

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MIRELLA AKEMI YAMADA IGLESIAS

Estudo da caracterização química e transições térmicas do
poli(glicerol sebacato) sintetizado em micro-ondas comum

São Carlos

2021

MIRELLA AKEMI YAMADA IGLESIAS

Estudo da caracterização química e transições térmicas do
poli(glicerol sebacato) sintetizado em micro-ondas comum

Monografia apresentada ao curso de
Engenharia de Materiais e Manufatura da
Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, como requisito
para a obtenção do Título de Engenheira de
Materiais e Manufatura.

Orientadora: Prof. Dr. Marcia Cristina
Branciforti

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

I24e	Iglesias, Mirella Akemi Yamada Estudo da caracterização química e transições térmicas do poli(glicerol sebacato) sintetizado em micro-ondas comum / Mirella Akemi Yamada Iglesias; orientadora Marcia Cristina Branciforti. São Carlos, 2021. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2021. 1. Poli(glicerol sebacato). 2. Síntese em micro-ondas. 3. Espectroscopia no infravermelho. 4. Calorimetria exploratória diferencial. I. Título.
------	--

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: Mirella Akemi Yamada Iglesias
Título do TCC / Title: Estudo da caracterização química e transições térmicas do poli(glicerol sebacato) sintetizado em micro-ondas comum
Data de defesa / Date: 02/12/2021

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professora Associada Marcia Cristina Branciforti (orientador)	Aprovada
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Professor Doutor Marcelo Aparecido Chinelatto	Aprovada
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Mestre Vinicius de Oliveira	Aprovada
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee

Professora Doutora Marcia Cristina Branciforti

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Clarice E. Yamada e
Marco E. Iglesias Kumazono, por
todo amor, apoio e luta dedicados à
minha formação.*

AGRADECIMENTO

Aos meus pais, Clarice E. Yamada e Marco E. Iglesias Kumazono, por todo amor e suporte durante todos esses anos de estudo, e pelo apoio e incentivo às minhas decisões.

À família Iglesias, por sempre apoiar e incentivar meus estudos; mesmo longe fisicamente, sempre se fizeram presentes em minha vida.

À professora Dr. Marcia Cristina Branciforti, por me apresentar a este tema, pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Vinicius de Oliveira, por toda ajuda, suporte e confiança depositados para a elaboração deste trabalho.

A todos os funcionários e técnicos do departamento da Engenharia de Materiais da USP São Carlos, pelo cuidado, ensinamentos e zelo, não somente neste trabalho, mas durante todo o período de graduação.

RESUMO

IGLESIAS, M. A. Y. **Estudo da caracterização química e transições térmicas do poli(glicerol sebacato) sintetizado em micro-ondas comum.** 2021. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Este estudo foi realizado para comparar propriedades químicas do poli(glicerol sebacato) (PGS) sintetizado em micro-ondas comum. A síntese do PGS ocorre por policondensação, em duas etapas: pré-polimerização e cura. Neste trabalho, realizou-se a análise de quatro amostras: duas amostras de pré-polímero de PGS sintetizadas em micro-ondas comum, com parâmetros diferentes; e duas amostras de elastômeros, obtidas da cura dos pré-polímeros anteriores em forno a vácuo sob mesmos parâmetros. As amostras dos pré-polímeros foram nomeadas PS1 e PS2 e as amostras dos elastômeros de ES1 e ES2. As amostras PS1 e ES1 são relativas à síntese S1 (menor potência em micro-ondas na primeira etapa, com potência variável) e as amostras PS2 e ES2 são relativas à síntese S2 (potência do micro-ondas fixa a 680 W). Para a caracterização química do material, realizou-se ensaios de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), nos quais verificou-se um baixo grau de esterificação da amostra PS1, quando comparado com o da amostra PS2. Entretanto, os espectros de FTIR das amostras de elastômeros apresentaram poucas diferenças entre si. A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para analisar as propriedades térmicas das amostras quanto às transições térmicas dos materiais. Os pré-polímeros apresentaram comportamentos diferentes um dos outros, com maior cristalinidade no PS2. A partir da curva de DSC da amostra PS1 foi possível observar a presença de oligômeros e monômeros, confirmando o resultado de FTIR. Após a cura, a amostra ES1 passou a apresentar maior cristalinidade que a amostra ES2. O estudo foi comparado com outros da literatura e mostrou que os parâmetros da pré-polimerização também são importantes para as propriedades finais desejadas do PGS, além da viabilidade de produção do polímero em micro-ondas comum.

Palavras-chave: Poli(glicerol sebacato), síntese em micro-ondas, espectroscopia no infravermelho, calorimetria exploratória diferencial.

ABSTRACT

IGLESIAS, M. A. Y. **Study of the chemical characterization and thermal transitions of poly(glycerol-sebacate) synthesized in common microwave.** 2021. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2021.

The aim of this study is to compare the chemical proprieties of poly(glycerol-sebacate) (PGS) synthesized in domestic microwave. The synthesis occurs by polycondensation in two steps: prepolymerization and curing. In this work, it was performed the analysis of two PGS pre-polymers samples synthesized in common microwave, with different parameters, and two PGS elastomers obtained by the curing of previous pre-polymers in a vacuum oven, under the same conditions. The prepolymer samples were named PS1 and PS2 and the elastomer samples were named ES1 and ES2. The samples PS1 and ES1 correspond to the synthesis S1 (lower microwave power in the first step, with variable power) and the samples PS2 and ES2 correspond to the synthesis S2 (microwave power fixed at 680 W). The Fourier-transform infrared spectroscopy was performed to analyze the composition of the material, in which a low degree of esterification of sample PS1 was verified when compared to sample PS2. However, the spectra of the elastomer samples showed few differences between them. The differential exploratory calorimetry technique was performed to analyze the thermal properties of the samples regarding thermal transitions. The prepolymers showed different behaviors from each other, with higher crystallinity in PS2. From the spectrum of sample PS1 it was possible to observe the presence of oligomers and monomers, confirming the FTIR spectrum. After curing, sample ES1 presented higher crystallinity than sample ES2. The study was compared with others in the literature and showed that the prepolymerization parameters are also important for the target properties of PGS, depending on the application. It also showed the viability of the manufacturing process of the polymer in common microwave.

Keywords: Poly(glycerol-sebacate), microwave synthesis, fourier-transform infrared spectroscopy, differential exploratory calorimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações de síntese do PGS: a) pré-polimerização; b) cura	29
Figura 2 - Esquema óptico de um FTIR	38
Figura 3 - Esquemático de interferências: a) construtiva; b) destrutiva	39
Figura 4 - Interferograma e espectro IR natural (feixe único) de deformação axial e deformação angular	40
Figura 5 - Exemplo dos tipos de estiramento para o grupo metila	40
Figura 6 - Exemplos de tipos de vibrações para o grupo metila.....	41
Figura 7 - Exemplo das frequências de vibração de ligações carbono-carbono.....	42
Figura 8 - Exemplo de frequências de vibração de ligações simples de diferentes átomos com carbono	42
Figura 9 - Espectro FTIR do glicerol.....	43
Figura 10 - Espectro FTIR do ácido sebácico	43
Figura 11 - Esquema ilustrativo das técnicas de DSC: a) DSC por fluxo de calor; b) DSC de compensação de potência	45
Figura 12 - Características de uma curva DSC.....	46
Figura 13 - Esquema para determinação da temperatura de transição vítrea	47
Figura 14 - Fusão e cristalização com indicação das temperaturas extrapoladas de início (onset) e final (endset) do pico	48
Figura 15 - Fotos do aspecto físico dos pré-polímeros e elastômeros.....	51
Figura 16 - Espectro FTIR referente aos pré-polímeros PS1 e PS2	54
Figura 17 - Espectro FTIR dos elastômeros ES1 e ES2	56
Figura 18 - Ampliação das curvas de FTIR do PS1 e ES1 a) Ampliação entre os números de onda 3100 a 3700 cm ⁻¹ , referente à absorção do grupo hidroxila; b) Ampliação entre os valores de 1600 a 1800 cm ⁻¹ , referente à carbonila; c) Ampliação entre os valores de 1000 a 1300 cm ⁻¹ , referente à ligação C-O	57
Figura 19 - Ampliação das curvas de FTIR do PS2 e ES2 a) Ampliação entre os valores de 3100 a 3700 cm ⁻¹ , referente à hidroxila; b) Ampliação entre os valores de 1600 a 1800 cm ⁻¹ , referente à carboxila; c) Ampliação entre os valores de 1000 a 1300 cm ⁻¹ , referente à ligação C-O.....	57
Figura 20 - Espectro FTIR das amostras de pré-polímeros de Sanmartín (2017)	58
Figura 21 - Espectros FTIR das amostras de pré-polímeros e elastômeros obtidas por Lau (2018)	60
Figura 22 - Espectros FTIR das amostras de Li e colaboradores (2015)	61

Figura 23 - Espectros FTIR das amostras de a) pré-polímeros e b) elastômeros de Aydin e colaboradores (2013)	63
Figura 24 – Espectros FTIR de: a) ácido sebácico, b) pré-polímero de PGS e c) elastômero de PGS	63
Figura 25 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do pré-polímero PS1	65
Figura 26 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do pré-polímero PS2	66
Figura 27 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento das amostras a) ES1; b) ES2	68
Figura 28 - Curvas DSC de aquecimento de amostras de pré-polímeros PSanNit em tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 8 e 24 horas a 130 °C de Sanmartín (2017)	70
Figura 29 - Curvas DSC de aquecimento das amostras de pré-polímeros PSan sintetizadas sob diferentes atmosferas de Sanmartín (2017)	71
Figura 30 - Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da amostra de PGS de Cai e Liu (2008)	71
Figura 31 - Curva DSC de aquecimento dos elastômeros de Aydin e colaboradores (2013) ..	72
Figura 32 – Curvas DSC de aquecimentos das amostras de pré-polímero e elastômeros obtidos por Jaafar e colaboradores (2010)	73
Figura 33 - a) Chapa aquecedora com rotação; b) Capela de exaustão de gases	75
Figura 34 - Micro-ondas industrial Microwave Research & Applications Inc	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de pré-polimerização da síntese convencional	31
Tabela 2 - Parâmetros de cura para obtenção dos elastômeros	33
Tabela 3 - Parâmetros da pré-polimerização em micro-ondas	34
Tabela 4 - Parâmetros de cura	35
Tabela 5 - Parâmetros de pré-polimerização em micro-ondas para obtenção das amostras estudadas neste trabalho	36
Tabela 6 - Parâmetros de cura para obtenção dos elastômeros estudados neste trabalho	37
Tabela 7 - Grau de esterificação (GE) dos pré-polímeros (PS1 e PS2) e dos elastômeros (ES1 e ES2), produzidos por Oliveira e colaboradores (2020)	57
Tabela 8 - Grau de esterificação (GE) dos pré-polímeros obtidos por Sanmartín (2017)	59
Tabela 9 - Grau de esterificação (GE) das amostras de pré-polímeros de Lau (2018)	60
Tabela 10 - Graus de esterificação (GE) das amostras de Li e colaboradores (2015)	61
Tabela 11 - Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de início ($T_{c\ onset}$) e de fim ($T_{c\ endset}$) do processo de cristalização, entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperaturas de início ($T_{m\ onset}$) e de fim ($T_{m\ endset}$) do processo de fusão e entalpia de fusão (ΔH_m) das amostras PS1 e PS2	67
Tabela 12 - Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de início ($T_{c\ onset}$) e de fim ($T_{c\ endset}$) do processo de cristalização, entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperaturas de início ($T_{m\ onset}$) e de fim ($T_{m\ endset}$) do processo de fusão e entalpia de fusão (ΔH_m) das amostras ES1 e ES2	68
Tabela 13 - Variação de entalpia de fusão das amostras de pré-polímero e PGS obtido por Jaafar e colaboradores (2010)	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	-	Calorimetria exploratória diferencial
ES1	-	Elastômero obtido da síntese S1
ES2	-	Elastômero obtido da síntese S2
FDA	-	<i>Food and Drug Administration</i> (Administração de Alimentos e Medicamentos)
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GE	-	Grau de esterificação
GI	-	Grau de inchamento
IR	-	Infravermelho
m_1	-	Massa (g) de um átomo em uma ligação na Equação 2
m_2	-	Massa (g) de outro átomo em de uma ligação na Equação 2
N/D	-	Não definido
PGS	-	Poli(glicerol sebacato)
PS1	-	Pré-polímero obtido da síntese S1
PS2	-	Pré-polímero obtido da síntese S2
S1	-	Síntese 1 (método em micro-ondas comum, 120 °C e variação de potência)
S2	-	Síntese 2 (método em micro-ondas comum, 170 °C e potência fixa 680 W)
T_c	-	Temperatura de cristalização
T_g	-	Temperatura de transição vítrea
T_m	-	Temperatura de fusão
THF	-	Tetraidrofurano
μ	-	Massa reduzida
ΔH	-	Variação de entalpia
δ	-	Diferença de caminho óptico
ν	-	Frequência
λ	-	Comprimento de onda

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	-	Grau Celsius
c	-	Velocidade da luz
K	-	Constante de força (dinas/s)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	Síntese do PGS	28
2.1.1	Síntese convencional	30
2.1.2	Síntese em micro-ondas.....	33
2.1.2.1	Revisão da literatura	33
2.1.2.2	Revisão do método aplicado nas amostras deste trabalho	35
2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	37
2.2.1	Funcionamento do FTIR.....	38
2.2.2	Interpretação de espectro infravermelho	40
2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	44
2.3.1	Eventos térmicos	45
2.3.1.1	Interpretação de gráficos de DSC.....	45
3	OBJETIVOS.....	50
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	51
4.1	Materiais	51
4.2	Métodos	51
4.2.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	52
4.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	53
5.1.1	Pré-polímeros	53
5.1.2	Elastômeros	54
5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	65
5.2.1	Pré-polímeros	65
5.2.2	Elastômeros	67
5.3	Comparação de custos entre os métodos de síntese	74
6	CONCLUSÃO.....	77
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS	80

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a falha de tecidos ou órgãos, seja parcial ou total, nos seres humanos gera grande preocupação em termos de saúde. As estratégias tradicionais, como uso de próteses e equipamentos mecânicos, vêm sendo desenvolvidas e salvo a vida de muitos pacientes, entretanto podem causar problemas a longo prazo, como uma falha mecânica, rejeição pelo corpo do paciente, danos e inflamações aos tecidos saudáveis ao redor do implante, descoordenação das peças com os movimentos do local onde foi implantado, além dos riscos apresentados durante e após a cirurgia (CONEJERO-GARCÍA et al., 2017).

As reconstruções de tecidos e órgãos também podem ocorrer com o uso de polímeros biomédicos *in vivo*, porém, assim como as próteses, podem trazer complicações a longo prazo, tais como as citadas anteriormente e reações indesejáveis devido às propriedades químicas e físicas do local de implantação, podendo levar até a reações tóxicas. Consequentemente, tais polímeros devem ser retirados do corpo após certo período de tempo (CAI; LIU, 2008; CONEJERO-GARCÍA et al., 2017).

Neste contexto, avanços em pesquisas de inovação na área biomédica vêm sendo realizados e a engenharia de tecido atua nessa área, com desenvolvimento de biomateriais poliméricos biodegradáveis reabsorvíveis e outros materiais poliméricos no geral. Neste grupo, os elastômeros biodegradáveis têm se destacado e constituem uma importante área de estudo na biomedicina (JEFFRIES et al., 2016). Suas propriedades mecânicas e comportamento de degradação trazem vantagens em seu uso, pois elimina a necessidade de remoção do polímero do local de implantação, no caso de reparação de tecido mole (AYDIN et al., 2013). Além disso, estes materiais apresentam uma maior capacidade de diversificação das propriedades mecânicas finais, aproximando-se das propriedades finais desejadas ao polímero a depender da aplicação, característica importante, uma vez que os tecidos moles do corpo humano apresentam diferentes características dependendo de cada região e órgão, com suas dinâmicas de movimentos (CONEJERO-GARCÍA et al., 2017).

Dentre os elastômeros, destaca-se o poli(glicerol sebacato) (PGS), um polímero biodegradável, biocompatível (*in vitro* e *in vivo*), flexível e resistente, com suas características físicas assemelhando-se aos tecidos moles do corpo humano. A menção do PGS ocorreu em 2002 por Wang e mais três colaboradores e foi desenvolvido, inicialmente, como um liberador controlado de medicamentos (CONEJERO-GARCÍA et al., 2017; SANMARTÍN, 2017). O PGS é capaz de atuar em ambientes com dinâmicas cíclicas, possui memória de forma e, diferente de outros polímeros, sua degradação ocorre principalmente pela erosão superficial,

sofrendo uma perda linear de massa com o tempo, evitando a perda brusca de eficiência, como acontece com outros materiais quando implantados em partes do corpo humano. Sua textura e extensibilidade pode coincidir com a de órgãos e tecidos, reduzindo as chances de inflamação causada pela abrasão entre o implante e o órgão/tecido nativo. (CAI; LIU, 2008; LI et al., 2015; JEFFRIES et al., 2016).

As propriedades do PGS o tornam ideal a aplicações em ambientes dinâmicos de tecidos moles, como cartilagem, músculos cardíacos, nervos, membranas do tímpano e vasos sanguíneos. Por apresentar pequena deformação plástica, ele é atrativo à área cardiovascular. Neste campo, ele pode ser utilizado como *scaffolds* porosos para produção de enxertos arteriais, pode atuar na regeneração do miocárdio, reconstrução de vasos sanguíneos ou válvulas cardíacas, e é possível utilizá-lo junto a outros polímeros, como o colágeno (AYDIN et al., 2013; CONEJERO-GARCÍA et al., 2017; JEFFRIES et al., 2016; LI et al., 2015;). Seu uso se estende à cartilagem, principalmente relacionado ao problema de artrite degenerativa, pode ser uma solução regenerativa de problemas musculoesquelético e regeneração de vias neurais. Neste último, é aplicado como *scaffold*, e sua biocompatibilidade foi testada tanto *in vitro* quanto *in vivo* (JEFFRIES et al., 2016; LI et al., 2015).

A atratividade do PGS também se dá pela versatilidade em termos de controle das propriedades físico-mecânicas e adaptabilidade na região alvo de aplicação. Suas propriedades mecânicas e taxa de degradação podem ser determinadas, até certo ponto, pelas condições de síntese do polímero. Outra consideração importante é que a sua produção é relativamente barata quando comparado com a produção de outros biomateriais (CONEJERO-GARCÍA et al., 2017).

De modo geral, a síntese do PGS ocorre por policondensação em duas etapas: pré-polimerização e cura. A etapa de pré-polimerização pode ser realizada de dois modos, o convencional e em micro-ondas. No modo convencional, a primeira etapa ocorre sob aquecimento em balão graduado em atmosfera de gás inerte, com tempo de reação variando de 24 horas a dias. No método em micro-ondas, a pré-polimerização ocorre por radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas, de 2,45 GHz, sob potência controlada e o tempo de reação pode variar de minutos a algumas horas. Normalmente, as variações das propriedades do elastômero são estudadas alterando-se os parâmetros de cura. Neste trabalho, são estudadas as propriedades físico-químicas do PGS sob influência de variações dos parâmetros da pré-polimerização. Além disso, o método em micro-ondas pode se tornar uma opção mais acessível à produção de PGS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O PGS apresenta grandes vantagens e inúmeras aplicações. Entretanto, apesar de todas as possibilidades de aplicações, na prática, ainda ocorre inconsistências pela dificuldade de reprodução de suas condições de processamento (LI et al., 2015).

2.1 Síntese do PGS

O PGS é obtido da policondensação de glicerol e ácido sebácico sem a necessidade de um catalisador. O glicerol e polímeros contendo ácido sebácico são liberados para uso em aplicações médicas pelo *FDA (Food and Drug Administration – Administração de Alimentos e Medicamentos)*, agência reguladora ligada ao departamento de saúde do governo norte-americano. Tais componentes podem ser submetidos às atividades metabólicas do corpo humano sem que haja efeitos citotóxicos (AYDIN et al., 2013; JEFFRIES et al., 2016; SANMARTÍN, 2017).

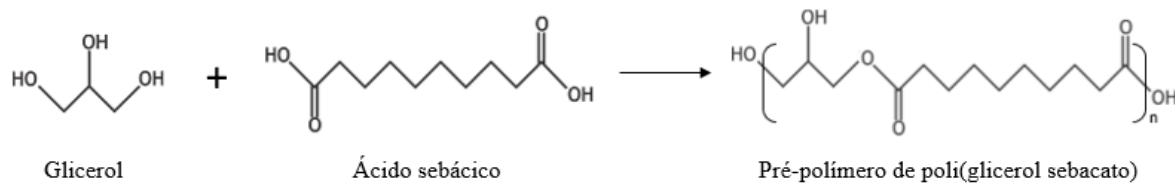
A estrutura molecular do elastômero sintetizado possui ligações de hidrogênio e ligações cruzadas entre os grupos de ácido carboxílico e hidroxila (AYDIN et al., 2013).

A síntese ocorre em duas etapas: (i) pré-polimerização do PGS, originando o pré-polímero de PGS; e (ii) cura a vácuo, que leva à obtenção do elastômero. Na síntese convencional, a pré-polimerização ocorre, normalmente, em balão sob aquecimento e em atmosfera de gás inerte, para evitar a oxidação dos reagentes e minimizar a perda de glicerol por evaporação, seguida da etapa de cura, em forno a vácuo (LI et al., 2015; LAU, 2018). A reação é apresentada na Figura 1.

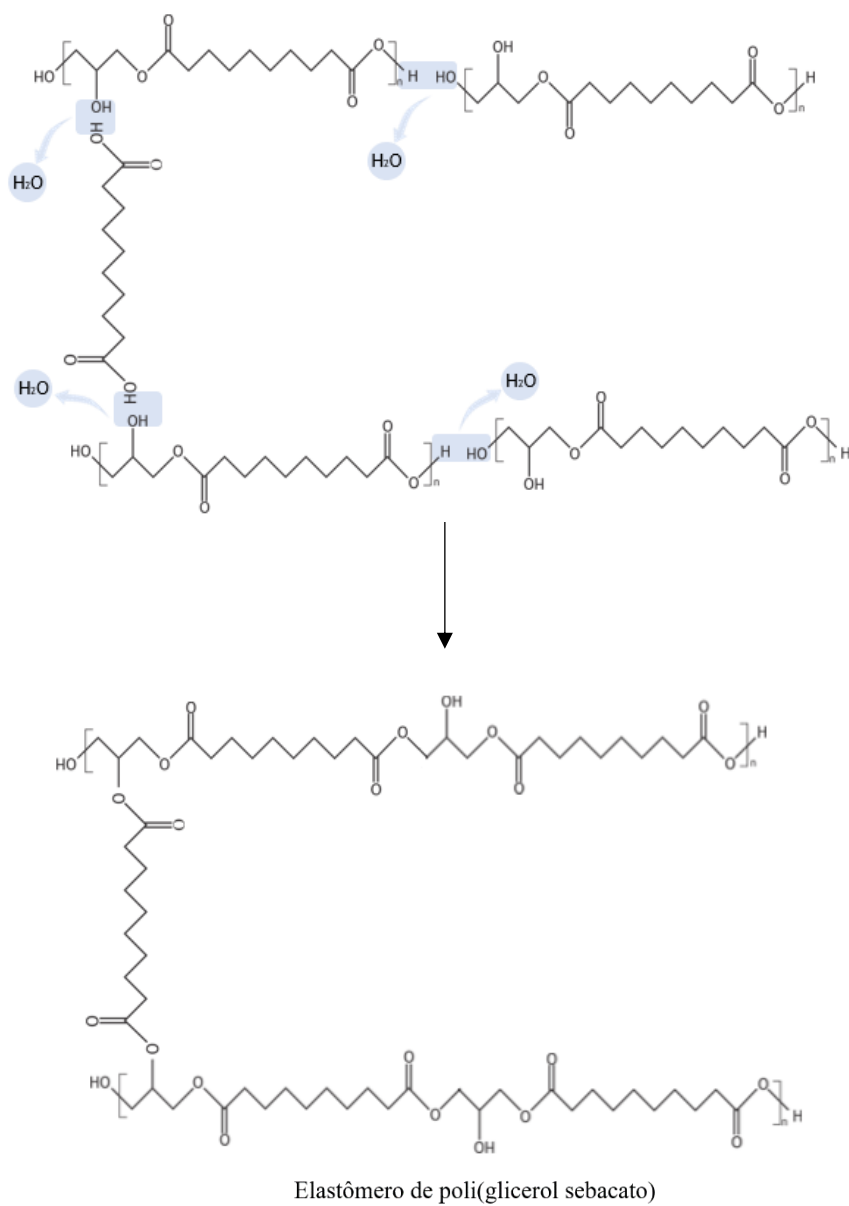
Na etapa de pré-polimerização convencional, os parâmetros podem apresentar variações, com a temperatura variando entre 110 e 150 °C, normalmente, durante um período 24 a 120 horas; na etapa em micro-ondas, a potência é variável, com um tempo de reação de minutos a horas, normalmente entre 3 a 60 minutos. A etapa de cura pode variar de temperatura entre 110 a 170 °C, com períodos de 24 a 66 horas (AYDIN et al., 2013; LI et al., 2015). Com a finalidade de reduzir o tempo de síntese, Aydin e colaboradores (2013) sugeriram realizar a etapa de pré-polimerização em forno micro-ondas comum, aumentando o potencial de tornar o processo mais rápido e mais barato.

Figura 1 - Reações de síntese do PGS: a) pré-polimerização; b) cura

a) Pré-polimerização



b) Cura



Fonte: Adaptado de Jeffries et al. (2016).

Pode-se moldar o PGS na forma final desejada, seja *scaffold*, filmes finos ou até mesmo fibras, a partir da dissolução do pré-polímero em solventes orgânicos (como etanol e tetraidrofurano (THF)) (LAU, 2018).

2.1.1 Síntese convencional

Li e colaboradores (2015), Aydin e colaboradores (2013) e Lau (2018) realizaram tanto a síntese convencional quanto a síntese em micro-ondas, sob parâmetros diferentes, com a finalidade de comparação das propriedades do pré-polímero de PGS e o elastômero de PGS.

Sanmartín (2017) preparou uma mistura equimolar de glicerol (VWR *International*, 98% de pureza) e ácido sebácico (Sigma Aldrich, 99% de pureza) em um balão de fundo redondo de três bocas, sendo um orifício para a entrada do gás inerte para controle da atmosfera, outro orifício para a eliminação dos gases e água formada durante a condensação, e o último orifício foi selado, com a finalidade de manter a atmosfera inerte durante a reação. O sistema foi colocado em um recipiente contendo azeite mineral, aquecido a 110 °C, dentro de uma estufa, para manter a temperatura homogênea durante o processo de pré-polimerização. A primeira etapa de síntese foi realizada a 130 °C por 24 horas. A cura ocorreu em sequência, a 130 °C por 48 horas. Para fins de análise da primeira etapa, a pré-polimerização foi realizada cinco vezes, com diferentes gases inertes: ar seco comprimido, ar ambiente (úmido), argônio, nitrogênio e oxigênio. Além disso, foram retiradas amostras do pré-polímero pré-sintetizado em gás nitrogênio em tempos de reação diferentes: 0h (monômeros e mistura homogênea de ácido sebácico e glicerol), 1, 2, 3, 4, 8 e 24 horas, para realização do ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Lau (2018) preparou uma mistura equimolar de glicerol e ácido sebácico em um frasco de fundo redondo, usando tolueno como solvente. Essa mistura foi aquecida em um banho de óleo a 120 °C, por 50, 77 e 166 minutos cada amostra. Não foi indicada a atmosfera do sistema. A cura foi realizada em forno a vácuo, a 120 °C, com tempos de curas diferentes, de 2 a 48 horas.

Li e colaboradores (2015) prepararam a mistura do glicerol e ácido sebácico (ambos com 99% de pureza) em quantidade equimolar (mistura utilizada em ambas técnicas). Não foi especificado o recipiente de mistura. Em seguida, realizou-se a etapa de pré-polimerização, colocando-se as amostras em forno de convecção a 130 °C, uma amostra por 6 horas e outra por 24 horas, ambas sob atmosfera de nitrogênio. Os pré-polímeros foram dissolvidos em tetraidrofurano (THF), formando uma solução (0,5 g.ml⁻¹ em THF), colocados em formas de

alumínio de fundo quadrado (com dimensão de área de 100 cm²), em um forno a vácuo e a pressão de 1 mTorr. As amostras foram curadas entre 6 e 66 horas, cada amostra à mesma temperatura de sua respectiva etapa de pré-polimerização.

Os equipamentos utilizados por Aydin e colaboradores (2013) não foram especificados no método convencional; a reação ocorreu sob atmosfera de gás nitrogênio, a 120 °C por 48 horas. O processo de cura ocorreu em forno a vácuo, a 140 °C, por 120 horas (5 dias).

Verificou-se também o trabalho de autores que realizaram a síntese apenas pelo método convencional: Jaafar e colaboradores (2010) e Cai e Liu (2008). O estudo das obras destes autores foi utilizado para comparação das propriedades dos pré-polímeros e elastômeros de PGS obtidos via método convencional e via micro-ondas.

Jaafar e colaboradores (2010) prepararam a mistura equimolar, em um frasco de vidro hermético, parcialmente imerso em banho de silicone aquecido. A mistura foi aquecida gradualmente até 120 °C sob um fluxo de gás nitrogênio e agitada com um rotor a 50 rpm durante 24 horas. Após esse período, o fluxo de gás foi interrompido e imediatamente aplicado vácuo (-20 kPa), por 48 horas. Os pré-polímeros obtidos apresentaram aspecto altamente viscoso. Realizou-se a cura sob cinco parâmetros distintos: a temperatura de 120 °C por 24 horas; a 130 °C por 24 horas; a 150 °C por 24 horas; a 140 °C por 24 horas; e a 165 °C por 2, 4, 10, 24 e 48 horas.

Cai e Liu (2008) realizaram a síntese pelo método estabelecido convencionalmente. A mistura equimolar foi colocada em forno a 120 °C por 24 horas, sob atmosfera de argônio, resultando em um pré-polímero viscoso. Para a realização da cura, o pré-polímero foi dissolvido em THF e colocado no molde, deixando-o secar por 24 horas, antes de levá-lo ao forno, onde ficou por mais 24 horas, a 120 °C, sob vácuo e pressão de 0,1 MPa.

Os parâmetros das sínteses convencionais descritas acima podem ser observados na Tabela 1:

Tabela 1 - Parâmetros de pré-polimerização da síntese convencional

Autor	Amostra	Temperatura (°C)	Atmosfera	Tempo (horas)
Lau (2018)	PLau1	120	-	0,83
Lau (2018)	PLau2	120	-	1,28
Lau (2018)	PLau3	120	-	2,77
Sanmartín (2017)	PSan	130	4 atmosferas ⁽¹⁾	24
Sanmartín (2017)	PSanNit	130	Nitrogênio	24
Li et al. (2015)	PLi5	130	Nitrogênio	6

Li et al. (2015)	PLi6	130	Nitrogênio	24
Aydin et al. (2013)	PAy1	120	Nitrogênio	48
Jaafar et al. (2013)	PJ	120	Nitrogênio	24
Cai e Liu (2008)	PW	120	Argônio	24

⁽¹⁾ Foram obtidas 4 amostras, cada uma sintetizada sob atmosferas distintas: ar seco comprimido, ar ambiente (úmido), argônio e oxigênio.

Fonte: Elaborada pela autora.

PLau1, PLau2, PLau3 referem-se às amostras de pré-polímeros obtidas por Lau (2018); PSan refere-se às amostras obtidas por Sanmartín (2017), com 4 atmosferas distintas; PSanNit refere-se à amostra de pré-polímero sintetizada sob atmosfera de nitrogênio obtida por Sanmartín (2017); PLi5 e PLi6 referem-se às amostras de pré-polímeros obtidas por Li e colaboradores (2015); PAy1 refere-se à amostra de pré-polímero obtida de Aydin e colaboradores (2013); PJ refere-se à amostra de pré-polímero obtida de Jaafar e colaboradores (2010) e PW1 refere-se à amostra de pré-polímero obtido de Cai e Liu (2008).

Lau (2018), Sanmartín (2017) e Li e colaboradores (2015) realizaram o ensaio de grau de esterificação (GE) das amostras. As amostras PLau1, PLau2 e PLau3 apresentaram GE de 40,91%, 68,18% e 90,91% respectivamente; as amostras PLi5 e PLi6 apresentaram GE de 42% e 73% respectivamente; as amostras de Sanmartín sintetizadas sob diferentes atmosferas apresentaram os seguintes GE aproximados: 60% em ar comprimido, 66% em argônio, 72% em nitrogênio, 76% em oxigênio e 78% em ar ambiente. Pode-se observar que as amostras PLau1 e PLi5 apresentaram GE próximos, porém houve maior eficiência de tempo por parte de Lau (2018), com um tempo de síntese 86% menor em relação à amostra de Li e colaboradores (2015). Além disso, comparando-se a amostra PLau3 com as amostras de Sanmartín (2017) e a amostra PLi6 de Li e colaboradores (2015), observa-se um elevado GE, apesar do tempo de reação ser 88% menor que as outras amostras, mostrando a eficiência de tempo obtida por Lau (2018).

Os parâmetros de cura podem ser observados na Tabela 2. As amostras ELau2a, ELau2b, ELau2c e ELau2d referem-se aos elastômeros obtidos da cura do pré-polímero PLau2, de Lau (2018). A amostra ESan refere-se ao elastômero obtido por Sanmartín (2017). As amostras ELi5 e ELi6 referem-se aos elastômeros derivados dos pré-polímeros de PLi5 e PLi6, de Li e colaboradores (2015), após a cura; a amostra EAy1 refere-se ao elastômero obtido da cura do pré-polímero PAy1, de Aydin e colaboradores (2013); as amostras EJ1 até EJ9 indicam os elastômeros obtidos por Jaafar e colaboradores (2010), que passaram por diferentes temperaturas e tempos de cura, como descrito anteriormente, onde as amostras EJ5, EJ6, EJ7,

EJ8, EJ9 referem-se à cura a 165 °C, por 2, 4, 10, 24 e 48 horas, respectivamente; a amostra EW refere-se ao elastômero obtido por Cai e Liu (2008).

Tabela 2 - Parâmetros de cura para obtenção dos elastômeros

Autor	Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
Lau (2018)	ELau2a	120	4
Lau (2018)	ELau2b	120	6
Lau (2018)	ELau2c	120	8
Lau (2018)	ELau2d	120	24
Sanmartín (2017)	ESan	130	48
Li et al. (2015)	ELi5	130	N/D ⁽¹⁾
Li et al. (2015)	ELi6	130	N/D ⁽¹⁾
Aydin et al. (2013)	EAY1	140	120
Jaafar et al. (2010)	EJ1	120	24
Jaafar et al. (2010)	EJ2	130	24
Jaafar et al. (2010)	EJ3	140	24
Jaafar et al. (2010)	EJ4	150	24
Jaafar et al. (2010)	EJ5, EJ6, EJ7, EJ8, EJ9	165	2, 4, 10, 24, 48
Cai e Liu (2008)	EW	120	24

⁽¹⁾ N/D (não definido): o tempo de cura específico de cada amostra de Li e colaboradores (2015) não foi definido, apenas mencionado que variou de 6 a 66 horas.

Fonte: Elaborada pela autora.

2.1.2 Síntese em micro-ondas

2.1.2.1 Revisão da literatura

Na síntese em micro-ondas, Lau (2018) utilizou um equipamento CEM *Discover-SP* (micro-ondas monomodo de uso laboratorial). A mistura equimolar de glicerol e ácido sebácico foi colocada em um frasco de fundo redondo e solvente de tolueno seco foi adicionado à mistura, que foi levada ao equipamento sob fluxo de gás nitrogênio, a uma potência de 150 W, com temperatura limite de 130 °C, por 3, 12 e 27 minutos, sendo o tempo de ciclo de 3 minutos. Os pré-polímeros obtidos desta primeira etapa foram, então, curados em forno a vácuo, a 120 °C, em tempos de 2 a 48 horas.

Na síntese em micro-ondas, Li e colaboradores (2015) colocaram a mistura de glicerol e ácido sebácico, a mesma utilizada na síntese convencional, em micro-ondas comum (Panasonic NN-ST642W), dentro de uma capela de exaustão. O micro-ondas foi programado para fornecer 600 W à mistura, a uma temperatura máxima de 150 °C. O processo durou 3 minutos, porém foi realizada a ventilação do sistema abrindo-se a porta do micro-ondas a cada 1 minuto, para prevenir o superaquecimento das amostras e o acúmulo de gases. A temperatura da mistura também foi medida durante essas paradas. Os pré-polímeros obtidos foram resfriados e dissolvidos em THF, a temperatura ambiente, formando uma solução de pré-polímero/THF (0,5 g.ml⁻¹ em THF). A solução foi colocada em formas de alumínio de fundo quadrado (aresta de 10 cm) e as amostras foram curadas a 130 °C em forno a vácuo, por períodos de 6 a 66 horas.

A mistura feita por Aydin e colaboradores (2013) foi colocada em uma placa Petri e transferida imediatamente ao micro-ondas (*White Westinghouse*) a uma potência de 650 W. O tempo total de irradiação micro-ondas foi de 3 minutos, com um intervalo de 10 segundos a cada 1 minuto de ciclo. A cada intervalo, a porta era aberta para liberação de gases e para evitar o superaquecimento da amostra. Não foi utilizado nenhum catalisador nesta fase. O pré-polímero obtido foi transferido imediatamente a um forno a vácuo (*Thermo Scientific*), separando-se as amostras de acordo com o tempo de cura: 4, 8, 16 e 24 horas, a 150 °C e 5 Torr.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros das pré-polimerizações descritos anteriormente. A intenção da tabela é resumir as informações descritas em texto, facilitando a visualização do processo.

Tabela 3 - Parâmetros da pré-polimerização em micro-ondas

Autor	Amostra	Tipo de micro-ondas	Tempo em aquecimento (min)	Temperatura máxima (°C)	Potência (W)
Lau (2018)	PLau4	Laboratorial	3	130	150
Lau (2018)	PLau5	Laboratorial	12	130	150
Lau (2018)	PLau6	Laboratorial	27	130	150
Li et al. (2015)	PLi2	Comum	3	150	600
Li et al. (2015)	PLi3	Comum	6	150	600
Li et al. (2015)	PLi4	Comum	15	150	600
Aydin et al. (2013)	PAy2	Comum	3	-	650

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras PLau4, PLau5 e PLau6 referem-se aos pré-polímeros obtidos por Lau (2018); as amostras PLi2, PLi3 e PLi4 referem-se às amostras obtidas por Li e colaboradores (2015) e a amostra PAY2 refere-se à amostra de pré-polímero de PGS obtido por Aydin e colaboradores (2013).

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de cura para obtenção dos elastômeros, derivados dos pré-polímeros apresentados na Tabela 3.

Tabela 4 - Parâmetros de cura

Autor	Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
Lau (2018)	ELau5a	120	2
Lau (2018)	ELau5b	120	4
Lau (2018)	ELau5c	120	6
Lau (2018)	ELau5d	120	8
Lau (2018)	ELau5e	120	24
Li et al. (2015)	ELi2	130	48
Aydin et al. (2013)	EAY2a	150	4
Aydin et al. (2013)	EAY2b	150	8
Aydin et al. (2013)	EAY2c	150	16
Aydin et al. (2013)	EAY2d	150	24

Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras ELau5a, ELau5b, ELau5c, ELau5d e ELau5e referem-se aos elastômeros obtidos da cura do pré-polímero PLau5, por diferentes tempos de cura, porém à mesma temperatura. A amostra ELi2 refere-se ao elastômero obtido da cura do pré-polímero PLi2. As amostras EAY2a, EAY2b, EAY2c e EAY2d referem-se aos elastômeros obtidos a partir do pré-polímero PAY2, curados sob mesma temperatura, porém por diferentes tempos.

2.1.2.2 Revisão do método aplicado nas amostras deste trabalho

As amostras utilizadas nos ensaios deste trabalho foram produzidas por Oliveira e colaboradores (2020) pelo método de micro-ondas comum. Nesta seção, acompanha-se o processo de síntese destas amostras por policondensação em massa.

Inicialmente, misturou-se uma quantidade equimolar de ácido sebácico (99,8% de pureza, fornecido pela empresa Metachem) e glicerol (99,9% de pureza, adquirida da empresa Synth). As amostras foram colocadas em um béquer de 250 ml e, na primeira etapa de

sintetização, foram colocadas em micro-ondas comum (Brastemp 27 litros, modelo BSM27ABHNA, potência de 1,7 kW, operando com frequência de 2,4 GHz) (OLIVEIRA et al., 2020; OLIVEIRA; BRANCIFORTI, 2021).

A etapa de pré-polimerização foi realizada duas vezes, com temperaturas diferentes, para comparar a influência das temperaturas máximas nas amostras. A primeira síntese foi realizada a uma temperatura máxima de 120 °C e a segunda síntese a uma temperatura máxima de 170 °C (de acordo com a literatura de Li e colaboradores (2015), descrita anteriormente), a uma potência fixa de 680 W. As sínteses foram identificadas como S1 e S2, respectivamente. O sistema foi ventilando a partir da abertura da porta do micro-ondas a cada 1 minuto, para evitar superaquecimento, realizar a ventilação dos gases gerados e medir a temperatura da reação a cada parada. Foram 60 ciclos de aquecimento e 60 ciclos de parada, com um tempo total de 2 horas para cada amostra (OLIVEIRA et al., 2020; OLIVEIRA; BRANCIFORTI, 2021).

Na síntese S1, a potência era programada a cada ciclo dependendo da temperatura de reação medida diretamente na amostra, de modo a equalizar a temperatura de processamento para o próximo ciclo, para aproximar e não exceder da temperatura máxima de 120 °C. As potências foram programadas a 340, 510 e 680 W, a depender da necessidade. Os pré-polímeros obtidos foram identificados como PS1 e PS2, obtidos das sínteses S1 e S2, respectivamente (OLIVEIRA et al., 2020; OLIVEIRA; BRANCIFORTI, 2021).

A Tabela 5 apresenta os parâmetros da pré-polimerização em micro-ondas, para a obtenção dos pré-polímeros utilizados neste trabalho.

Tabela 5 - Parâmetros de pré-polimerização em micro-ondas para obtenção das amostras estudadas neste trabalho

Amostra	Tempo em aquecimento (minutos)	Temperatura máxima (°C)	Potência (W)
PS1	60	120	Variável: 340, 510, 680
PS2	60	170	680

Fonte: Oliveira et al. (2020).

Na etapa de cura, depositou-se 20 g de cada amostra em formas de alumínio de fundo quadrado (arestas de 6,5 cm), forradas com teflon, a fim de evitar a aderência do pré-polímero com a forma. Os pré-polímeros foram curados a 130 °C, por 48 horas em forno a vácuo, com pressão de 27 inHG. Obteve-se os elastômeros ES1 e ES2, das sínteses S1 e S2, respectivamente

(OLIVEIRA et al., 2020; OLIVEIRA; BRANCIFORTI, 2021). É possível observar os parâmetros de cura na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de cura para obtenção dos elastômeros estudados neste trabalho

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)
ES1	130	48
ES2	130	48

Fonte: Oliveira et al. (2020).

Os pré-polímeros e elastômeros podem ser analisados por meio das diversas técnicas de caracterizações de polímeros existentes. Tais técnicas possibilitam a coleta de informações importantes de reação, comportamento, propriedades químicas e físicas, entre outras. Neste trabalho, a identificação de elementos químicos das amostras PS1, PS2, ES1 e ES2 foi realizada usando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a análise das transições térmicas das amostras foi realizada usando-se a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados de tais técnicas também permitiram comprovar outras análises realizadas por Oliveira e colaboradores (2020) nas amostras dos pré-polímeros e dos elastômeros, como o grau de esterificação (GE) e a perda de glicerol em cada amostra.

2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

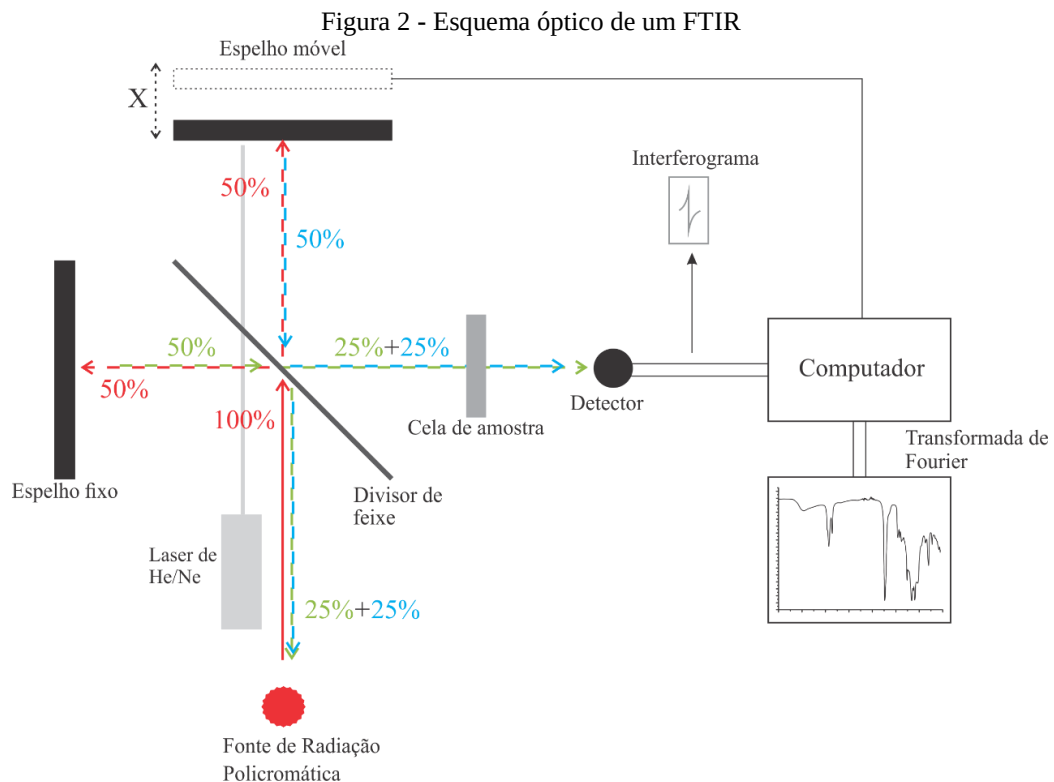
O espectro vibracional de uma molécula é considerado uma propriedade física característica de uma molécula. As características estruturais de uma molécula, sejam elas de cadeias principais ou grupos funcionais ligados à cadeia, produzem absorções características e reprodutíveis no espectro. Com isso, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier pode indicar se há a presença de uma cadeia principal em uma molécula e, caso haja, se ela é linear ou ramificada. Pode-se determinar a presença de instauração, anéis aromáticos e/ou grupos funcionais específicos na estrutura. Quando os grupos funcionais são detectados, ainda é possível determinar a orientação local do grupo e sua localização na estrutura (COATES, 2006).

Em termos básicos, o espectro infravermelho é formado como consequência da absorção da radiação eletromagnética em frequências relacionadas com a vibração de conjuntos específicos de ligações químicas em uma molécula. Ele determina as posições e intensidades

relativas de todas as absorções, ou bandas de absorção, na região infravermelho e registra graficamente (COATES, 2006; PAVIA et al., 2016).

2.2.1 Funcionamento do FTIR

No funcionamento do FTIR, primeiramente, a fonte IR emite radiação contínua numa faixa espectral da região de IR, essa radiação incide sobre um espelho côncavo e é convertido em raios paralelos cilíndricos. Estes raios são direcionados a um divisor de feixe, de área circular, posicionado a um ângulo de incidência (normalmente a 45°), dividindo o raio em duas partes iguais, assim, 50% do raio reflete na direção perpendicular em direção a um espelho fixo e 50% reflete paralelamente em um espelho plano móvel (feixe vermelho da Figura 2) (CANEVAROLO JR., 2004). A Figura 2 apresenta um esquema do funcionamento do equipamento.

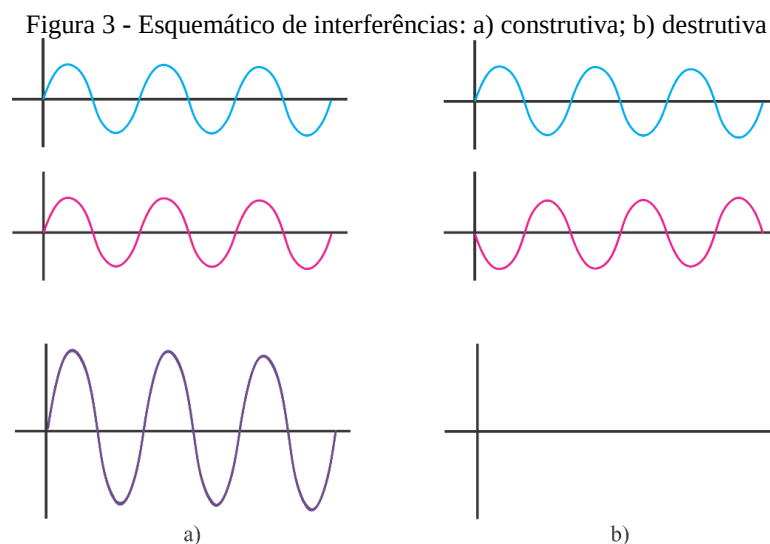


Fonte: Elaborada pela autora com base nos trabalhos de Canevarolo Jr. (2004) e Pavia et al. (2016).

O espelho móvel pode percorrer uma distância X do divisor de feixe. A radiação dirigida aos espelhos reflete totalmente, atingindo novamente o divisor de feixe. No espelho fixo, metade da radiação é refletida em direção à fonte de IR e a outra metade transmitida pelo

divisor de feixe em direção à amostra (feixe verde). O mesmo acontece com a reflexão do espelho móvel (feixe azul). As duas componentes sofrem recombinação no divisor de feixe. Essa recombinação pode causar interferências construtivas, se as duas radiações estiverem em fase, ou interferências destrutivas, se estiverem defasadas em 180° . Pode-se observar um exemplo esquemático destas interferências na Figura 3. Cada radiação de determinado comprimento de onda sofrerá os fenômenos de interferência. A radiação resultante passa pelo compartimento da amostra, é dirigida a um espelho côncavo e, então, dirigida ao detector. O detector detecta o somatório das interferências de cada radiação durante o deslocamento do espelho móvel e obtém-se o interferograma (gráfico de resposta do detector versus a diferença de caminho óptico) (CANEVAROLO JR., 2004).

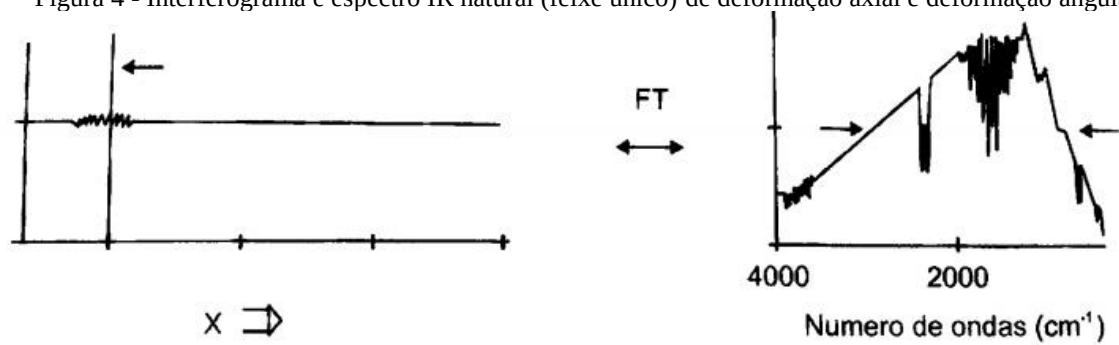
No espelho móvel, quando há uma distância X , a radiação percorre a distância $2X$. Tal parâmetro é representado por δ e é denominado por diferença de caminho óptico ou retardamento óptico. $\delta = 2X$ corresponde à diferença da distância percorrida pelas radiações do espelho móvel e o espelho fixo. A distância percorrida pelo espelho móvel é detectada por meio de um laser de He/Ne. Esse laser irá alcançar o espelho móvel e sua reflexão irá determinar a posição exata deste (CANEVAROLO JR., 2004).



Fonte: Elaborada pela autora.

Um interferograma completo é obtido quando o espelho móvel realiza o deslocamento completo de X , correspondendo a uma varredura espectral (*scan*). O espectrômetro FTIR obtém esse interferograma e aplica a operação de transformada de Fourier, gerando um espectro IR natural, com perfil espectral de intensidade versus número de ondas (CANEVAROLO JR., 2004). Um exemplo é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Interferograma e espectro IR natural (feixe único) de deformação axial e deformação angular



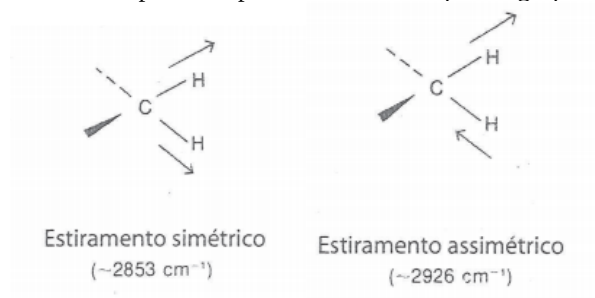
Fonte: Canevarolo Jr. (2004).

2.2.2 Interpretação de espectro infravermelho

Os espectros no infravermelho gerados normalmente apresentam a frequência vibracional (número de onda (cm^{-1})) *versus* luz transmitida (transmitância (%T)), que é a razão entre as intensidades dos dois feixes. Certas faixas de número de onda ou frequência representam um tipo de ligação (PAVIA et al., 2016).

Os modos de movimento vibracional ativos no infravermelho mais comuns são os de estiramento e de dobramento. Pode ocorrer dois modos de estiramento para moléculas com 3 ou mais átomos, em que pelo menos dois deles são idênticos, classificados como simétrico ou assimétrico, e cada um apresenta um número de onda diferente para cada tipo de estiramento em um mesmo tipo de ligação. Um exemplo é o grupo metila, que apresenta vibração de estiramento simétrica em aproximadamente 2872 cm^{-1} e uma de estiramento assimétrica em aproximadamente 2962 cm^{-1} , como pode ser observado na Figura 5 (PAVIA et al., 2016).

Figura 5 - Exemplo dos tipos de estiramento para o grupo metila

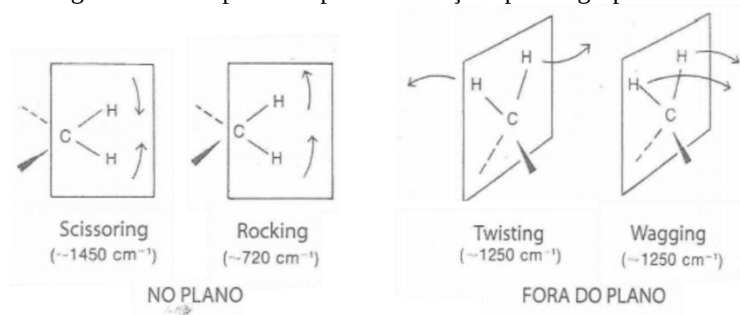


Fonte: Pavia et al. (2016).

Quanto às vibrações de dobramento, pode-se destacar quatro tipos principais de dobramento: *scissoring*, *wagging*, *rocking* e *twisting*. Essas vibrações também apresentam

frequências diferentes em um mesmo tipo de ligação. Seus comportamentos estão representados na Figura 6, utilizando como exemplo o grupo metila (PAVIA et al., 2016).

Figura 6 - Exemplos de tipos de vibrações para o grupo metila



Fonte: Pavia et al. (2016).

A frequência pode ser determinada pela equação (1):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1)$$

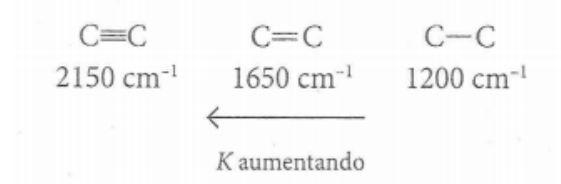
em que: “ $\bar{\nu}$ ” é a frequência vibracional (cm⁻¹); “ c ” é velocidade da luz (3 x 10¹⁰ cm/s); “ K ” = constante de força (dinas/s); “ μ ” é a massa reduzida, a qual pode ser calculada pela equação (2):

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

sendo “ m_1 ” e “ m_2 ” as massas dos átomos.

Normalmente, as vibrações de dobramento apresentam menor frequência que uma vibração de estiramento típica, pois apresentam menor valor para a constante de força K . As forças de ligação e as massas dos átomos ligados também afetam a frequência de absorção no infravermelho. Normalmente, as ligações triplas apresentam valores de K maiores que as ligações duplas, que, por sua vez, apresentam maiores valores de K que as ligações simples. Portanto, as ligações triplas são mais fortes que as ligações duplas, que são mais fortes que as ligações simples (PAVIA et al., 2016). Na Figura 7, pode-se observar um exemplo das ligações carbono-carbono, em que conforme o K aumenta, também há um aumento na frequência de absorção no infravermelho para cada tipo.

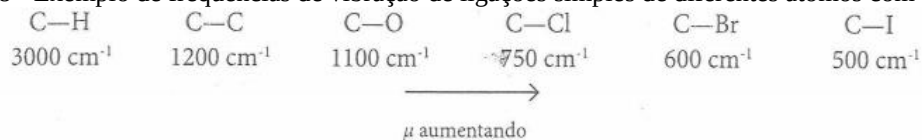
Figura 7 - Exemplo das frequências de vibração de ligações carbono-carbono



Fonte: Pavia et al. (2016).

O valor da massa reduzida dos átomos é inversamente proporcional à frequência de vibração. Assim, quanto maior a massa do átomo ligado ao átomo de carbono, menor será a frequência (PAVIA et al., 2016). Na Figura 8 observa-se tal fato; as estruturas com elementos ligados ao carbono apresentam-se em ordem crescente de massa, sendo o hidrogênio (H) (massa atômica 1 u – massa $1,66 \times 10^{-24}$ g) de menor massa e o iodo (I) (massa atômica 126,90 u – massa $210,73 \times 10^{-24}$ g) de maior massa. Conforme aumenta a massa dos elementos ligados ao carbono, maior é a massa reduzida e menor é a frequência.

Figura 8 - Exemplo de frequências de vibração de ligações simples de diferentes átomos com carbono

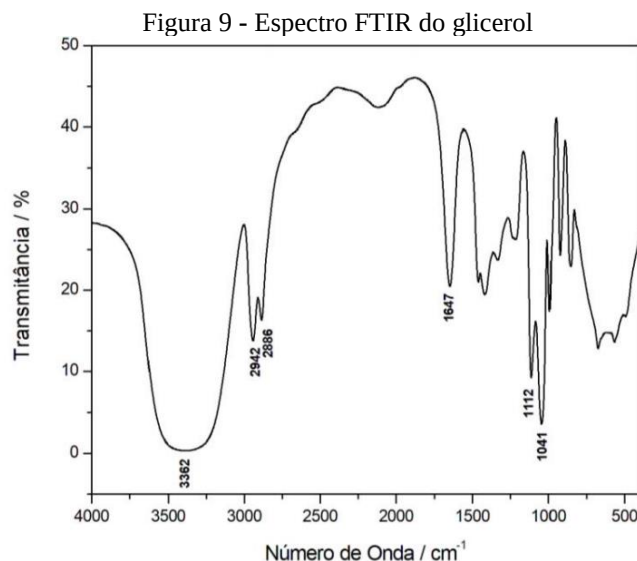


Fonte: Pavia et al. (2016).

Muitas vezes, dois ou mais tipos de ligações encontram-se muito próximas ou em uma mesma faixa de frequência de vibração. A diferenciação se dá pela identificação da forma e intensidade da banda e isso pode ser aplicado a quase todas as bandas de absorção (PAVIA et al., 2016).

Atualmente, existem gráficos e tabelas de correlação no infravermelho que podem ser usados como ferramenta de consulta para auxiliar na interpretação dos espectros (LOPES; FASCIO, 2004; PAVIA et al., 2016).

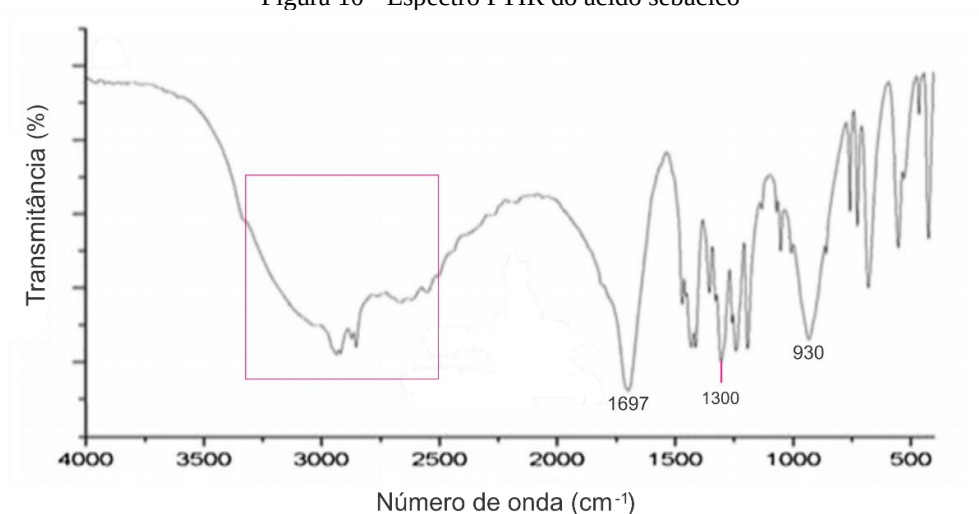
A Figura 9 apresenta o espectro FTIR do glicerol. A banda de absorção a 3362 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo hidroxila (O-H), as bandas a 1041 e 1112 cm^{-1} referem-se à absorção das ligações C-O, sendo o primeiro, a 1041 cm^{-1} , a absorção do álcool primário e o outro a do álcool secundário. As bandas com números de onda 2866 e 2942 cm^{-1} são características do estiramento simétrico e assimétrico das ligações dos alcanos (C-H). A banda a 1647 cm^{-1} indica a formação de H_2O , devido à desidratação do glicerol por causa de sua volatilidade (BARBOSA et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2018; SILVEIRA JR., 2019).



Fonte: Oliveira et al. (2018).

Na Figura 10, pode-se observar o espectro FTIR do ácido sebáico. Observa-se uma banda de absorção a 1697 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo carboxila ($\text{C}=\text{O}$), a banda a 1300 cm^{-1} , que indica o estiramento de $\text{C}-\text{O}$, e na faixa entre 3000 e 3500 cm^{-1} pode-se observar uma larga banda referente ao estiramento do grupo hidroxila ($\text{O}-\text{H}$) em cadeia polimérica. A banda de absorção a 930 cm^{-1} refere-se ao dobramento do grupo hidroxila. As bandas entre 930 e 1697 cm^{-1} são características do grupo do ácido carboxílico (BAGHERIFAM et al., 2014; MOMTAZI et al., 2014).

Figura 10 - Espectro FTIR do ácido sebáico



Fonte: Adaptado de Bagherifam et al. (2014).

O ensaio de FTIR foi utilizado neste trabalho para obter as informações das estruturas dos pré-polímeros e elastômeros, verificando como os parâmetros de pré-polimerização e cura

influenciam na esterificação e formação de ligações cruzadas. Além disso, foi possível realizar a comprovação dos resultados do grau de esterificação das amostras, performado previamente por Oliveira e colaboradores (2020).

2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

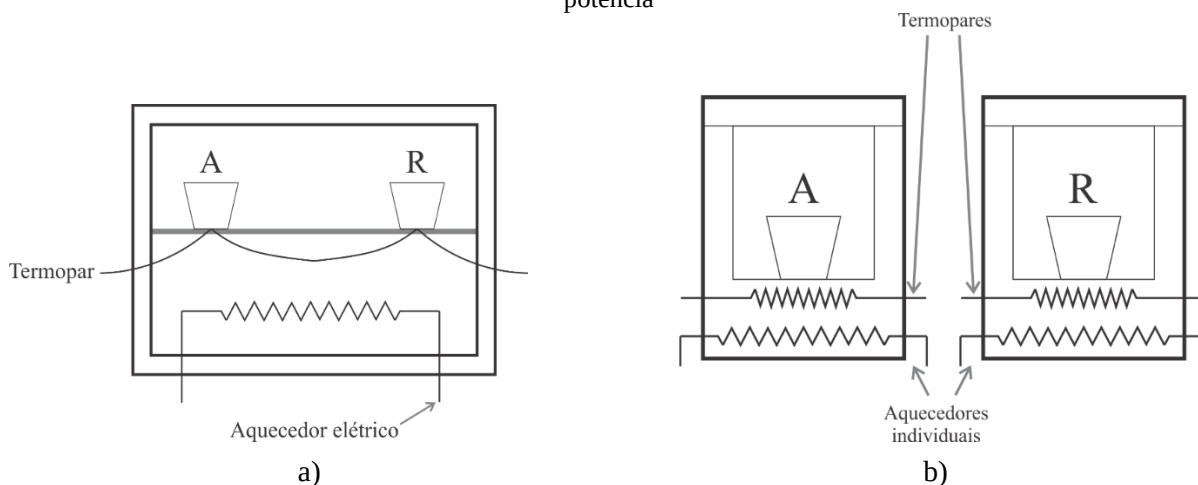
Na calorimetria exploratória diferencial obtém-se dados quantitativos das variações de entalpia de um material em relação a um material de referência termicamente inerte. Tanto a amostra quanto o material de referência são submetidos a uma variação controlada de temperatura. A partir desta técnica pode-se determinar a temperatura de fusão e cristalização, entalpias de fusão e cristalização e temperatura de transição vítrea. O ensaio de DSC pode ser de dois tipos: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência. Os limites de temperatura variam de um equipamento para outro, porém normalmente varia-se na faixa de -180 a 725 °C (CANEVAROLO JR., 2004; DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A DSC de fluxo de calor é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA). Nesta técnica, a amostra e o material de referência são colocados em suportes idênticos e colocados sobre um disco de metal, em que ocorrem as trocas de calor. O aquecimento ocorre por uma única fonte de calor. O fluxo de calor diferencial entre os materiais é controlado por meio de termopares conectados ao disco (CANEVAROLO JR., 2004; DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Na DSC de compensação de potência, a amostra e o material de referência são aquecidos separadamente, em fornos elétricos idênticos, controlados por meio de termopares, sob atmosfera controlada. Neste ensaio, ambos materiais se mantêm em condições isotérmicas. Desse modo, caso a amostra sofra alteração de temperatura por causa de algum evento exo- ou endotérmico, os termopares detectam essa diferença entre a amostra e a referência e, automaticamente, alteram a potência de entrada de um dos fornos, igualando a temperatura de ambos (CANEVAROLO JR., 2004; DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

Pode-se observar um esquemático das técnicas na Figura 11, em que “A” representa a amostra e “R” representa o material de referência.

Figura 11 - Esquema ilustrativo das técnicas de DSC: a) DSC por fluxo de calor; b) DSC de compensação de potência



Fonte: Adaptado de Denari e Cavalheiro (2012).

2.3.1 Eventos térmicos

Os eventos térmicos que geram as curvas DSC podem ser classificados como transições de primeira ordem ou de segunda ordem. As transições de primeira ordem são aquelas que apresentam variação de entalpia, dando origem a formação de picos nos gráficos de DSC. Essas transições podem ocorrer tanto por transições endotérmicas, aquelas que há absorção de energia, como fusão e evaporação de água, decomposição, entre outros, quanto por transições exotérmicas, que liberam calor, como a cristalização, reações de polimerização, entre outros (CANEVAROLO JR., 2004).

As transições de segunda ordem são aquelas em que há variação da capacidade calorífica, porém não há variação de entalpia, apresentando-se como um deslocamento da linha base nos gráficos de DSC, em forma de “S”, e não como pico. Como exemplo deste tipo de transição, pode-se citar a transição vítrea (CANEVAROLO JR., 2004).

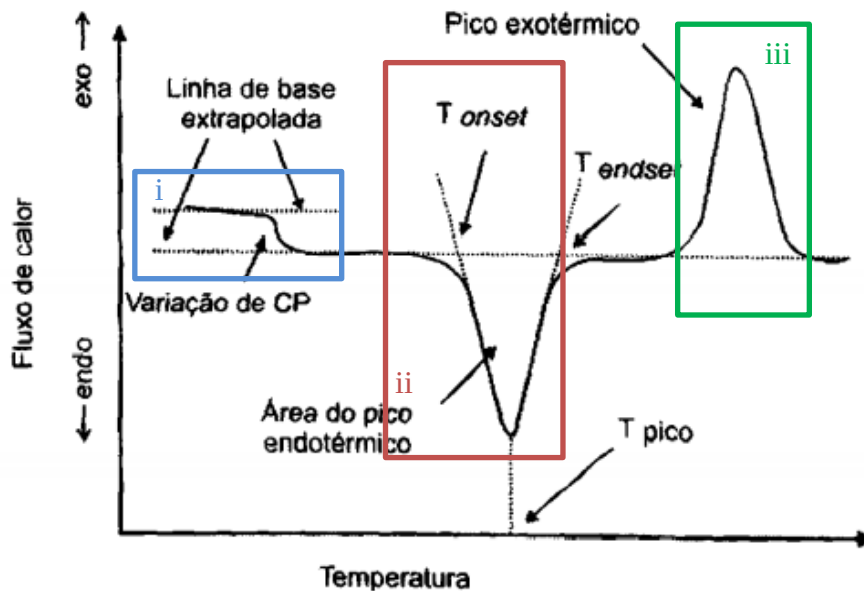
2.3.1.1 Interpretação de gráficos de DSC

Na DSC por compensação de potência, adota-se a convenção da termodinâmica, em que os eventos endotérmicos apresentam variação positiva de entalpia ($\Delta H > 0$). Normalmente, o gráfico apresenta-se como fluxo de calor *versus* temperatura ou fluxo de calor *versus* tempo, sendo o primeiro o mais aplicado. Para evitar confusão de interpretação, normalmente indica-se o sentido do fluxo de calor endotérmico e exotérmico por meio de setas, identificando como “endo” e “exo”, respectivamente (CANEVAROLO JR., 2004).

A Figura 12 apresenta um esquema de curva DSC. Os destaques em vermelho (ii) e verde (iii) representam as transições de primeira ordem, de fusão e cristalização, respectivamente. “ T_{onset} ” é a temperatura na qual inicia-se o evento térmico, neste caso indicado pela fusão, e “ T_{endset} ” é a temperatura na qual o evento térmico é encerrado. Normalmente, a temperatura considerada do evento térmico é aquela onde o pico é mais intenso, indicado por “ T_{pico} ”. A variação de entalpia é calculada a partir da área formada por cada pico (CANEVAROLO JR., 2004).

O destaque azul (i) representa uma transição de segunda ordem, em que não apresenta variação de entalpia, porém pode-se observar uma variação de capacidade calorífica (CP).

Figura 12 - Características de uma curva DSC



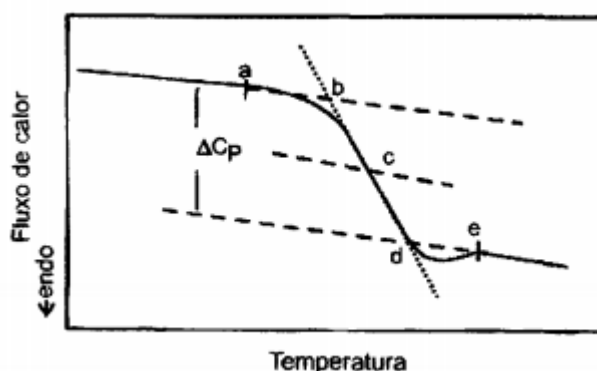
Fonte: Adaptado de Canevarolo Jr. (2004).

i. Transição vítrea

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura média dentro de uma faixa de temperaturas na qual ocorre a passagem do estado vítreo para um estado flexível, permitindo que cadeias poliméricas adquiram mobilidade. Caracteriza-se por uma transição de segunda ordem, em que ocorre variação de capacidade calorífica da amostra. Ela afeta variáveis termodinâmicas secundárias, como coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, entre outros. No gráfico, essa transição pode ser identificada como uma extrapolação da linha base, como mostra a Figura 12, destacado por (i) em azul (CANEVAROLO JR., 2004; THOMÉ, 2016).

O processo é esquematizado na Figura 13, em que o início da variação do calor específico (ΔC_p) da amostra é indicado por “a” e o fim indicado por “e”. A faixa de temperatura de transição vítrea ocorre entre os pontos “b” e “d”, “onset” início extrapolado e “endset” final extrapolado, respectivamente. Normalmente, a T_g é indicada como uma única temperatura, referindo-se ao ponto “c”, na metade do processo de variação de calor específico. Entre os pontos “d” e “e” pode ocorrer uma pequena variação da linha base, em casos de materiais com cadeias orientadas, indicando a T_g . A T_g permite a identificar presença de plastificantes em amostras e permite estimar a interação polímero-polímero em certas misturas (CANEVAROLO JR., 2004).

Figura 13 - Esquema para determinação da temperatura de transição vítrea



Fonte: Canevarolo Jr. (2004).

ii. Fusão

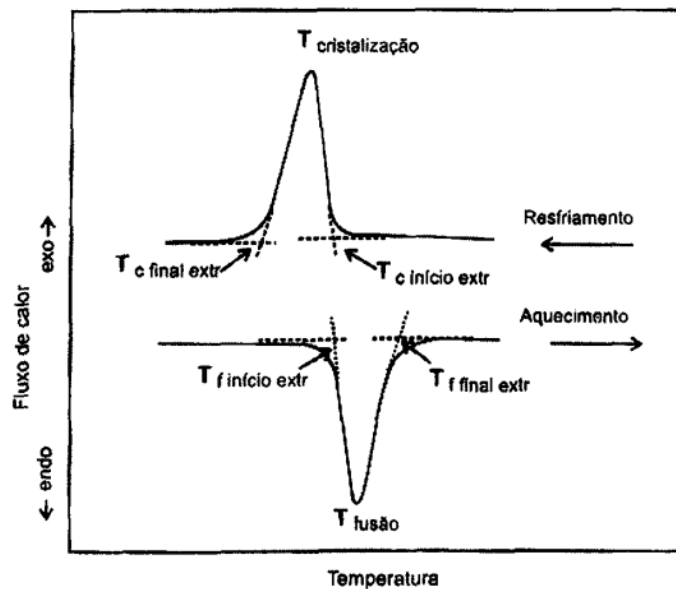
A fusão é uma característica de polímeros semicristalinos e ela também ocorre em uma faixa de temperatura. Trata-se de uma reação endotérmica de primeira ordem na qual, com o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas de uma macromolécula. A temperatura em que a cristalinidade é totalmente eliminada é denominada de temperatura de fusão (T_m) e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão da curva DSC. Esse fenômeno está destacado em vermelho (ii) na Figura 12. O calor de fusão é determinado pela área sob o pico endotérmico, relacionada com a massa da amostra. Geralmente, um polímero altamente cristalino apresenta uma temperatura de fusão relativamente alta, enquanto que um polímero amorfo apresenta temperaturas menores de fusão. A importância da identificação da temperatura de fusão se dá pela capacidade de processabilidade dos polímeros (CANEVAROLO JR., 2004; THOMÉ, 2016).

O calor de fusão de uma amostra pode ser obtido pela área sob pico de fusão da curva de aquecimento DSC, relacionado com a massa da amostra utilizada (CANEVAROLO JR., 2004).

iii. Cristalização

A cristalização a partir da amostra fundida ocorre durante o resfriamento, com a liberação de calor latente, gerando um pico exotérmico bem definido na curva DSC, destacado em verde (iii) na Figura 12. A cristalização se inicia quando atinge uma temperatura baixa o suficiente para que um grande número de cadeias poliméricas da amostra se organize de forma regular. Quando a amostra sofre um processo de resfriamento dinâmico, com redução de temperatura de forma contínua, a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura e a temperatura de cristalização (T_c) é definida como a temperatura onde a taxa de cristalização é máxima. Um exemplo disso é apresentado na Figura 14. Outro modo de cristalização pode ocorrer de modo isotérmico, na qual a temperatura é baixada rapidamente até uma temperatura T_c e mantida constante até que o processo de cristalização se conclua (CANEVAROLO JR., 2004; THOMÉ, 2016).

Figura 14 - Fusão e cristalização com indicação das temperaturas extrapoladas de início (*onset*) e final (*endset*) do pico



Fonte: Canevarolo Jr. (2004).

O ensaio DSC foi realizado neste trabalho para caracterizar termicamente os pré-polímeros e elastômeros quando sintetizadas sob parâmetros de pré-polimerização diferentes e parâmetros de cura idênticos.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é realizar a caracterização da estrutura química e análise das transições térmicas dos pré-polímeros e elastômeros de poli(glicerol sebacato), obtidos pela mistura de glicerol e ácido sebácico e pré-polimerizados em micro-ondas comum, a partir dos ensaios de FTIR e DSC, respectivamente, para verificar as reações que ocorrem em cada tipo de síntese, assim como as diferenças e semelhanças perceptíveis do processo, comparando os resultados finais quando os parâmetros da pré-polimerização são diferentes e os parâmetros de cura são idênticos.

A realização deste trabalho visa auxiliar a investigação científica sobre a sintetização de PGS em micro-ondas comum, com parâmetros diferentes aos da literatura, e parte do caminho para viabilização da produção economicamente mais acessível de PGS.

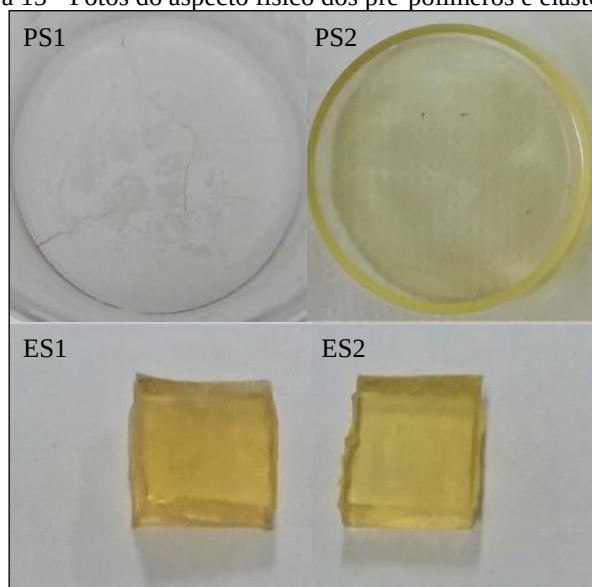
4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

As amostras utilizadas nos ensaios de FTIR e DSC foram os pré-polímeros PS1 e PS2 (sintetizados a potências diferentes) e os elastômeros ES1 e ES2 (curados sob parâmetros idênticos), cujas sínteses foram descritas anteriormente, no item 2.1.2.2 (2.1.2.2 Revisão do método aplicado nas amostras deste trabalho).

Os aspectos físicos dos pré-polímeros e elastômeros estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Fotos do aspecto físico dos pré-polímeros e elastômeros



Fonte: Oliveira et al. (2020).

O PS1 apresentou aspecto de cera, branco, opaco, relativamente duro e frágil, com rachaduras desenvolvidas pela contração durante o resfriamento. Porém, quando cisalhado contra uma superfície o material se torna pastoso. Já o PS2 difere em todos aspectos, apresentando aspecto amarelado, pastoso, translúcido, pegajoso e de difícil manuseio (OLIVEIRA et al., 2020).

4.2 Métodos

Foram realizadas as análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras PS1 e PS2, respectivos aos pré-polímeros das sínteses S1 e S2, e com as amostras ES1 e ES2, obtidos da

cura dos pré-polímeros PS1 e PS2, respectivamente, previamente preparados de acordo com Oliveira e colaboradores (2020).

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados no espectrômetro Perkin-Elmer, modelo *Spectrum 100* no modo de reflexão atenuada (ATR), com cristal de seleneto de zinco.

Retirou-se uma pequena porção de cada amostra (entre 5 e 10 mg) a qual foi posicionada sobre o cristal de seleneto de zinco do equipamento. Para cada amostra, foram realizadas 16 varreduras na faixa de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. A análise dos dados obtidos foi realizada com o auxílio do software *OriginPro 9*, para a geração dos espectros e obtenção dos valores de cada banda.

4.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento Perkin-Elmer, modelo DSC 8000, de compensação de potência. A análise dos dados obtidos do ensaio foi realizada com o auxílio do software *OriginPro 9*.

Os ensaios foram realizados em atmosfera inerte com fluxo de gás nitrogênio, a uma vazão de 20 ml/min e taxa de aquecimento/resfriamento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pequenas porções das amostras foram colocadas em porta amostras de alumínio. Todos os ensaios tiveram um primeiro ciclo de aquecimento, de -60 a 120 $^{\circ}\text{C}$, com a finalidade de apagar o histórico térmico do material. Atingindo a temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$, a amostra foi mantida nesta temperatura por 1 minuto e, em seguida, resfriou-se até -60 $^{\circ}\text{C}$, registrando-se os dados do resfriamento. Atingindo a temperatura de -60 $^{\circ}\text{C}$, a amostra foi mantida nesta temperatura por 1 minuto e, por último, passou-se por mais um ciclo de aquecimento, até 120 $^{\circ}\text{C}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho, é realizada a comparação de concentração de grupos funcionais na estrutura dos pré-polímeros e elastômeros a partir dos espectros no infravermelho das amostras. O caminho óptico, entretanto, não foi controlado, mas considera-se que este foi igual às amostras.

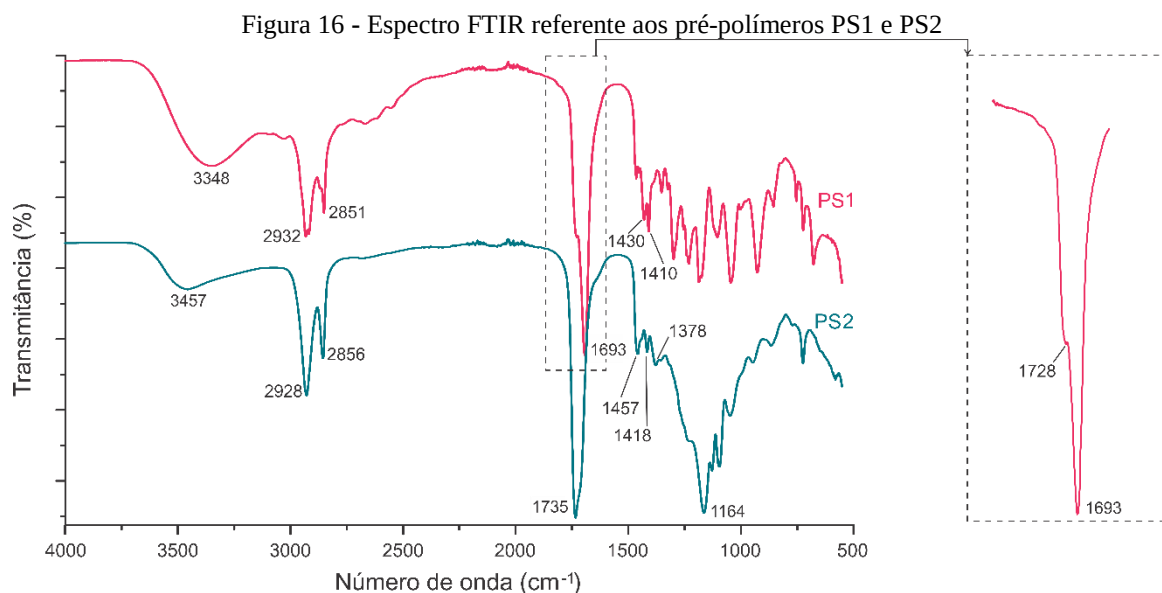
5.1.1 Pré-polímeros

Os espectros no infravermelho gerados dos pré-polímeros podem ser observados na Figura 16. Nos espectros dos pré-polímeros, observa-se que as absorções são semelhantes para ambos entre 1500 e 4000 cm^{-1} e divergem na faixa de 750 a 1500 cm^{-1} . Na faixa entre 1600 e 1800 cm^{-1} , as bandas referem-se à ligação C=O; a banda a aproximadamente 1735 cm^{-1} do espectro da amostra PS2 refere-se ao grupo carbonila de éster entre as moléculas, e a banda a 1693 cm^{-1} da amostra PS1 refere-se à ligação C=O do grupo do ácido carboxílico (AYDIN et al., 2013; LI et al., 2015). Ainda observando esta faixa para a amostra PS1, verifica-se o início de formação de uma banda próxima ao número de onda 1728 cm^{-1} , como mostrada no destaque dado ao espectro na Figura 16, indicando a reação de formação de ligações éster entre os componentes (LAU, 2018).

Na faixa entre 750 e 1500 cm^{-1} há uma banda mais definida para a amostra PS2, característico da ligação éster, representando as ligações (C-O) do grupo, a 1164 cm^{-1} e as bandas de absorção entre 1300 a 1500 cm^{-1} referem-se à absorção de dobramento do grupo alcano. Nesta faixa, a amostra PS1 apresenta bandas “irregulares” devido à presença de monômeros na amostra (SANMARTÍN, 2017), em que as bandas entre 1040 e 1100 cm^{-1} , aproximadamente, referem-se à absorção das ligações C-O da estrutura do álcool do glicerol, como pode ser observado na Figura 9, da seção 2.2.2 deste trabalho, e a 900 cm^{-1} , aproximadamente, a absorção é referente ao dobramento do grupo hidroxila.

Na faixa entre 3100 a 3800 cm^{-1} , as bandas representam a ligação do grupo hidroxila (OH) e pode ser associado tanto ao glicerol quanto aos grupos hidroxila que fazem parte da cadeia principal, que apresenta uma banda mais intensa nesta faixa, como apresentado na Figura 9. A banda apresenta-se mais intensa na amostra PS1, a 3348 cm^{-1} , que na amostra PS2, com 3457 cm^{-1} , considerando, para isso, que ambas as amostras tiveram o mesmo caminho óptico.

As bandas na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} referem-se ao grupo alceno presente na estrutura da cadeia principal dos pré-polímeros (AYDIN et al., 2013; LI et al., 2015).



Fonte: Elaborada pela autora.

As divergências entre ambos os espectros indicam uma maior reação de esterificação na amostra PS2 em relação à amostra PS1, sendo possível relacionar com os resultados do grau de esterificação, previamente realizado por Oliveira e colaboradores (2020), onde a amostra PS1 apresentou um menor grau de esterificação, de $41,6 \pm 4,8 \%$, e a amostra PS2 maior, com $72,2 \pm 2,0 \%$. Além disso, outro ensaio realizado por Oliveira e colaboradores (2020) foi o de perda de glicerol, em que a amostra PS1 apresentou menor perda de glicerol ($9,9 \pm 1,9 \%$) em relação à amostra PS2 ($22,2 \pm 0,8\%$), sendo associado à maior intensidade da banda de número de onda 3348 cm^{-1} do espectro do PS1, com maior que a intensidade em relação à amostra PS2, a 3457 cm^{-1} . A diminuição dos sinais da hidroxila também referem-se à reação de polimerização e início da formação de ligações cruzadas, sendo este último à amostra PS2.

5.1.2 Elastômeros

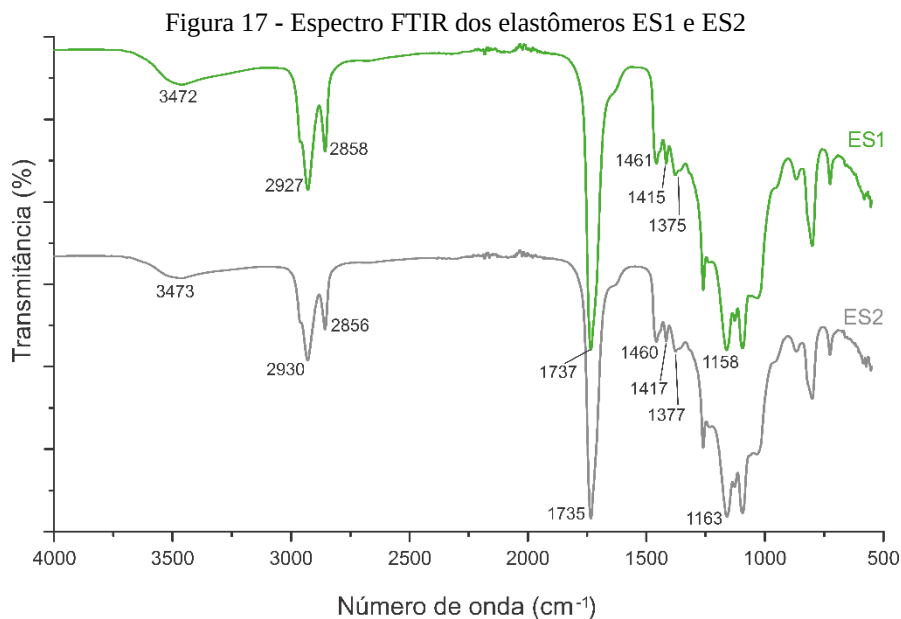
Os espectros no infravermelho gerados dos elastômeros de PGS (ES1 e ES2) são apresentados na Figura 17. Após a cura, ambas as amostras apresentaram grupos químicos semelhantes.

A banda na faixa entre 1700 e 1800 cm^{-1} , referente à absorção do estiramento do grupo carbonila, está presente em ambas as amostras, sendo de aproximadamente de 1737 cm^{-1} para

a amostra ES1 e 1735 cm^{-1} para a amostra ES2. Na faixa de 1100 a 1200 cm^{-1} , há a formação da banda de absorção referente à ligação C-O, em 1158 cm^{-1} para a amostra ES1 e 1163 cm^{-1} para a amostra ES2. Estas bandas são características do grupo éster (AYDIN et al., 2013; JAAFAR et al., 2010; LI et al., 2015), indicando a ocorrência do processo de esterificação e formação de ligações cruzadas nos pré-polímeros, para a obtenção do elastômero.

As bandas entre 1370 e 1461 cm^{-1} correspondem à absorção de deformação angular do grupo alcano. A amostra ES1 apresenta uma banda em aproximadamente 1375 cm^{-1} e a amostra ES2 a aproximadamente 1377 cm^{-1} , correspondentes ao dobramento “simétrico” do grupo metil ($-\text{CH}_3$), da cadeia principal. As bandas a 1461 e 1460 cm^{-1} , presentes nas amostras ES1 e ES2, respectivamente, são referentes ao dobramento em “tesoura” do alceno ($-\text{CH}_2$) (AYDIN et al., 2013; LOPES; FASCIO, 2004).

As bandas de número de onda 1415 e 1417 cm^{-1} , presentes nos espectros do ES1 e ES2, respectivamente, representam a absorção de dobramento do grupo hidroxila (OH) (AYDIN et al., 2013; JAAFAR et al., 2010; LI et al., 2015). Na faixa entre 3200 a 3500 cm^{-1} , verifica-se a presença de uma banda nos espectros de ambas as amostras, referentes à absorção de estiramento do grupo hidroxila, sendo a banda de absorção do espectro no infravermelho da amostra ES1 mais intensa que o da amostra ES2. Isto indica maior reação de polimerização e formação de ligações cruzadas na amostra ES2 que na amostra ES1, relacionando-se com o grau de esterificação das amostras, sendo de $79,3 \pm 2,0\%$ para a amostra ES1 e $84,1 \pm 0,8\%$ para a amostra ES2, com cerca de 5% de diferença. Além disso, a amostra ES2 também sofreu uma maior perda de glicerol em relação à amostra ES1, com $14,2 \pm 0,8\%$ de perda e a amostra ES2 com $15,7 \pm 0,3\%$ de perda (OLIVEIRA et al., 2020).



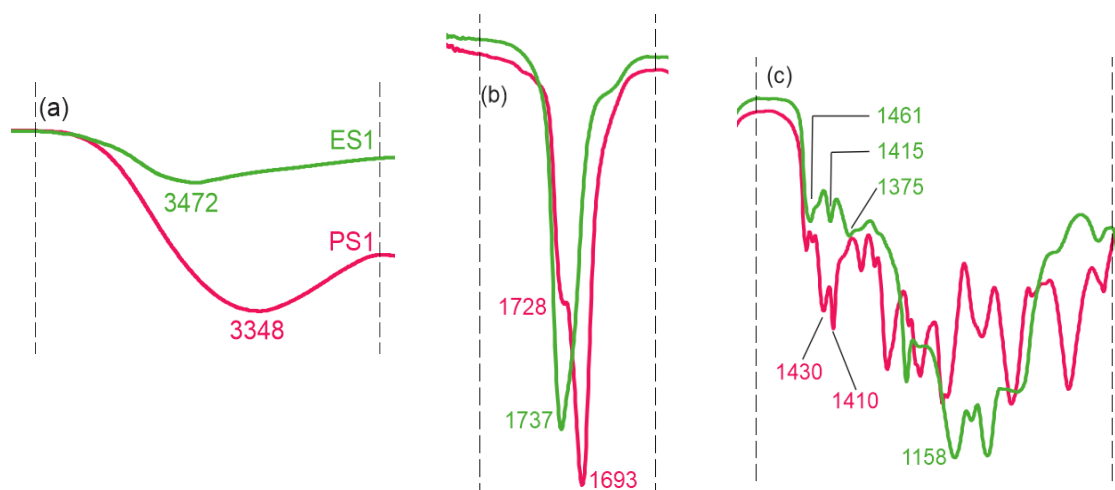
Fonte: Elaborada pela autora.

Deu-se destaque às principais bandas, referentes às absorções do grupo hidroxila (faixa entre 3400 e 3100 cm^{-1} , carbonila (cerca de 1730 cm^{-1}) e ligações C-O (cerca de 1160 cm^{-1}), cruzando os espectros no infravermelho dos pré-polímeros e seus respectivos elastômeros, para apresentar as mudanças descritas anteriormente, assim como evidenciar os resultados do grau de esterificação e a porcentagem de perda de glicerol de cada amostra. Os espectros referentes às amostras da síntese S1 podem ser observadas na Figura 18, enquanto que os espectros referentes às amostras da síntese S2 podem ser observados na Figura 19. A Tabela 7 apresenta a porcentagem do grau de esterificação das amostras, discutidos anteriormente.

Nas Figuras 18 e 19, é possível observar as mudanças que ocorreram das bandas dos pré-polímeros e elastômeros, com uma diferença mais evidente nos espectros das amostras da síntese 1 com a reação de esterificação para polimerização e formação de ligações cruzadas. Na banda referente à absorção do grupo carbonila das amostras da síntese 1, por exemplo, é possível observar o deslocamento à esquerda, de 1693 cm^{-1} , referente à absorção do grupo carbonila associado ao grupo de ácido carboxílico, para 1737 cm^{-1} , referente à absorção do grupo carbonila associado ao grupo éster. Na banda de absorção do grupo hidroxila, verifica-se o deslocamento à esquerda para ambas as amostras de elastômeros. O glicerol apresenta dois grupos de álcool: primário e secundário, cujos números de onda são próximos, como discutido na seção 2.2.2; o álcool primário apresenta maior frequência vibracional que o álcool secundário (COATES, 2006) e álcool secundário é esterificado de maneira lenta, sendo responsável pela formação de ligação cruzada (LI et al., 2015). Desse modo, o deslocamento

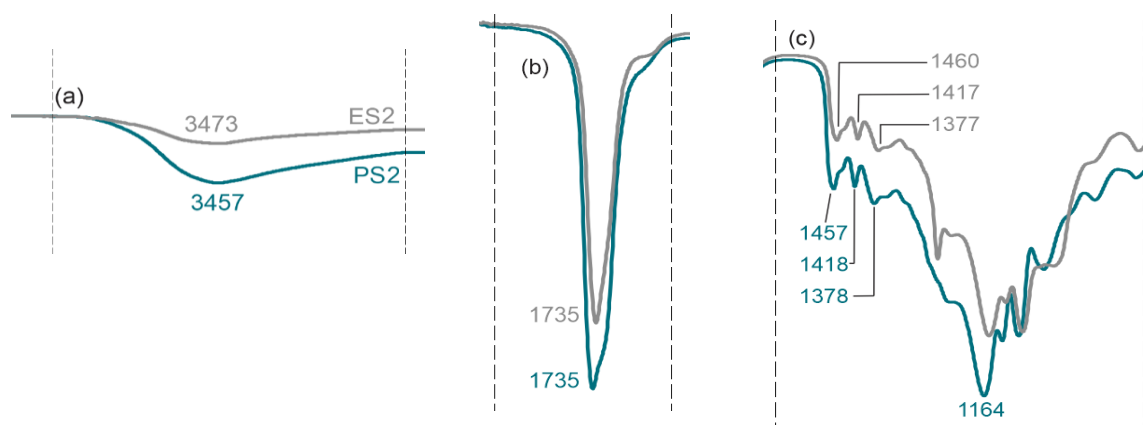
desta banda à esquerda e a diminuição da intensidade indicam o consumo do álcool secundário na esterificação para a formação de ligações cruzadas do elastômero.

Figura 18 - Ampliação das curvas de FTIR do PS1 e ES1 a) Ampliação entre os números de onda 3100 a 3700 cm^{-1} , referente à absorção do grupo hidroxila; b) Ampliação entre os valores de 1600 a 1800 cm^{-1} , referente à carbonila; c) Ampliação entre os valores de 1000 a 1300 cm^{-1} , referente à ligação C-O



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 19 - Ampliação das curvas de FTIR do PS2 e ES2 a) Ampliação entre os valores de 3100 a 3700 cm^{-1} , referente à hidroxila; b) Ampliação entre os valores de 1600 a 1800 cm^{-1} , referente à carboxila; c) Ampliação entre os valores de 1000 a 1300 cm^{-1} , referente à ligação C-O



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7 - Grau de esterificação (GE) dos pré-polímeros (PS1 e PS2) e dos elastômeros (ES1 e ES2), produzidos por Oliveira e colaboradores (2020)

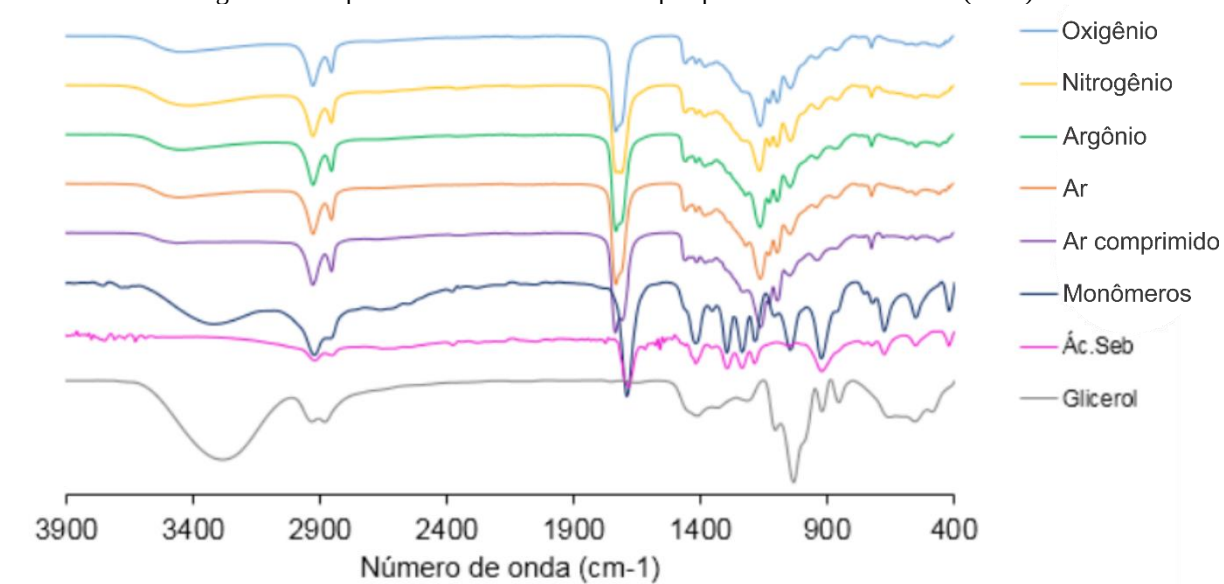
Amostra	GE (%)
PS1	$41,6 \pm 4,8$
PS2	$72,2 \pm 2,0$
ES1	$79,3 \pm 2,0$
ES2	$84,1 \pm 0,8$

Fonte: Oliveira et al. (2020).

A seguir são apresentados os espectros FTIR dos trabalhos mencionados nas seções 2.1.1 e 2.1.2.1, assim como os graus de esterificações de algumas das amostras. A análise do grau de esterificação se dá pela possibilidade de usá-lo como medida do grau de polimerização (LAU, 2018). Deve-se notar, entretanto, que os métodos de determinação do grau de esterificação utilizados pelos autores são diferentes uns dos outros, desse modo, a comparação realizada nesta seção apresenta caráter relativo.

A Figura 20 apresenta os espectros FTIR das amostras de pré-polímeros de Sanmartín (2017) sintetizadas sob diferentes atmosferas, além dos espectros do glicerol, ácido sebácico e monômeros antes da primeira etapa de síntese. Para os pré-polímeros, observa-se a presença da banda referente ao grupo carbonila a 1700 cm^{-1} e a banda na faixa de 2900 a 3400 cm^{-1} referente às ligações do grupo hidroxila. No espectro do monômeros, na faixa entre 400 e 1500 cm^{-1} , observa-se a presença de bandas “irregulares”, semelhantes às bandas do espectro da amostra PS1 na mesma faixa.

Figura 20 - Espectro FTIR das amostras de pré-polímeros de Sanmartín (2017)



Fonte: Adaptado de Sanmartín (2017).

A Tabela 8 apresenta os graus de esterificação das amostras de pré-polímeros obtidas em diferentes atmosferas. Esses valores foram obtidos da técnica de volumetria com a identificação dos grupos carboxilas livres em cada amostra. Observa-se que a amostra PS2 foi a que mais se aproximou dos resultados de Sanmartín (2017), especificamente a amostra obtida em atmosfera de nitrogênio, mais comumente utilizada na síntese convencional de PGS. O estudo mostra que, para o método convencional, além dos parâmetros de temperatura e tempo, a atmosfera no qual o pré-polímero é sintetizado também possui influência na reação.

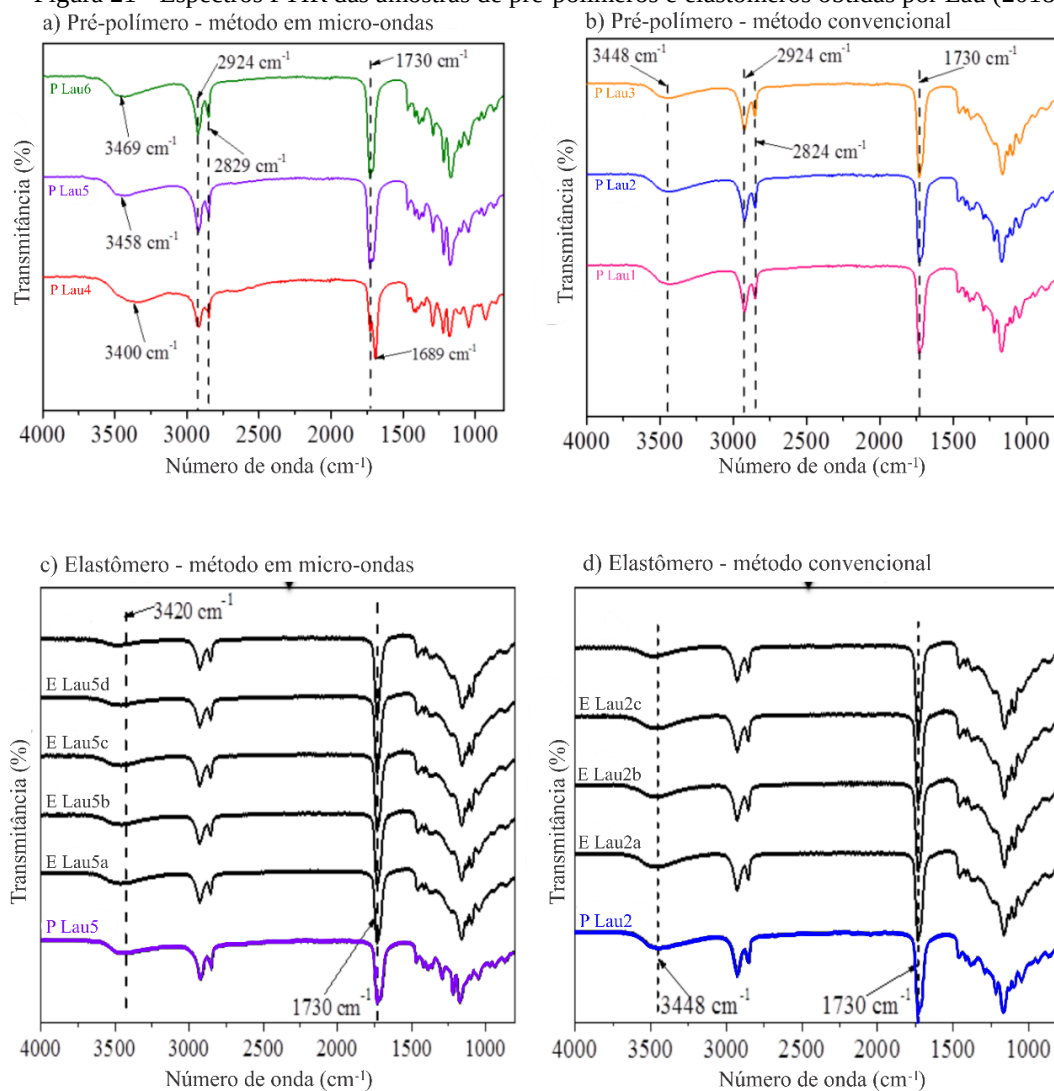
Tabela 8 - Grau de esterificação (GE) dos pré-polímeros obtidos por Sanmartín (2017)

Atmosfera de síntese	GE (%)
Ar comprimido	60
Ar ambiente	78
Argônio	66
Nitrogênio	72
Oxigênio	76

Fonte: Sanmartín (2017).

A Figura 21 apresenta os espectros FTIR dos pré-polímeros e elastômeros obtidos por Lau (2018), tanto no método de micro-ondas quanto no método convencional. Os parâmetros de síntese das amostras foram apresentados nas Tabelas 1-4. A Tabela 9 apresenta os graus de esterificação (GE) dos pré-polímeros de Lau (2018) obtidos tanto no método em micro-ondas quanto no convencional.

Figura 21 - Espectros FTIR das amostras de pré-polímeros e elastômeros obtidas por Lau (2018)



Fonte: Adaptado de Lau (2018).

Tabela 9 - Grau de esterificação (GE) das amostras de pré-polímeros de Lau (2018)

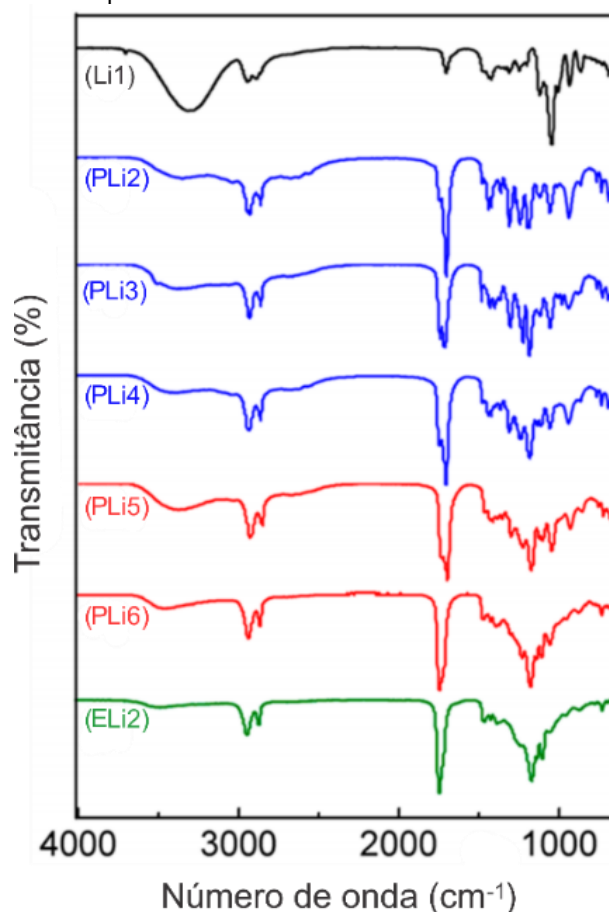
Método	Amostra	GE (%)
Micro-ondas	PLau4	18,18
	PLau5	66,82
	PLau6	88,64
Convencional	PLau1	40,91
	PLau2	68,18
	PLau3	90,91

Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 22 apresenta os espectros FTIR das amostras de pré-polímeros e elastômero obtidos por Li e colaboradores (2015), tanto no método convencional quanto em micro-ondas.

Os parâmetros de síntese podem ser observados nas Tabelas 1-4. A Tabela 10 apresenta os graus de esterificação das mesmas amostras consideradas nos espectros FTIR da figura. O primeiro espectro FTIR (Li1) refere-se à pré-mistura de glicerol e ácido sebácico antes de qualquer processo de síntese; os espectros destacados em azul (PLi2, PLi3 e PLi4) são resultados da espectroscopia das amostras de pré-polímeros obtidas via método em micro-ondas; os espectros destacados em vermelho (PLi5 e PLi6) referem-se à espectroscopia das amostras de pré-polímeros obtidas pelo método convencional e o espectro destacado em verde refere-se à amostra do elastômero obtido pela cura do pré-polímero PLi2.

Figura 22 - Espectros FTIR das amostras de Li e colaboradores (2015)



Fonte: Adaptado de Li et al. (2015).

Tabela 10 - Graus de esterificação (GE) das amostras de Li e colaboradores (2015)

Amostra	GE (%)
Li1	0
PLi2	27
PLi3	34
PLi4	43

PLi5	42
PLi6	73
ELi2	74

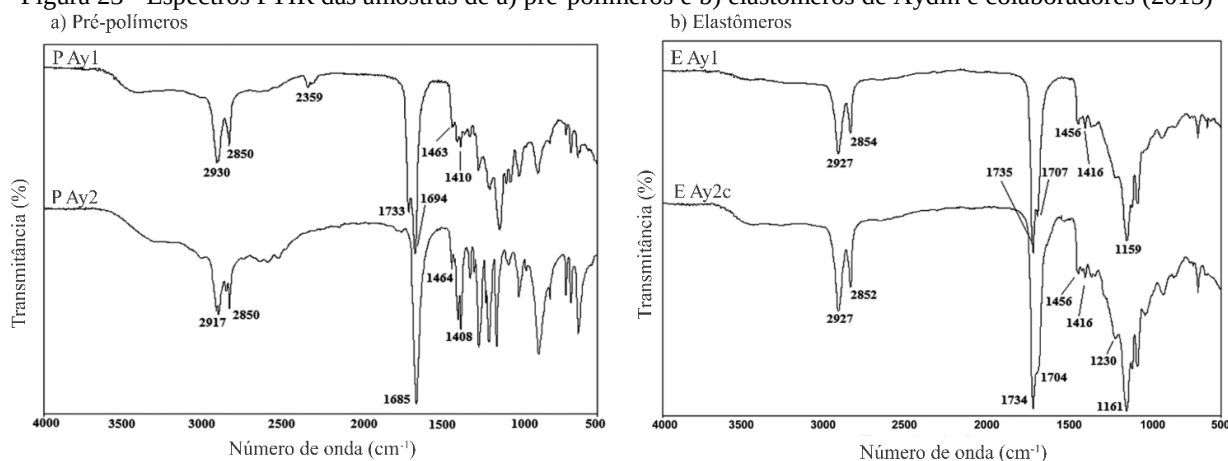
Fonte: Elaborada pela autora.

Observando os espectros dos pré-polímeros de Lau (2018) e Li e colaboradores (2015), na primeira etapa de síntese, observa-se que os pré-polímeros de seus respectivos autores foram obtidos de pré-polimerização cujas temperaturas foram mantidas para todas as amostras, porém com tempos diferentes. Verifica-se que quanto maior o tempo, maior o grau de esterificação das amostras, portanto, maior a reação de polimerização entre seus compostos, em ambos os métodos: micro-ondas e convencional. Nos espectros FTIR é possível observar tal fato pela diminuição da intensidade das bandas de absorção do estiramento do grupo hidroxila (faixa entre 3200 a 3600 cm^{-1}) e formação das bandas características da ligação éster, com número de onda em cerca de 1730 cm^{-1} , referente à absorção do grupo carbonila (C=O), e 1160 cm^{-1} , referente à absorção do estiramento da ligação C-O.

Com os experimentos realizados neste trabalho, com método de micro-ondas, pode-se verificar que ocorre uma maior polimerização dos pré-polímeros sintetizados a uma maior temperatura limite, uma vez que a amostra PS2 (pré-sintetizada a potência fixa de 680 W, com temperatura máxima de 170 °C) apresentou um grau de esterificação em cerca de 30 % maior que a amostra PS1 (pré-sintetizada a potência variável, para não ultrapassar a temperatura limite de 120 °C), ambas sob tempo de aquecimento de 60 minutos.

A Figura 23 apresenta os espectros dos pré-polímeros e elastômeros obtidos por Aydin e colaboradores (2013), tanto no método convencional quanto em micro-ondas, cujos parâmetros de síntese podem ser observados nas Tabelas 1-4.

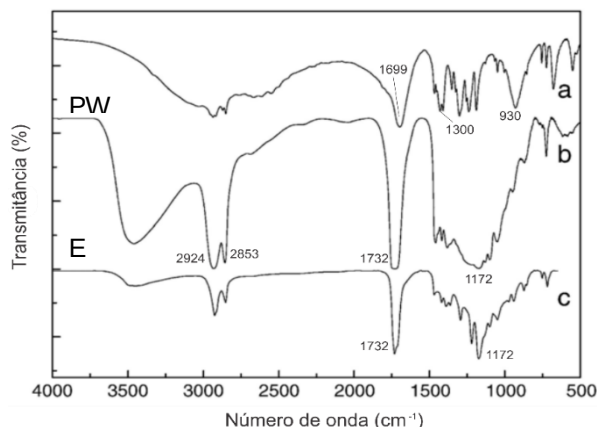
Figura 23 - Espectros FTIR das amostras de a) pré-polímeros e b) elastômeros de Aydin e colaboradores (2013)



Fonte: Aydin et al. (2013).

A Figura 24 apresenta os espectros FTIR das amostras de pré-polímero e elastômero produzidos por Cai e Liu (2008) no método convencional, cujos parâmetros de síntese foram apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Figura 24 – Espectros FTIR de: a) ácido sebácico, b) pré-polímero de PGS e c) elastômero de PGS



Fonte: Cai e Liu (2008).

Observando somente os resultados dos espectros, verifica-se que a amostra PS1 apresentou resultados semelhantes aos das amostras P Li2, P Li3, P Lau4 e P Ay2, todas obtidas pelo método de micro-ondas, em que os espectros de todas estas citadas ainda mostraram a presença de bandas de absorção características do ácido sebácico na faixa entre 1000 e 1300 cm^{-1} . Porém, quando se compara os resultados de grau de esterificação, nota-se que a amostra PS1 apresentou maior polimerização em relação às amostras P Li2, P Li3 e P Lau4, e se assimila ao grau de esterificação das amostras P Li4 e P Li5. Não é possível realizar esta comparação com a amostra P Ay2. Nos espectros das amostras P Li4 e P Li5, apesar dos pré-polímeros apresentarem GE próximos aos da amostra PS1, pode-se observar que há a formação da banda

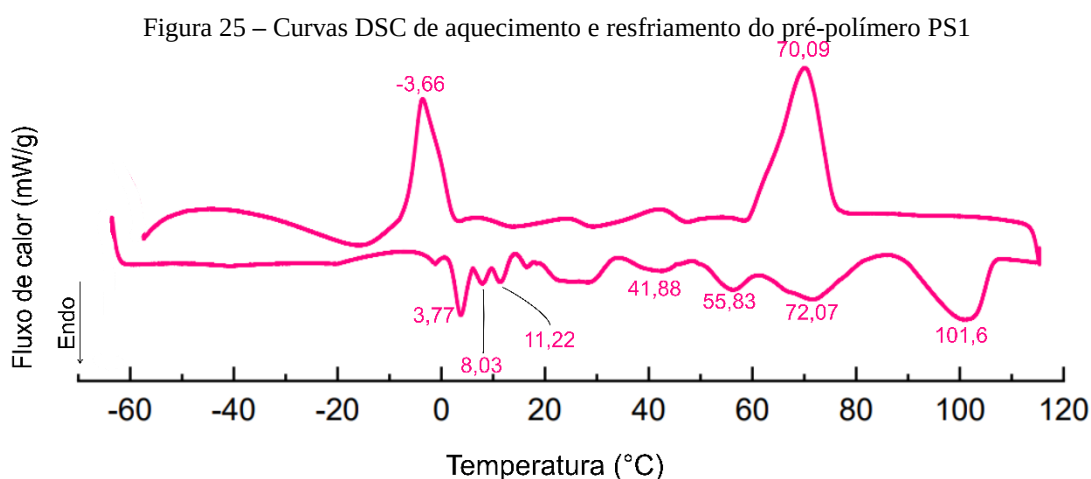
de absorção característica do estiramento da ligação C-O, próximo a 1100 cm^{-1} , em ambos os espectros, diferente do espectro da amostra PS1, que não há a presença desta banda, entretanto, não se pode afirmar sobre o número de onda, uma vez que este não foi disponibilizado no trabalho de Li e colaboradores (2015). Pode-se deduzir a partir deste fato que, apesar dos GE próximos, a amostra PS1 apresenta um maior número de monômeros de ácido sebácico dispersos na amostra após a pré-polimerização. A amostra PLi4 foi pré-sintetizada a um tempo cerca de 75% menor, comparado com a amostra PS1, entretanto, com uma temperatura limite maior e a uma potência fixa. Já a amostra PLi5, obtida pelo método convencional, foi pré-sintetizada a uma menor temperatura e um tempo 83% maior.

O espectro da amostra PS2 assemelha-se aos das amostras PLau5, PLau6 e as demais amostras de pré-polímeros pré-sintetizada no método convencional. A partir das informações dos graus de esterificações disponíveis, verifica-se que o GE da amostra PS2 se aproxima aos das amostras PLau5 (obtida via micro-ondas), PLau2 e PLi6 (ambos obtidos via método convencional). A absorção da banda de estiramento do grupo hidroxila foi próxima da amostra PLau5, com cerca de 3460 cm^{-1} , enquanto que na amostra PLau2 esta banda aparece um pouco mais deslocada à direita, em 3448 cm^{-1} . A banda característica do grupo carbonila é semelhante às amostras comparadas, a 1730 cm^{-1} . A amostra PLau5 foi pré-sintetizada a uma menor temperatura limite e potência em relação à amostra PS2, e em 80% menos tempo, entretanto, a diferença de GE foi de apenas cerca de 5%. Comparando-se os parâmetros do método convencional, verifica-se uma pré-polimerização a menor temperatura para a amostra PLau2 e com tempo maior, em cerca de 20%, com um GE aproximadamente 5% menor também. A amostra PLi6 apresentou GE semelhante, pré-sintetizada a uma temperatura menor e um tempo em cerca de 96% maior. Assim, verifica-se que o método em micro-ondas apresenta-se mais eficiente na velocidade de reação da pré-polimerização que o método convencional como apresentado em trabalhos anteriores de Li e colaboradores (2015), Aydin e colaboradores (2013) e Lau (2018). Além disso, observa-se que com a alteração dos parâmetros de pré-polimerização, houve diferença do grau de esterificação das amostras PS1 e PS2 na reação de polimerização. Entretanto, apesar do indício da maior esterificação na amostra PS2, nota-se que os elastômeros ES1 e ES2 apresentaram grupos funcionais semelhantes e graus de esterificação próximos, desse modo, analisando os resultados da perda de glicerol, verifica-se que as amostras da síntese S2 apresentaram maior perda em relação às amostras da síntese S1, podendo desfavorecer o processo de esterificação.

5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

5.2.1 Pré-polímeros

As curvas DSC de aquecimento e de resfriamento dos ensaios de DSC do pré-polímero PS1 estão apresentados na Figura 25. Observando a curva DSC de aquecimento da amostra PS1, verifica-se a presença de vários picos de fusão. No intervalo de temperaturas entre 0,70 e 14,10 °C, observa-se uma sequência de três fusões consecutivas com picos a temperaturas de 3,77 (T_m); 8,03 e 11,22 °C. No primeiro evento, pode-se deduzir a presença de cristais menores e de menor perfeição estão em maior quantidade e fundem em temperatura menor (3,77 °C), seguido de dois picos (8,03 e 11,22 °C), nos quais a ordenação dos cristais é maior, entretanto a quantidade é menor. Estes eventos foram considerados como únicos para o cálculo da variação de entalpia de fusão (ΔH_m) do PS1.



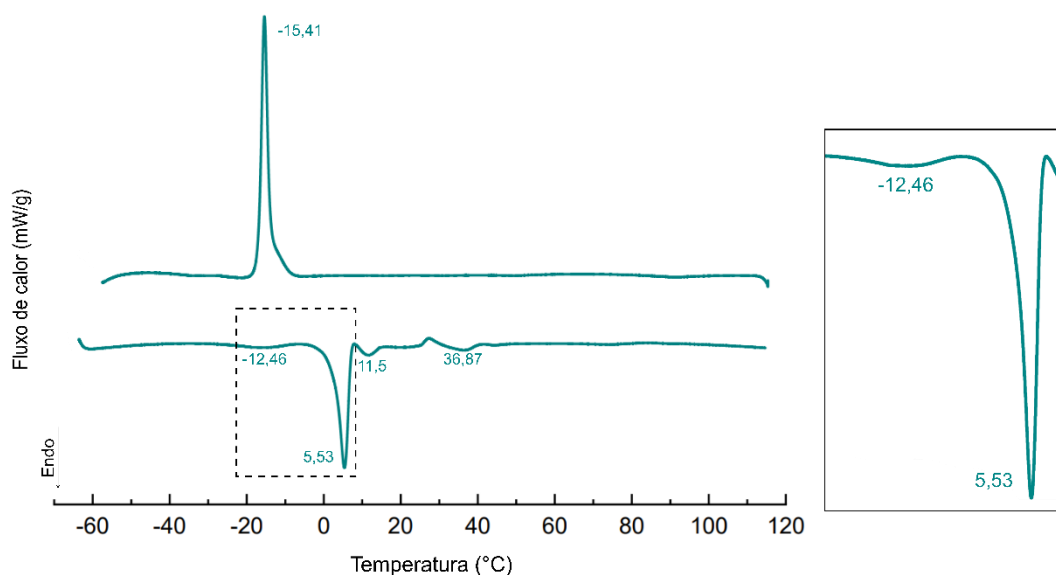
Fonte: Elaborada pela autora.

Nas fichas técnicas da empresa Sigma-Aldrich (2019, 2020) tem-se que a temperatura de fusão do ácido sebácico ocorre entre 133 a 137 °C e a temperatura de fusão do glicerol ocorre a aproximadamente 20 °C. O pico de fusão a 101,6 °C, apresentado na Figura 25, pode ter ocorrido devido à presença de monômeros na amostra, sendo que tal faixa corresponde à fusão do ácido sebácico, a uma temperatura mais reduzida em relação à literatura devido à mistura com glicerol. No intervalo de temperatura entre 20 e 80 °C, os picos de fusão ocorrem devido à presença de oligômeros na amostra, os quais também apresentam capacidade de fundir, mesmo que a menores temperaturas em relação aos monômeros (SANMARTÍN, 2017).

Observando a curva DSC de resfriamento da amostra PS1, verifica-se a presença de dois picos de cristalização. O pico a $-3,66\text{ }^{\circ}\text{C}$ refere-se à temperatura de cristalização (T_c) das cadeias poliméricas do PS1, enquanto que o pico a $70,09\text{ }^{\circ}\text{C}$ refere-se à temperatura de cristalização dos oligômeros presentes na amostra. Pode-se inferir que os oligômeros se encontram em maior quantidade na amostra em relação às cadeias poliméricas do pré-polímero. Estes resultados condizem com o espectro FTIR e grau de esterificação da amostra PS1, mostrando que há uma presença significativa de oligômeros e monômeros na amostra.

A Figura 26 apresenta as curvas DSC de aquecimento e resfriamento da amostra PS2. Pode-se observar na curva DSC de aquecimento apenas um pico intenso de fusão a $5,33\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente à fusão das cadeias poliméricas do pré-polímero; o pico apresentou forma estreita e de alta intensidade se comparado com a amostra PS1, indicando uma maior quantidade de cristais similares. Os outros picos endotérmicos apresentados na curva, a temperaturas de $11,5$ e $36,87\text{ }^{\circ}\text{C}$, referem-se à fusão dos monômeros residuais de glicerol e ácido sebáico, respectivamente (SANMARTÍN, 2017). Na curva DSC de aquecimento também é possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) a $-12,46\text{ }^{\circ}\text{C}$, destacado na ampliação da imagem. Na curva de resfriamento, observa-se apenas um pico de cristalização a temperatura de $-15,41\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 26 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento do pré-polímero PS2



Fonte: Elaborada pela autora.

As temperaturas de cristalização (T_c), início e fim da faixa de cristalização ($T_{c\ onset}$ e $T_{c\ endset}$, respectivamente), transição vítrea (T_g), fusão (T_m), início e fim do processo de fusão

($T_{m\ onset}$ e $T_{m\ endset}$, respectivamente), entalpias de cristalização e fusão dos pré-polímeros PS1 e PS2 foram sumarizadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de início ($T_{c\ onset}$) e de fim ($T_{c\ endset}$) do processo de cristalização, entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperaturas de início ($T_{m\ onset}$) e de fim ($T_{m\ endset}$) do processo de fusão e entalpia de fusão (ΔH_m) das amostras PS1 e PS2

Amostra	T_c (°C)	$T_{c\ onset}$ $T_{c\ endset}$ (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{m\ onset}$ $T_{m\ endset}$ (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
PS1	-3,66	-14,67 3,94	-18,238	---	3,77	0,70 14,10	2,268
PS2	-15,41	-19,17 -6,14	-39,667	-12,46	5,37	-6,10 7,88	26,945

Fonte: Elaborada pela autora.

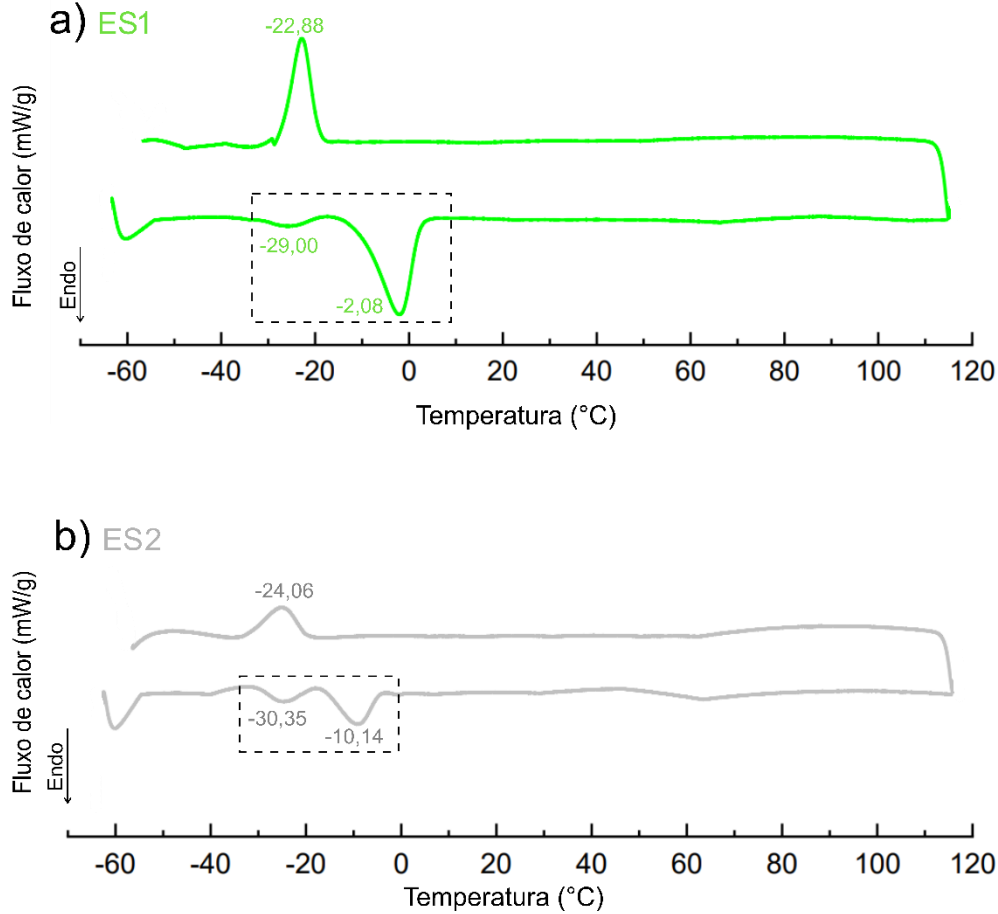
A maior variação de entalpia de fusão (ΔH_m) da amostra PS2 em relação à amostra PS1 indica um maior grau de cristalinidade, bem como maior formação de polímero durante a síntese. Isso também pode ser evidenciado pela forma mais estreita e maior intensidade do pico de fusão da amostra PS2. O grau de cristalinidade das amostras não foi calculado de modo quantitativo, pois não há registro na literatura da entalpia de fusão do pré-polímero e do elastômero de PGS 100% cristalinos.

5.2.2 Elastômeros

As curvas DSC de aquecimento e resfriamento da amostra dos elastômeros ES1 e ES2 podem ser observados na Figura 27. Os dados obtidos foram sumarizados na Tabela 12. Após a cura, observa-se a redução de oligômeros e monômeros residuais, obtendo-se faixas de fusão e cristalização do elastômero bem definidas.

Na curva DSC de aquecimento da amostra ES1, Figura 27 a), é possível observar a presença da T_g a -29 °C e apenas um pico de fusão a -2,08 °C, com $T_{m\ onset}$ a -17,32 °C e $T_{m\ endset}$ a 5,5 °C. Isto indica que acima de 5,5 °C o elastômero ES1 é totalmente amorfo. O pico de cristalização ocorreu a temperatura de -22,88 °C, com $T_{c\ onset}$ a -28,72 e $T_{c\ endset}$ a -16,62 °C. Para a amostra ES2, observa-se a T_g a -30,35 °C e o pico de fusão a -10,14 °C, entre o intervalo de -18,93 a -4,22 °C, no qual, acima desta temperatura, o elastômero é totalmente amorfo. O pico de cristalização do ES2 ocorreu a -24,08 °C, na faixa entre -36,46 e -17,06 °C.

Figura 27 – Curvas DSC de aquecimento e resfriamento das amostras a) ES1; b) ES2



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 - Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de início ($T_{c\ onset}$) e de fim ($T_{c\ endset}$) do processo de cristalização, entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperaturas de início ($T_{m\ onset}$) e de fim ($T_{m\ endset}$) do processo de fusão e entalpia de fusão (ΔH_m) das amostras ES1 e ES2

Amostra	T_c (°C)	$T_{c\ onset}$ $T_{c\ endset}$ (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_g (°C)	T_m (°C)	$T_{m\ onset}$ $T_{m\ endset}$ (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
ES1	-22,88	-28,72 -16,62	-15,74	-29,00	-2,08	-17,32 5,50	15,31
ES2	-24,08	-36,46 -17,06	-3,73	-30,35	-10,14	-18,93 -4,22	4,99

Fonte: Elaborada pela autora.

Pelos resultados apresentados na Tabela 12, verifica-se que a entalpia de fusão dos elastômeros é menor que a dos pré-polímeros, indicando uma redução do grau de cristalinidade e formação de ligações cruzadas.

Além dos estudos do grau de esterificação das amostras, Oliveira e colaboradores (2020) também realizaram estudo do grau de inchamento (GI) e densidade dos elastômeros. Estes estudos colaboraram para a análise dos resultados apresentados nesta seção. O GI foi realizado com a finalidade de determinar a densidade de ligações cruzadas nas amostras. Os

valores médios de GI para ES1 e ES2 foram $295 \pm 37,5 \%$ e $166,1 \pm 41 \%$, respectivamente. As densidades obtidas foram de $0,915 \pm 0,023 \text{ g cm}^{-3}$ para a amostra ES1 e $1,053 \pm 0,006 \text{ g cm}^{-3}$ para a amostra ES2. Tais resultados indicam uma maior densidade de ligações cruzadas na amostra ES2 em relação à amostra ES1, assim como uma maior massa molar. Considerando o maior grau de cristalinidade do ES1 e a desproporção entre os resultados de GE e GI – GE próximos, mas GI divergentes – comprova-se que o ES1 é um polímero de cadeias longas, porém com maior distância entre os pontos de reticulação e mais linear (OLIVEIRA et al., 2020; OLIVEIRA; BRANCIFORTI, 2021).

Segundo Canevarolo Jr. (2006), quanto maior a densidade de ligações cruzadas, maior a temperatura de transição vítrea, entretanto, na curva de aquecimento dos elastômeros verifica-se o oposto, uma vez que a T_g da amostra ES2 é menor que a da amostra ES1. Tal fato pode ocorrer devido a maior ramificação da amostra ES2 em relação à amostra ES1, uma vez que a presença de ramificações facilita a movimentação das cadeias e reduz o nível energético para se atingir a mobilidade, reduzindo a T_g (CANEVAROLO JR., 2006).

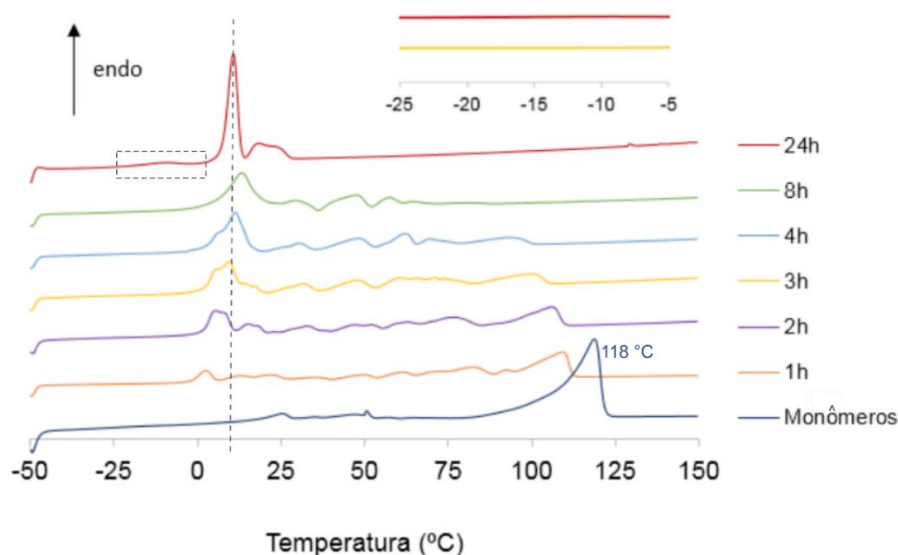
A maior variação de entalpia de fusão (ΔH_m) da amostra ES1 em relação à amostra ES2 indica um maior grau de cristalinidade, evidenciado pela forma mais intensa do pico de fusão da amostra ES1 e a maior variação de temperatura na reação de fusão cristalina, uma vez que a amostra ES1 apresenta $22,82^\circ\text{C}$ de variação, enquanto a amostra ES2 apresenta $14,71^\circ\text{C}$ de variação. O mesmo se observa para o pico de cristalização, com uma maior variação de entalpia para a amostra ES1, além de um pico largo e mais intenso. Observa-se que a cristalinidade do elastômero de PGS é uma particularidade ao material, como pode ser visto em outros trabalhos apresentados à frente.

Comparando-se as duas amostras de elastômeros, observa-se que após a cura, os elastômeros apresentam propriedades físico-químicas diferentes, embora submetidos a parâmetros de cura idênticos. Tal fato evidencia que os parâmetros utilizados na pré-polimerização influenciam nas propriedades do produto final.

A seguir são apresentadas as curvas DSC dos trabalhos mencionados nas seções 2.1.1 e 2.1.2.1. Sanmartín (2017) realizou o ensaio DSC das amostras de pré-polímeros ao longo da primeira etapa de síntese, no método convencional, em atmosfera de nitrogênio, sob os tempos de 0h, 1, 2, 3, 4, 8 e 24 horas, a 130°C . As curvas DSC de aquecimento podem ser observados na Figura 28. Verifica-se que a curva DSC de aquecimento da amostra PS1 apresentou mesmo comportamento que as amostras de Sanmartín (2017) a 1 e 2 horas de síntese, com um pico de fusão referente aos monômeros, em aproximadamente 100°C , pequenos picos de fusão devido à presença de oligômeros e o pico de fusão do pré-polímero em aproximadamente 0°C . Até 8

horas de reação, a amostra de Sanmartín (2017) ainda apresentou presença de oligômeros e, após 24 horas de reação, pode-se verificar a formação do pré-polímero propriamente dito, com um pico de fusão estreito e mais intenso, em aproximadamente 10 °C, com a presença de uma T_g entre as temperaturas de -25 e -5 °C. A curva de aquecimento da amostra PS2 apresentou comportamento semelhante ao da amostra de 24 horas de Sanmartín (2017). O tempo de reação da primeira etapa de síntese da amostra PS2, entretanto, foi 95% menor em relação ao pré-polímero PSanNit, com propriedades térmicas semelhantes. Portanto, verifica-se que a eficiência do método em micro-ondas, com duração de 1 hora, é maior quando utilizado uma maior potência e temperatura limite.

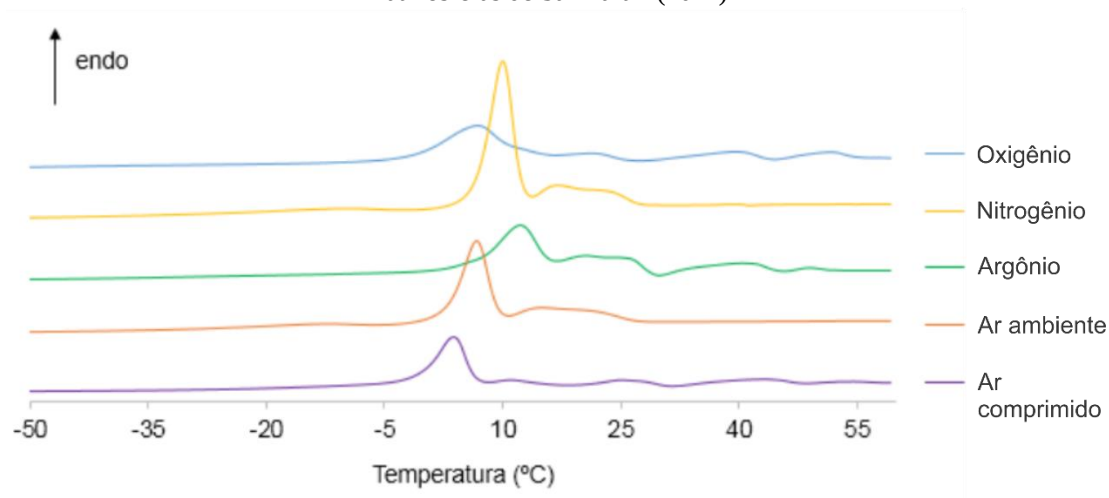
Figura 28 - Curvas DSC de aquecimento de amostras de pré-polímeros PSanNit em tempos de 0, 1, 2, 3, 4, 8 e 24 horas a 130 °C de Sanmartín (2017)



Fonte: Sanmartín (2017).

A Figura 29 apresenta as curvas DSC de aquecimento das amostras de pré-polímeros de Sanmartín (2017) sintetizadas sob atmosferas de oxigênio, nitrogênio, argônio, ar ambiente e ar comprimido. É possível observar uma maior cristalinidade nas amostras sintetizadas sob atmosfera de nitrogênio, ar ambiente e oxigênio, devido à faixa de temperatura em que ocorre a fusão cristalina, assim como a área do pico de fusão. Além disso, verifica-se que as amostras com menor grau de esterificação (ar comprimido e argônio), foram as que apresentaram picos de fusão ao longo da faixa de temperatura de 10 a 55 °C nas curvas DSC de aquecimento devido à presença de monômeros e/ou oligômeros residuais. A amostra obtida sob atmosfera de oxigênio, apesar do alto grau de esterificação, também apresentou presença de monômeros.

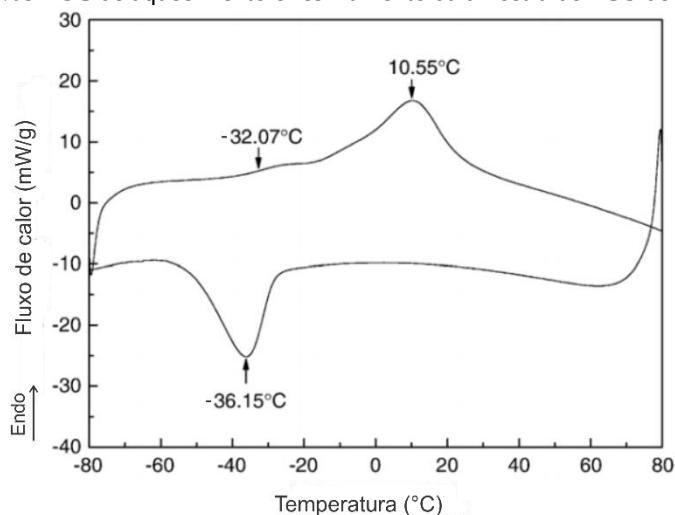
Figura 29 - Curvas DSC de aquecimento das amostras de pré-polímeros PSan sintetizadas sob diferentes atmosferas de Sanmartín (2017)



Fonte: Adaptado de Sanmartín (2017).

A Figura 30 apresenta as curvas DSC de aquecimento e resfriamento da amostra de PGS obtida por Liu e Cai (2008) pelo método convencional. Observa-se que a temperatura de transição vítrea foi de $-32,07^{\circ}\text{C}$, com pico de fusão a $10,55^{\circ}\text{C}$, cuja fusão cristalina ocorreu na faixa de -20 a 40°C . A temperatura de cristalização ocorreu a $-36,15^{\circ}\text{C}$.

Figura 30 - Curvas DSC de aquecimento e resfriamento da amostra de PGS de Cai e Liu (2008)

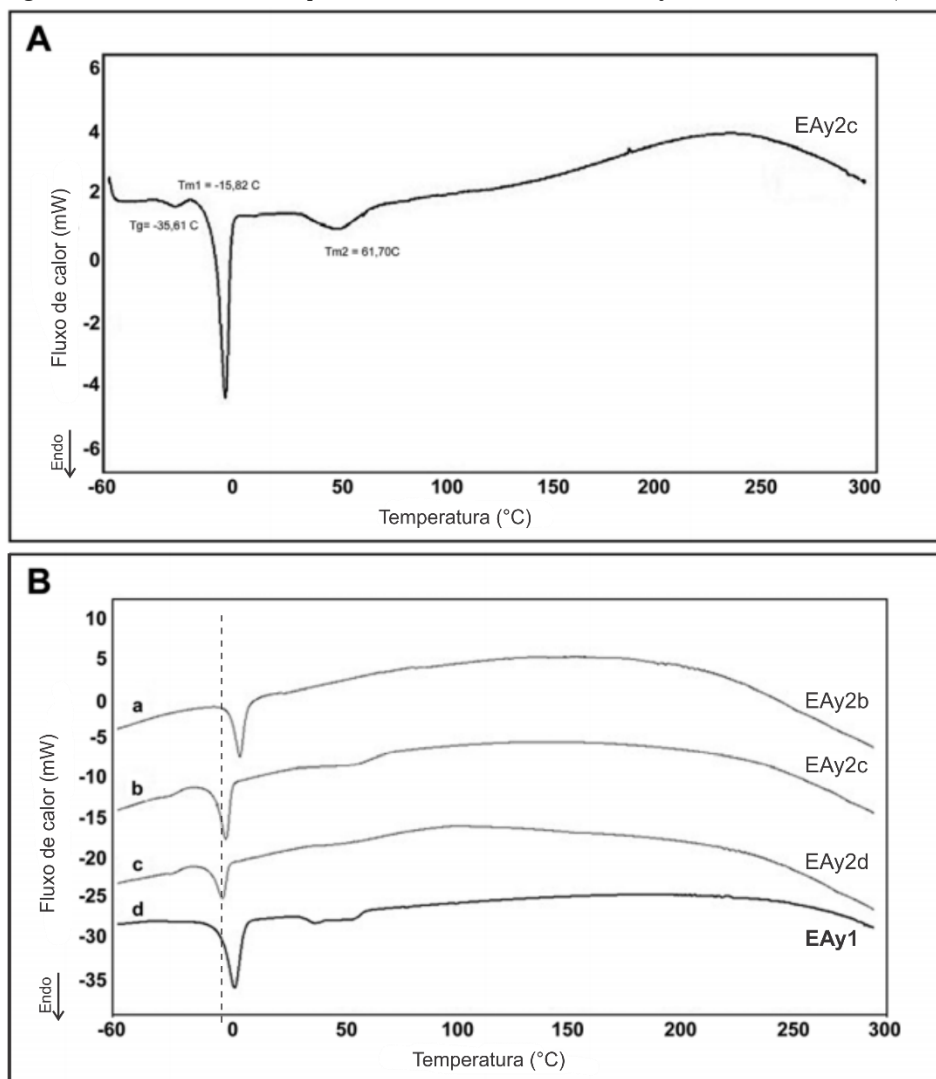


Fonte: Adaptado de Liu e Cai (2008).

A Figura 31 apresenta as curvas DSC de aquecimento das amostras de Aydin e colaboradores (2013). A figura indicada por (A) mostra a curva DSC da amostra obtida via micro-ondas e curada por 16 horas a 150°C ; a figura indicada por (B) apresenta as curvas DSC de aquecimento de amostras obtidas via método em micro-ondas (a: EAY2b – cura a 150°C , 8 horas; b: EAY2c – cura a 150°C , 16 horas e c: EAY2d – cura a 150°C , 24 horas) e da amostra

obtida via método convencional (d: EAY1). A linha tracejada (vertical) indica a temperatura do pico de fusão da amostra EAY2c, a $-15,82\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 31 - Curva DSC de aquecimento dos elastômeros de Aydin e colaboradores (2013)



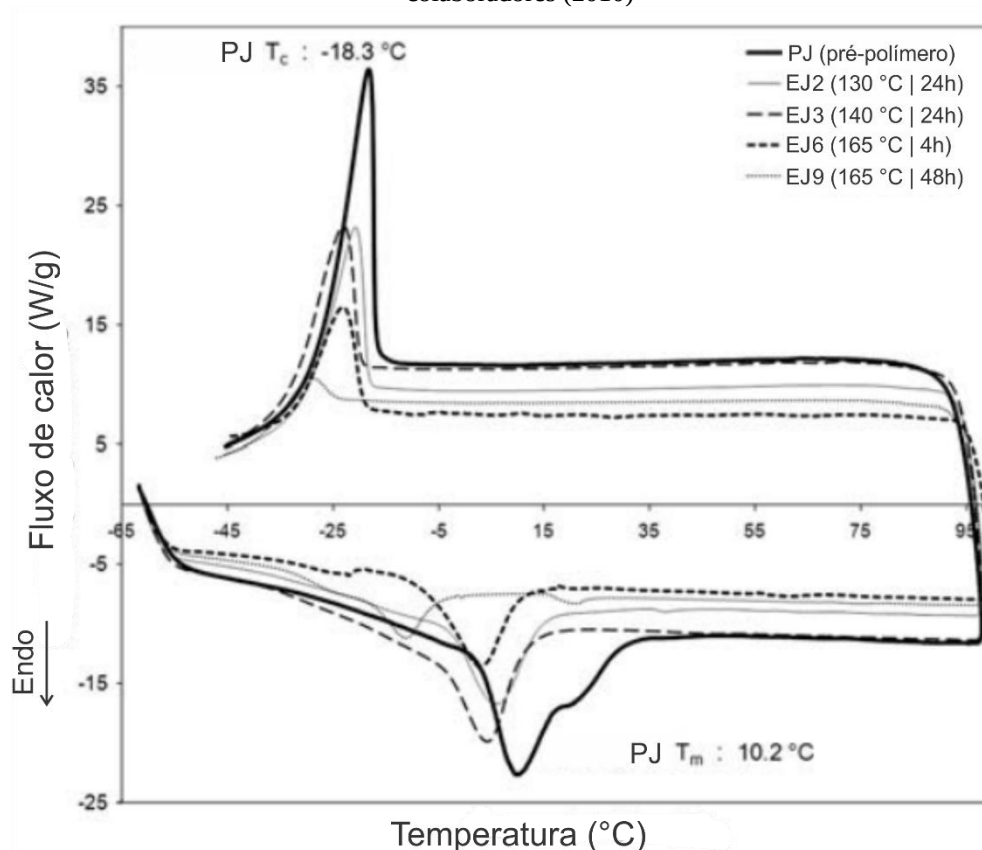
Fonte: Adaptado de Aydin et al. (2013).

A Figura 32 apresenta as curvas DSC de aquecimento e resfriamento das amostras obtidas por Jaafar e colaboradores (2010), cujo ensaio de DSC foi realizado com a amostra de pré-polímero e quatro amostras de PGS: EJ2 ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas), EJ3 ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas), EJ6 ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 4 horas) e EJ9 ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 48 horas). Também pode-se observar a variação de entalpia de fusão de cada amostra de Jaafar e colaboradores (2010) na Tabela 13.

Tanto nas curvas DSC de Jaafar e colaboradores (2010) (Figura 32) quanto nas de Aydin e colaboradores (2013) (Figura 31) é possível observar que quanto maior o tempo de cura, menor a temperatura do pico de fusão e a faixa de temperatura da fusão cristalina. O mesmo é observado entre as curvas DSC (Figura 27) de aquecimento das amostras ES1 e ES2,

em que a amostra ES2 apresenta o pico de fusão a uma temperatura menor que a amostra ES1, assim como uma faixa de temperatura mais estreita de reação endotérmica de fusão. A diminuição da temperatura de fusão pode estar associada a maior ramificação das amostras de elastômeros.

Figura 32 – Curvas DSC de aquecimentos das amostras de pré-polímero e elastômeros obtidos por Jaafar e colaboradores (2010)



Fonte: Adaptado de Jaafar et al. (2010).

Tabela 13 - Variação de entalpia de fusão das amostras de pré-polímero e PGS obtido por Jaafar e colaboradores (2010)

Amostra	ΔH_m (J g ⁻¹)
PJ	49,57
EJ2	48,69
EJ3	45,26
EJ6	28,50
EJ9	27,94

Fonte: Elaborada pela autora.

Comparando-se a amostra ES1 com a amostra EJ2 de Jaafar e colaboradores (2010), cujos parâmetros de cura foram semelhantes, a variação de entalpia de fusão do ES1 apresentou-se 68,56% menor; já a entalpia de fusão da amostra ES2 apresentou-se 89,74% menor. Pode-se atribuir essa redução devido ao modo de sintetização dos elastômeros, uma vez que, segundo a literatura de Sander e Ferreira (2018), o PGS sintetizado convencionalmente apresenta uma estrutura com maior linearidade em relação ao produzido em micro-ondas.

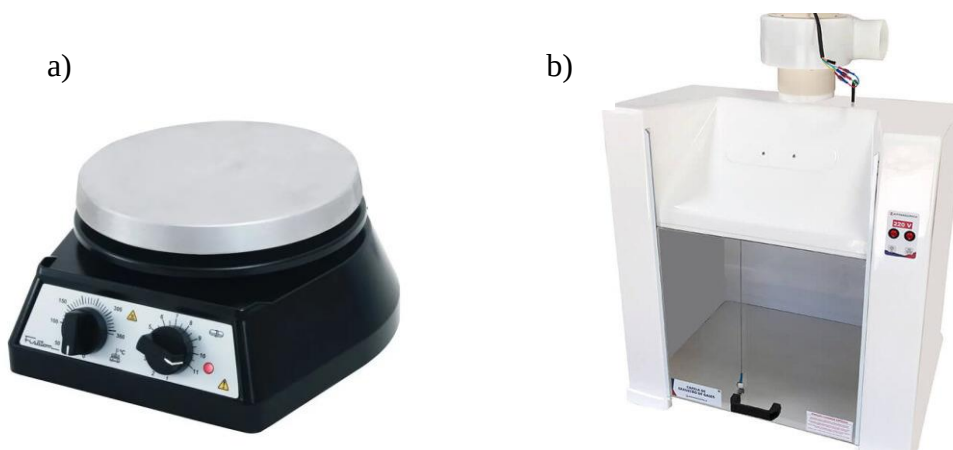
O elastômero sintetizado com maior temperatura de reação na etapa de pré-polimerização, ES2, apresenta uma faixa mais estreita da transição de fusão cristalina e menor T_m que ES1. Jaafar e colaboradores (2010) demonstraram que o mesmo ocorre para o aumento da temperatura e tempo de cura.

5.3 Comparação de custos entre os métodos de síntese

Além da eficiência em tempo apresentadas anteriormente, o método em micro-ondas pode apresentar economia financeira em seu processo. Para realizar a comparação econômica na etapa de pré-polimerização, foram considerados dados teóricos para o cálculo do gasto de energia, a partir das informações técnicas de uma chapa de aquecimento e câmara de exaustão, para o método convencional e micro-ondas industrial. Neste estudo foi realizada a análise do custo teórico da etapa de pré-polimerização, considerando-se o gasto em energia elétrica dos equipamentos (chapa de aquecimento, capela de exaustão e micro-ondas industrial) e o custo do gás inerte utilizado no método convencional. Não foram considerados os custos de matéria-prima e da etapa de cura.

Para o método convencional, foi considerado uma chapa aquecedora rotacional magnética, da marca Fisatom, modelo 752A, com capacidade de 4 litros e potência de 650 W; e uma capela de exaustão, da marca Exaustermo, modelo EXCEGFV60-110, com capacidade para 154 litros (dimensões L x A x P: 585 x 550 x 480 mm) e potência de 52W. Além da exaustão de gases, a capela pode habilitar a homogeneidade da temperatura do sistema durante a etapa de pré-polimerização (SANMARTÍN, 2017). Os equipamentos podem ser observados na Figura 33.

Figura 33 - a) Chapa aquecedora com rotação; b) Capela de exaustão de gases



Fonte: FISATOM; EXASUTERMO

O micro-ondas industrial considerado foi da marca *Microwave Research & Applications Inc.*, modelo BP110, micro-ondas de laboratório, com capacidade de 22,32 litros, potências variáveis (180; 360; 500; 775 e 1000 W) e frequência de 2,45 GHz. O equipamento pode ser observado na Figura 34. No estado de São Paulo, o preço médio do kWh é de R\$0,60 (EXAME, 2021).

Figura 34 - Micro-ondas industrial *Microwave Research & Applications Inc*



Fonte: MICROWAVE RESEARCH & APPLICATIONS.

A etapa convencional de pré-polimerização normalmente ocorre sob fluxo de gás nitrogênio. Para este estudo, considera-se uma taxa de 5 L.min⁻¹ durante 5 horas (MALIGER et al., 2016); para o aquecimento do sistema considera-se uma temperatura média de 130 °C, com um tempo total de reação de 24 horas. Considera-se o valor de R\$ 10,40 por metro cúbico (1.000 litros) do gás, da empresa *White Martins Gases Industriais Ltda*, cujo valor foi cotado em licitação pela FATEC Santa Maria/RS (2019).

Para o cálculo do gasto elétrico, é realizada a multiplicação da potência do equipamento (kW), com o tempo total de reação (h) e o custo de energia elétrica (R\$/kWh). No

método convencional, tem-se o gasto elétrico com o aquecimento do sistema e a capela de exaustão de gases. Desse modo, tem-se:

$$gasto_{aquecimento} = 0,650 \times 24 \times 0,6$$

$$gasto_{aquecimento} = 9,36$$

$$gasto_{capela} = 0,052 \times 24 \times 0,6$$

$$gasto_{capela} = 0,75$$

Assim, o custo teórico de energia elétrica dos equipamentos é de R\$ 10,11.

Além do custo elétrico, deve-se considerar o fluxo de gás nitrogênio utilizado no processo. Como o fluxo considerado é de 5 litros por minuto, em uma hora utiliza-se 300 litros; calculando-se para 5 horas, tem-se que o consumo durante o processo é de 1500 litros de gás nitrogênio. Considerando o valor de R\$ 10,40 a cada 1000 litros, tem-se que o valor teórico do gás inerte é de R\$ 15,60.

Verifica-se que o custo teórico da etapa de pré-polimerização é de R\$ 25,71. Observa-se que no método convencional o custo do consumo de gás nitrogênio representa cerca de 60% do custo do total do processo.

Para o método em micro-ondas, adotou-se o tempo de ciclo de 1 hora e a uma potência de 775 W (pelo modelo micro-ondas considerado). Neste caso, considera-se apenas o gasto elétrico do equipamento em funcionamento. Assim,

$$gasto_{MI} = 0,775 \times 1$$

$$gasto_{MI} = 0,775 \text{ kWh}$$

Como o custo de energia é de R\$0,60/kWh, tem-se que o custo elétrico é de R\$ 0,47.

A partir deste estudo, foi possível verificar que além do aumento da eficiência em tempo, o método de micro-ondas também traz uma significativa economia de custo elétrico e de insumo, verificando-se uma redução de 98,2% do custo total de produção para os parâmetros considerados. Desse modo, o método em micro-ondas possibilita uma produção em maior quantidade dos pré-polímeros a um custo reduzido, permitindo a acessibilidade do material.

6 CONCLUSÕES

Até o momento, o estudo do controle das propriedades físicas e mecânicas do poli(glicerol sebacato) era atribuído com maior ênfase aos parâmetros de cura do processamento. Este trabalho, entretanto, foi focado no controle das propriedades do PGS dando-se maior ênfase aos parâmetros da pré-polimerização. Desse modo, a partir dos resultados dos ensaios de FTIR e DSC, pode-se observar que a primeira etapa de pré-polimerização também apresenta influência na determinação das características finais desejadas do PGS.

Pelos resultados obtidos na espectroscopia no infravermelho, pode-se observar que os parâmetros de pré-polimerização e o controle da síntese alteram a dinâmica de reação dos componentes, como a influência no grau de esterificação e perda de glicerol. Quando sintetizado a uma menor temperatura, ocorre um menor grau de esterificação do pré-polímero, como mostrado no espectro do PS1, que apresentou uma faixa de absorção de monômeros residuais e o pico referente ao grupo hidroxila mais acentuado, confirmando tal fato. Já a amostra PS2, pré-sintetizada a uma temperatura máxima maior, apresentou uma estrutura próxima à de um elastômero. Após a cura, cujos parâmetros foram os mesmos para ambas amostras, os elastômeros assemelham-se entre si, com poucas diferenças perceptíveis nos espectros FTIR.

As diferenças apresentadas no FTIR foram melhor averiguadas a partir do ensaio de DSC. Os pré-polímeros apresentaram comportamentos diferentes um do outro; com a análise das curvas DSC de aquecimento e a variação de entalpia de fusão, verificou-se, qualitativamente, que a amostra PS2 apresentou maior cristalinidade que a amostra PS1. Além disso, foi possível observar que o PS1 apresentou maior quantidade de oligômeros e monômeros residuais, sustentando o resultado de seu espectro FTIR.

Com estas análises, portanto, foi possível apresentar que mesmo os PGS sendo curados a parâmetros iguais, seus resultados finais apresentaram-se diferentes devido aos parâmetros de pré-polimerização aplicados. Tais resultados podem ser equiparados à síntese convencional da literatura, tanto na fase de pré-polimerização, sob atmosfera inerte e maior tempo de síntese, quanto na cura, uma vez que foi possível obter pré-polímeros e elastômeros com grau de esterificação e propriedades térmicas semelhantes quando produzidos em micro-ondas, porém com uma redução de tempo até 95% de e uma redução de até 98,2% no custo elétrico e de insumo na primeira etapa. Isso mostra que a produção de PGS via micro-ondas comum é viável,

possui alta eficiência de tempo e menor custo de produção, permitindo também a acessibilidade do material.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como citado na introdução, item 1, o PGS apresenta aplicabilidade em diferentes regiões do corpo, as quais apresentam condições ambientais e solicitações mecânicas diferentes. Além do estudo das propriedades realizado neste trabalho, sugere-se o estudo do comportamento mecânico do biopolímero, seu módulo de armazenamento e de perda (viscoelasticidade), por meio da análise dinâmico-mecânica (DMA). Este ensaio também pode fornecer informações sobre o grau de cura, envelhecimento e tempo de vida sob fadiga do material. Normalmente, as análises são realizadas em função da temperatura, porém também podem apresentar-se em função do tempo ou da frequência. Além disso, é possível avaliar o grau de cristalinidade das amostras, permitindo levantamento de hipóteses.

Sugere-se também o estudo das propriedades reológicas do material, em modo oscilatório da reometria de placas paralelas, para observar a variação das propriedades viscoelásticas do material, permitindo a análise do aumento da viscosidade e a velocidade da cinética de cura de modo comparativo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA O GLOBO. Conta de luz: bandeira tarifária sobe 50% e taxa extra será de R\$ 14,20. **EXAME**, [S. l.], 31 ago. 2021. Disponível em: <https://exame.com/economia/conta-de-luz-bandeira-tarifaria-sobe-50-e-taxa-extra-sera-de-r-1420/>. Acesso em: 2 out. 2021.
- AYDIN, H. M.; SALIMI, K.; RZAYEV, Z. M. O.; PIŞKIN, E. Microwave-assisted rapid synthesis of poly(glycerol-sebacate) elastomers. **Biomaterials Science**, Ankara, v. 1, n. 5, p. 503-509, 2013.
- BAGHERIFAM, S.; SKJELDAL, F. M.; GRIFFITHS, G.; MÆLANDSMO, G. M.; ENGEBRÅTEN, O.; NYSTRÖM, B.; HASIRCI, V.; HASIRCI, N. PH-Responsive Nano Carriers for Doxorubicin Delivery. **Pharmaceutical Research**, Nova York, v. 32, p. 1249-1263, 2014.
- BARBOSA, A. P.; ARAÚJO, O. A.; COSTA, M. B. Investigação das reações de condensação do glicerol com ácido acético. In: IV CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG, 2017, Pirenópolis. Universidade Estadual de Goiás, 2017. 8 p.
- CAI, W.; LIU, L. Shape-memory effect of poly (glycerol-sebacate) elasyomer. **Materials letters**, [S. l.], v. 62, n. 14, p. 2171-2173, 2008.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. rev. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006. 281 p. ISBN: 8588098105.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. rev. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. 435 p. ISBN: 8588098199.
- COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, Newtown, v. 1, p. 10815-10837, 2006.
- CONEJERO-GARCÍA, Á.; GIMENO, H. R.; SÁEZ, Y. M.; VILARIÑO-FELTRER, G.; ORTUÑO-LIZARÁN, I.; VALLÉS-LLUCH, A. Correlating synthesis parameters with physicochemical properties of poly(glycerol sebacate). **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 87, p. 406-419, 2017.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípio e Aplicações de Análise Térmica**: Material de apoio. São Carlos: [s. n.], 2012. 40 p.
- EXAUSTERMO. **Capela de Exaustão de Gases em fibra de vidro 60**, Santo André – SP, [s. d.]. Disponível em: <https://exaustermo.com.br/newpage2f17991a>. Acesso em: dez. 2021.
- FISATOM. **Catálogo**: Ficha técnica agitador magnético com aquecimento 752A: Fisatom, 2021. Disponível em: <https://www.fisatom.com.br/agitador-magnetico/agitador-magnetico-com-aquecimento/agitador-magnetico-modelo-752a-com-aquecimento-capacidade-ate-4-l-com-o-14-cm-acompanha-barra-magnetica-9x25-mm->. Acesso em: dez 2021.
- FUNDAÇÃO DE APOIO À TECNOLOGIA E CIÊNCIA - FATEC. Edital de concorrência nº 2019/003. [Registro de preço para aquisição de gases de laboratório]. **Universidade Federal**

de Santa Maria: ata 02 de abertura da concorrência nº. 2019/003 (SRP). Santa Maria, 3 out. 2019.

JAAFAR, I. H.; AMMAR, M. M.; JEDLICKA, S. S.; PEARSON, R. A.; COULTER, J. P. Spectroscopic evaluation, thermal, and thermomechanical characterization of poly(glycerol-sebacate) with variations in curing temperatures and durations. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 45, p. 2525–2529, 2010.

JEFFRIES, E. M.; ALLEN, R. A.; GAO, J.; PESCE, M.; WANG, Y. Highly Elastic and Sutureable Electrospun Poly(Glycerol Sebacate) Fibrous Scaffolds. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 18, p. 30-39, 2016.

LAU, C. C. **A Comprehensive Study on Synthesis and Bioapplication of Calcium Phosphates, Poly(glycerol sebacate) and the Biocomposite by Microwave Approaches**. 2018. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, University College London, Londres, 2018.

LI, X.; HONG, T. L.; NASKAR, N.; CHUNG, H. J. Criteria for Quick and Consistent Synthesis of Poly(glycerol sebacate) for Tailored Mechanical Properties. **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 16, n. 5, p. 1525–1533, 2015.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LORANDI, N. P.; HILÁRIO, M. O. H.; ORNAGHI JR., H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Industria**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 48-60, 2016.

MALIGER, R. B.; HALLEY, P. J.; COOPER-WHITE, J. J. Poly (glycerol-sebacate) bioelastomers: 2. Synthesis using Brabender PlasticoderVR as a batch reactor. **Journal of applied polymer science**, Brisbane, v. 133, n. 1, p. 42852, 2016.

MICROWAVE RESEARCH & APPLICATIONS. **BP110 Laboratory Grade Microwave**, Illinois, [s. d.]. Disponível em: <https://www.microwaveresearch.com/BP-110.php>. Acesso em: 26 set. 2021.

MOMTAZI, L.; BAGHERIFAM, S.; SINGH, G.; HOFGAARD, A.; HAKKARAINEN, M.; GLOMM, W. R.; ROOS, N.; MÆLANDSMO, G. M.; GRIFFITHS, G.; NYSTRÖM, B. Synthesis, characterization, and cellular uptake of magnetic nanocarriers for cancer drug delivery. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 433, p. 76-85, 2014.

OLIVEIRA, É. L.; ARAÚJO, O. A.; COSTA, M. B. Investigação das reações de funcionalização do glicerol com ácido mirístico. In: V CONGRESSO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG, 2018, Pirenópolis. Universidade Estadual de Goiás, 2018. 8 p.

OLIVEIRA, V.; BRANCIFORTI, M. C. Biocompatible Elastomer with Adjustable Mechanical Properties and Degradation Rate as a Midline Segment of Bipartite Sling. **Pharmacophore Journal**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 11-18, 2021.

OLIVEIRA, V.; IGLESIAS, M. A. Y.; BRANCIFORTI, M. C. Investigação da síntese do poli(glicerol sebacato) em micro-ondas comum. *In: I CONGRESSO BRASILEIRO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA*, 2020, online. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2020. 6 p.

PAVIA, D. L.; LAMPMANN, G.; KRIZ, G.; VYVYAN, J. **Introdução à Espectroscopia**: Tradução da 5ª edição norte-americana. 2. ed. [S. l.]: Cengage Learning, 2016. cap. 2, p. 15-59. ISBN: 9788522123384.

SANDER, M. M.; FERREIRA, C. A. Synthesis and characterization of a conductive and self-healing composite. **Synthetic Metals**, [S. l.], v. 243, p. 58-66, 2018.

SANMARTÍN, R. S. **Estudio de la formación de redes poliméricas de poliglicerol sebacato y del efecto de los productos de su biodegradación en el metabolismo celular**. 2017. 70 p. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Biomédica) - Universitat Politècnica de València, Valência, 2017.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de dados de segurança: glicerol reagente para biologia molecular**. São Paulo, 2020. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/sigma/g5516>. Acesso em: 29 ago. 2021.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de dados de segurança: Sebacic acid**. São Paulo, 2019. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/283258>. Acesso em: 29 ago. 2021.

SILVEIRA JR., N. **Purificação do glicerol proveniente de biodiesel**. 2019. 116 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2019.

THOMÉ, C. L. **Soldagem por termofusão aplicada em tubos fabricados de poliamida 12**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Centro Técnico Científico da PUC-Rio, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2016.