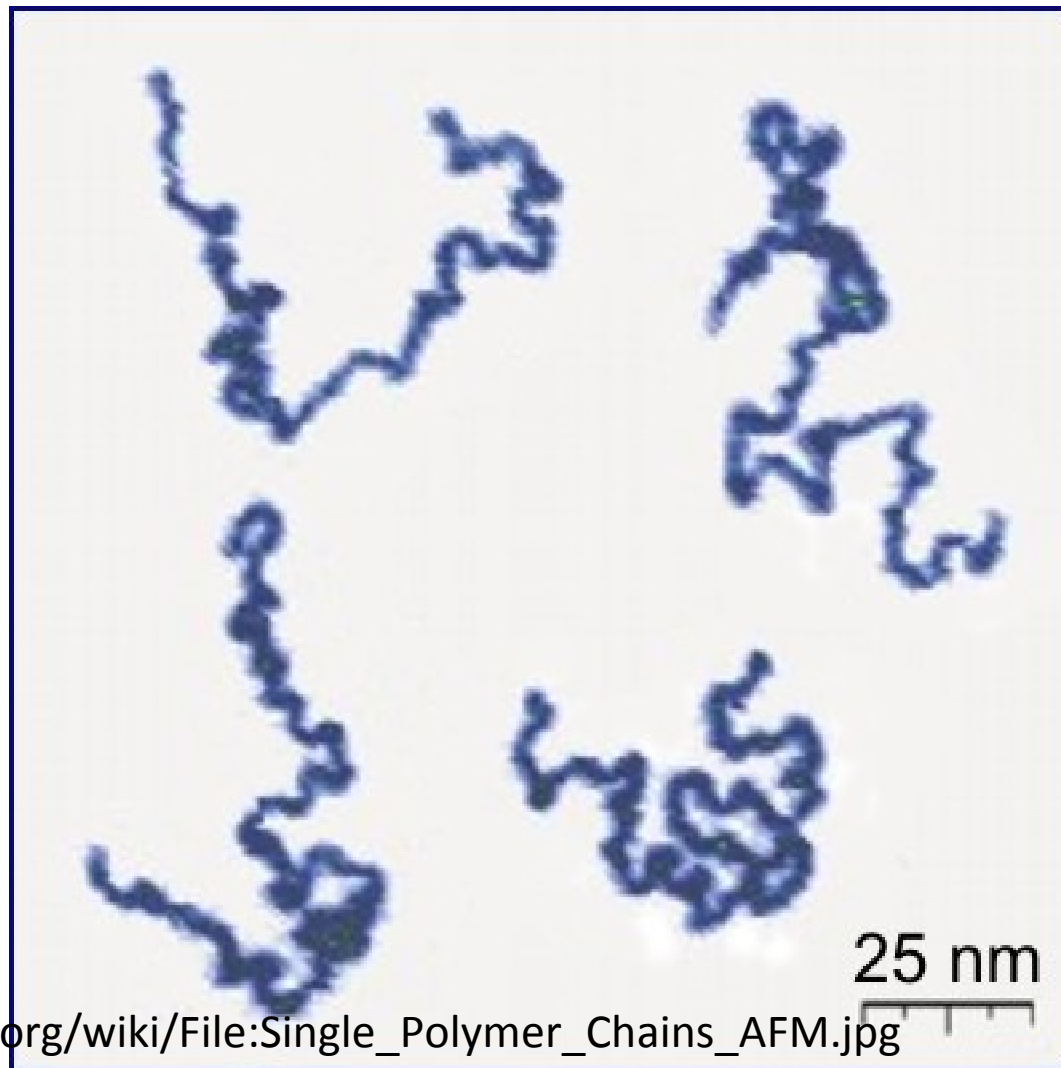


Polímeros: fabricação



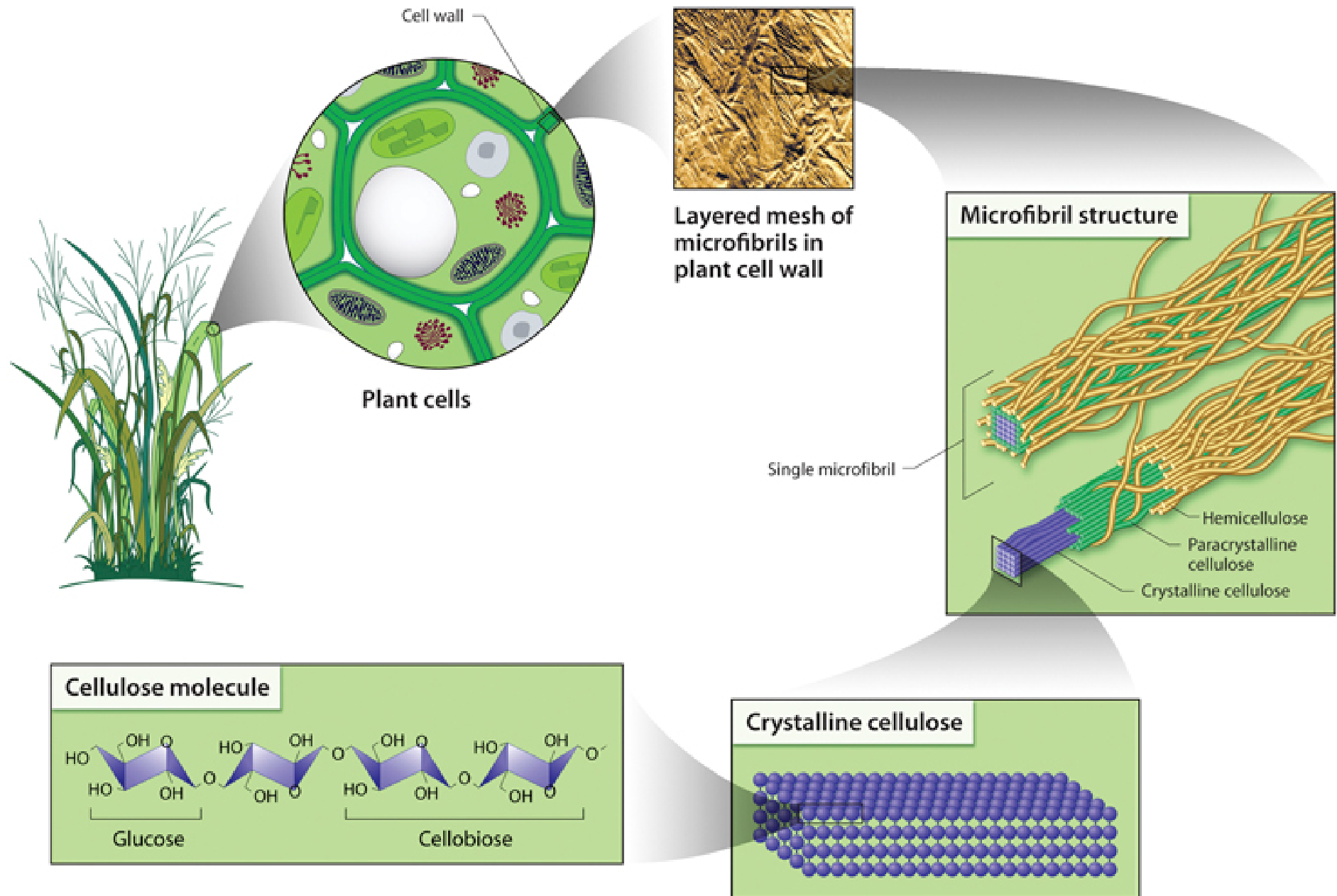
Polímeros naturais e sintéticos

- Naturais
 - Celulose, amido, borracha natural, quitosana...
- Sintéticos
 - Fabricados com matérias-primas de origem petroquímica
 - Poliolefinas: eteno, propileno
 - Vinílicos: cloreto de vinila, poliestireno...
 - Acrílicos: metacrilato de metila, acrilato de butila
 - Poliésteres, poliamidas, poliuretanos

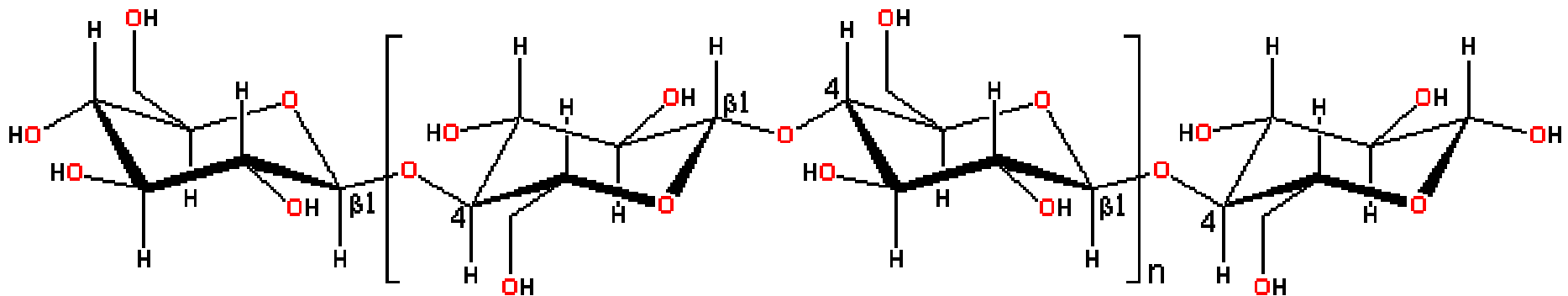
Celulose



- Polímero mais abundante, é uma poli(glicose)
- Obtida de materiais lignocelulósicos
 - madeira, bagaço de cana, palha...
 - também existe em bactérias e outros organismos
- Principal componente do papel e papelão
- Dissolvida e reprecipitada:
 - celulose regenerada: fibras e filmes
- Muitos derivados
 - acetatos, nitratos, éteres, carboximetilcelulose



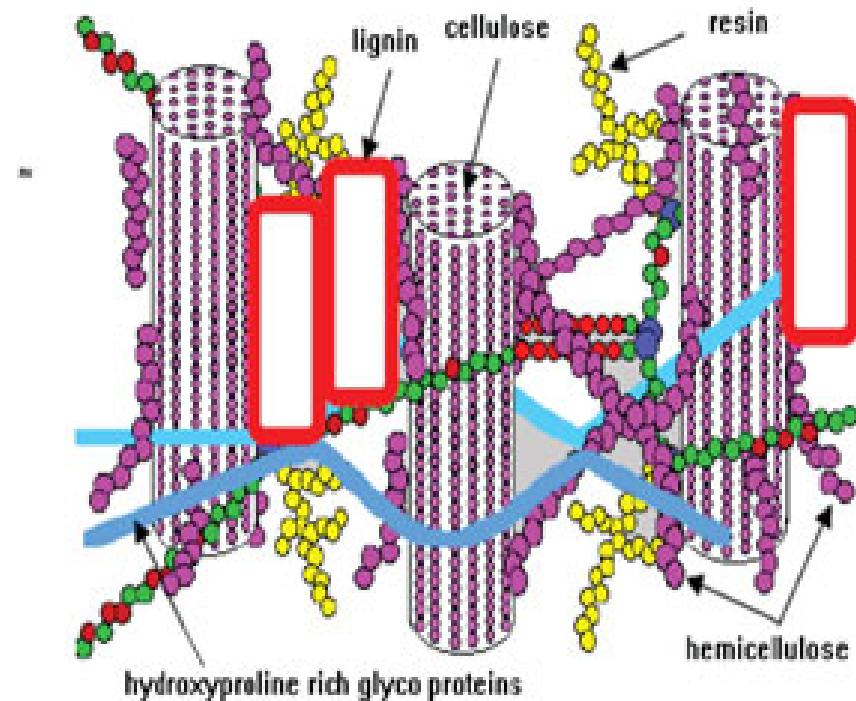
Uma estrutura muito estável



- Forte associação entre as cadeias, pontes-H
- Poucos solventes
- Decomposição térmica, antes de fundir
- Modificação química exige condições agressivas
- Resistente à hidrólise
- Resultado de bilhões de anos de evolução

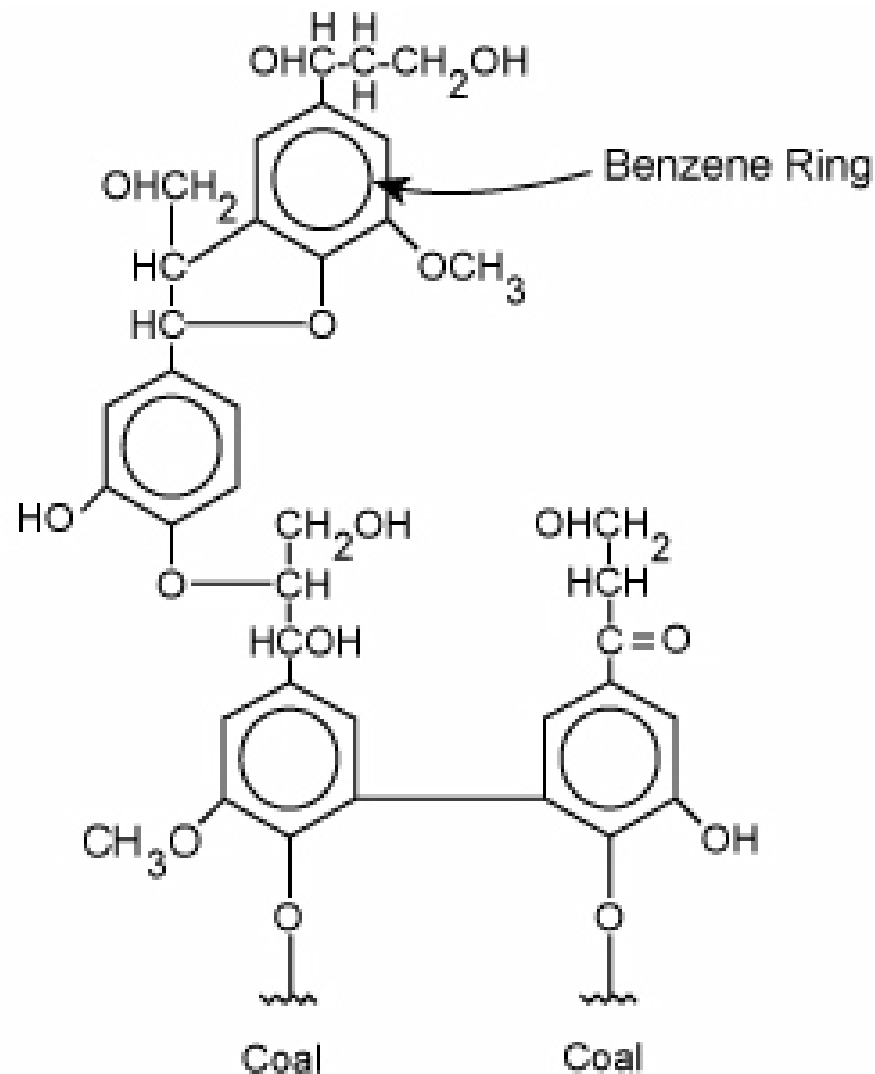
Materiais lignocelulósicos

- Na madeira, celulose está protegida (envolvida) em lignina.
- Quimicamente resistente, tem de ser removida para permitir o aproveitamento da celulose
- Na fabricação de papel: pasta química e pasta mecânica
- Matéria-prima básica das biorefinarias alimentadas com madeira e palha



Wood Microscopic Structure

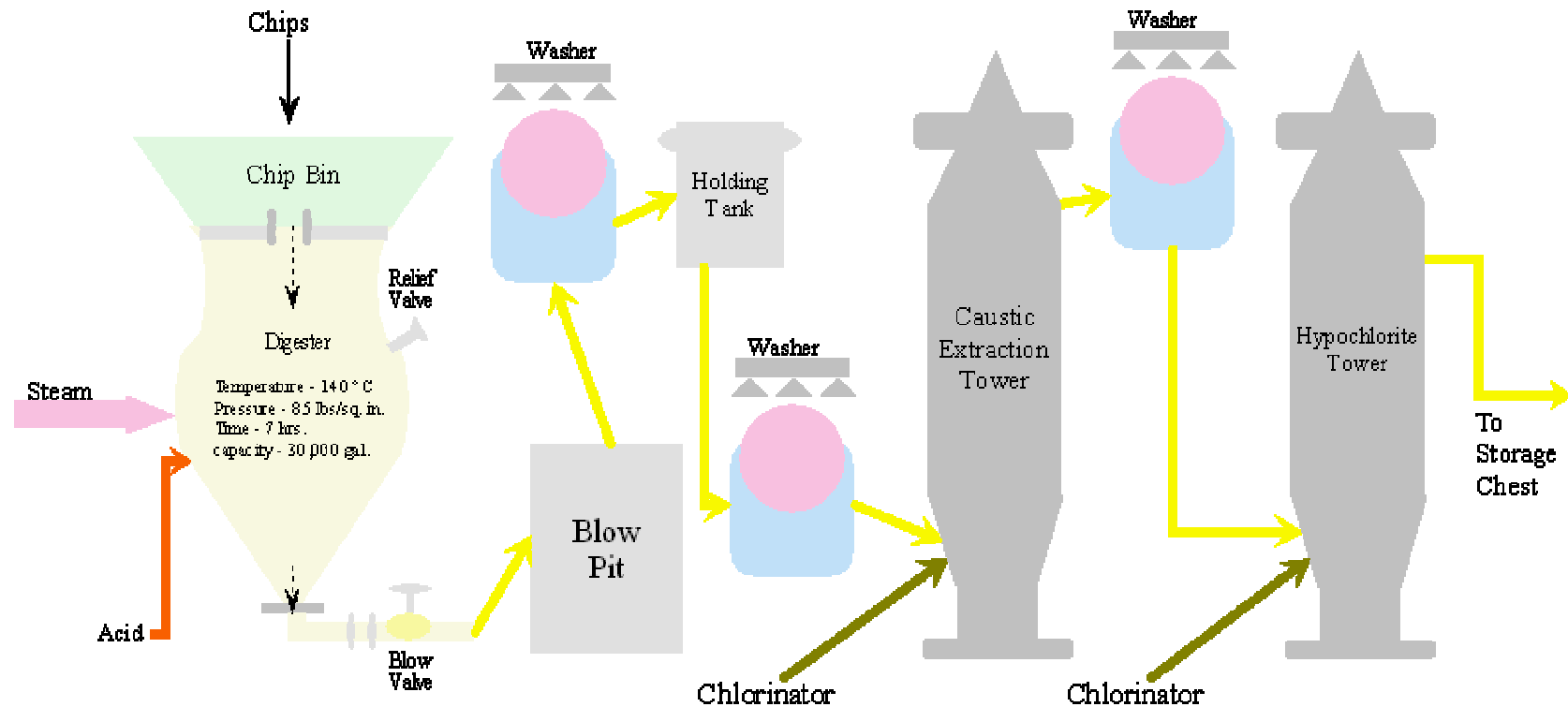
Lignina: polímero que encapa a celulose



Extraindo a celulose

Processo a sulfito: bisulfito de cálcio

Processo a sulfato: soda cáustica e sulfeto de sódio



Sulphite Pulp Process

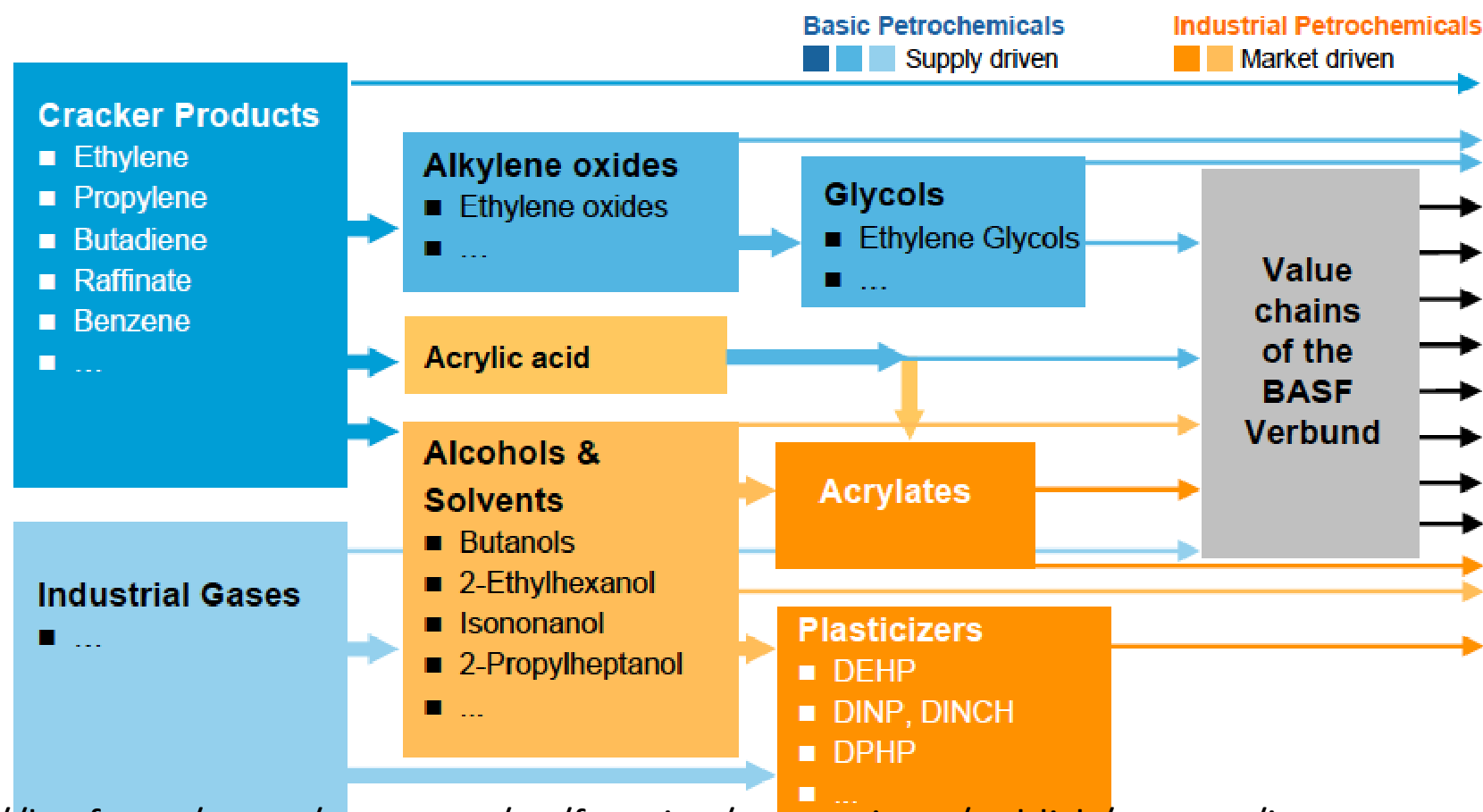
Amido

- Muito usado como alimento
- Uso crescente em polímeros termoplásticos biodegradáveis
- Amilose e amilopectina
- Solúvel em água
 - derivatização é mais fácil que a da celulose
- Facilmente hidrolisado → glicose

Polímeros sintéticos: do petróleo e gás



Petrochemicals – the enabler for BASF's value chains

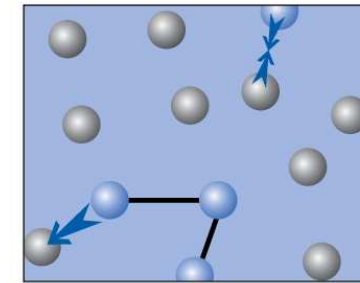


Polímeros sintéticos

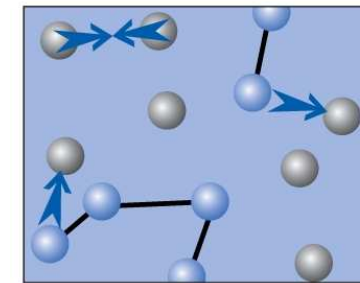
- Fabricados por polimerização de monômeros
- Dois grupos principais
 - Condensação (em etapas)
 - Álcoois + ácidos, ácidos + aminas, isocianatos + álcoois...
 - Hidroxiácidos, aminoácidos, lactonas...
 - Polimerização em cadeia
 - Compostos com ligações duplas, insaturados
 - Alcenos, dienos, compostos contendo grupos vinila

Polimerização por condensação:
poliamida, poliéster, poliuretana,
policarbonato

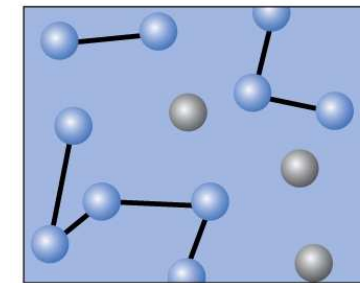
A cadeia é iniciada pela
condensação de dois
monômeros, podendo haver
condensação de oligômeros



(a)

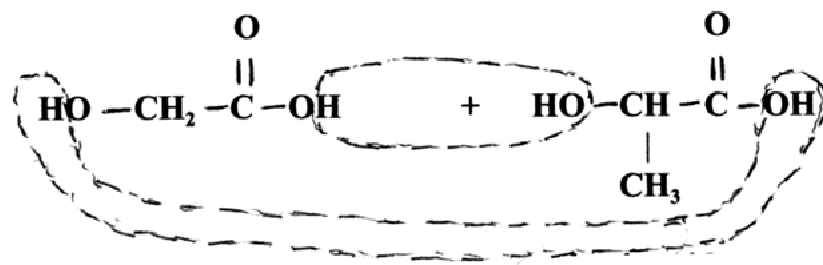


(b)



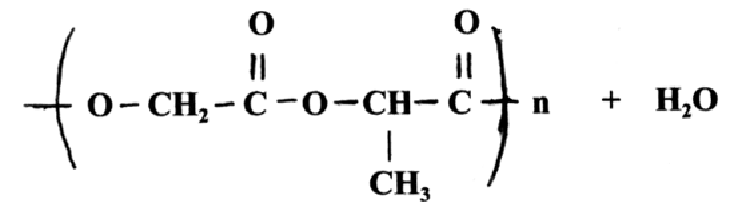
(c)

CONDENSATION POLYMER



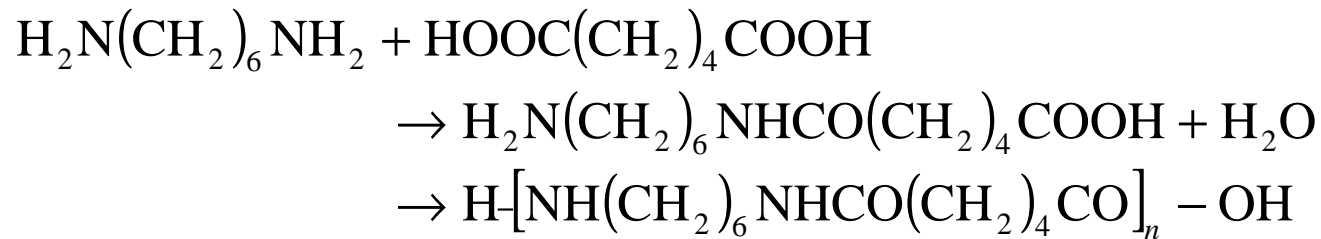
glycolic acid

lactic acid



repeating unit

Cinética de polimerização: condensação



$$\text{Eq.26.5a} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[\text{OH}][A]$$

$$\text{Eq.26.7} \quad p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

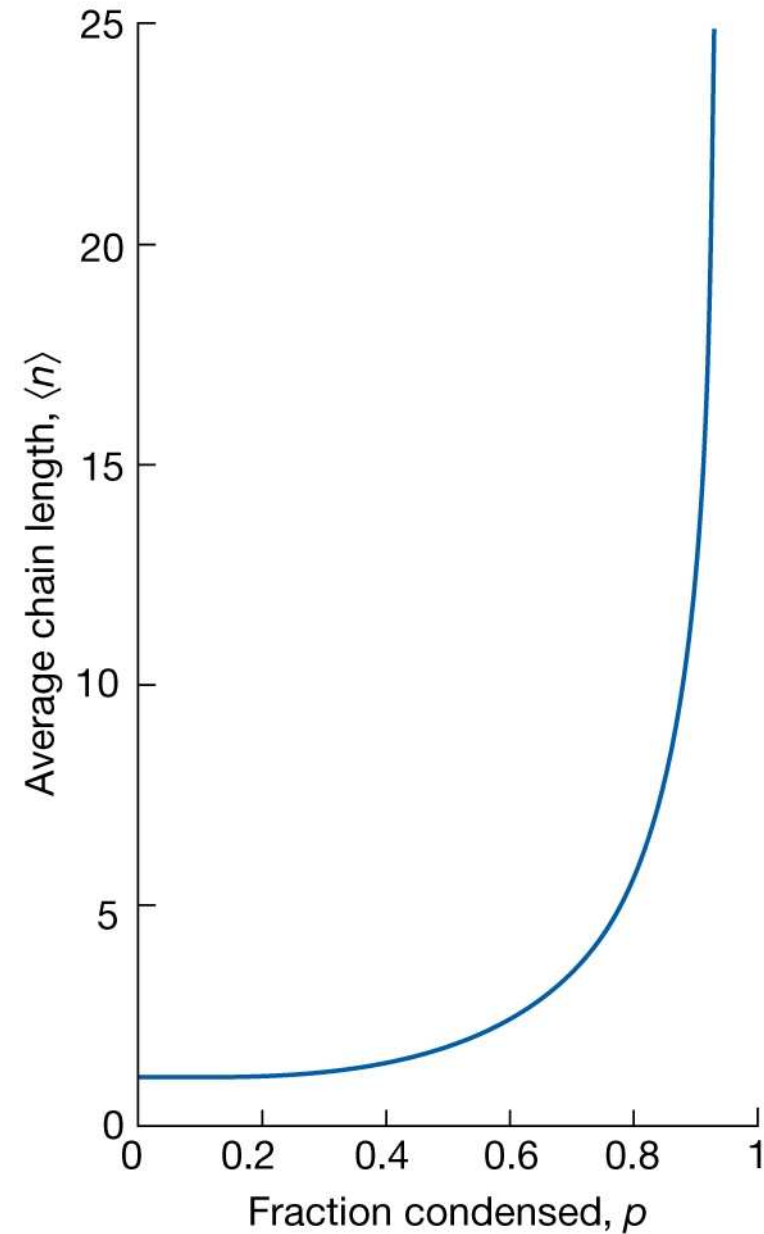
$$\text{Eq.26.5b} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

$$\text{Eq.26.8a} \quad \langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1 - p}$$

$$\text{Eq.26.6} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

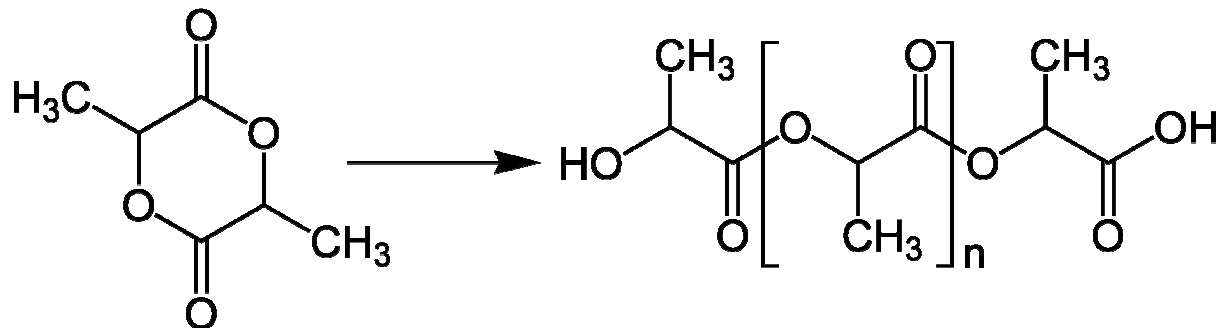
$$\langle n \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p}$$

Para se ter um polímero útil,
a reação tem de ser **completa**
e estequiométrica.

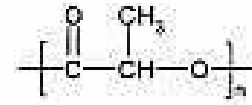


Monômeros de origem natural

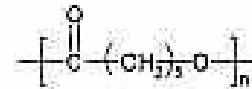
- Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition Anders Södergård, Progress in Polymer Science 27, 2002, 1123-1163
 - Muitos polímeros são baseados no ácido láctico.
 - São obtidos por policondensação, polimerização com abertura de cadeia, extensão de cadeia e enxertia.
 - Produtos modificados por reações pós-polimerização (peróxido, processamento por radiação).
 - Derivados de D,D-lactida e L,L-lactida, glicólido (GA), epsilon-caprolactona (CL), carbonato de trimetileno (TMC), 1,5-dioxepan-2-ona (DXO) e outros análogos cíclicos.



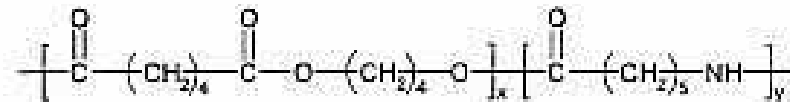
Poliésteres biodegradáveis



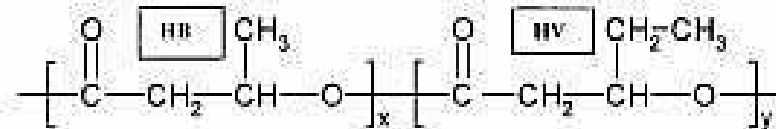
Poly(lactic acid) (PLA)



Polycaprolactone (PCL)



Polyesteramide (PEA)



Polyhydroxyalkanoate: *Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)* (PHBV)



Aliphatic copolyester: *Poly(butylene succinate adipate)* (PBSA)

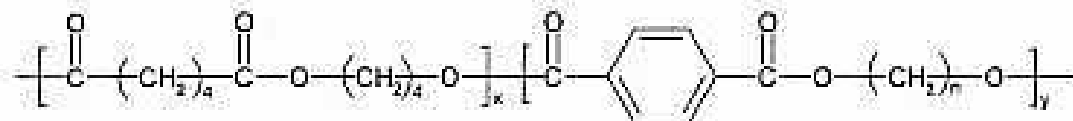


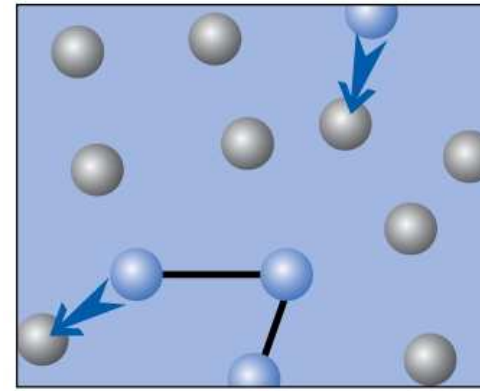
Figure 2. Chemical structures of different biodegradable polyesters.

Cinética de polimerização em
cadeia:
as cadeias crescem pela
incorporação de monômeros a
uma cadeia já existente

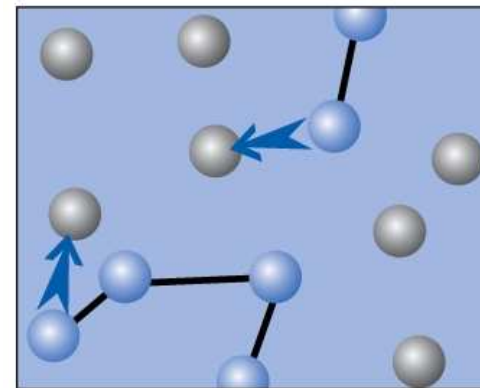
Iniciação

Propagação

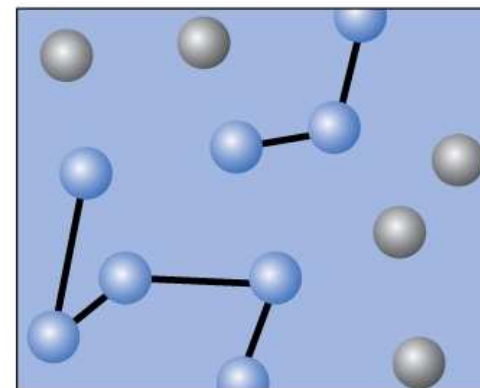
Terminação



(a)

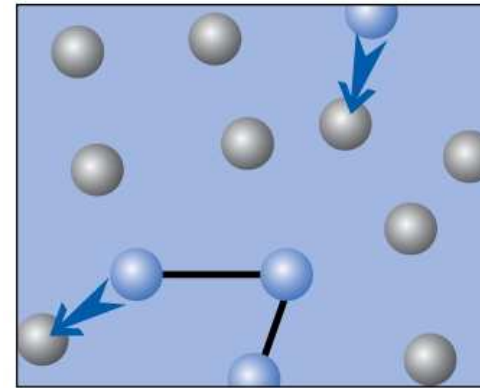


(b)

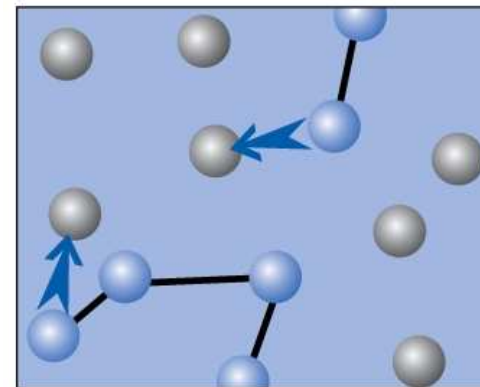


(c)

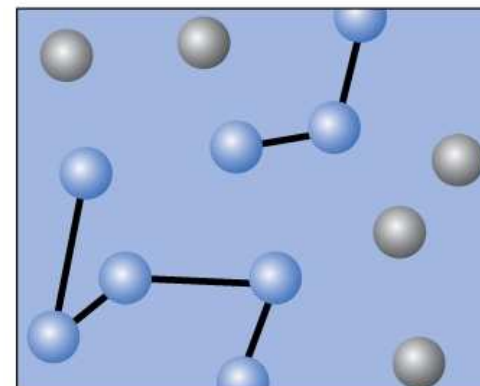
Propagação muito rápida,
pode sair de controle



(a)



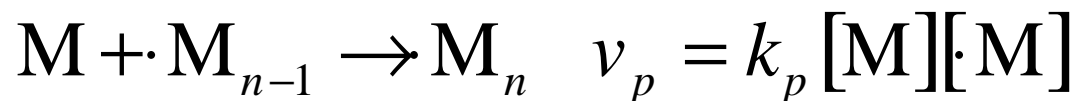
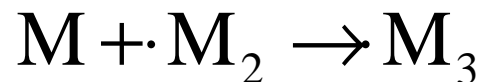
(b)



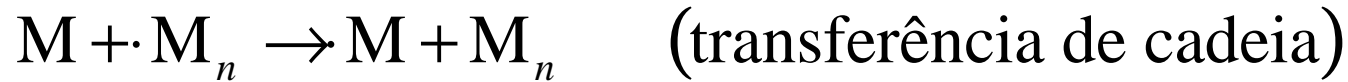
(c)



$$v = k[\text{I}]^{1/2}[\text{M}] \quad \text{é a equação cinética global}$$



$$\left(\frac{d[\cdot\text{M}]}{dt} \right)_{\text{produção}} = 2fk_i[\text{I}]$$



$$v_t = k_t [\cdot M]^2$$

$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt} \right)_{\text{terminação}} = -2k_t [\cdot M]^2$$

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2fk_i[I] - 2k_t[\cdot M]^2 = 0 \quad \text{estado estacionário}$$

$$[\cdot M] = \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

$$v_p = k_p [\cdot M][M] = k_p \left(\frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

Comprimento cinético de cadeia e grau de polimerização

$$\nu = \frac{\text{número de unidades de monômero consumidas}}{\text{número de centros ativos produzidos}}$$

$$\nu = \frac{\text{velocidade de propagação das cadeias}}{\text{velocidade de produção de radicais}}$$

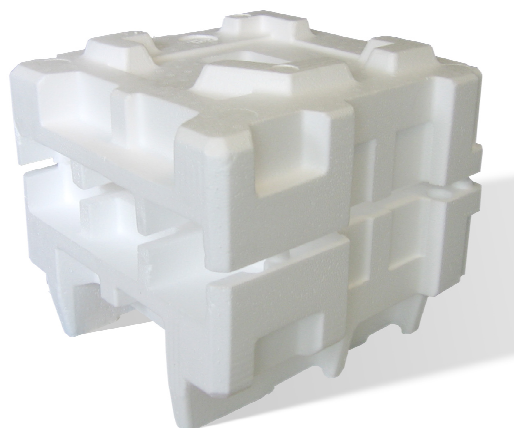
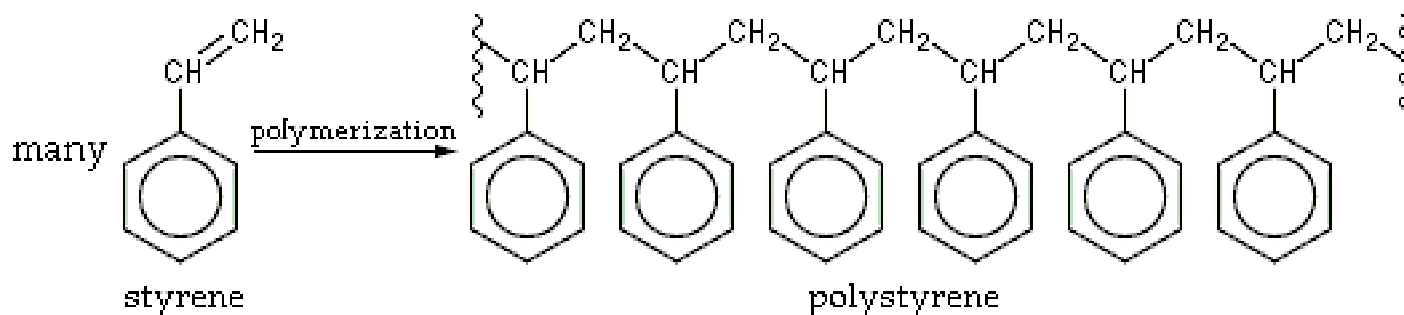
$$\nu = \frac{k_p [\cdot M][M]}{2k_t [M\cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [\cdot M]}$$

$$\nu = k[M][I]^{-1/2} \quad k = \frac{1}{2} k_p (fk_i k_t)^{-1/2}$$

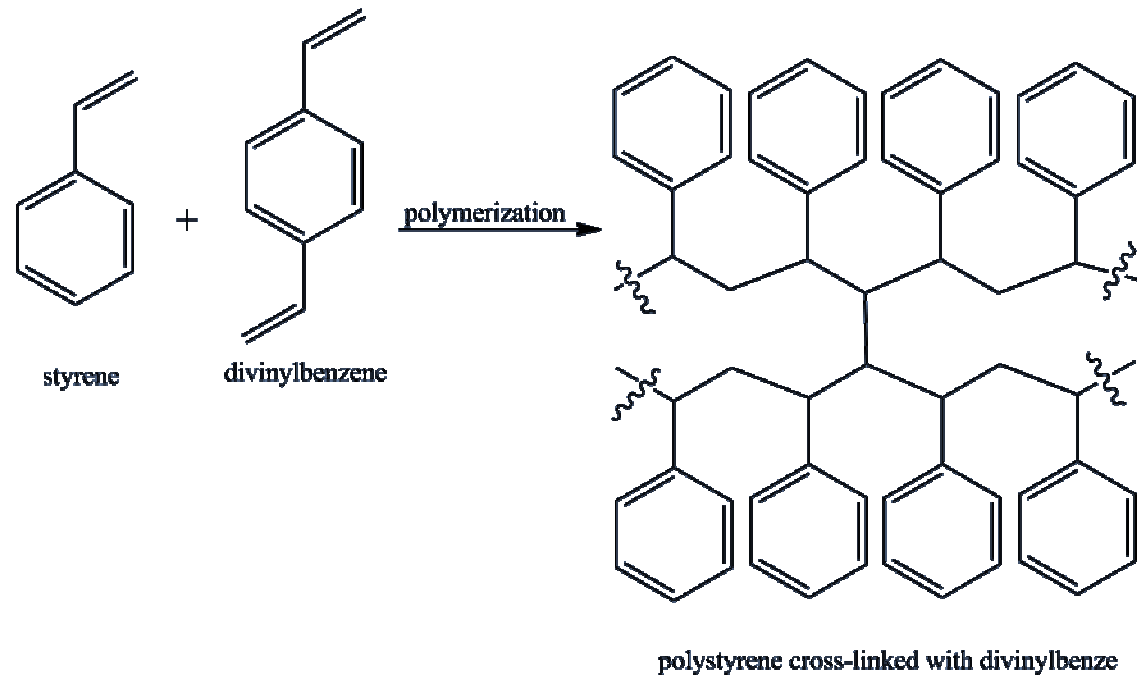
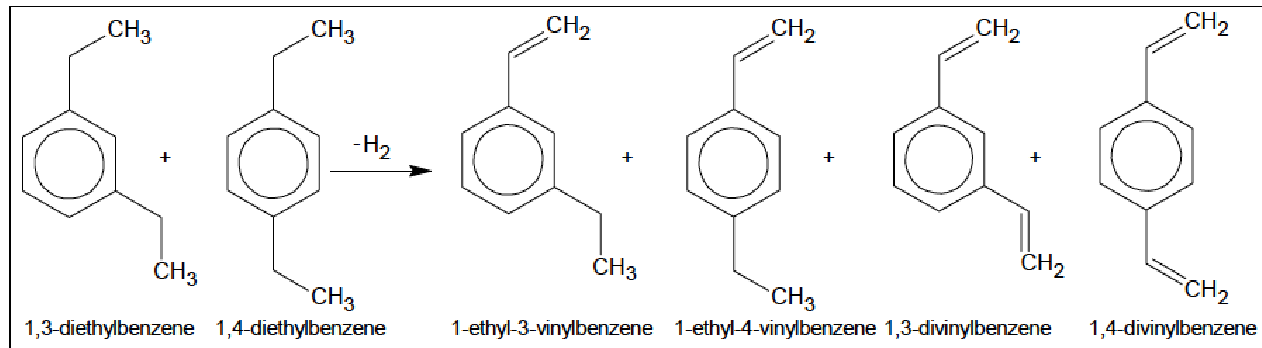
$$\langle n \rangle = 2\nu = 2k[M][I]^{-1/2} \quad \text{terminação por recombinação}$$

Cadeias lineares, ramificadas ou reticuladas

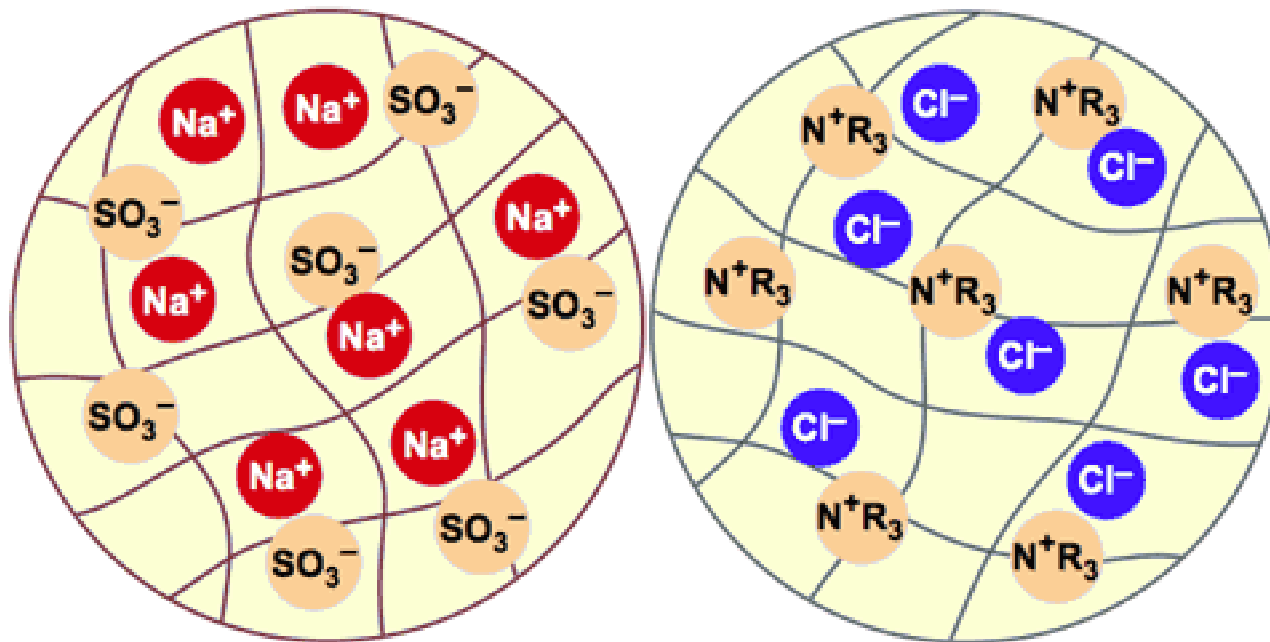
- Polimerização de alcenos forma cadeias lineares:



Agente de reticulação



Aplicação: resinas de troca-iônica



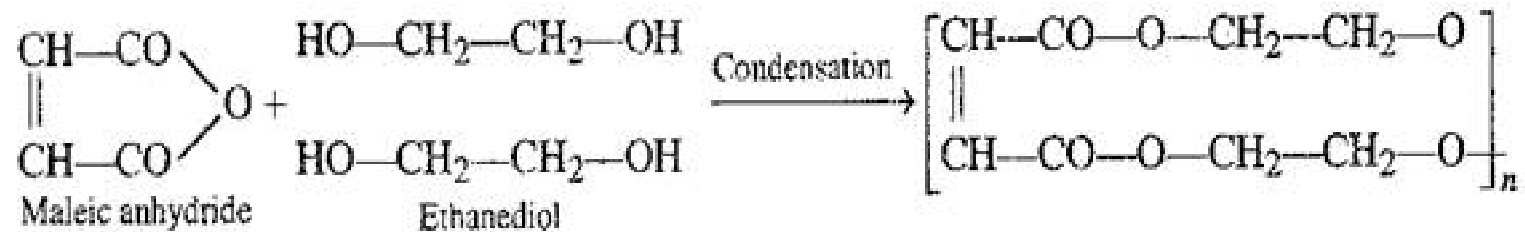
Grupos sulfonato fixos na matriz: troca de cátions

Grupos amônio quaternário fixos na matriz: troca de ânions

Polímeros formados por condensação

E reação em cadeia

- Poliéster reticulado



- O poli(maleato de etileno) tem uma insaturação e pode co-polimerizar com estireno.
- O produto pode ser reticulado nas cadeias de poliéster ou nas vinílicas (de estireno).

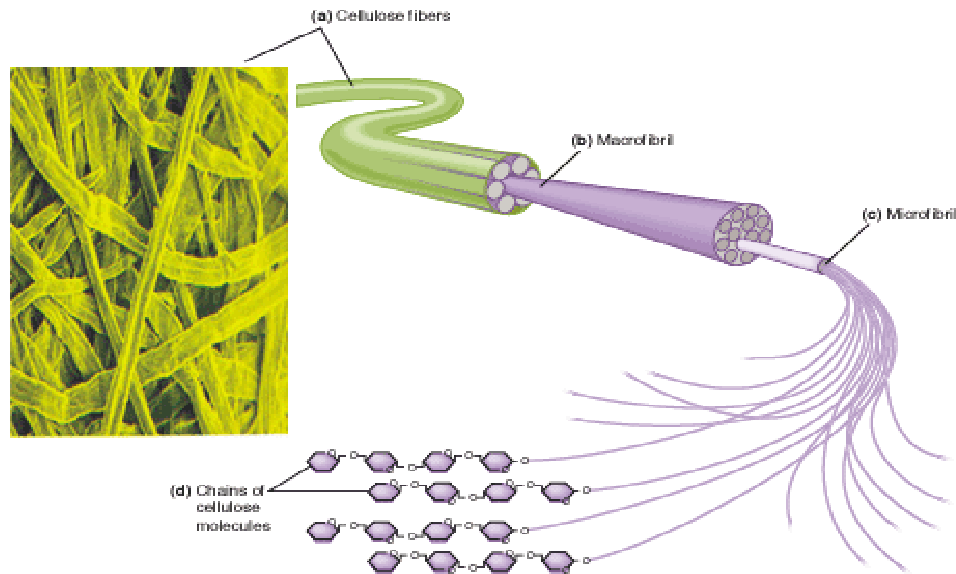
Caminhões mais leves



Heavy truck, lightweight hood: The nanofilled low-density polyester resin used in the multipart hood assembly on this Navistar's Class 8 truck is formulated for a Class A finish and achieves a 21 percent weight savings. Source: Ashland Inc.

Resíduos de monômeros

- Nas cinéticas por reações em cadeia, coexistem cadeias muito longas com monômero.
 - O produto pode conter restos de monômero
 - Etileno em polietileno
 - Estireno e acrílicos em tintas
 - VC em PVC



Resumo

- Polímeros naturais são produzidos por extração e modificação de materiais de origem vegetal ou animal.
- Polímeros sintéticos são produzidos por reações de polimerização.
 - condensação
 - em cadeia (radicais)
- Propriedades dos polímeros dependem muito da cinética e do grau de avanço da polimerização.

Exercício

1. Escreva as reações de formação e as fórmulas estruturais de cinco diferentes polímeros formados por policondensação. Use exemplos reais.
2. PET é fabricado com etilenoglicol. O que aconteceria, se substituíssemos o etileno glicol pelo glicerol?
3. Escreva as reações de formação e as fórmulas estruturais de cinco diferentes polímeros formados por reação em cadeia. Use exemplos reais.
4. Monte uma tabela com dados que representem a escala de produção de cada um dos polímeros que você escreveu acima, no Brasil e no mundo.
5. Localize uma patente posterior ao ano 2000, relativa a um produto polimérico ou ao seu processo de fabricação. a) quais são as principais reivindicações da patente? b) qual é o seu campo de aplicação e as vantagens que ela introduz?