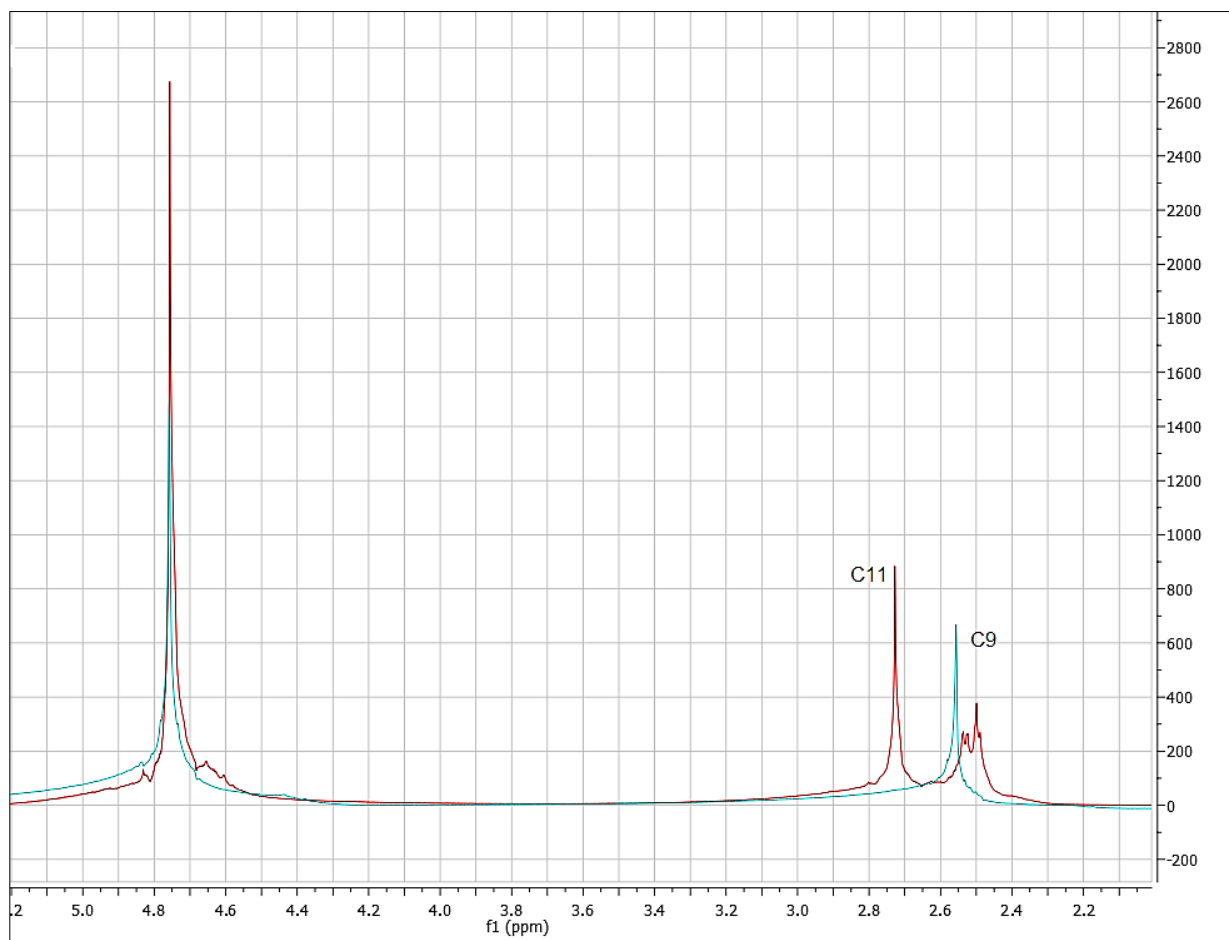


Figura IV.23: Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) dos produtos dos experimentos C11 e C9.

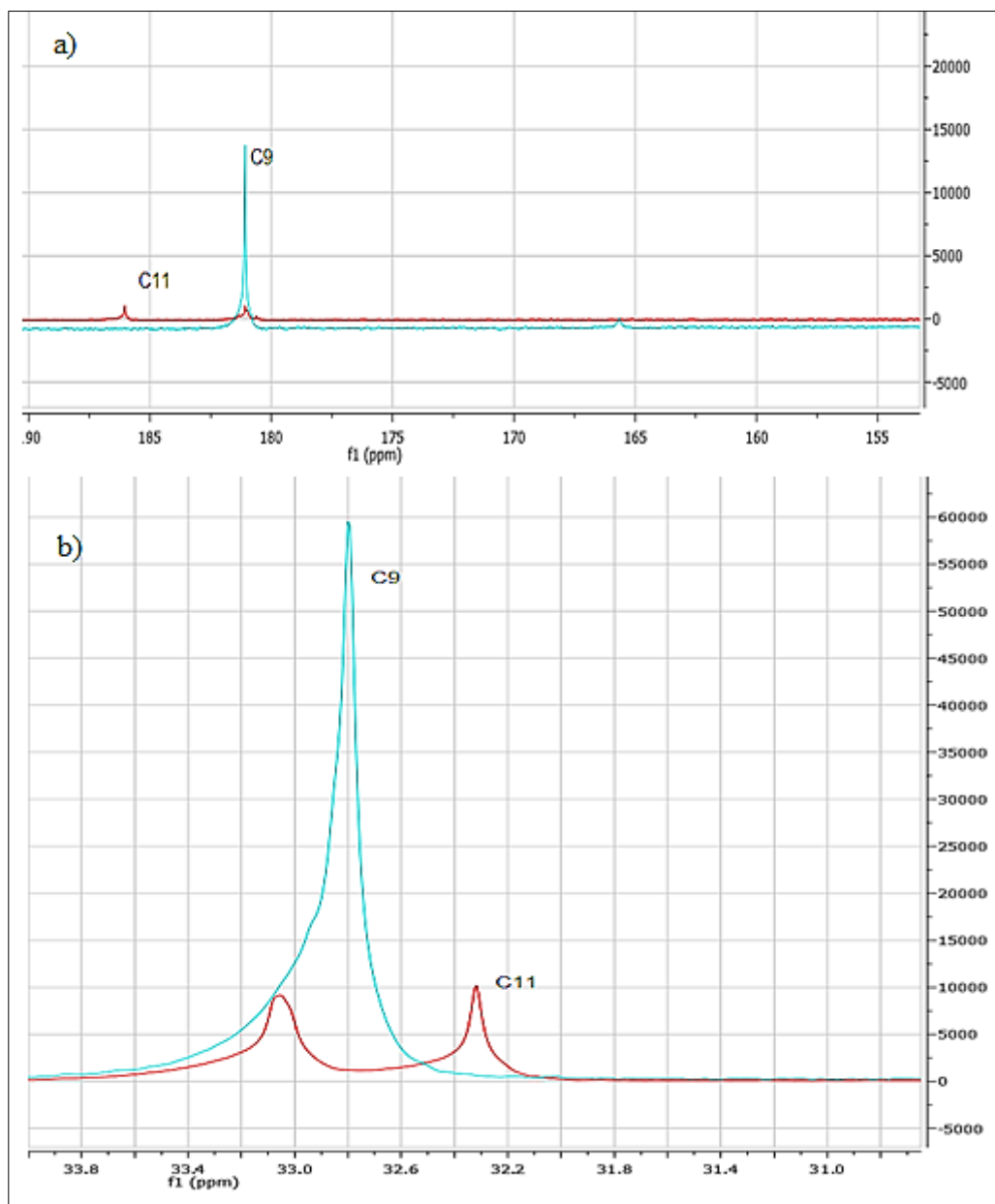


Figura IV.24: Espectros de RMN-<sup>13</sup>C (400 MHz, D<sub>2</sub>O) dos produtos dos experimentos C9 e C11 a) picos entre 155 a 190 ppm e b) picos entre 31 a 33ppm.

#### IV.2.1 Conclusões Parciais

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que é possível formar o copolímero desejado em temperaturas acima de 100 °C, em tempos reacionais superiores a 8 horas, utilizando catalisador trióxido de antimônio com sistema fechado sob pressão reduzida. Os próximos experimentos foram feitos para avaliar a influência de parâmetros como tempo e catalisador na formação do copolímero. Para isso, avaliaram-se experimentos entre 6 e 10 horas de reação, com e sem catalisador, a 120 °C e com o sistema sob pressões reduzidas.

### IV.3. Influência do Catalisador e do Tempo de Reação na Polimerização

Os experimentos denominados C14 a C17 foram feitos usando o sistema reacional já descrito em detalhes na Seção III.2. Foi avaliada a presença ou não do catalisador trióxido de antimônio e o tempo de reação, entre 6 e 10 horas. Foi usado catalisador nos experimentos C15 e C17 numa concentração de 2% p/p em relação à massa inicial de ácido succínico, com tempos de reação entre 6 e 10 horas, respectivamente. Os experimentos C14 e C16 não utilizaram catalisador e o tempo de reação durou 6 e 10 horas, respectivamente. A temperatura dos sistemas em pressão reduzida foi de 120°C.

O produto obtido ao final de cada tempo determinado foi seco em estufa na temperatura de 40°C por um tempo de 12h, para evaporação da água residual. Amostras de cada produto após secagem foram caracterizadas em termos de FTIR, TGA e DSC, como demonstram os resultados apresentados nas Figuras IV.25 a IV.28. Além disso, a quantidade de água condensada foi armazenada e quantificada, A Figura IV.25 apresenta fotos reprodutivas dos produtos dos experimentos C14 a C17. Verifica-se uma diferença na aparência entre os produtos dos experimentos conduzidos por 6 horas (C14 e C15) e 10 horas (C16 e C17). Os produtos dos experimentos C14 e C15 são mais frágeis e apresentam bolhas, pois o excesso de água foi retirado na etapa de secagem. O produto do experimento C17 apresenta uma coloração diferente dos demais, talvez devido ao uso do catalisador por tempo mais longo.

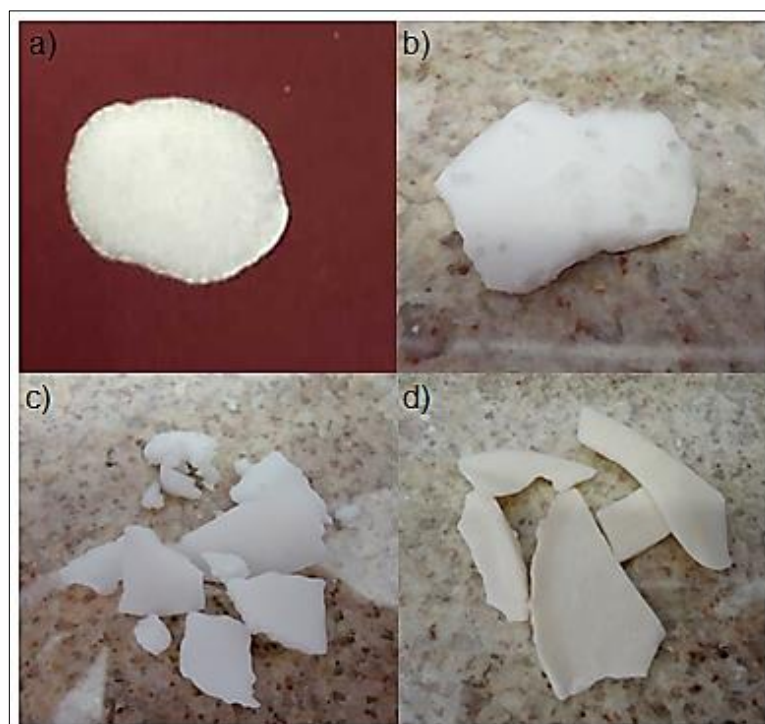


Figura IV.25: Foto dos produtos dos experimentos a) C14; b) C15; c) C16 e d) C17.

A Tabela IV.3 apresenta os resultados das quantidades de água coletadas na saída do condensador. Um valor fixo de 10 ml de entrada de água foi utilizado nos experimentos C14 a C17, representando 20% da massa inicial do sistema. A quantidade de água coletada aumenta com o tempo de reação e com a concentração de catalisador, o que já poderia ser esperado quando há reação. No entanto, os valores representam uma estimativa da água coletada, pois durante os experimentos ocorreram perdas de água por conta de paradas para coleta de amostras a cada hora e também por causa da água retida na aparelhagem. No entanto, como a quantidade de água foi sempre superior à quantidade de água adicionada no meio, parece inequívoca a ocorrência de reação de polimerização, como desejado.

Tabela IV.3: Quantidade de água de coleta dos experimentos C14 a C17

<b>Experimento</b>	<b>Tempo de reação (h)</b>	<b>Concentração de catalisador (%)</b>	<b>Quantidade de água de saída (ml)</b>
C14	6	0	10,5
C15	6	2	10,8
C16	10	0	11,3
C17	10	2	12,1

A Figura IV.26 apresenta um gráfico comparativo entre os espectros de infravermelho dos produtos dos experimentos C14 a C17. Verifica-se que as bandas apresentam comprimento de onda bastante próximo, com diferença significativa apenas na intensidade, indicando a formação do mesmo produto. Nos espectros dos experimentos C15 e C17, em que foram utilizados catalisador, percebe-se o surgimento da banda de baixa intensidade em  $1770\text{ cm}^{-1}$  e dobramento em  $1662$  e  $1659\text{ cm}^{-1}$ , faixas correspondente ao grupo C=O. O espectro do produto do experimento C14 foi o que apresentou bandas de menor intensidade. Em todos os espectros é evidente o desaparecimento das bandas entre  $2533$  e  $2931\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às hidroxilas do ácido.

Vale destacar que nos experimentos C14 a C17 utilizaram-se menores quantidades iniciais de água, comparadas com as quantidades usadas nos experimentos C9 a C13, o que facilitou o andamento da polimerização.

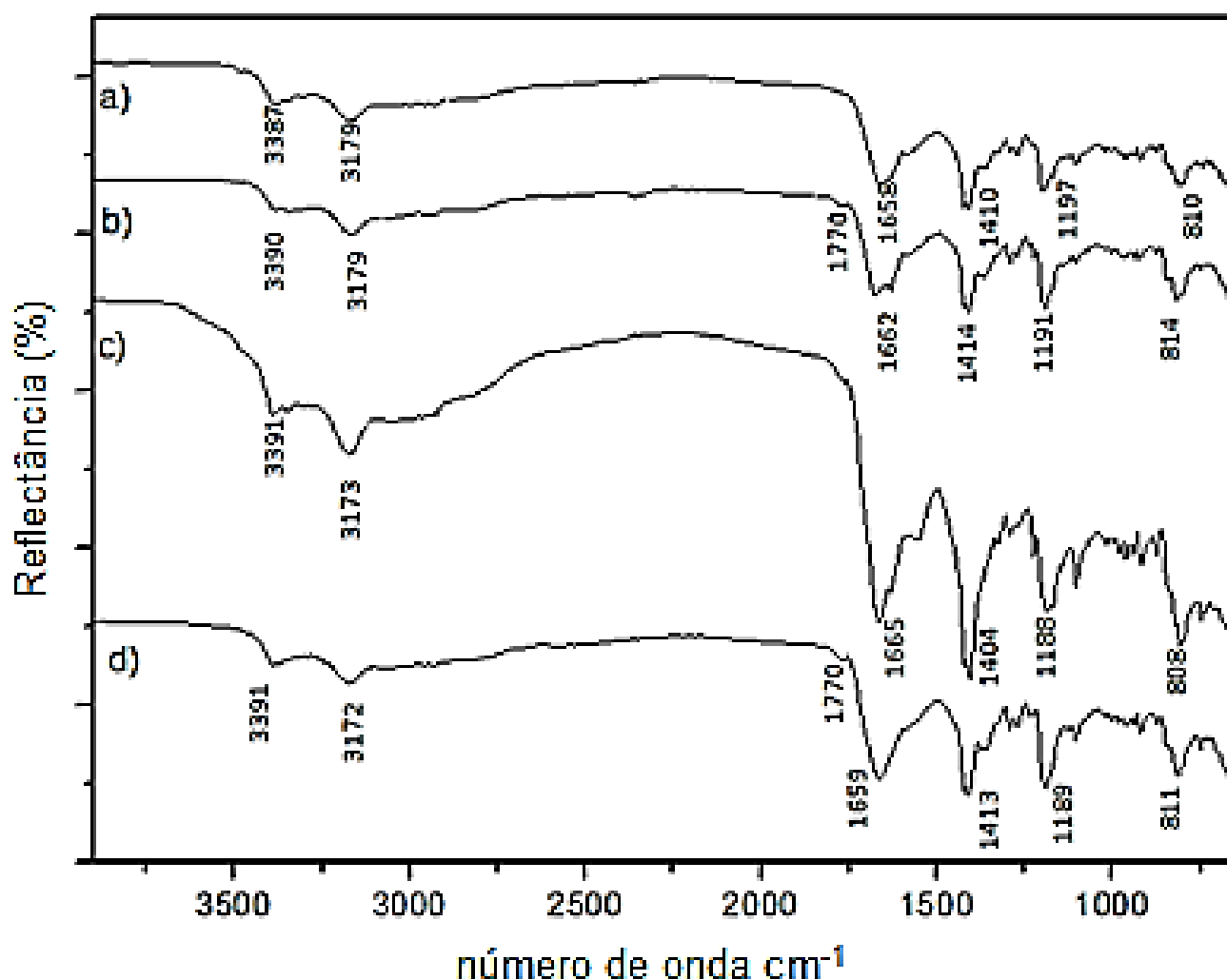


Figura IV.26: Espectros de FTIR dos produtos dos experimentos a) C14; b) C15; c) C16 e d) C17.

Verifica-se na Figura IV.27, que os produtos apresentam apenas uma região de perda de massa, sendo que o início da degradação ocorreu em torno de 180 °C, sendo finalizada em torno de 250°C. Percebe-se que não ocorreu perda de massa expressiva em torno de 100°C, indicando que a amostra não apresentava umidade. Comprovando que a etapa de secagem dos produtos foi eficiente. A temperatura de reação superior a 100 °C também facilitou a saída de água durante a polimerização, promovendo a maior conversão dos monômeros. Esse comportamento térmico dos produtos dos experimentos C14 a C17 é o mesmo observado nos produtos dos experimentos C11 a C13.

A Figura IV.28 apresenta os termogramas de calorimetria exploratória diferencial dos produtos dos experimentos C14 a C17. Observa-se que, à medida que aumentou o tempo de

polimerização e a presença de catalisador, o ponto de fusão do polímero diminuiu, característica esperada para este tipo de polímero.

Os termogramas indicam a formação de estruturas complexas, com transições térmicas ao redor de 50, 120 e 200 °C. As transições observadas nas temperaturas mais altas podem estar relacionadas à degradação térmica do material. Contudo, a transição térmica observada ao redor de 50 °C é característica de copolímeros à base de ácido succínico, como o PBS (FERREIRA et al., 2013), o que reforça a hipótese de formação do copolímero. Como o ponto de fusão da ureia é de 132 °C, o segundo pico endotérmico pode estar relacionado à presença de ureia residual ou à formação de estruturas organizadas no copolímero por conta de interação entre os grupos fortemente polares presentes na sua estrutura.

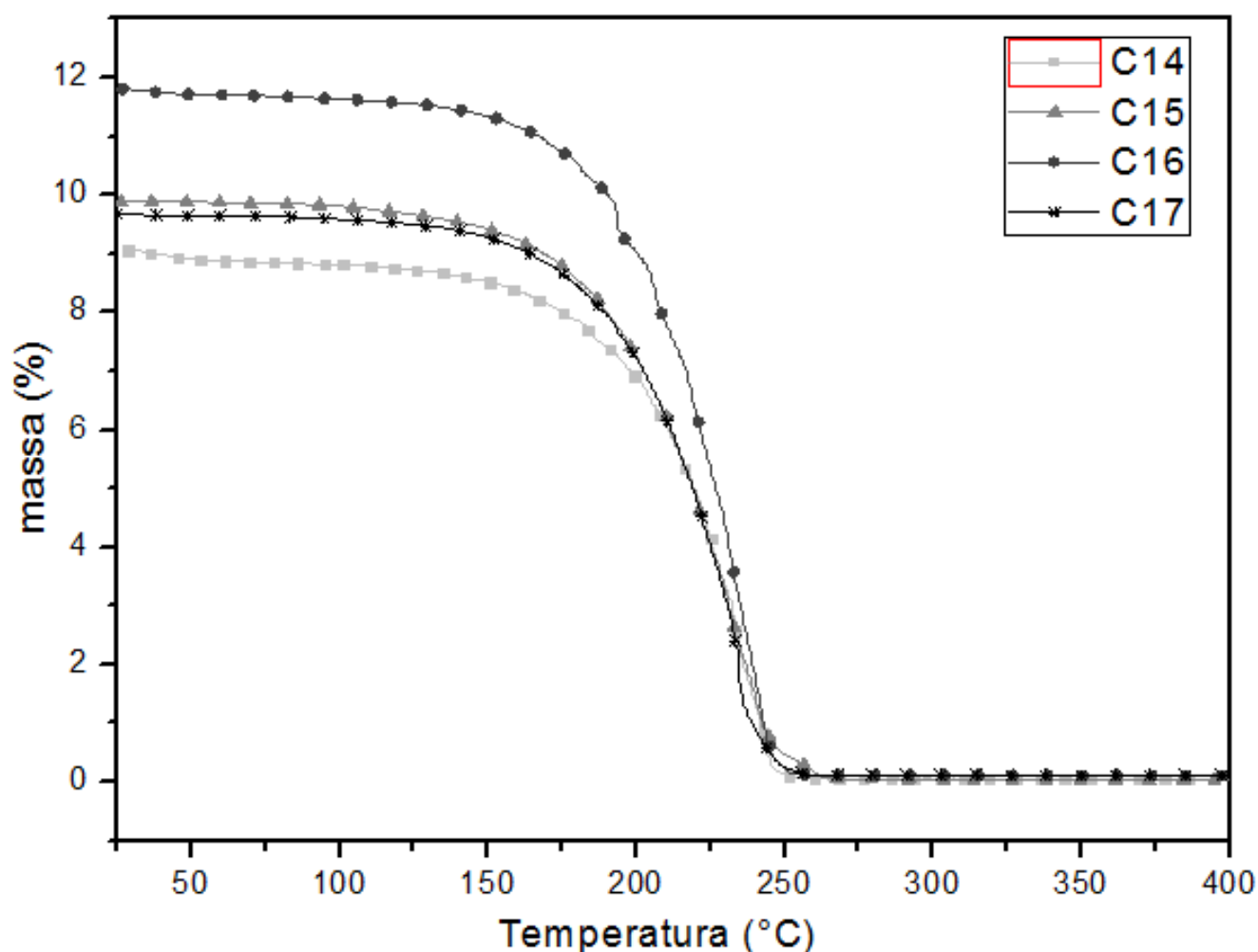


Figura IV.27: Comparação entre os termogramas de TGA dos produtos dos experimentos C14 a C17.

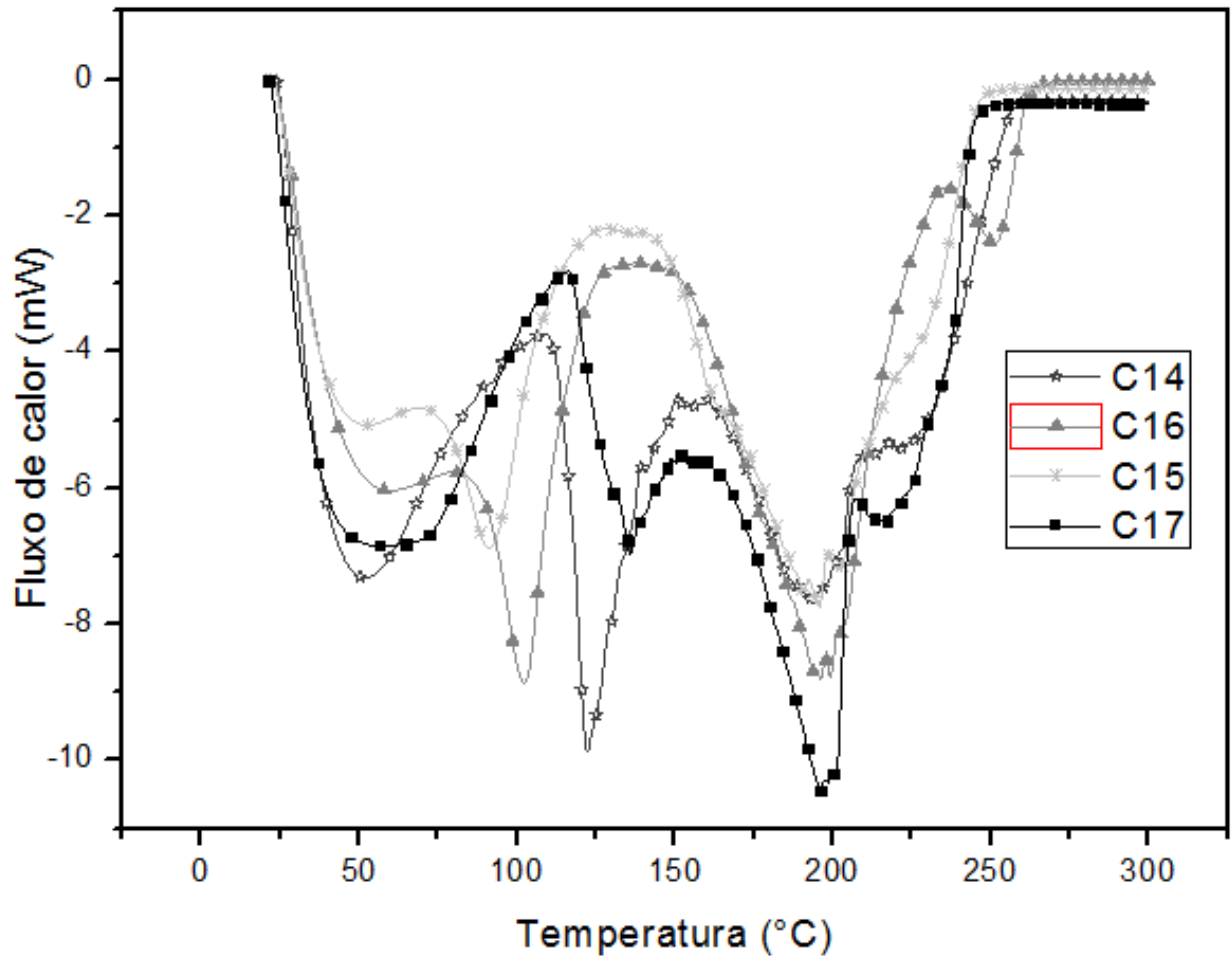


Figura IV.28: Comparação entre os termogramas de DSC dos produtos dos experimentos C14, C15, C16, C17 e C18.



# CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

## V.1 Conclusões

Os resultados obtidos mostram que é possível sintetizar copolímeros de ureia e ácido succínico utilizando o mecanismo de policondensação em solução aquosa na presença de catalisador trióxido de antimônio a 120°C. Aparentemente, o uso de temperatura de reação maior que 100°C e o uso do sistema sob pressões reduzidas são fundamentais para que ocorra a reação. Em particular, os produtos obtidos são solúveis em água e HFIP.

Observou-se que a técnica de GPC tem que ser aprimorada para permitir a caracterização do sistema analisado, pois as massas molares resultantes do processo de calibração são muito baixas e inferiores às massas molares dos monômeros. Os produtos analisados mostram distribuição larga e multimodal característica de policondensação que não atingiram conversões suficientemente elevadas ou características de sistemas poliméricos que interagem fortemente com a coluna.

O uso de menor quantidade de água no sistema facilita o andamento da polimerização, como já podia ser esperado. Uma quantidade maior de água é coletada, à medida que aumenta o tempo de polimerização e na presença de catalisador, indicando a maior extensão de reação.

Os produtos obtidos apresentam apenas uma região de perda de massa, sendo que o início da degradação ocorre em torno de 180°C e o término em torno de 250°C. Os termogramas dos produtos são diferentes dos termogramas dos monômeros, indicando a ocorrência de reação. O ponto de fusão do polímero diminuiu à medida que aumentou o tempo de polimerização e na presença de catalisador.

A aparência dos produtos dos experimentos após secagem indicou que temperaturas abaixo de 100°C apresentam-se mais quebradiços, diferente dos produtos obtidos quando se utilizam um tempo mais elevado em temperaturas superiores a 100 °C. O catalisador modificou a coloração dos produtos em tempos elevados, o que pode indicar alguma degradação.

Os espectros de FTIR mostraram que as hidroxilas do ácido foram consumidas e que novas bandas surgiram, principalmente nos experimentos em que utilizaram tempos elevados de reação. Esses resultados confirmam a ocorrência de reação.

## **V.2 Sugestões para Trabalhos Futuros**

Propõe-se a seguir alguns estudos que devem ser realizados para aprimoramentos dos estudos realizados até aqui:

- 1) Desenvolver a técnica de GPC para permitir a caracterização quantitativa do sistema analisado. Nesse caso, será necessário fazer um estudo do melhor solvente a ser usado, identificar padrões apropriados e desenvolver a metodologia para análise do GPC, incluindo a identificação de colunas que interagem menos com o produto de reação;
- 2) Avaliar as propriedades mecânicas dos copolímeros produzidos, fazendo análise de tensão, módulo e DMTA, para identificar oportunidades de uso futuro em diferentes aplicações;
- 3) Realizar testes de liberação de ureia em meio aquoso e em solo, a fim de verificar se o copolímero produzido é capaz de liberar nitrogênio, quando em contato com a água, por meio de reação de hidrólise;
- 4) Fazer estudos para verificar a biodegradabilidade dos copolímeros obtidos, por meio de testes de biodegradação, para caracterizar o uso do produto em aplicações agrícolas.

# ANEXO A

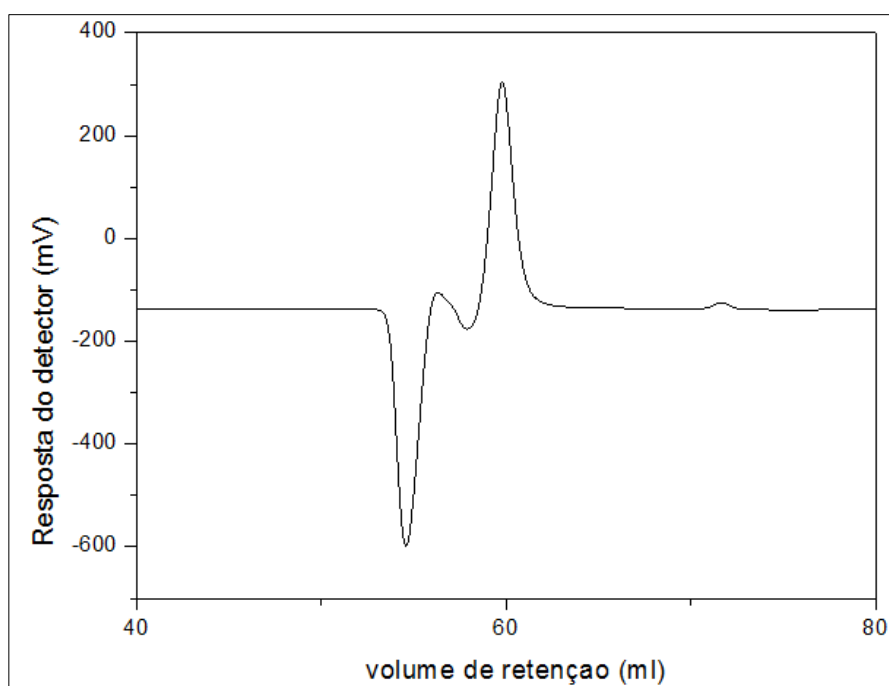


Figura A.I: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C9.

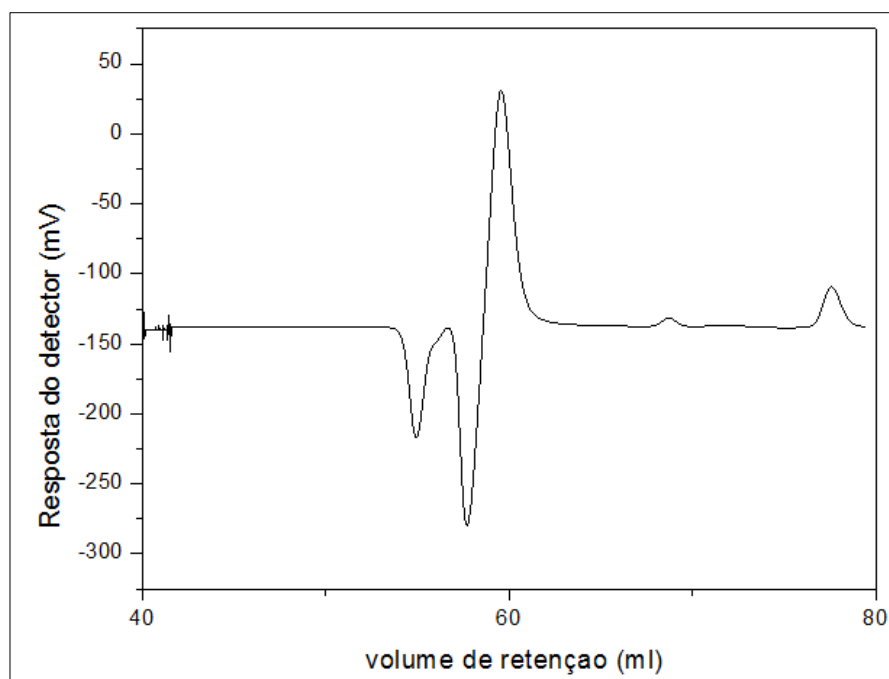


Figura A.II: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C10

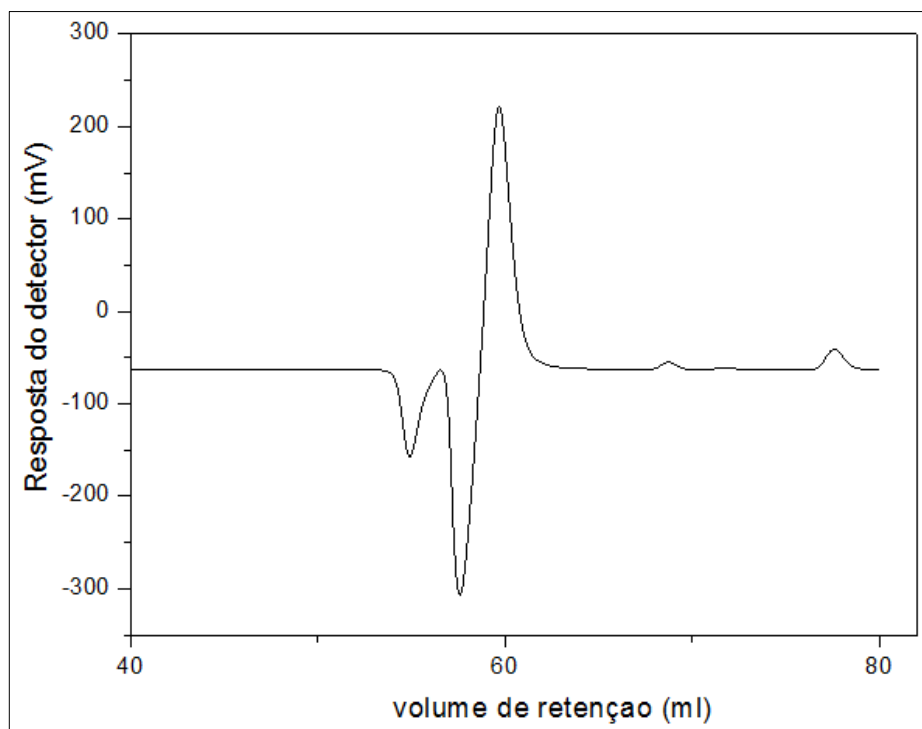


Figura A.III: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C12.

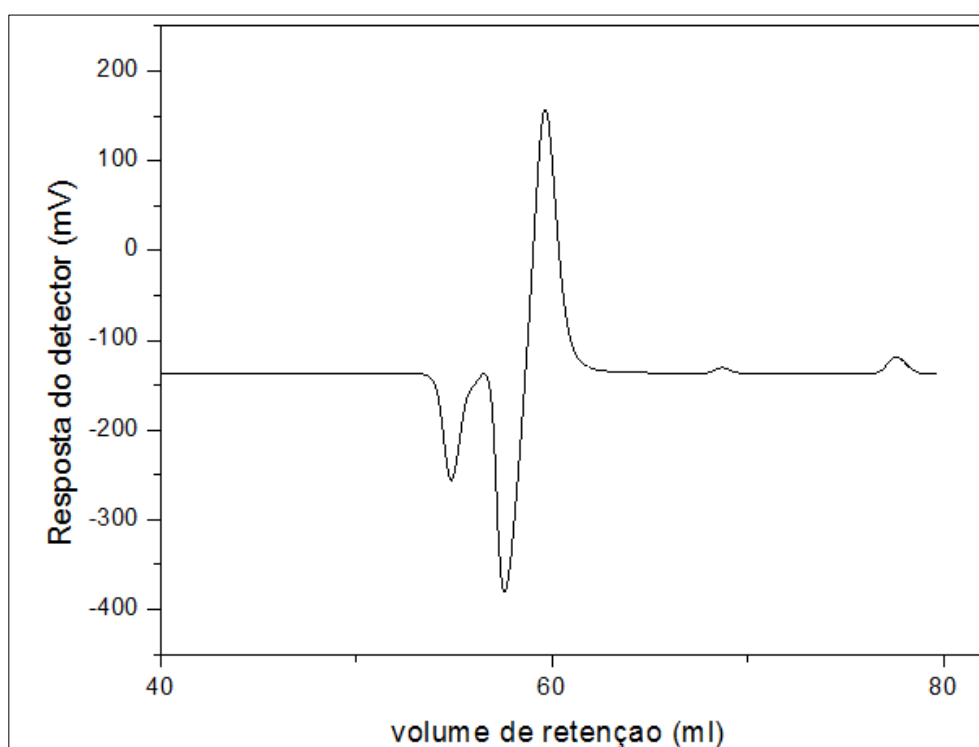


Figura A.IV: Curva de GPC em solução aquosa de SDS do produto do experimento C13.

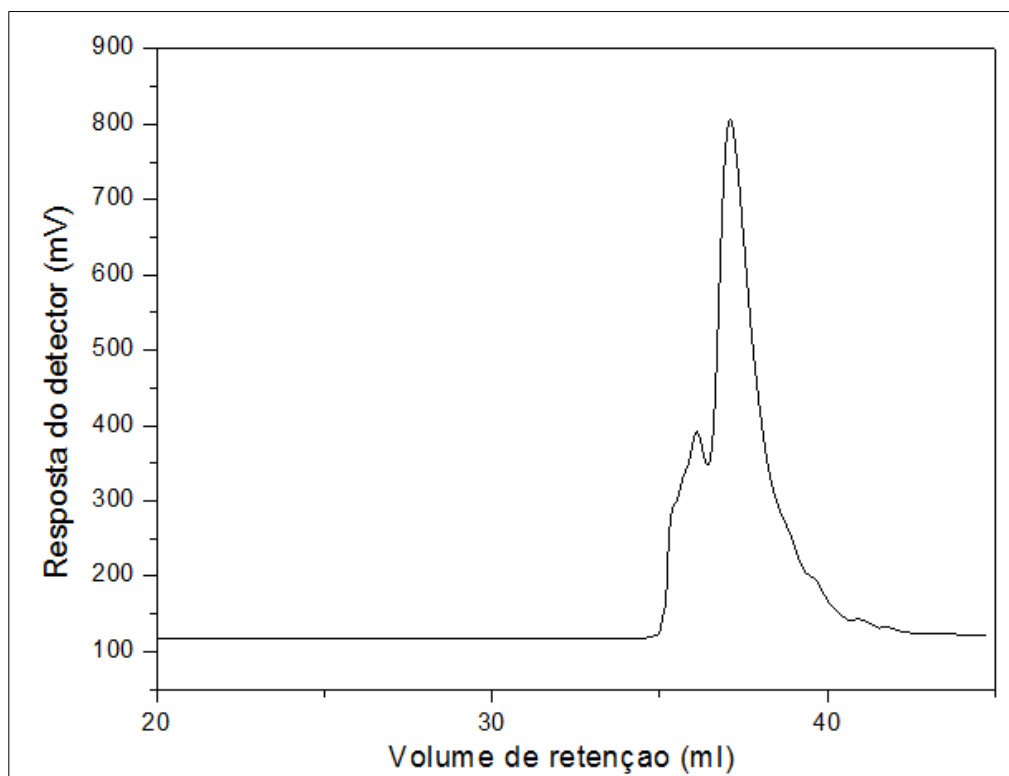


Figura A.V: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C9.

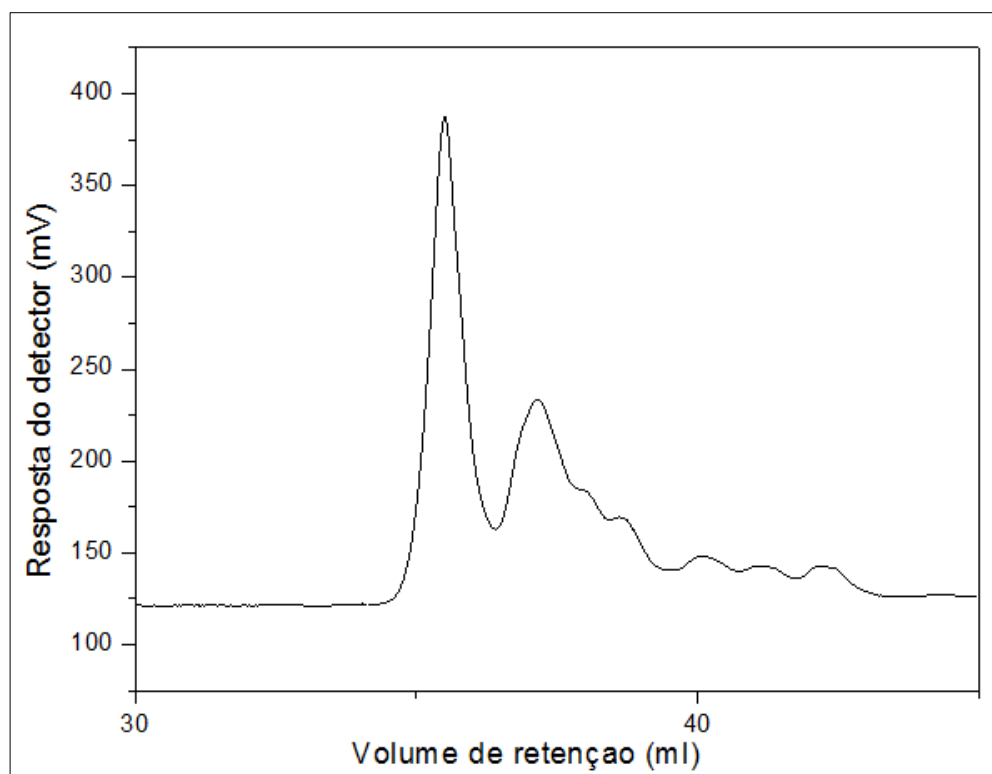


Figura A.VI: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C10.

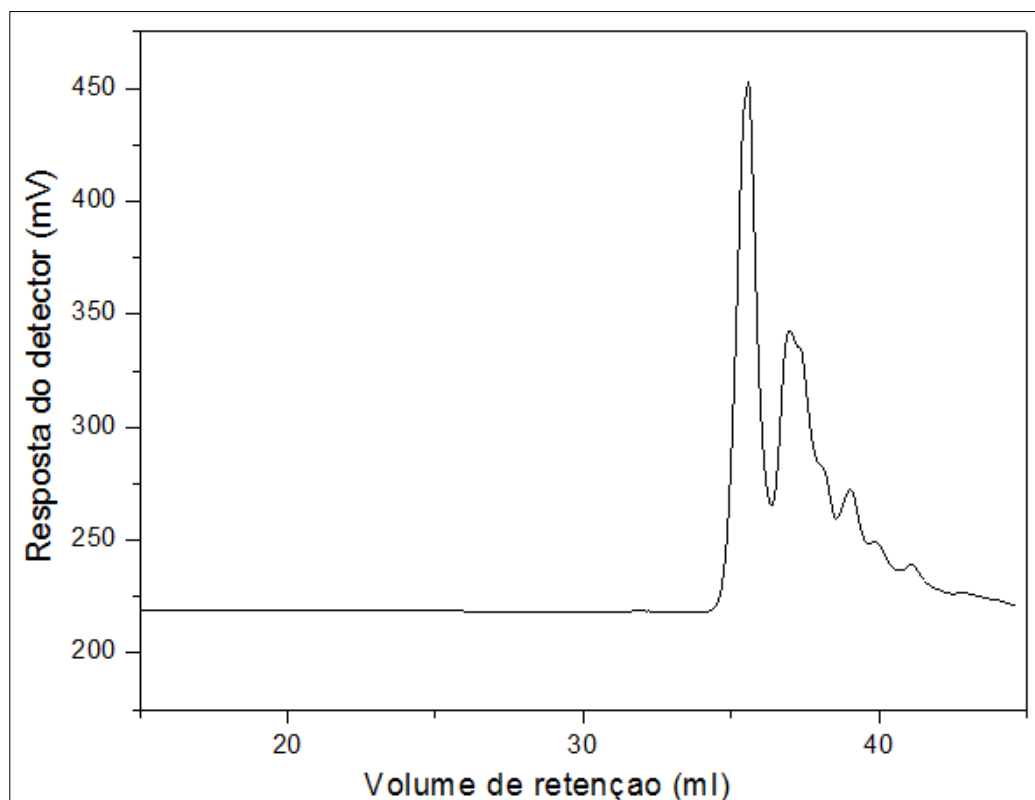


Figura A.VII: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C12.

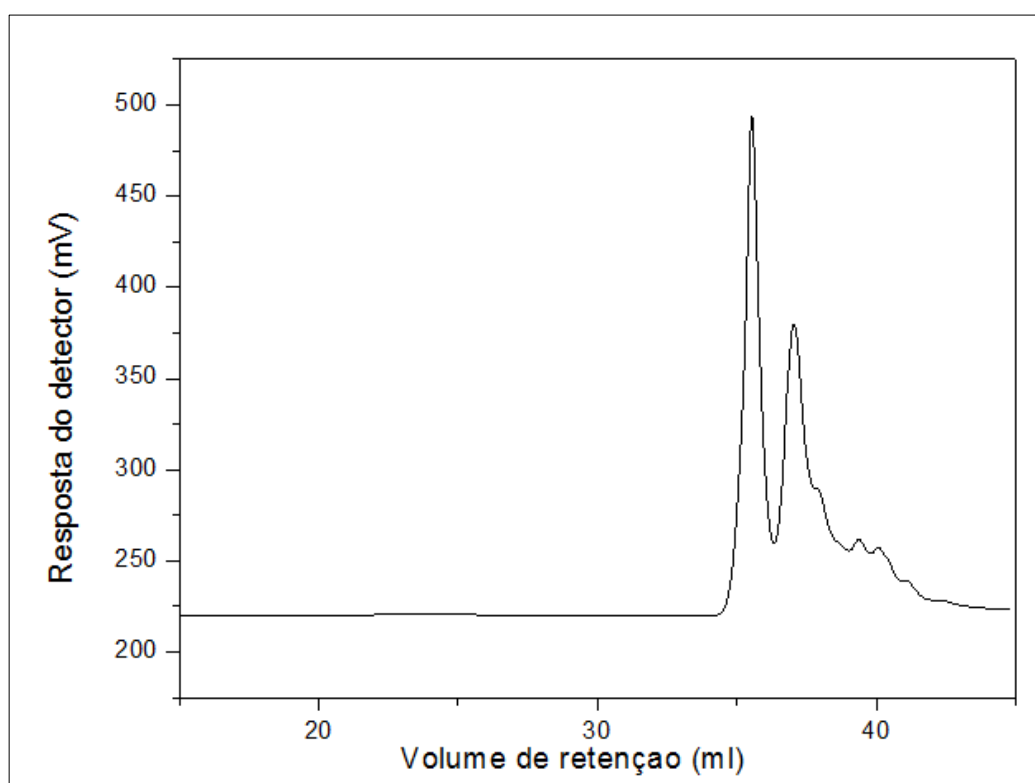


Figura A.VIII: Curva de GPC em HFIP do produto do experimento C13

# ANEXO B

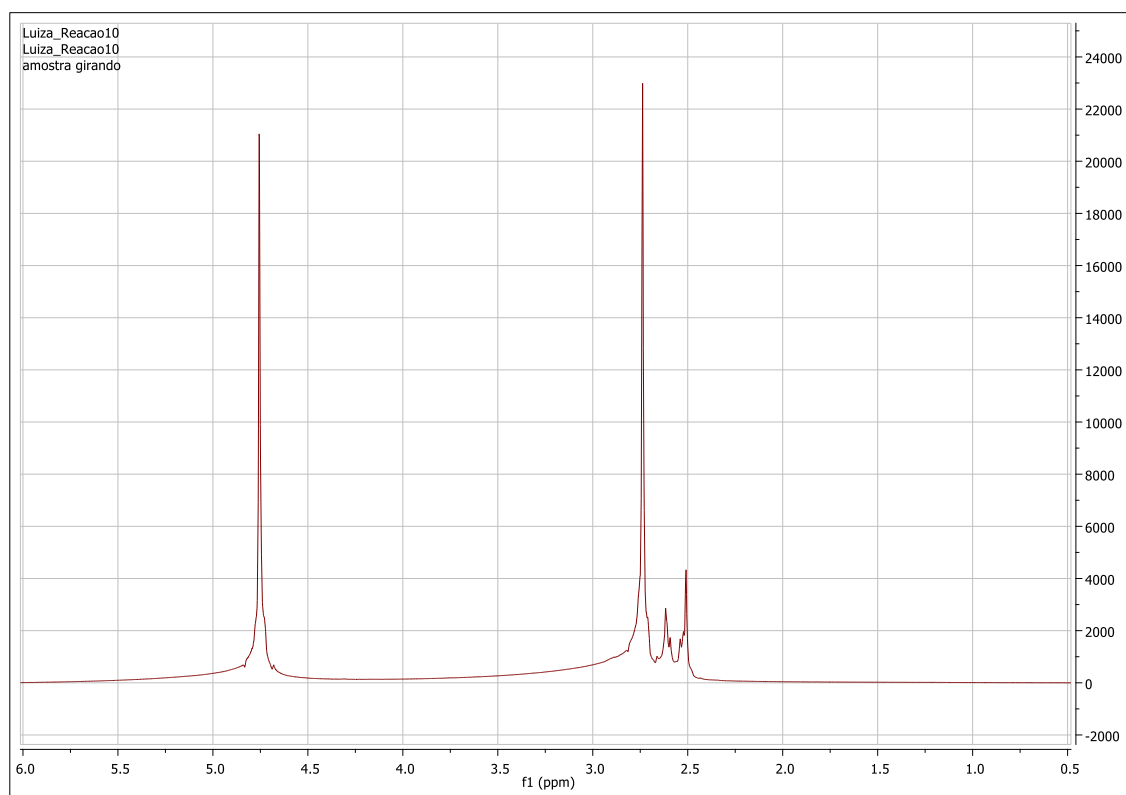


Figura B.I: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C9.

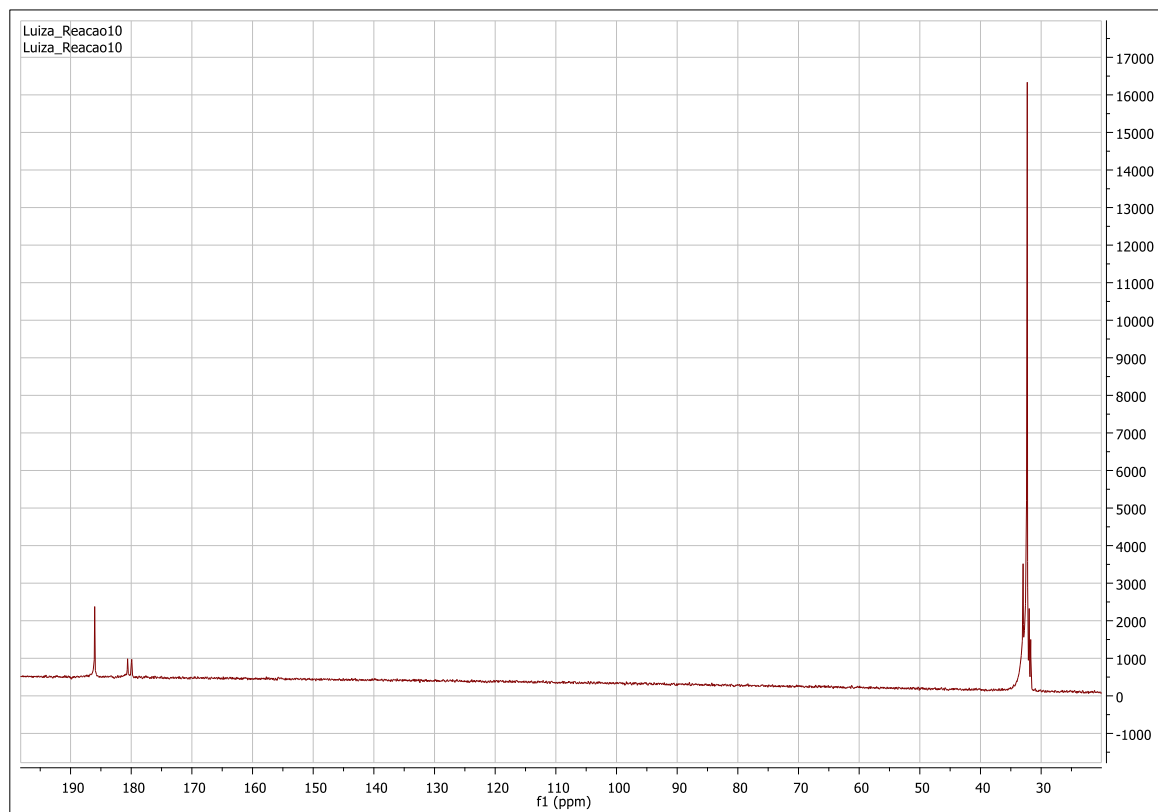


Figura B.II: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C9.

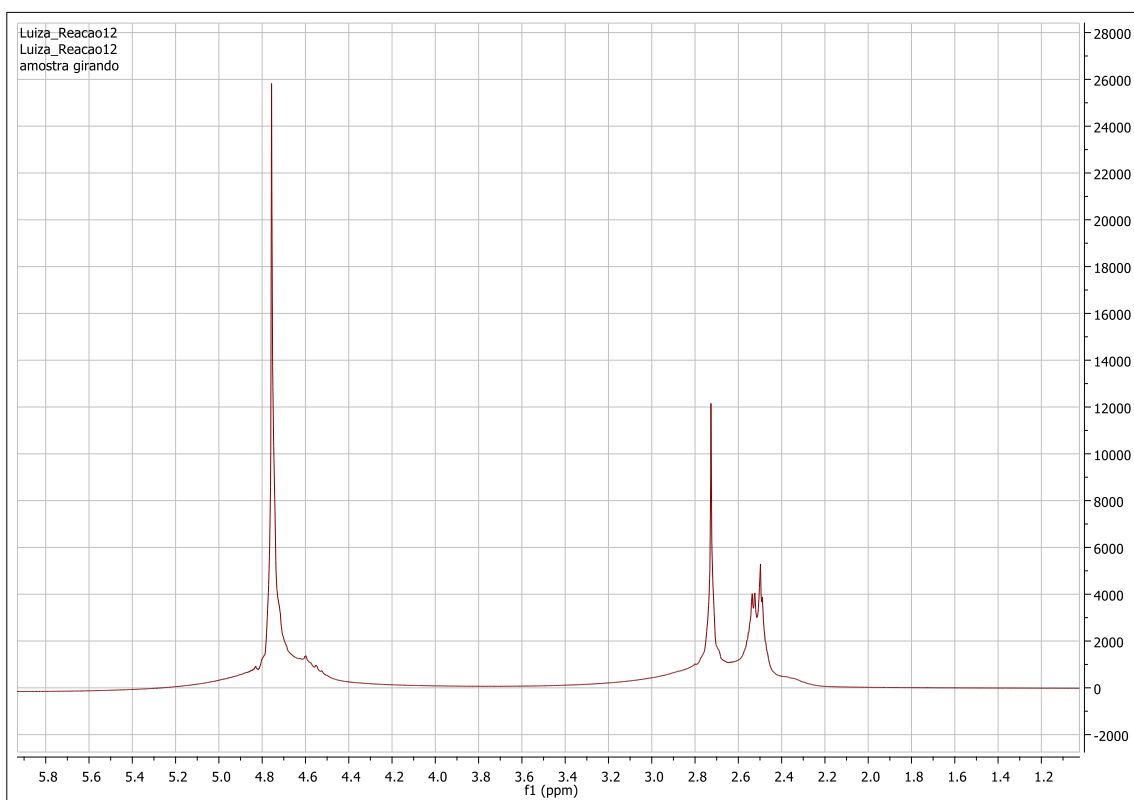


Figura B. III: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C10.

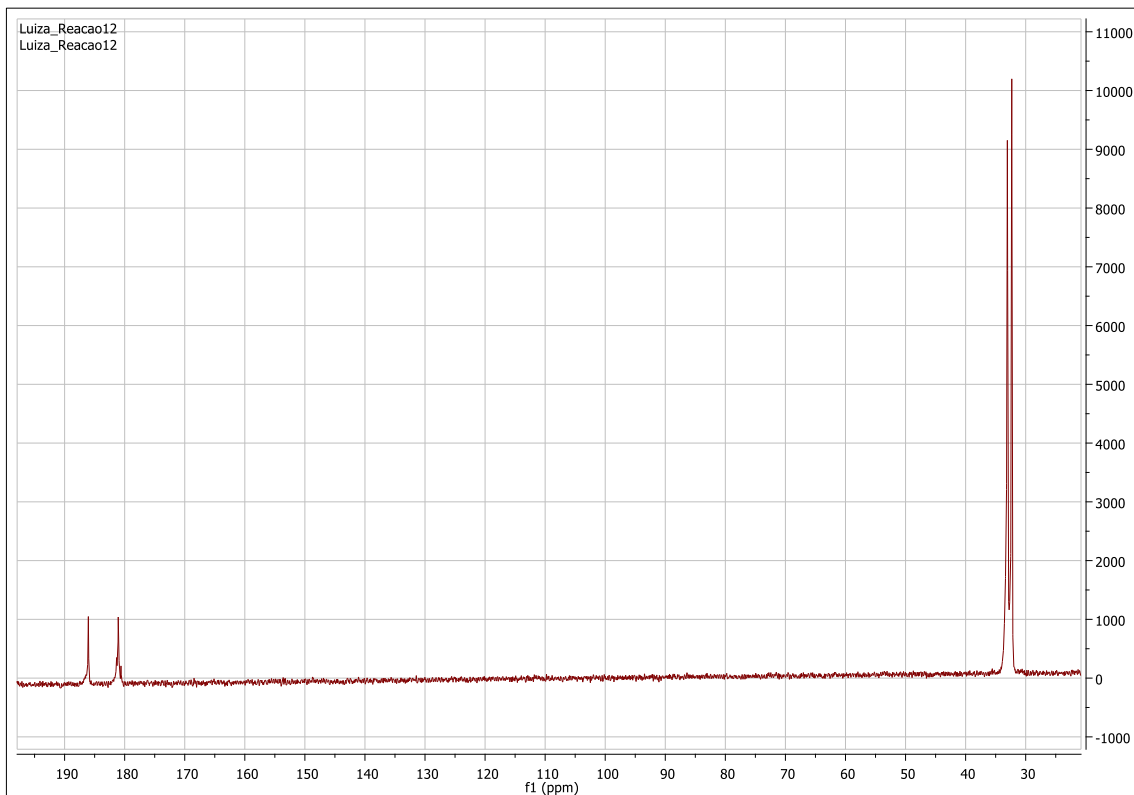


Figura B.IV: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C10.



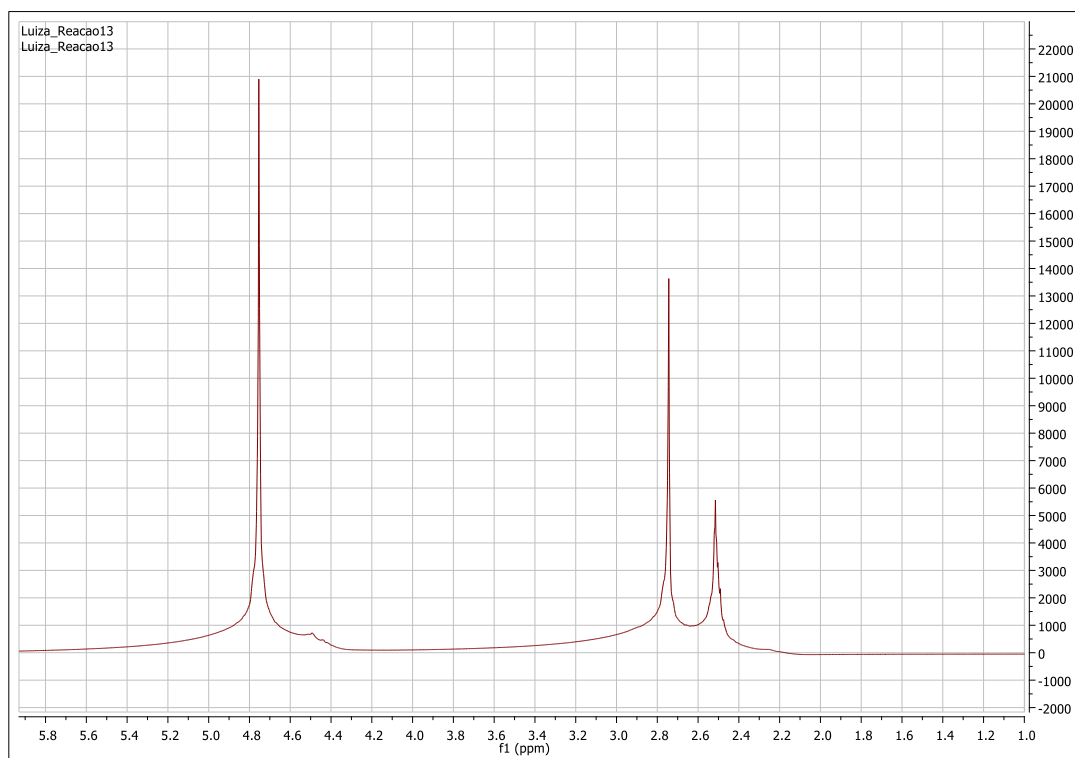


Figura B.V: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C11.

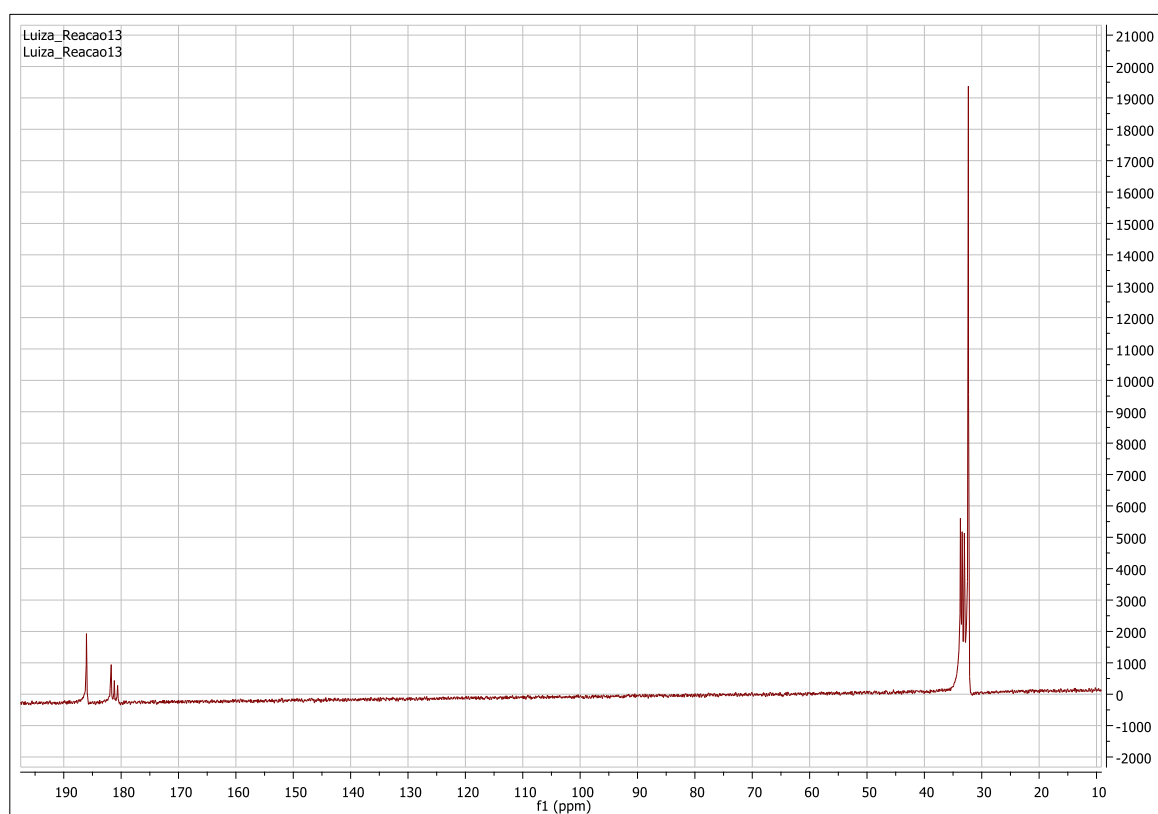


Figura B.VI: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C11.

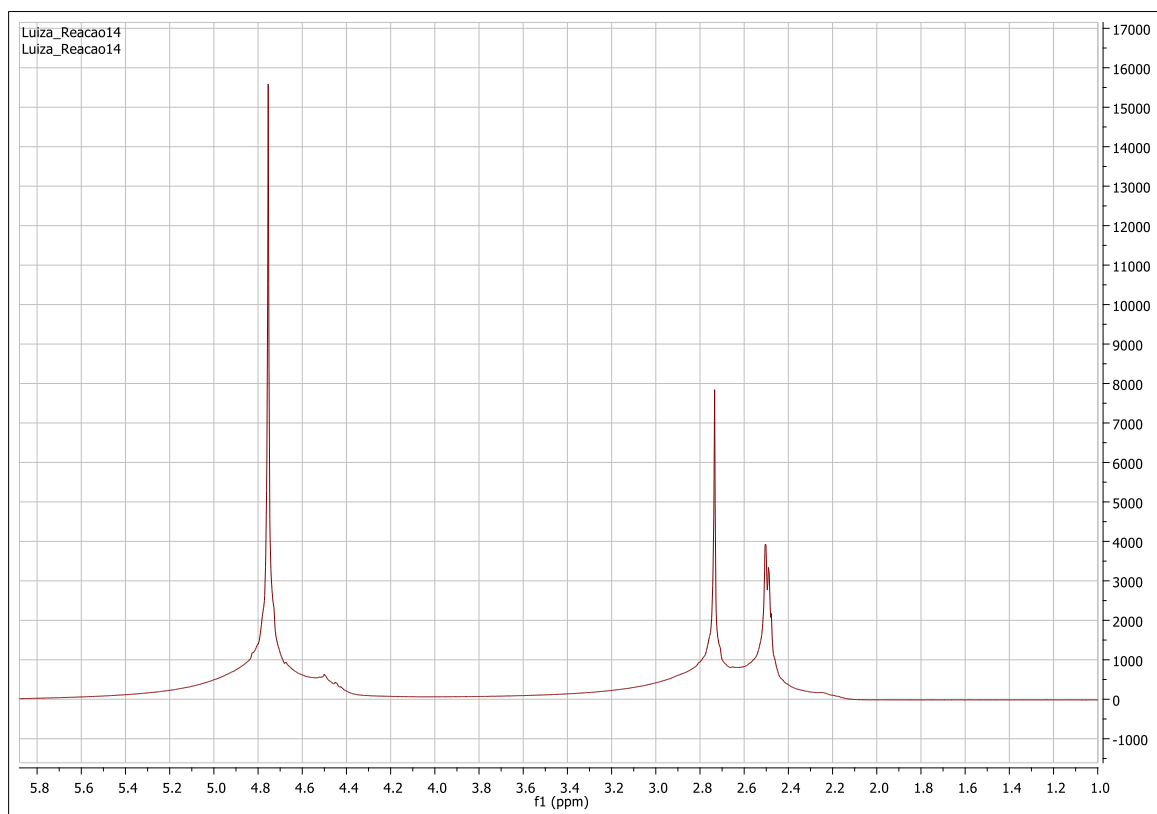


Figura B.VII: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C12.

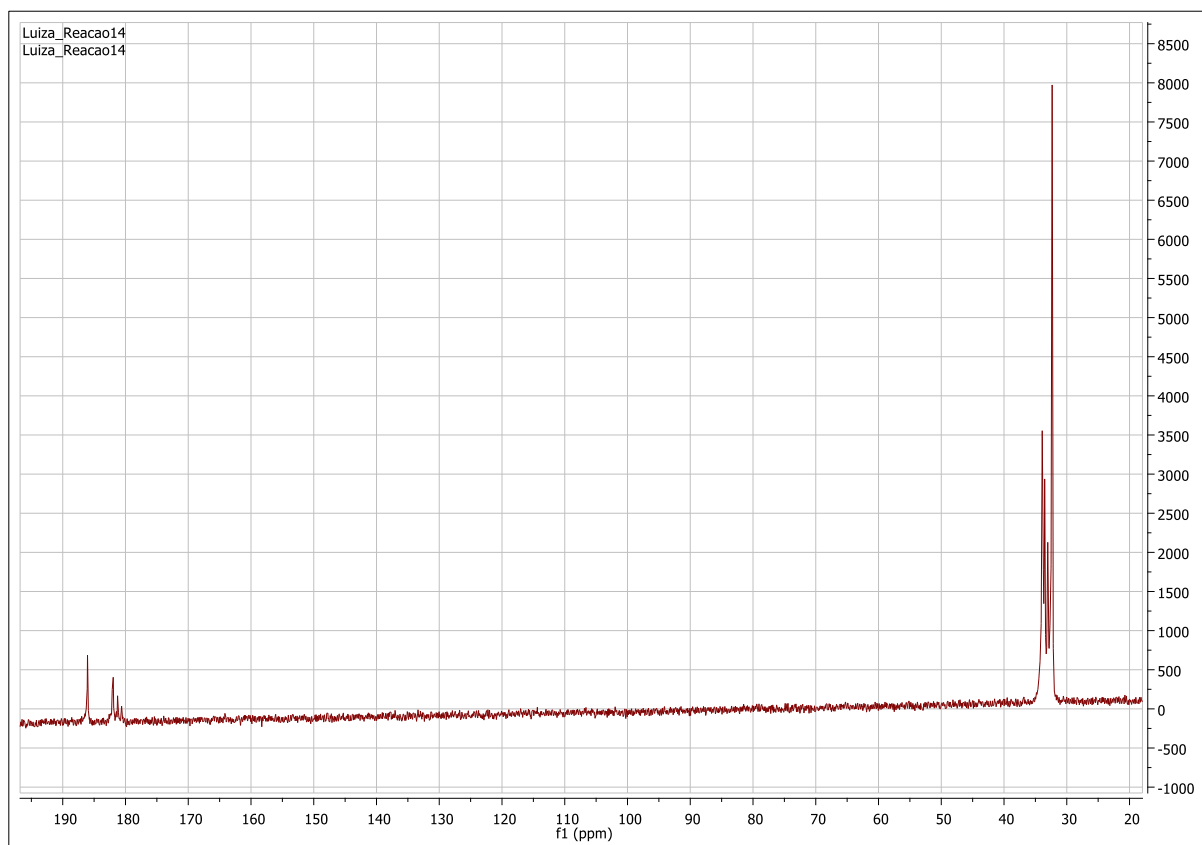


Figura B.VIII: Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C12.

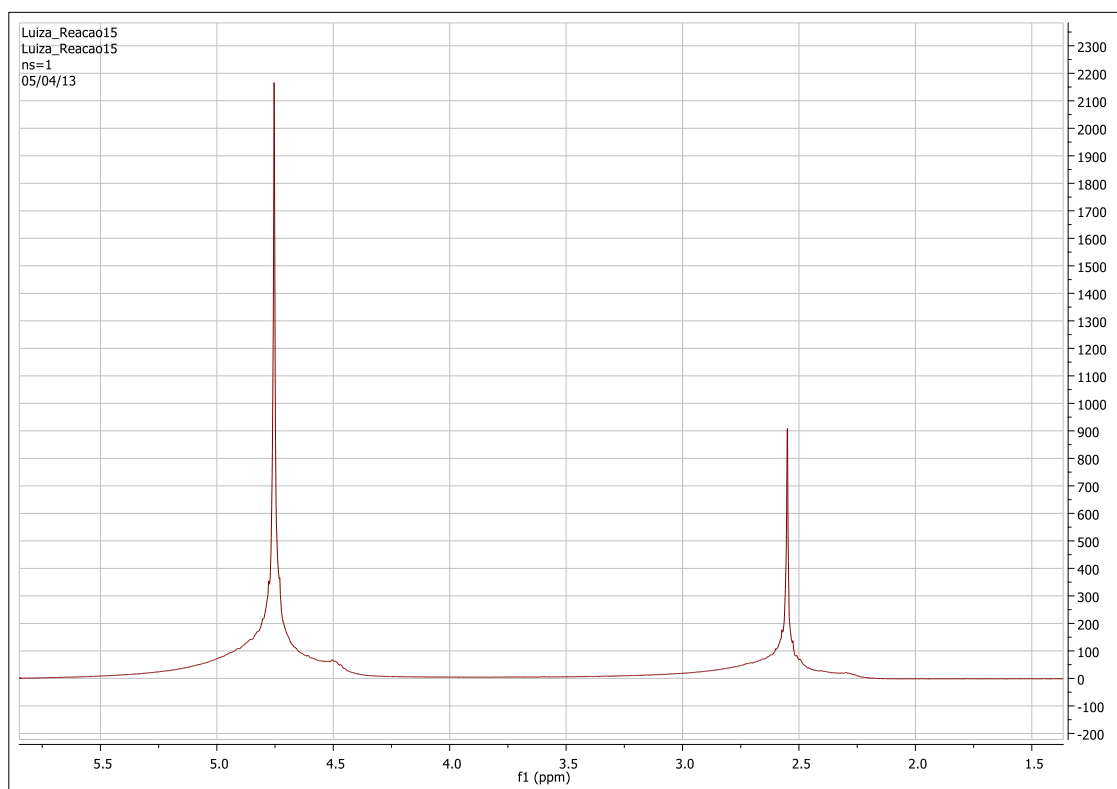


Figura B.IX: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C13.

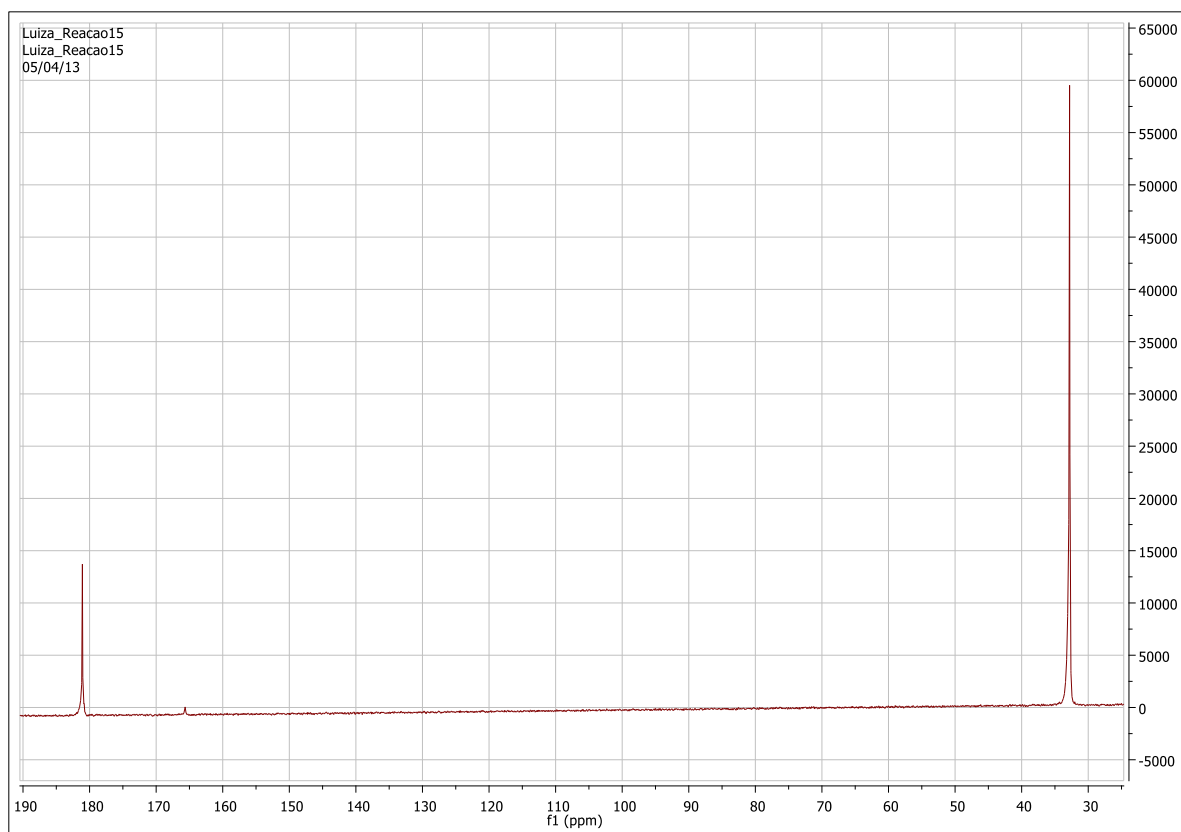


Figura B.X: Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) do produto do experimento C13.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ABE, H.; DOI, Y. **Novel Biodegradable Copolymers with a Periodic Sequence Structure Derived from Succinate Butan-1,4-diol, and Butan-1,4-diamine.** Macromolecular Rapid Communications, Vol. 25, n. 14, p. 1303–1308, 2004.

ABRAHAM, J.; PILLA, V. N. R. **Membrane Encapsulated Controlled Release Urea Fertilizers Based on Acrylamide Copolymers.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, p. 2347-2351, 1996.

AGACH, M.; DELBAERE, S.; MARINKOVIC, S.; ESTRINE, B.; NARDELLO-RATAJ, V. **Characterization, stability and ecotoxic properties of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol.** Polymer Degradation and Stability, vol. 97, p. 1956-1963, 2012.

AHN, B. D.; KIM, S. H.; KIM, Y. H.; YANG, J. S. **Synthesis and Characterization of the Biodegradable Copolymers from Succinic Acid and Adipic Acid with 1,4- butanediol.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 82, p. 2808–2826, 2001.

AJIOKA, M.; ENOMOTO, K.; SUZUKI, K.; YAMAGUCHI, A. **The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid.** Journal of environmental polymer degradation, vol. 3, n. 4, p. 225-234, 1995.

ALHALAWEH, A.; GEORGE, S.; BOSTROM, D.; VELAGA, S. P. **1:1 and 2:1 Urea-Succinic Acid Cocrystals: Structural Diversity, Solution Chemistry, and Thermodynamic Stability.** Crystal Growth & Design, Vol. 10, n. 11, 2010.

ALIZADEH, T. **Preparation of molecularly imprinted polymer containing selective cavities for urea molecule and its application for urea extraction.** Analytica Chimica Acta, vol. 669, p. 94–101, 2010.

AMARASEKARA, A. S.; GREEN, D.; WILLIAMS, L. D. **Renewable resources based polymers: Synthesis and characterization of 2,5-diformylfuran–urea resin.** European Polymer Journal, vol. 45, p. 595–598, 2009.

AUSTIN, P. R.; GRAHAM, B. **Urea-polyamide-formaldehyde resin and subsequent conversion to succinic acid through a two-step process.** Patente n° US 2244184, 1938.

AYUB, G. S. E. **Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Uréia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de pós graduação em engenharia química, Unicamp, Campinas, 1997.

BARROSA, M. de; FREITAS, S.; PADILHA, G. S.; ALEGRE, R. M. **Biotechnological Production of Succinic Acid by Actinobacillus Succinogenes Using Different Substrate.** Chemical engineering transactions, vol. 32, p. 985-990, 2013.

BEAUPREZ, J. J.; MEY, M. de; SOETAERT, W. K. **Microbial succinic acid production: Natural versus metabolic engineered producers.** Process Biochemistry, vol. 45, p.1103–1114, 2010.

BECHTHOLD, I.; BRETZ, K.; KABASCI, S.; KOPITZKY, R.; SPRINGER, A. **Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources.** Chem. Eng. Technol, vol. 31, n. 5, p. 647–654, 2008.

BIOAMBER, Disponível em: <<http://www.bio-amber.com/bioamber/en/home>> Acessado em:10 de abril de 2013.

BORGES, E. R. **Desenvolvimento de um processo biotecnológico para a produção de ácido succínico por *actinobacillus succinogenes*.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. **Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 3, p. 256-261, 2008.

BRASKEM, Disponível em: < <http://www.braskem.com.br/>>

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.62, p.127-139, 2011

BUDZIAK-FUKAMACHI, C. R.; MANGRICH A. S., WYPYCH F. **Lixiviação de uréia intercalada em caulinita.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Anais 34a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

CAIRES, CF. J.; LIMA, L. S.; CARVALHO, C. T.; IONASHIRO, M. **Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transitions metal ions in dynamic N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres.** Eclética Química, vol. 35, n. 4, p. 73-80, 2010.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** 1ª Edição, Artliber, São Paulo, 2004.

CARNAHANAND, M. A.; GRINSTAFF, M. W. **Synthesis and Characterization of Poly(glycerol-succinic acid) Dendrimers.** Macromolecules, vol. 34, p. 7648-7655, 2001.

CAROTHERS, W. H.; Berchet, G. J. J. Amer. Chem. Soc., vol. 52, p. 5289, 1930.

CARVALHO S. J. P. de; DIAS A. C. R.; DAMIN V.; NICOLAI M.; CHRISTOFFOLETI P. J. **Glifosato aplicado com diferentes concentrações de ureia ou sulfato de amônio para**

**dessecação de plantas daninhas.** Revista de Pesq. agropec. bras., Brasília, v.43, n.11, p.1501-1508, nov. 2008.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; **Fundamentos de cromatografia.** 1ª Edição, Editora Unicamp, São Paulo, 2006.

COSTA, M.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E.; ALVES, T.; PINTO, J. C.; FIALHO, R.; **Use of polyhydroxybutyrate (phb) and ethyl cellulose (ec) for coating of urea granules.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 61, n. 42, p. 9984-9991, 2013.

DENG, L.-M.; WANG, Y.-Z.; YANG, K-K; WANG, X.-L.; ZHOU, Q.; DING, S.-D. **A new biodegradable copolyester poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate).** Acta Materialia, vol. 52, p. 5871–5878, 2004.

DOMINGOS, H. Disponível em: < <http://qnint.sbg.org.br/qni/>> Acesso em: 10 de abril de 2013.

FERNANDES, I. P. M. **Dispersões aquosas de poliuretano e poliuretano-ureia. Concepção do produto e metodologias de caracterização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, Bragança 2008.

FERNANDES, B. S.; PINTO, J. C. C. S.; CABRAL-ALBUQUERQUE, E. C. M.; FIALHO, R. L.; **Produção e caracterização de copolímeros de ureia, ácido acrílico e glicerol.** Anais XII CBPol: Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

FERREIRA, L. P.; MOREIRA, A. N.; PINTO, J. C.; SOUZA JR., F. G. de; **Estudo da síntese do biopoliéster poli(succinato de butileno) via esterificação e transesterificação a partir de catalisadores metálicos: avaliação dos parâmetros reacionais.** Anais XII CBPol: Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.

FISCHER, P. H. H.; MCDOWELL, C. A.; **The infrared absorption spectra of urea-hydrocarbon adducts.** Can. J. Chem., vol. 38, 1960.

FLORY, P. J. **Kinetics of Condensation Polymerization- the Reaction of Ethylene Glycol with Succinic Acid.** Contribution n. 174 Dupont de nemours & co. vol 59, nº4, p. 466-470, 1986.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** Quím. Nova, vol.29, n.4, 2006.

FRANCO, J. A. M.; NETO, A. S. **Produção de fertilizantes nitrogenados e suprimento de matéria-prima.** International Plant Nutrition Institute – Brasil. p. 73-107, 2007.

GAO, C.; YAN D. **Hyperbranched polymers: from synthesis to applications.** Prog. Polym. Sci., vol. 29, p. 183–275, 2004.

GIOVANELLA, J.; JANCZKOWSKI, R.; SOARES, G.C.; SERAFIM, C.E.; RAMOS, T.O.B.; SILVA, C. W. da; MOLINARI, E.J.; CONTI, D.S. **Reciclagem de materiais: estudo das propriedades mecânicas de policarbonato reciclado de discos compactos.** Matéria (Rio J.), vol.13, n. 4, 2008

GOBBI, K. F.; GARCIA, R.; GARCEZ NETO, A. F.; PEREIRA, O. G.; BERNARDINO, F. S.; ROCHA, F. C. **Composição química e digestibilidade in vitro do feno de brachiaria de cumbens stapf tratado com ureia.** Revista Bras. Zootec., v.34, n.3, p.720-725, 2005

GOMES, F. W. **Estudo da polimerização do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

GOWARIKER, V.; KRISHNAMURTHY, V. N.; GOWAIKER, S.; DHANORKAR, M.; PARANJAPE, K. **The Fertilizer Encyclopedia.** [S.l.]: Wiley, p 880 2009

GUIMARÃES JÚNIOR, R.; PEREIRA, L. G. R.; TOMICH, T. R.; GONÇALVES, L. C.; FERNANDES, F. D.; BARIONI, L. G.; MARTHA JÚNIOR, G. B. **Ureia na Alimentação de Vacas Leiteiras.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Cerrados. Documentos 186, p. 1517 - 5111, 2007.

GUO, M.; LIU, M.; LIANG, R.; NIU, A.; **Granular Urea-Formaldehyde Slow-Release Fertilizer with Super absorbent and Moisture Preservation.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 99, p. 3230–3235, 2006.

GUSTAFSON, I.; FLODIN P. **Functional polyurethane urea containing carboxylic acid groups.** Reactive Polymers, vol. 14, p. 119-127, 1991.

HALLER, J.; TRESCGNY, P. V. **Controlled drug release by polymer dissolution II: enzyme-mediated delivery device.** Journal of pharmaceutical sciences, vol. 68, n. 7, p. 919-921, 1979. Published online: 2006.

ISHII, M.; OKAZAKI, M.; SHIBASAKI, Y.; UEDA, M. **Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation.** Biomacromolecules, vol. 2, p. 1267-1270, 2001.

JORNAL DOS PLÁSTICOS, **Curso Básico Intensivo de Plásticos CBIP**, Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm>>

JUAIS, D. **Produção de Polímeros derivados de Fontes Renováveis via Catálise Enzimática.** Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

KATSARAVA, R. D.; KHARADZE, D. P.; AUALKHUILI, L. M. **Synthesis of high-molecular-weight poly succinamides by polycondensation of active succinates with diamines.** Makromol. Chem., vol. 181, p. 2053, 1986.

KATSUKAKE A. **Uma revisão sobre resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de Painéis de Madeira Reconstituída.** Monografia (Graduação em Química) – Universidade do Estado de São Paulo, Bauru. 2009.

KEALY, J. P. **Urea-formaldehyde polymers of high agronomic value.** 1956. Patente US2955930.

KRISHNAN, S.; RAJ, C. J.; DAS, S. J. **Growth and characterization of novel ferroelectric urea– succinic acid single crystals.** Journal of Crystal Growth, vol. 310, p. 3313– 3317, 2008.

KULKARNI, R. K.; PANI, K. C.; NEUMAN, C; LEONARD, F. **Poly lactic Acid for Surgical Implants.** Arch Surg. Vol. 93, n. 5, p. 839-843, 1966.

LAKARD B.; HERLEM G.; LAKARD S.; ANTONIOU A.; FAHYS B. **Urea potentiometric biosensor based on modified lectrodes with urea seim mobilized on polyethylenimine films.** Biosensorsand Bioelectronics. Vol 19 p. 1641–1647, (2004).

LEE, S. H.; LIM, S. W.; LEE, K. H. **Properties of potentially biodegradable copolyesters of (succinic acid–1,4-butanediol)/ (dimethyl terephthalate –1,4-butanediol).** Polymer Internacional, vol 48, p. 861-867, 1999.

LESSMANN, V. E. **Estudo da reação de cura de resinas uréia-formol por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear.** Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2008.

LIANG, R.; LIU, M. **Preparation and Properties of a Double-Coated Slow-Release and Water-Retention Urea Fertilizer.** J.Agric.Food Chem., vol. 54, p. 1392–1398, 2006

LIU, Y.-Q; TIAN Y.; ZHAO G.-Z; SUN Y.-Y; ZHU F.-T; CAO, Y.; **Synthesis of urea-formaldehyde resin by melt condensation polymerization.** J Polym Res., vol. 15, p. 501–505, 2008.

LU, S.M.; LEE, S.F. **Slow release of urea through látex film.** Jornal of controlled release, vol. 18, p. 171-180, 1992.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. **Uma revisão sobre os processos de polimerização.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007.

MAGNUSON J.K; LASURE L. L. **Organic acid production by filamentous fungi.** In: Tkacz JS, Lange L, editors. **Advances in fungal biotechnology for industry, agri- culture, and medicine.** Kluwer Academic/Plenum Publishers, p. 307–340, 2004.

MANO, E. B. **Polímeros Como Materiais de Engenharia.** São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; **Introdução a polímeros** – 2. ed. rev. e ampl. – São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MANZATO, F. G. **Polimerização em solução mediada por nitróxido para a produção de poliestireno monodisperso.** Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas, 2012.

MELEK, D.; HAYATI, F.; IZZET, T. **Reconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr (VI) and Cr (III) determination in waste water.** Journal Talanta, vol. 59, p. 1053-1060, 2003.



MILLARD, C. S.; CHAO, Y. P.; LIAOAND, J. C.; DONNELLY, M. I. **Enhanced roduction of succinic acid by over expression of phosphoenol pyruvate carboxylase in Escherichia coli.** *Appl. Environ. Microbiol.* May 1996 vol. 62 no. 5 1808-1810

MITSUBICH CHEMICAL. Disponivel em: <[http://www.m-kagaku.co.jp/index\\_en.htm](http://www.m-kagaku.co.jp/index_en.htm).> Acesso em: 10 de abril de 2013

MOON, S.K, WEE, Y.J, YUN, J.S, RYU, H.W. **Production of fumaric acid using rice bran and subsequent conversion to succinic acid through a two-step process.** In: 25 Symposium on biotechnology for fuels and chemicals. Breckenridge, CO: Humana Press Inc; p. 843–855, 2003.

MORTON, K. **Process for preparing thermoplastic polycarbonates.** Patente n° US 3635895. 1972

NI, B.; LIU, M.; LÜ, S. **Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations.** *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, p. 892–898, 2009.

NIKOLIC, M. S.; DJONLAGIC, J. **Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s.** *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, p. 263–270, 2001.

NORDHOFF, E.; KIRPEKAR, F.; KARAS, M.; CRAMER, R.; HAHNER, S.; HILLENKAMP, F.; LEZIUS, A. **Comparison of IR and UV-matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of oligodeoxynucleotides.** *Nucleic acids research*, vol. 22, n. 13, p. 2460-2465, 1994.

OKADA, M., TACHIKAWA, K., AOI, K. **“Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. 2. Synthesis and Biodegradability of Polyesters Containing Furan Rings”.** *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 35, p. 2729-2737, 2007.

OLIVEIRA, M. A. F. C.; ZAIONCZ, S.; OLIVEIRA, A. R. S.; ALMEIDA, M. C. R.; ZAWADZKI, S. F.; AKCELRUD, L.; AGUIAR, M.; TABAK, D.; LUCAS, E. F.; **Síntese de copolímeros metacrílicos através da modificação química do poli(metacrilato de metila) de massa molar Controlada.** *Polímeros: Ciência e tecnologia*. Vol. 9, n° 4, p.156-162, 1999.

PAOLI, M. A. de. **Degradação e estabilização de polímeros.** Editora Artliber, São Paulo, 2008.

PAPADIMITRIOU, S.; PAPAGEORGIOU, G. Z.; BIKIARIS, D. N. **Crystallization and enzymatic degradation of novel poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-propylene succinate) copolymers.** *European Polymer Journal*, vol. 44, p. 2356–2366, 2008.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução a Espectroscopia.** 1ª Edição, CENGAGE, 2010.

POURJAVADI, A.; ZAMANLU M. R.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J. **Partially aromatic polyamides based on tetraphenylthiophene diamine: Synthesis and characterization.** *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, n. 5, p. 1144–1153, 2000.

PUBCHEM. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>> Acesso em: 12 de Agosto de 2014.

RAAB, A. M.; GEBHARDT, G.; BOLOTINA, N.; WEUSTER-BOTZ, D.; LANG, C. **Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for the biotechnological production of succinic acid.** *Metabolic Engineering*, vol. 12 p. 518–525, 2010.

RADELL, J.; BRODMAN, B. W.; DOMANSKI, J. J. **Dicarboxylic Acid-Urea Complexes.** *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 71, n. 6, p. 1596-1601, 1967.

RANUCCI, E.; LIU, Y.; SO, M.; LINDBLAD, D.; ALBERTSSON, A.-C. **New biodegradable polymers from renewable sources. High molecular weight poly(ester carbonate)s from succinic acid and 1,3-propanediol.** *Macromol. Rapid Commun*, vol 21, p. 680–684, 2000.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A.; **Poli( Tereftalato de Etileno ), PET : Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese , Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, n° 2, p. 121-132, 2009.

SAN-JOSÉ, N.; VALDEMORO, A. G.; ESTEVEZ, P.; GARCÍA, F. C.; SERNA, F.; GARCÍA, J. M. **Fluorescent aromatic polyamides with urea binding sites and fluorine or dansyl signal in units.** *European Polymer Journal*, vol. 44, p. 3578–3587, 2008.

SAN-JOSÉ, N.; GÓMEZ-VALDEMORO, A.; GARCÍA, F. C.; CALDERÓN, V.; GARCÍA, J. M. **Novel aliphatic–aromatic poly(amide urea)s: Synthesis, characterization and application to the elimination of environmentally toxic heavy metal ions.** *Reactive & Functional Polymers*, vol. 68, p. 1337–1345, 2008.

SANTOS, R.; MARTINS, J. G. **Materiais de construção - Plásticos.** Série Materiais. 2° ed. p. 18-27, 2010.

SCHLLEMER, M. A. **Produção e caracterização de biofilmes à base de manipueira para imobilização de caulinita intercalada com ureia.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós- Graduação em Tecnologia em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

SCIFINDER. **Sistema Integrado de Base de Dados de Espectros de Compostos Orgânicos.** Disponível em: <[www.scifinder.cas.org](http://www.scifinder.cas.org)> Acesso em: 12 de dezembro 2013.

SHIMAMOTO, G. G.; KAZITORIS, B.; LIMA, L. F. R. de; ABREU, N. D. de; SALVADOR, V. T.; BUENO, M. I. M. S.; CASTRO, E. V. R. de; S. FILHO, E. A.; ROMÃO, W. **Quantificação de antimônio em garrafas de politereftalato de etileno (PET) brasileiras por fluorescência de raios-X e avaliação quimiométrica para verificar a presença de pet reciclado através do teor de ferro.** *Quím. Nova*, v.34, n.8, 2011.

SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. **Desenvolvimento de novos materiais poliméricos – Estudo de processos de polimerização.** Departamento de Física. Universidade Federal de Mato Grosso, 2003.

SILVA, F. J. C.; **Caracterização de Resinas de Ureia-Formaldeído**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto Integrada em Eng Química, 2008.

SILVA, L. F. da; GOMEZ, J. G. C.; ROCHA, R. C. S.; TACIRO, M. K.; PRADELLA, J. G. C. **Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil**. Quím. Nova, vol.30, n.7, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; ALENCASTRO, R. B. de. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª Edição, LTC, 2006.

SINGH, B.K.; SINHA. N.; SINGH, N.; KUMAR, K.; GUPTA, M. K.; KUMAR, B. **Structural, dielectric, optical and ferroelectric property of urea succinic acid crystals grown in aqueous solution containing maleic acid**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 71, p. 1774–1779, 2010.

SOLOMONS, T. W.; FRYLHE, G. C. B. **Organic Chemistry**. 10ª ed. [S.l.]: Jonh Wiley & Sons. 2011. 1344 p.

SONG, H.; LEE, S. Y. **Production of succinic acid by bacterial fermentation**. Enzyme and Microbial Technology, vol. 39, p. 352–361, 2006.

SPINARDI JUNIOR, W. **Síntese de dispersões aquosas de poliuretano como proposta de substituição ao latex natural**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

TERENCE, M. C. **Efeito da radiação gama no policarbonato nacional durolon fn 2200**. Dissertação (Mestrado em Ciências" na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.

TSAI, C.-J.; CHANG, W.-C.; CHEN, C.-H.; LU, H.-Y.; CHEN M. **Synthesis and characterization of polyesters derived from succinic acid, ethylene glycol and 1,3-propanediol**. European Polymer Journal, vol. 44, p. 2339–2347, 2008.

TYLCZYN´SKI, Z. **Comment on “Structural, dielectric, optical and ferroelectric property of urea succinic acid crystals grown in aqueous solution containing maleic acid” by B.K. Singh et al. [J. Phys. Chem. Solids 71 (2010) 1774]**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 73, p. 973–974, 2012.

UNICAMP, **Biblioteca Espectral do Instituto de Geociências**, Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/espectrobaxita/metodologia.html>>

VIDAL, P. H. O.; PORTO, P. A. **Algumas contribuições do episódio histórico da síntese artificial da ureia para o ensino de química**. História da ciência e ensino, Vol. 4, p. 13-23, 2011.

WEIMER, P. J. **Elects of dilution rate and pH on the ruminal Cellulolytic bacterium Fibro bacter succinogenes S85 in cellulose- Fed continuous culture**. Arch Microbiol, vol. 160, p. 288-294, 1993.

WYPYCH, F. A., CARBAJAL G. G. **Intercalação e funcionalização da brucita com ácidos carboxílicos.** Química Nova; volume 28, número 1, páginas 24-29, 2005.

YOO, Y.; KO, M.-S; HAN, S.-I; KIM, T.-Y; IM, S.; KIM, D-K. **Degradation and physical properties of aliphatic copolyesters derived from mixed diols.** Polymer jornal, vol. 30, nº 7, p. 538-545, 1998.

ZEIKUS, J. G.; JAINÁ, M. K.; ELANKOVAN, P. **Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products.** Appl Microbiol Biotechnol, vol. 51, p. 545-552, 1999.

ZHANG, J.; LIU, R.; Li, A.; WANG, A. **Preparation, Swelling Behaviors, and Slow-Release Properties of a Poly(acrylicacid-co- acrylamide)/ Sodium Humate Superabsorbent Composite.** Ind. Eng. Chem. Res., vol. 45, p. 48-53, 2006.