



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

GRAZIELE VEFAGO BOAVENTURA POSSENTI

**APLICAÇÃO DE UMA ROTA DE PURIFICAÇÃO E
RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA SÍNTESE DE
UM POLIFENILFOSFONATO**

**FLORIANÓPOLIS, SC
2018**

Graziele Vefago Boaventura Possenti

**APLICAÇÃO DE UMA ROTA DE PURIFICAÇÃO E
RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA SÍNTESE DE
UM POLIFENILFOSFONATO**

Dissertação de Mestrado
submetida ao Programa de Pós-
graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto
Gracher Riella

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Cíntia
Soares e Prof. Dr. Lucas
Dominguini

**FLORIANÓPOLIS, SC
2018**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Possenti, Grazielle Vefago Boaventura

Aplicação de uma Rota de Purificação e Recuperação de Resíduos Oriundos da Síntese de um Polifenilfosfonato / Grazielle Vefago Boaventura Possenti ; Orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientadora: Cintia Soares ; coorientador, Lucas Dominguieni.

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. polifenilfosfonato. 3. purificação. 4. refluxo e destilação fracionada. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cintia. III. Dominguieni, Lucas. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Graziele Vefago Boaventura Possenti

**APLICAÇÃO DE UMA ROTA DE PURIFICAÇÃO E
RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA SÍNTESE DE
UM POLIFENILFOSFONATO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 31 de Agosto de 2018.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Lucas Domingui
Coorientador

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Carmine Inês Acker

Prof. Dr. Michael Peterson

À minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que no seu infinito amor me permitiu esta conquista. Obrigada por ter me trazido até aqui e por me carregar no colo, quando eu não tinha mais forças pra continuar.

A Nossa mãe Santíssima, medianeira de todas as graças, que incansavelmente clama por mim diante de seu filho Jesus.

Aos meus amados pais Vanderlei e Margareth, por todo amor e carinho com que se preocuparam em proporcionar o melhor pra mim até o presente momento.

Aos meus irmãos Charles e Fernando, aos meus sogros Ivo e Creci, cunhadas e sobrinhas, que completam o bem mais precioso que Deus me concedeu, minha família.

Ao meu esposo Daniel, pelo seu apoio, por acreditar em mim e mostrar que as dificuldades do caminho são superadas pela nossa inesgotável capacidade de vencer.

Aos verdadeiros amigos pelos quais a vida gentilmente me presenteou, em especial as minhas amigas, Aline Vieira de Souza, Juliani Conti Martins Domingui, Sandra Klima e Kátia Cristina Gonçalves. Obrigada pelo companheirismo e, sobretudo, pelas palavras de conforto que sem dúvida tornaram essa jornada mais fácil.

A minha colega de trabalho, Ana Paula Figueiredo, pela ajuda, companheirismo e compreensão durante meu afastamento para mestrado.

As minhas bolsistas Fernanda, Joana e Vitória, pelo apoio e por contribuírem de forma dedicada com os experimentos.

Ao IFSC, câmpus Criciúma, pela concessão do afastamento parcial para conclusão desse trabalho e disponibilidade de laboratórios para execução dos experimentos.

Ao meu orientador Prof. Humberto Gracher Riella, por ter me aceito no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. A minha coorientadora Prof.^a Cíntia Soares, pela ajuda e confiança em mim depositada. Em especial ao meu coorientador Prof. Lucas Domingui, que foi muito importante para a realização deste trabalho, pela sua amizade, dedicação, ensinamentos e apoio.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que oportunizou a realização deste trabalho.

Agradeço também a todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

A todos, muito obrigada!

“Nunca, jamais desanimeis, embora venham ventos contrários.”
Santa Paulina

RESUMO

Polímeros são materiais com aplicação em diversas áreas, cada vez mais encontrados em nosso dia a dia. Entretanto, são altamente combustíveis. Uma das formas de se diminuir o grau de periculosidade associada à combustão de um polímero é utilizar aditivos retardantes de chama. Um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona, foi sintetizado para aplicação como retardante de chama. Os resultados confirmaram a formação de um polifenilfosfonato. Por outro lado, sinais ou bandas não identificados e não característicos do polifenilfosfonato foram encontrados nos espectros de RMN e FTIR, respectivamente. A presença de tais impurezas pode ser problemática no que se refere à aplicação, se fazendo necessária à sua purificação. Geralmente os polímeros apresentam solventes residuais, monômeros não reagidos e outras impurezas derivados da sua síntese. Dessa forma, a purificação favorece a aplicação do produto, além de oportunizar o reaproveitamento, reuso ou reciclagem dos subprodutos com algum valor agregado. Neste trabalho foi aplicado três rotas de purificação para o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona. Para purificação, as rotas analíticas aplicadas foram divididas em duas etapas. Na primeira etapa, o polímero foi submetido a uma extração em água. Na segunda etapa, o polímero resultante do processo de lavagem foi submetido a um refluxo em hexano. Foram aplicadas três rotas de purificação, variando entre si a etapa de extração em água. Na primeira amostra, o polímero foi lavado com água destilada em um sistema de filtração simples. Na segunda amostra, o polímero foi submetido a um refluxo em água destilada. Para terceira amostra, foi submetido a um sistema de aquecimento com agitação. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível submeter um polifenilfosfonato a uma rota de purificação, sem prejuízo ao polímero. Os ensaios realizados comprovaram a remoção de impurezas presentes na amostra polimérica através da aplicação das rotas de purificação. Entretanto, observando os parâmetros de condutividade, sódio, sólidos totais e o resultado de FTIR, o polímero submetido ao refluxo em água na etapa de extração aquosa, apresenta melhores resultados. Além disso, em todas as rotas, na etapa de extração em hexano, foi obtido um subproduto. O subproduto decorrente da rota de purificação, em que, o polímero foi submetido à filtração simples apresentou resultado semelhante ao do subproduto obtido na rota de purificação, no qual o polímero foi submetido ao refluxo em água. Para ambos, o ensaio de FTIR apresentou bandas características dos grupamentos presentes no monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona. A separação e recuperação dos solventes orgânicos

utilizados na síntese foram realizadas por destilação fracionada e posteriormente caracterizada por cromatografia gasosa (GC). Os resultados mostraram que a destilação fracionada foi eficiente na remoção do hexano, porém, não é interessante na remoção do diclorometano, uma vez que, o diclorometano apresentou hexano na sua composição. Considerando todos os dados obtidos, a rota de purificação, onde, inicialmente o polímero foi submetido a um refluxo em água e posteriormente a um refluxo em hexano, apresentou melhores resultados e maior eficácia na remoção de impurezas de um polifenilfosfonato.

Palavras-Chave: Polifenilfosfonato, purificação, refluxo e destilação fracionada.

ABSTRACT

Polymers are materials with application in several areas, increasingly found in our everyday life. Nevertheless, they are highly combustible. One of the ways to reduce the degree of hazard level associated with the combustion of a polymer is to use flame retardant additives. A polyphenylphosphonate containing 4,4'-dihydroxybenzophenone was synthesized. The results confirmed the formation of a polyphenylphosphonate. On the other hand, signals or bands that are not identified and not characteristic of polyphenylphosphonate were found in NMR and FTIR spectra, respectively. The presence of such impurities may be problematic in relation to the application, making it necessary for its purification. Generally the polymers present residual solvents, unreacted monomers and other impurities derived from their synthesis. Thus, the purification favors the application of the product, besides providing the reuse or recycling of sub-products with some aggregate value. In this work, three purification routes for polyphenylphosphonate containing 4,4'-dihydroxybenzophenone were applied. For purification, the analytical routes applied were divided in two steps. In the first step, the polymer was submitted to extraction in water. In the second step, the polymer resulting from the washing process was submitted to reflux in hexane. Three purification routes were applied, varying among them the step of extraction in water. In the first sample, the polymer was washed with distilled water in a simple filtration system. In the second sample, the polymer was submitted to a reflux in distilled water. For the third sample, it was submitted to a heating system with agitation. The results obtained in this work show that it is possible to submit polyphenylphosphonate to a purification route, without damaging the polymer. The tests carried out proved the removal of impurities present in the polymeric sample through the application of the purification routes. However, observing the parameters of conductivity, sodium, total solids and the result of FTIR, the polymer submitted to the reflux in water in the step of aqueous extraction, presents better results. Besides that, in all the routes, in the step of extraction in hexane, a sub-product was obtained. The sub-product resulting from purification route, in which the polymer was submitted to simple filtration, presented similar result to the one of the sub-product obtained in the purification route, in which the polymer was submitted to the reflux in water. For both, FTIR test presented characteristic bands of the cluster that were present in 4,4'-dihydroxybenzophenone monomer. The separation and recovery of organic solvents used in the synthesis were performed by fractional

distillation and subsequently characterized by gas chromatography (GC). The results showed that fractional distillation was efficient in the hexane removal; however, it is not interesting in dichloromethane removal since dichloromethane presented hexane in its composition. Considering all the data obtained, the purification route, where, initially the polymer was submitted to a reflux in water and subsequently to a reflux in hexane, presented better results and greater efficiency in the removal of impurities of a polyphenylphosphonate.

Keywords: Polyphenylphosphonate, purification, reflux and fractional distillation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Patentes e pedidos de patentes para plásticos com efeito retardador de chama.	28
Figura 2 – Reação de polimerização por adição (ou polimerização cadeia).	34
Figura 3 – Esquema da reação de polimerização por condensação (ou polimerização em etapas).	35
Figura 4 – Classificação das reações de polimerização.....	35
Figura 5 – Reações de síntese do polifenilfosfonato contendo dicloreto de fenilfosfônico (DCFF) e 4,4' – (1,3-fenilenodisopropilideno) bisfenol (bisfenol M).....	37
Figura 6 – Reação genérica de obtenção de um polímero fosforado.....	38
Figura 7 – Reator em vidro encamisado e acoplado a um sistema de refluxo de água empregado na síntese do polifenilfosfonato.	39
Figura 8 – Substituição do íon cloreto do CBTF pelo íon hidróxido do NaOH.	40
Figura 9 – Reação de desprotonação do DHBf pela hidroxila do NaOH.	40
Figura 10 – Mecanismo de reação via substituição nucleofílica SN_2	41
Figura 11– Reação global de polimerização do polifenilfosfonato.....	41
Figura 12 – Possíveis estruturas obtidas a partir da síntese do polifenilfosfonato.	42
Figura 13 - Esquema do sistema de extração de fluido supercrítico.	45
Figura 14 – Representação esquemática da planta de pervaporação de laboratório.	46
Figura 15 – Representação esquemática da configuração experimental para purificação de Pt : PVP por hemodíálise: (1) tanque de	

alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) membrana deslizadora; (4) interior da membrana; (5) manômetro; (6) controlador de fluxo; (7) válvula; (8) coletor de filtrado.	50
Figura 16 – Fluxograma da extração e purificação de extratos de PBDEs.	51
Figura 17 – Diagrama esquemático para: (a) purificação supercrítica com CO ₂ puro e (b) etanol expandido com CO ₂ . (1) Cilindro de CO ₂ ; (2) bomba de seringa; (3) transdutor de pressão; (4) aquecedor de água de recirculação; (5) recipiente de pressão; (6) banho-maria; (7) válvula de medição; (8) coleta de amostra; (9) válvula de três vias.	52
Figura 18 – Coluna de adsorção: (a) reservatório; (b) fase móvel; (c) coluna de vidro; (d) adsorvente; (e) lã de vidro; (f) frasco coletor; (g) amostra; (h) camada de areia ou de recheio colocada após a aplicação da amostra.	54
Figura 19 – Representação do acoplamento oxidativo da anilina. O ADPA (p-aminodifenilamina) é o dímero precursor da polianilina. As outras estruturas são subprodutos da síntese e sua quantidade depende da natureza do meio reacional.	57
Figura 20 – Sistema de destilação fracionada.	59
Figura 21 – Conjunto de refluxo utilizado na síntese do PFF.	63
Figura 22 – Reagentes, polímero e solventes utilizados na aplicação do teste de solubilidade.	64
Figura 23 – Organização das rotas analíticas aplicadas na purificação e caracterização do PFF.	65
Figura 24 – Esquema de refluxo utilizado para purificação do polímero polifenilfosfonato.	65

Figura 25 – Conjunto de destilação fracionada utilizada para separação dos solventes.	69
Figura 26 – Fotômetro de chama utilizado no procedimento de determinação de sódio.	71
Figura 27 – Espectro de FTIR do polifenilfosfonato no intervalo de 1800 a 400 cm^{-1}	73
Figura 28 – Espectro de massa do polifenilfosfonato a partir de um espectrofotômetro de MALDI-TOF.	74
Figura 29 – Espectros de FTIR para o subproduto 1 e para o monômero 4,4' –dihidroxibenzofenona.	79
Figura 30 – Esquema detalhado da rota de purificação 1.	80
Figura 31 – Resultados de FTIR do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após a rota de purificação 1 (filtração/refluxo) no intervalo de número de onda de 4.000 a 500 cm^{-1}	81
Figura 32 – Resultados de MALDI-TOF do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após a rota de purificação 1 (filtração/refluxo).	82
Figura 33 – Resultados de TGA e DTGA do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após rota de purificação 1 (filtração/refluxo).	83
Figura 34 – Resultados de DSC do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> e após rota de purificação 1 (filtração/refluxo).	84
Figura 35 – Espectros de FTIR para o subproduto 2 e para o monômero 4,4'-hidroxibenzofenona.	86
Figura 36 – Esquema detalhado da rota de purificação 2.	87
Figura 37 – Resultados de FTIR do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após a rota de purificação 2 (refluxo/refluxo) no intervalo de número de onda de 4.000 a 500 cm^{-1}	88

Figura 38 – Resultados de MALDI-TOF do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após a rota de purificação 2 (refluxo/refluxo).	89
Figura 39 – Resultados de TGA e DTGA do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após rota de purificação 2 (refluxo/refluxo).	90
Figura 40 – Resultados de DSC do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> e após rota de purificação 2 (refluxo/refluxo).	91
Figura 41 – Espectros de FTIR para o subproduto 3 e para o monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona.	92
Figura 42 – Resultados de FTIR do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após a rota de purificação 3 (agitação/refluxo) no intervalo de número de onda de 4.000 a 500 cm ⁻¹	93
Figura 43 – Resultados de MALDI-TOF do polímero polifenilfosfonato <i>in natura</i> antes e após a rota de purificação 3 (agitação/refluxo).	94
Figura 44 – Cromatogramas das amostras de hexano e de diclorometano obtido por GC.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas de purificação aplicadas em matrizes poliméricas.	48
Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese e purificação do polímero polifenilfosfonato.	61
Tabela 3 – Resultados do teste de solubilidade dos reagentes, do polímero e dos solventes utilizados na síntese do polifenilfosfonato.	76
Tabela 4 – Resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 1 obtido na etapa de refluxo em hexano comparado com resultados obtidos para os reagentes sólidos utilizados na reação de polimerização.....	78
Tabela 5 – Resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 2 obtido na etapa de refluxo em hexano comparado com resultados obtidos para os reagentes sólidos utilizados na reação de polimerização.....	85
Tabela 6 – Resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 3 obtido na etapa de refluxo em hexano comparados com os resultados obtidos para os reagentes sólidos utilizados na reação de polimerização.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADPA – p-aminodifenilamina
BTF – benziltrifenilfosfonato
BTF(OH) – hidróxido de benziltrifenilfosfônio
CBTF – cloreto de benzil-trifenilfosfônio
CEBIME – Centro de Biologia Molecular
CGEM – Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas
DCFF – dicloreto de fenilfosfônio
DCM – diclorometano
DHB – ácido 2,5-dihidroxibenzóico
DHBF – dihidroxibenzofenona
DSC – calorimetria diferencial de varredura
DTGA – análise térmica diferencial
FTIR – espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier
GC – cromatografia Gasosa
GPC – cromatografia de permeação de gel
HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência
IDT - Instituto de Engenharia e Tecnologia
IFSC – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
LaMat – Laboratório de Materiais Unesc
LCP – Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
MALDI-TOF – espectrometria de massas por ionização e desorção a laser assistida por matriz seguido pela detecção em um analisador do tipo tempo de voo
MIPs – Polímeros molecularmente impressos
 M_n – massa molar numérica média
MS - espectroscopia de massa
 M_w – massa molar ponderal média
NPs – nanopartículas
P.A. – para análise
PBDEs – Éteres difenílicos polibromados
 P_c – pressão crítica
PFF – polifenilfosfonato
PHB – Poli (β -hidroxibutirato)
Pt:PVP – nanopartículas de platina
PVP – Poli (vinilpirrolidona)
RMN – espectrometria de ressonância magnética nuclear
RMN DE ^1H – espectrometria de ressonância magnética nuclear de

hidrogênio

RMN DE ^{31}P – espectrometria de ressonância magnética nuclear de fósforo

SC – supercrítico

ST – sólidos totais

Tc – temperatura crítica

TGA – análise termogravimétrica

THF – tetraidrofurano

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 JUSTIFICATIVA.....	27
1.2 OBJETIVOS.....	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	33
2.2.1 Síntese do Polifenilfosfonato.....	38
2.3 TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO.....	42
2.4 PURIFICAÇÃO DE POLÍMEROS.....	47
2.5 RECUPERAÇÃO DE SUBPRODUTO E REAGENTES DE REAÇÕES POLIMERIZAÇÃO.....	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
3.1 REAGENTES.....	61
3.2 METODOLOGIA.....	61
3.2.1 Síntese do polímero polifenilfosfonato.....	62
3.2.2 Teste de solubilidade do polifenilfosfonato e reagentes utilizados na síntese.....	63
3.2.3 Purificação do polímero polifenilfosfonato.....	64
3.2.4 Caracterização preliminar do polifenilfosfonato para validação da rota de purificação.....	66
3.2.4.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	66
3.2.4.2 Espectrometria de ionização por dessorção a laser assistido por matriz, tempo de voo (MALDI-TOF).....	67
3.2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	67
3.2.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	67
3.2.5 Recuperação de subproduto e reagentes provenientes da síntese e purificação do polímero polifenilfosfonato.....	68
3.2.6 Caracterização preliminar dos subprodutos e reagentes provenientes da síntese e rotas de purificação do polímero polifenilfosfonato.....	69
3.2.6.1 Cromatografia Gasosa (GC).....	69
3.2.6.2 Determinação de Sólidos Totais (ST).....	70
3.2.6.3 Determinação de Condutividade.....	70
3.2.6.4 Determinação de sódio (fotômetro de chama).....	70
3.2.6.5 Determinação de cloretos totais (Cl ⁻).....	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO OLIFENILFOSFONATO.....	73
4.2 TESTE DE SOLUBILIDADE DO POLIFENILFOSFONATO E REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE.....	75

4.3 PURIFICAÇÃO DO POLÍMERO POLIFENILFOSFONATO.....	77
4.3.1 Aplicação da rota de purificação 1 para polifenilfosfonato.....	77
4.3.2 Aplicação da rota de purificação 2 para polifenilfosfonato.....	84
4.3.3 Aplicação da rota de purificação 3 para polifenilfosfonato.....	91
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO	
PURIFICADO.....	95
4.4.1 Caracterização das fases líquidas resultantes da síntese do	
PFF.....	95
5 CONCLUSÃO.....	101
REFERÊNCIAS.....	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA

Polímeros são materiais cada vez mais encontrados em nosso dia a dia. Esses materiais, formados pela ligação de pequenas moléculas denominadas monômeros, possuem propriedades específicas que dependem desde a constituição química da cadeia até o arranjo físico-molecular, sendo essas possíveis de modificação pela adição de aditivos.

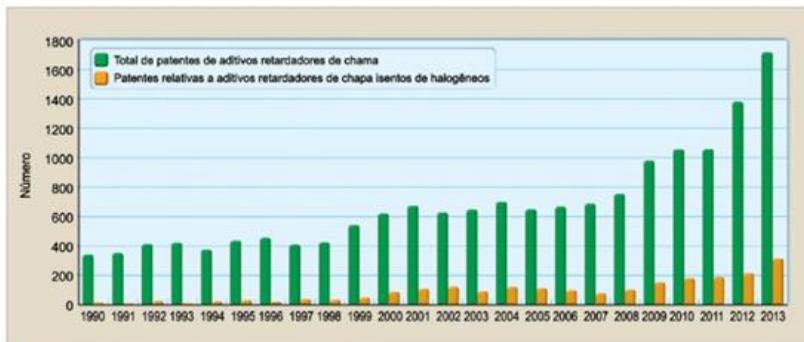
Uma característica preocupante dos polímeros é a sua inflamabilidade. Formados principalmente de carbono e hidrogênio, são altamente combustíveis. Sua queima possui alta taxa de propagação e liberação considerável de energia. Uma das formas de se diminuir o grau de periculosidade associada à combustão de um polímero é utilizar aditivos retardantes de chama. Embora não elimine totalmente a combustão, esses retardantes interferem no mecanismo físico e químico da combustão e melhoram a resistência de um material polimérico ao fogo. Com isso, tem-se a diminuição da velocidade de propagação da chama após o início da combustão ou até mesmo sua extinção, quando não mais submetidas a uma fonte de calor (RETHWISCH; CALLISTER, 2012; DÖRING; PFAENDNER, 2016).

Os principais retardantes de chama são os hidróxidos metálicos, hidróxidos duplos lamelares, retardantes de chamas halogenados e compostos intumescentes ou polímeros fosforados (DOMINGUINI, 2015).

Os retardantes de chama podem ser incorporados de duas diferentes formas: na etapa de polimerização, com a incorporação de um radical ou elemento capaz de atuar como retardante na própria cadeia polimérica, ou na etapa de processamento do polímero, na condição de aditivo.

Atualmente, o mercado de retardantes de chama tem investido na fabricação de produtos com alto padrão de segurança como, por exemplo, em retardadores sem halogênios. As pesquisas e publicações relacionadas aos polímeros com efeito retardador de chama têm aumentado desde 2008 (Figura 1). O uso de retardadores de chama tornou-se uma parte fundamental de estudos no desenvolvimento de novos materiais (DÖRING; PFAENDNER, 2016).

Figura 1 – Patentes e pedidos de patentes para plásticos com efeito retardador de chama.



Fonte: DÖRING; PFAENDNER (2016).

Embora nas últimas décadas o número de compostos retardantes de chama tenha aumentado, o mercado ainda é dominado por compostos halogenados, especialmente bromo e cloro. Estes compostos, que são excepcionalmente eficazes, apresentam um risco de poluição ambiental devido ao aumento da quantidade de fumo e de produtos de decomposição tóxicos que são libertados durante a combustão do polímero (SAUCA; GIAMBERINI; REINA, 2013). Uma alternativa é o uso de compostos a base de fósforo. Retardantes de chama contendo fósforo na sua cadeia principal apresentam bom desempenho e menos toxicidade em comparação aos retardadores de chama contendo halogênio (WEI et al., 2011).

Um trabalho que focou na síntese de um polímero contendo fósforo com propriedades retardantes de chama foi realizado por Domingui (2015). O autor utilizou como metodologia de síntese a policondensação interfacial para obter um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona. Os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN), associados com os resultados de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de massas por ionização e dessorção a laser assistida por matriz seguido pela detecção em um analisador do tipo tempo de voo (MALDI-ToF), confirmaram a formação de um polifenilfosfonato.

Por outro lado, geralmente os polímeros apresentam solventes residuais, monômeros não reagidos e outras impurezas derivados da sua síntese. A presença de tais impurezas pode ser problemática no que se refere à aplicação, se fazendo necessária a sua purificação (CHATTOPADHYAY et al., 2008).

Essa condição foi exposta por Domingui (2015) ao ressaltar a existência de sinais ou bandas não identificados e não característicos do polifenilfosfonato nos espectros de RMN e FTIR, respectivamente. Isso indica a presença de impurezas oriundas de subprodutos ou reagentes em excesso do processo de polimerização e a necessidade de uma melhor purificação do mesmo, sendo esse um trabalho futuro proposto pelo autor.

Neste âmbito, o desenvolvimento de técnicas de purificação visando o aumento do rendimento global do produto e uma melhor condição de pureza é importante, visto que remove contaminantes provenientes do processo que podem interferir na propriedade a ser incorporada, no caso a retardância a chama, do novo material.

A solução para uma purificação eficaz é selecionar a técnica mais adequada, aperfeiçoar o seu desempenho para atender as exigências e combiná-las de forma a maximizar a produtividade e reduzir o número de passos necessários (BALA et al, 2012).

Trabalhos vêm sendo desenvolvidos com foco na purificação de produtos e subprodutos provenientes de uma reação. Zagklis e Paraskeva (2015), por exemplo, otimizaram um processo de extração por solvente para purificar compostos fenólicos, seguido de fracionamento com filtração em membrana e adsorção/dessorção. Zeng et al. (2013) aperfeiçoaram a extração Soxhlet para purificação de éteres difenílicos polibromados (PBDEs). Iliescu et al. (2011) purificaram um polifosfonato com lavagem em água destilada e pelo método de dissolução/precipitação.

Dessa forma, a purificação favorece a aplicação do produto, além de oportunizar o reaproveitamento, reuso ou reciclagem dos subprodutos com algum valor agregado. Neste contexto, o presente trabalho visa dar continuidade ao trabalho de Domingui (2015) a fim de se propor medidas para purificação do polifenilfosfonato, minimização dos resíduos produzidos e aproveitamento dos subprodutos da reação.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Especificar uma rota de purificação para o polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com propriedades retardante de chama no sentido de minimizar os resíduos decorrentes do processo e a fim de recuperar os subprodutos da reação.

1.2.2 Objetivos Específicos

Este trabalho está pautado nos seguintes objetivos específicos:

- aplicação de rotas de purificação em um polímero polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona;
- testar se as rotas de purificação alteram as propriedades físico-químicas do polímero polifenilfosfonato;
- propor procedimentos de recuperação dos resíduos decorrentes do processo;
- analisar se as rotas de purificação contribuíram para diminuir resíduos e recuperar subprodutos da reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros fazem parte do nosso cotidiano com uma ampla aplicação, como na construção civil, na indústria de brinquedos, nos eletrodomésticos, na indústria automotiva, entre outros. A palavra polímero vem do grego “poli” que quer dizer muito e “mero” que significa partes, ou seja, muitas partes. Polímeros são macromoléculas, formadas por moléculas menores denominadas meros, que se unem através de uma reação de polimerização. As pequenas moléculas que dão origem aos polímeros são chamadas de monômeros e podem ser iguais ou diferentes entre si. Quando os monômeros que se repetem ao longo da cadeia são iguais, o polímero formado é chamado de homopolímero. Quando são formados por unidades repetidas de dois ou mais compostos diferentes são denominados copolímeros (RETHWISCH; CALLISTER, 2012).

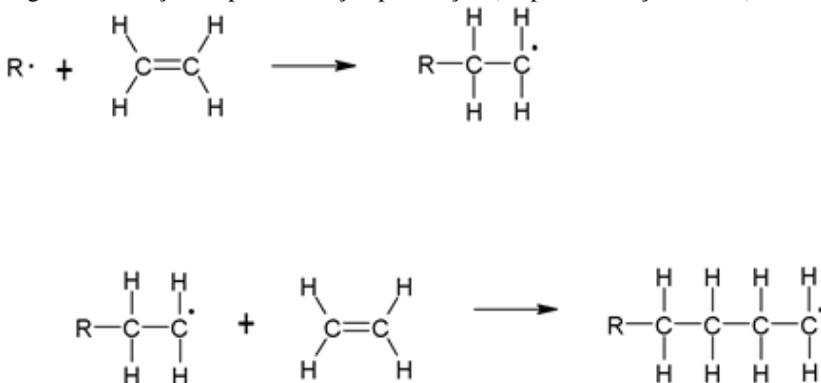
No processo de polimerização algumas moléculas crescem mais que as outras. Assim, a massa molar de um polímero apresenta valores diferenciados. Por isso, é necessário determinar a massa molar média de um polímero. Através de diferentes técnicas de medida, é possível determinar a massa molar numérica média (M_n) e a massa molar ponderal média (M_w). A relação entre as médias de massas molares (M_w/M_n) permite conhecer a polidispersividade molecular do polímero. O índice de polidispersão de um polímero varia de acordo com o método de obtenção do mesmo. Quando $M_w/M_n = 1$, as moléculas de polímeros são todas iguais, porém, o valor mais comum encontrado é em torno de 2 (MANRICH, 2005).

As reações de polimerização são classificadas, de modo geral, em dois grupos: polimerização por adição e polimerização por condensação (FERNANDES, 2016). Essas reações acontecem em condições adequadas de temperatura e de pressão e na maioria das vezes com auxílio de um catalisador (CARNEVAROLO JUNIOR, 2010).

Na polimerização por adição, as moléculas dos monômeros insaturados se unem uma de cada vez, a partir da abertura de uma dupla ligação, formando uma macromolécula. A Figura 2 representa o mecanismo de polimerização por adição. O meio reacional formado pela ruptura da dupla ligação ocorre na presença de um iniciador (representado por R), pelo aquecimento e pelo aumento de pressão (GAUTO; ROSA, 2013). A abertura da ligação forma espécies ativas de crescimento, que desestabilizam outro monômero com dupla ligação, formando novas moléculas ativas que reagem sucessivamente, possibilitando o

crescimento da cadeia (FERNANDES, 2016).

Figura 2 – Reação de polimerização por adição (ou polimerização cadeia).

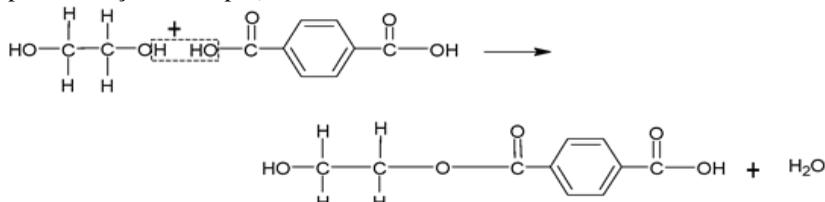


Fonte: elaborado pela autora (2018).

A polimerização por condensação ocorre normalmente com dois monômeros diferentes, formando moléculas relativamente pequenas, quando comparadas com os polímeros de adição (MENDES; MANO, 1999). Para que ocorra a polimerização por condensação, os monômeros devem ter, no mínimo, dois grupos funcionais reativos. Os monômeros que apresentam dois grupos funcionais em sua estrutura formam uma cadeia polimérica linear, enquanto que os monômeros com mais de dois grupos funcionais reativos produzem uma molécula ramificada, com ligações cruzadas e em rede (RETHWISCH; CALLISTER, 2012; FERNANDES, 2016). O grau de ramificação e formação de redes interligadas depende do número e da reatividade dos grupos funcionais. As propriedades dessas redes poliméricas são completamente distintas dos polímeros lineares. Os polímeros lineares possuem propriedades que dependem, em grande parte, de sua química, interações cadeia-cadeia e distribuição de peso molecular (RAAIJMAKERS; BENES, 2016).

A reação por condensação ocorre na presença de um catalisador adequado e em condições ideais, liberando uma molécula inorgânica de baixo peso molecular (H_2O , HCl , CO_2). A policondensação envolve a condensação de um monômero hidrossolúvel reativo e a formação do produto numa única etapa, conforme Figura 3 (SILVA et al., 2003).

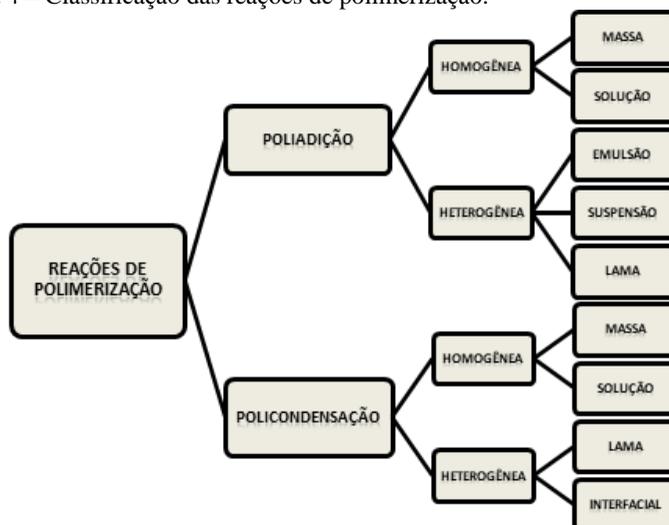
Figura 3 – Esquema da reação de polimerização por condensação (ou polimerização em etapas).



Fonte: elaborado pela autora (2018).

As reações de polimerização ocorrem por diferentes técnicas, sendo que as mais aplicadas são: polimerização em massa, em solução, em suspensão, em emulsão, em lama e interfacial. Além disso, essas reações podem ser divididas em duas classes: reações homogêneas e reações heterogêneas. A Figura 4 mostra as classificações das reações de polimerização (DIAS; OLIVEIRA; MANO, 2004).

Figura 4 – Classificação das reações de polimerização.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

A policondensação interfacial foi a técnica utilizada por Domingui (2015) para a síntese do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona. A polimerização interfacial caracteriza-se pela polimerização na interface de duas fases imiscíveis, cada uma contendo

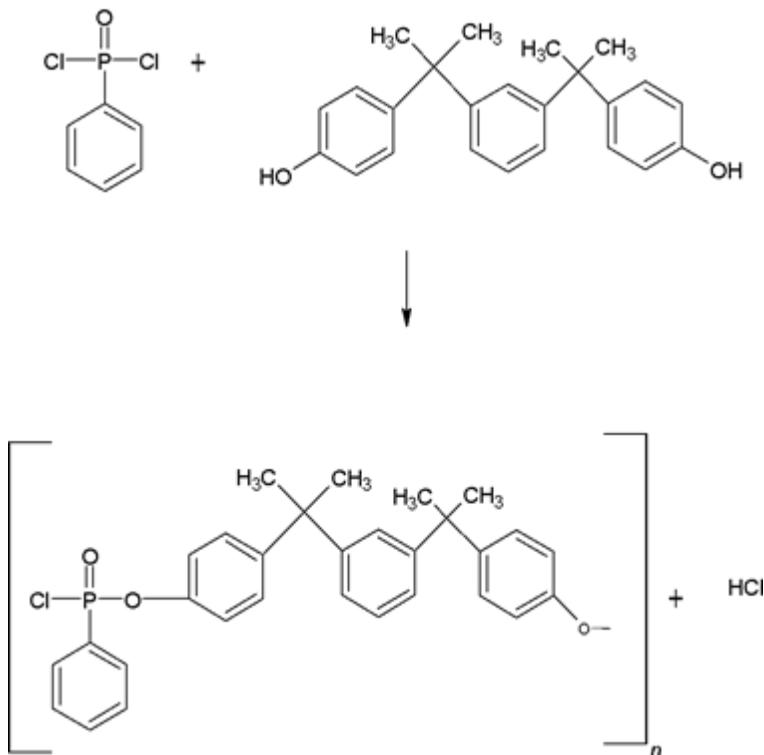
um dos monômeros. O polímero formado é precipitado entre as fases e a interface renovada pelo estiramento lento e contínuo do filme que se forma entre as duas camadas líquidas (FERNANDES, 2016; MENDES; MANO, 1999). Também é possível dispersar o monômero na fase interna e emulsionar a mistura na fase externa à qual se adiciona um reagente, que inicia a formação de um polímero por agitação e que produz gotículas dispersas, em cuja superfície ocorra a reação de polimerização (SILVA et al., 2003). Geralmente, a reação de polimerização interfacial ocorre em uma região delgada próxima à interface no lado da fase orgânica. Quando a reação é realizada com baixa agitação, a película de polímero se forma e cresce na superfície das gotas. Por outro lado, quando altas taxas de cisalhamento são empregadas, o filme não permanece na interface (BEHERA; SURESH, 2017).

As sínteses com rendimentos significativos são realizadas com agitação intensa, pois aumenta a área de interface líquido-líquido. A interface é fundamental para o controle da reação de polimerização localizada. Mais comumente, uma fase aquosa e uma fase de hexano são usadas. Outros solventes podem ser usados como a fase orgânica, como ciclohexano, clorofórmio, diclorometano, xileno e tolueno. Embora as combinações de solventes não sejam miscíveis, pequenas quantidades de solvente podem se dissolver em qualquer fase. A troca de solvente na interface perturba potencialmente a zona de reação e altera a solubilidade dos monômeros em ambas as fases (RAAIJMAKERS; BENES, 2016).

A reação de policondensação interfacial oferece a possibilidade de produção rápida de polímeros, sob condições normais de temperatura e pressão, em uma forma quase pronta para uso (DHUMAL; WAGH; A SURESH, 2008). Sendo assim, a policondensação interfacial tem sido frequentemente utilizada na síntese de polímeros contendo fósforo devido à sua simplicidade, baixas temperaturas de reação e a linearidade dos polímeros resultantes (ILIESCU et al., 2011).

Um polifenilfosfonato foi sintetizado por polimerização interfacial utilizando como monômeros o dicloreto de fenilfosfônico (DCFF) e o 4,4'-(1,3-fenilenodisopropilideno) bisfenol (bisfenol M), conforme representado na Figura 5. Para tal, foram aplicados dois métodos: a policondensação interfacial gás-líquido e a polimerização interfacial sólido-líquido. Ambos os métodos apresentaram sucesso na síntese de novos polifosfonatos (ILIESCU et al., 2011).

Figura 5 – Reações de síntese do polifenilfosfonato contendo dicloreto de fenilfosfônico (DCFF) e 4,4' – (1,3-fenilenodisopropilideno) bisfenol (bisfenol M).



Fonte: Iliescu et al. (2011).

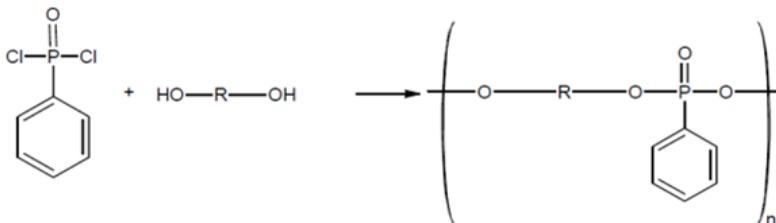
Como toda reação química, as reações de polimerização exigem uma série de cuidados, que variam de acordo com o caso. O controle de variáveis, como concentração ou intensidade do catalisador, temperatura e pressão, é indispensável para se obter um polímero de massa molar satisfatória e o mínimo de subprodutos.

2.2 POLÍMEROS CONTENDO FÓSFORO: OS POLIFENILFOSFONATOS

Os polifenilfosfonatos (PFF) são polímeros que apresentam fósforo na sua cadeia principal. Esses polímeros se destacam por suas

propriedades retardantes de chama. A síntese dos polifenilfosfonatos é realizada por dois principais monômeros de partida. O primeiro é um composto que apresenta dois grupos de saída, como o dicloreto de fenilfosfônio (DCFF). O segundo monômero de partida é normalmente um bisfenol. A reação é realizada entre dois monômeros diferentes, indicando uma copolimerização realizada via policondensação interfacial (DOMINGUINI, 2015). A Figura 6 apresenta uma reação genérica para obtenção do polímero fosforado.

Figura 6 – Reação genérica de obtenção de um polímero fosforado.



Fonte: adaptado de Dominguíni (2015).

Dominguíni (2015) definiu uma rota sintética para obtenção do polímero fosforado nos moldes acima apresentados. Além disso, buscou otimizar o processo de síntese variando a temperatura e a razão molar dos monômeros. Como resultado, a melhor combinação foi nas condições de temperatura de 4 °C e razão molar de 1,0:1,5 dos monômeros DCFF/DHBF em um processo de síntese de 4 h. O polímero fosforado obtido possui uma composição mássica de aproximadamente 10% em fósforo.

O PFF apresenta estabilidade térmica, indicando perda considerável de massa em temperaturas acima de 222 °C. Além disso, apresenta temperatura de transição vítrea na média de 66 °C. Apresenta característica de fluido gelatinoso a 70 °C e aparência de goma a temperatura ambiente (DOMINGUINI, 2015). A seguir, apresentam-se maiores detalhes sobre o processo de polimerização do referido material.

2.2.1 Síntese do Polifenilfosfonato

A síntese do polifenilfosfonato é realizada a partir dos monômeros 4,4'- dihidroxibenzofenona (DHBF) e dicloreto de fenilfosfônio (DCFF). A rota sintética é realizada em um reator encamisado acoplado a um sistema de refluxo (Figura 7) com temperatura e agitação controladas.

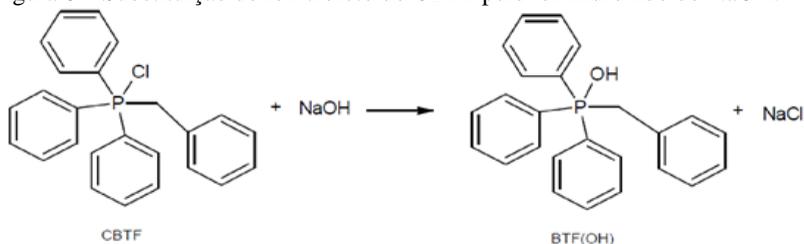
Figura 7 – Reator em vidro encamisado e acoplado a um sistema de refluxo de água empregado na síntese do polifenilfosfonato.



Fonte: Domingui (2015).

Inicialmente, é adicionado ao reator uma solução aquosa de NaOH e uma solução de cloreto de benzil-trifenilfosfônio (CBTF) dissolvido em diclorometano (DCM). Esta etapa é realizada com o objetivo de facilitar a transferência de fase durante a reação, visto que um dos produtos gerados, o hidróxido de benziltrifenilfosfônio (BTF(OH)), é solúvel na fase orgânica e inorgânica da síntese. Essa mistura é agitada por 30 min até a obtenção de uma mistura bifásica (DOMINGUINI, 2015). Na Figura 8 pode-se observar a formação do (BTF(OH)) a partir da reação com o hidróxido de sódio.

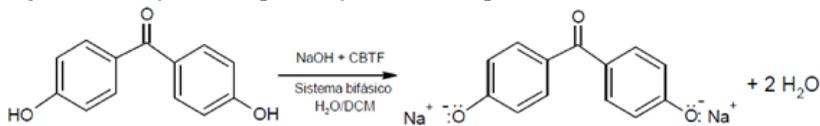
Figura 8 – Substituição do íon cloreto do CBTF pelo íon hidróxido do NaOH.



Fonte: Domingui (2015).

Após esta etapa, os monômeros DCFF e DHBF são acrescentados à mistura bifásica. Simultaneamente, o íon benziltriphenilfosfonato (BTF⁺), acompanhado do íon hidróxido gerado na etapa anterior, transfere-se por afinidade química para a fase orgânica. Uma vez na fase orgânica, a hidroxila desprotona o DHBF (Figura 9), que se transforma em um ânion solúvel na fase aquosa (DOMINGUINI, 2015).

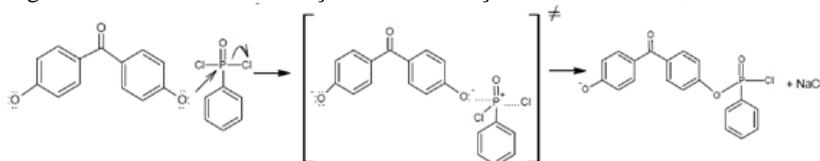
Figura 9 – Reação de desprotonação do DHBF pela hidroxila do NaOH.



Fonte: Domingui (2015).

Segundo Domingui (2015), o monômero DCFF adicionado a reação possui o grupamento P = O ligado a dois grupos cloreto. Na presença do oxigênio, o fósforo torna-se um centro eletrofílico deficiente de elétrons, o que viabiliza a substituição dos grupos de saída (íons cloreto) pelo íon desprotonado do DHBF via substituição nucleofílica S_N2, formando o monômero fenilfosfonato de dibenzofenona, conforme exposto na Figura 10.

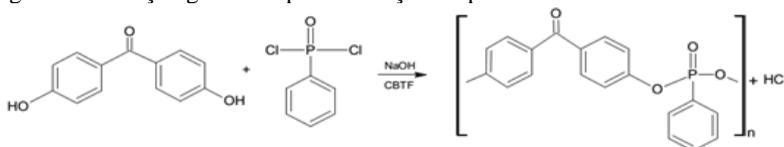
Figura 10 – Mecanismo de reação via substituição nucleofílica S_N2 .



Fonte: Domingui (2015).

Nesta etapa, o sistema é agitado durante 4 h. Após estes procedimentos, o polímero é precipitado com hexano e retirado do reator na forma de lama, o que requer a sua purificação. A Figura 11 apresenta a reação global de polimerização do polifenilfosfonato a partir do DCFF e do DHBF (DOMINGUINI, 2015).

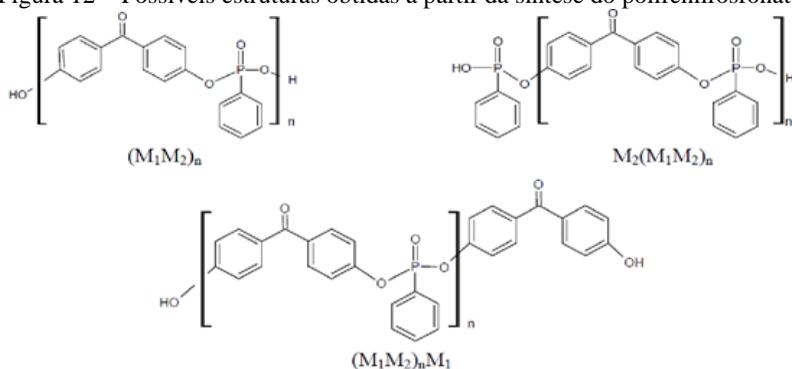
Figura 11– Reação global de polimerização do polifenilfosfonato



Fonte: Domingui (2015).

Em reações de copolimerização, os monômeros reagem de forma alternada, possibilitando a obtenção de polímeros com diferentes estruturas. Sendo assim, na síntese do polifenilfosfonato são esperadas três diferentes combinações. Para combinação das estruturas, é considerado como M_1 o monômero DHBF e como M_2 o monômero DCFF (DOMINGUINI, 2015). As possíveis estruturas estão apresentadas na Figura 12.

Figura 12 – Possíveis estruturas obtidas a partir da síntese do polifenilfosfonato.



Fonte: Domingui (2015).

Para a caracterização do polímero polifenilfosfonato, Domingui (2015) utilizou as técnicas de espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de 1H) e de fósforo (RMN de ^{31}P), espectrometria de ionização por dessorção a laser assistida por matriz - tempo de voo (MALDI-TOF), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

Os resultados de RMN, associados com os resultados de FTIR, confirmaram a formação de um composto polifenilfosfonato, o que comprova a viabilidade da síntese. Por outro lado, sinais não identificados e não característicos do polifenilfosfonato também estão presentes nos espectros de RMN, o que indica a presença de impurezas e a necessidade de uma melhor purificação (DOMINGUI, 2015).

Com base no disposto, é possível sintetizar o polifenilfosfonato contendo o grupo 4,4'- dihidroxibenzofenona por polimerização interfacial. Porém, ao finalizar o seu trabalho, Domingui (2015) indica possíveis encaminhamentos futuros, dentre eles a busca por uma rota de purificação e recuperação dos subprodutos da reação, objeto de estudo deste trabalho.

2.3 TÉCNICAS DE PURIFICAÇÃO

Para se obter um composto consideravelmente purificado é indispensável a utilização de técnicas de separação e/ou purificação. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas de purificação é necessário visando o aumento do rendimento global do produto e o reaproveitamento

dos subprodutos da reação.

A purificação de produtos é necessária para remover contaminantes que podem interferir na aplicação do material, o que conseqüentemente poderá levar a uma diminuição do custo final do produto. Assim, as estratégias de purificação a serem empregadas devem ser satisfatórias, rápidas, de alto rendimento e robustas. São diversas as técnicas de purificação que podem ser utilizadas. Porém, a definição do processo de separação deve ser determinada pela característica do produto final e de sua aplicação.

De uma forma geral, a purificação desejada depende do número de etapas empregadas no processo e do uso a que se refere o produto final. A chave para o sucesso e eficiente purificação é selecionar a técnica mais adequada, otimizar o seu desempenho para atender as exigências e combiná-las em uma forma lógica para maximizar a produtividade e reduzir o número de passos necessários (BALA et al, 2012).

As operações básicas de separação de materiais são: centrifugação, filtração, adsorção e extração. Algumas dessas técnicas podem ser combinadas em um único estágio para atingir um melhor resultado. A centrifugação baseia-se na sedimentação das partículas em suspensão por influência de uma força motriz. A filtração pode ser realizada na forma convencional, separando partículas sólidas presentes em solução através de um papel filtro em pressão ambiente ou com auxílio de vácuo. O processo de adsorção baseia-se na retenção de partículas sobre uma superfície através de forças do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas, sendo capaz de fornecer alto grau de purificação (COELHO; AMARAL, 2017). A extração é um método de separação química que pode ser aplicada de diferentes formas. O princípio da extração é remover substâncias que possam influenciar negativamente na amostra. Além disso, é utilizada para concentrar soluções e transportar compostos entre diferentes solventes. Entre alguns tipos de extração, pode-se citar: a extração líquido-líquido, a extração Soxhlet e a extração com fluido supercrítico (HAGE; CARR, 2012).

A extração líquido-líquido baseia-se no deslocamento de um soluto, entre dois solventes, de acordo com o equilíbrio de solubilidade, no qual os solventes são imiscíveis. Este equilíbrio de solubilidade depende diretamente da temperatura e da pressão do sistema. A extração Soxhlet consiste em um sistema de refluxo, combinado a um destilador com finalidade de extrair substâncias de amostras sólidas (HAGE; CARR, 2012; COELHO; AMARAL, 2017).

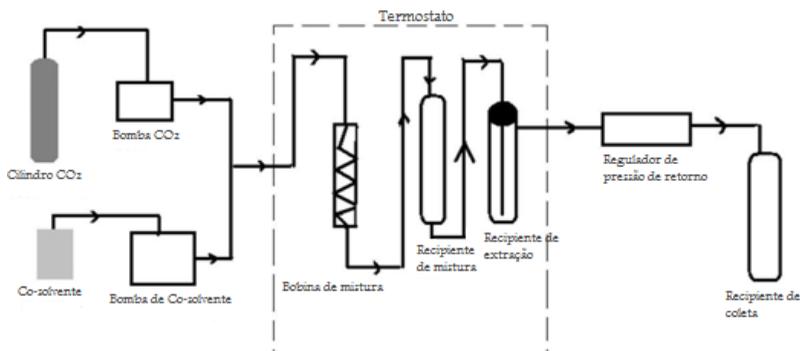
Zagklis e Paraskeva (2015) aperfeiçoaram a técnica de extração por solvente incluindo ao processo fracionamento com filtração em

membrana e adsorção/dessorção em resina. O conjunto foi desenvolvido com a finalidade de purificar compostos fenólicos de marcadores de uva. O sistema proposto ficou constituído basicamente por otimização do processo de extração em termos de composição do solvente, duração e relação sólido/solvente. Os compostos alvos foram separados com filtração por membrana (ultrafiltração e nanofiltração) de acordo com sua massa molar. O próximo passo foi a adsorção/dessorção de compostos fenólicos sobre resinas para a separação de compostos fenólicos polares de compostos não-polares com massas molares similares, como carboidratos. O método de purificação proposto obteve uma separação significativa dos compostos fenólicos. Como resultado, obteve um aumento significativo na concentração de compostos fenólicos no extrato, partindo de $0,44 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do extrato inicial para $190 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ no extrato final.

O sistema de extração por fluido supercrítico baseia-se na extração de componentes de determinadas substâncias, dispensando o uso de solventes, o que favorece a sua aplicação. Essa técnica é considerada um método rápido, eficiente e limpo para a extração de componentes naturais. Geralmente, é utilizado o CO_2 como meio de extração em temperatura e pressão crítica. O dióxido de carbono é a escolha mais adotada para aplicação em fluido supercrítico devido às suas constantes críticas moderadas ($P_c = 7,38 \text{ MPa}$ e $T_c = 304,1 \text{ K}$) associadas à estabilidade química, natureza não tóxica e disponibilidade (LIMA; CHARALAMPOPOULOS; CHATZIFRAGKOU, 2018; PRABHAT et al., 2016).

Um esquema de extração de fluido supercrítico é mostrado na Figura 13. A estrutura consiste em uma bomba de distribuição de CO_2 , bomba de co-solvente, termostato, regulador de pressão de retorno e recipiente de coleta. O gás CO_2 do cilindro alimenta a bomba de distribuição, onde o gás é liquefeito. Em paralelo, o co-solvente é alimentado por uma bomba no sistema. As correntes de CO_2 e co-solvente unem-se em um único fluxo produzindo uma mistura de CO_2 contendo a porcentagem desejada de co-solvente. A corrente passa através de bobina espiral e posteriormente pelo recipiente de mistura para alcançar alto nível de homogeneidade. A mistura é bombeada para o recipiente de extração, onde a pressão é controlada pelo regulador de pressão de retorno. O extrato que sai do recipiente de extração é coletado em um recipiente de coleta à pressão atmosférica em que o CO_2 escapa como gás (RAO; KUMAR; RAMAKUMAR, 2010).

Figura 13 - Esquema do sistema de extração de fluido supercrítico.



Fonte: adaptado de Prabhat et al. (2016).

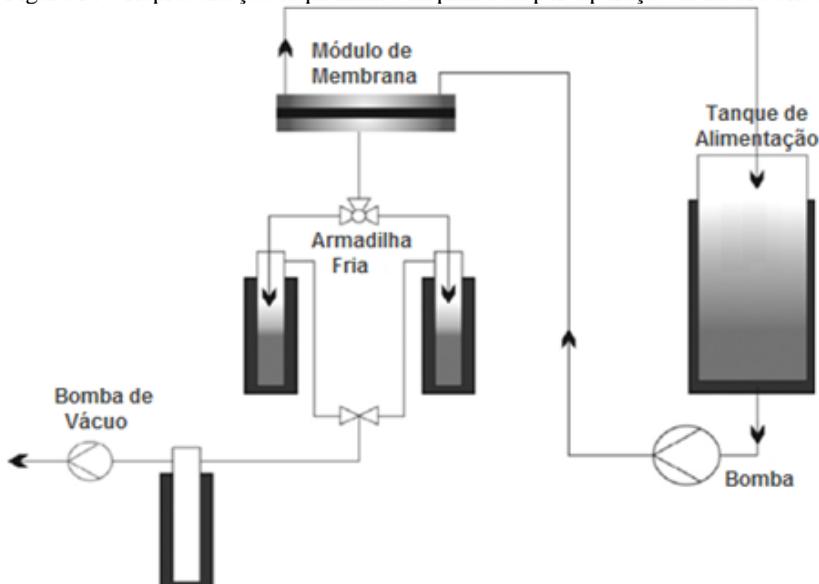
Além das técnicas mencionadas, a ultrafiltração também é um método de separação, porém, um pouco mais complexa, na qual moléculas grandes de um determinado produto ficam retidas em uma membrana semipermeável que permite apenas a penetração de moléculas pequenas quando a pressão osmótica é excedida (COELHO; AMARAL, 2017).

Para purificação de solventes orgânicos a destilação fracionada é o método mais utilizado e que apresenta melhores resultados. A destilação representa mais de 95% das aplicações na indústria de processamento químico na separação e recuperação de solventes, porém, o desenvolvimento de processos de separação alternativos é necessário para diminuir a energia excessiva utilizada na separação. Além disso, muitas misturas de solventes têm característica azeotrópica, isto é, misturas de componentes que não podem ser separadas por destilação convencional, uma vez que as fases de vapor e líquida têm a mesma composição. Para misturas azeotrópicas, é necessário um método de destilação especial, como a destilação por destilação azeotrópica. Porém, este método implica em uma alta demanda de energia. Assim, novos processos que aumentam a eficiência de separação e minimizam o impacto ambiental são de interesse (LUIS et al., 2014).

A pervaporação é uma tecnologia baseada em membrana que chamou a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos devido ao seu desempenho como processo de membrana verde e economizador de energia para separação de misturas líquidas. Este processo tem desempenhado um papel cada vez mais crítico entre as várias tecnologias

de membranas, especialmente para a separação de misturas azeotrópicas. Baseia-se na vaporização parcial de compostos através de uma membrana densa. A membrana atua como uma barreira seletiva entre as duas fases, a solução de alimentação líquida e o permeado da fase de vapor. Tal processo só é possível devido a uma diferença de pressão parcial entre as fases separadas pela membrana, sendo necessário que a pressão aplicada ao permeado seja menor que a pressão de vapor dos componentes da mistura (RAMOS, 2012; LUIS et al., 2014 e CHENG et al., 2017). Na Figura 14 é apresentado um esquema de pervaporação montado em laboratório.

Figura 14 – Representação esquemática da planta de pervaporação de laboratório.



Fonte: adaptado de Rdzanek, Marszałek e Kamiński (2018).

As técnicas de destilação e pervaporação também podem ser combinadas em uma configuração híbrida para melhorar o desempenho que ambas as tecnologias alcançariam separadamente. Luis et al. (2014) utilizaram a fusão entre destilação e pervaporação para separar uma mistura azeotrópica composta por metanol e tetrahydrofurano (THF). Segundo os autores, a viabilidade técnica da configuração híbrida de que se trata depende principalmente da permeabilidade do composto alvo através da membrana e da seletividade que a membrana pode alcançar. Assim, a combinação de destilação e pervaporação em um processo

híbrido permite uma separação inteligente, na qual a mistura pode ser concentrada até o ponto azeotrópico na coluna de destilação, obtendo uma alta concentração de metanol ou THF após a unidade de pervaporação. Além disso, do ponto de vista do consumo de energia e por dispensar a uso de aditivos (terceiros componentes com função de arraste), a configuração híbrida composta por destilação e pervaporação mostra vantagens claras com relação a destilação por mudança pressão (CHENG et al., 2017).

Genduso et al. (2016) usaram um módulo de pervaporação para adaptar uma unidade de destilação utilizada na recuperação de acetato de metila. Para tal, foi utilizada uma corrente de resíduos industriais de metanol/acetato de metila (mistura azeotrópica). A pervaporação é uma das tecnologias mais promissoras para fins de aprimorar um processo já existente, uma vez que não é afetada pela presença de um azeótropo e por ser uma tecnologia de baixo consumo de energia. Na comparação entre a unidade adaptada de pervaporação/destilação híbrida com a unidade de destilação industrial de origem, foi observada uma economia total de energia de até 38%.

2.4 PURIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros são cada vez mais utilizados como materiais de alto desempenho e cruciais nas áreas de medicina, cosméticos, construção civil e outros. Geralmente, os polímeros apresentam solventes residuais, monômeros não reagidos e outras impurezas provenientes da sua síntese. A presença de tais impurezas pode ser problemática em certas aplicações, se fazendo necessária a sua purificação. Existe uma variedade de métodos para a purificação de polímeros e a Tabela 1 mostra estudos que apresentam algumas técnicas. Muitos desses métodos requerem o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos voláteis. Embora os solventes orgânicos possam remover monômeros residuais e outras impurezas, podem tornar-se contaminantes que também devem ser removidos (DALY et al., 2018; CHATTOPADHYAY et al., 2008).

Tabela 1 – Técnicas de purificação aplicadas em matrizes poliméricas.

Composto Polimérico	Técnica de Purificação	Referência
Polifosfonato	Dissolução-precipitação Lavagem com água	Iliescu et al. (2011)
Copolímero fosforilado	Extração Soxhlet	Santos et al. (2015)
Polianilina	Dissolução-precipitação	Stejskal et al. (2014)
Polímeros molecularmente impressos (MIPs)	Extração Soxhlet	Li e Row (2017)
Éteres difenólicos polibromados (PBDEs)	Extração Soxhlet Coluna de adsorção	Zeng et al. (2013)
Poli(vinilpirrolidona) (PVP)	Hemodiálise/ultrafiltração	Hossain et al. (2017)
Poli (β -hidroxibutirato) (PHB)	Fluido supercrítico	Daly et al. (2018)

Fonte: elaborado pela autora (2018).

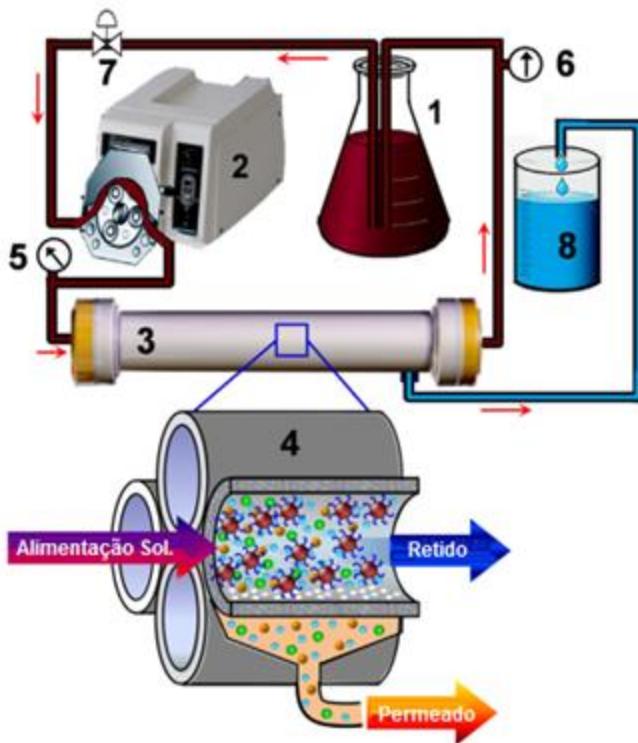
A dissolução em um solvente adequado seguido de precipitação em um não solvente é um método de rotina na purificação de polímeros, utilizado para a remoção de monômeros residuais e quaisquer outros compostos de baixa massa molar. Neste procedimento, o polímero é dissolvido em um solvente e posteriormente adicionado gota a gota a um volume expressivo de não solvente. O polímero precipita, mas os compostos de baixa massa molar permanecem dissolvidos e podem ser separados.

Tal ciclo de dissolução-precipitação foi testado como um procedimento de purificação da polianilina, um polímero condutor, o que eliminaria os componentes de baixo peso molecular. As polianilinas foram suspensas em N-metilpirrolidona ou em ácido sulfúrico concentrado por trinta dias. Após este período, as partes solúveis foram precipitadas em metanol acidificado com ácido sulfúrico. Com a aplicação deste procedimento, a condutividade do polímero reduziu em duas vezes. Apesar de ser um método amplamente usado, com a redução notável na condutividade, o procedimento dissolução-precipitação aplicado não mostrou uma solução direta para a purificação de polianilina em termos de remoção de substâncias de baixo peso molecular (STEJSKAL et al., 2014).

Iliescu et al (2011) sintetizaram o polifosfonato, um novo polímero contendo fósforo na sua cadeia principal. O polímero foi preparado por policondensação interfacial a partir do dicloreto de fenilfosfônico com 4,4'-(1,3-fenilenodisopropilideno bisfenol (bisfenol M). A rota sintética constitui-se na aplicação de duas diferentes metodologias de caráter eco-amigável. No primeiro método empregou-se uma policondensação interfacial gás-líquido sem solvente orgânico e sem catalisador. No segundo método aplicou-se uma policondensação interfacial sólido-líquido usando solventes verdes e sem catalisador. Em ambos os métodos, a síntese do polímero por polimerização de condensação é seguida de uma purificação. No primeiro procedimento, o polímero foi purificado por lavagem com água destilada até completa remoção de impurezas iônicas, como íons cloreto e sódio, e, posteriormente, seco a 50 °C sob vácuo. Para a purificação do polímero obtido no segundo método, foi utilizada a técnica de dissolução-precipitação. Após a policondensação, o polifosfonato foi precipitado com hexano em excesso e seco sob vácuo, a 50 °C. Em seguida, foi dissolvido em clorofórmio e precipitado novamente com hexano e seco sob vácuo, a 50 °C. Técnicas de caracterização foram aplicadas, tais como, cromatografia de permeação de gel (GPC), espectrofotometria de infravermelho por FTIR, RMN, DSC e análise térmica. O polímero foi preparado com sucesso e apresentou massa molar entre 57.600 e 114.400 g/mol. Os resultados mostraram a eficiência dos métodos. Além disso, está associado à tecnologia verde, o que indica vantagens na aplicação dos mesmos.

A técnica de dissolução-precipitação é o método mais utilizado para a purificação de nanopartículas (NPs) de metais de transição estabilizados com polímero orgânico, o que requer grandes volumes de solventes caros, bem como equipamentos. Um estudo realizado para purificar hidrossóis de nanopartículas de platina (Pt : PVP) estabilizadas com poli(vinilpirrolidona) (PVP), utiliza hemodiálise com uma membrana de ultrafiltração com diâmetro médio de poro de 1,8 nm. O processo de purificação completo das nanopartículas de platina protegidas com PVP é mostrado na Figura 15. O procedimento requer apenas água deionizada que é benéfica para o meio ambiente e também reduz o custo de processamento. No entanto, a incrustação da membrana no fluxo de alimentação é um grande desafio para essas operações. Embora a polarização de concentração e a formação de torta de incrustação sejam geralmente reversíveis, a adsorção de contaminantes na superfície da membrana requer uma limpeza química extremamente alta, dependendo da distribuição dos poros da membrana (HOSSAIN et al., 2017).

Figura 15 – Representação esquemática da configuração experimental para purificação de Pt : PVP por hemodiálise: (1) tanque de alimentação; (2) bomba peristáltica; (3) membrana deslizadora; (4) interior da membrana; (5) manômetro; (6) controlador de fluxo; (7) válvula; (8) coletor de filtrado.



Fonte: adaptado de Hossain et al. (2017).

Após a purificação, Hossain et al (2017) realizaram a caracterização do polímero utilizando os métodos de espectroscopia UV-visível, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X e espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente. Os resultados mostraram que não houve diferença significativa nos espectros ópticos entre as amostras preparadas e as amostras purificadas. Além disso, as características morfológicas do polímero não sofreram alteração durante o processo de purificação.

A extração Soxhlet também é utilizada para purificação de polímeros. O método foi aplicado por Zeng et al. (2013), sendo aprimorado para purificação de éteres difenólicos polibromados (PBDEs). Os PBDEs são aplicados como retardadores de chama em matrizes

poliméricas. O procedimento para separar e purificar o extrato de PBDEs em sedimento é mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma da extração e purificação de extratos de PBDEs.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

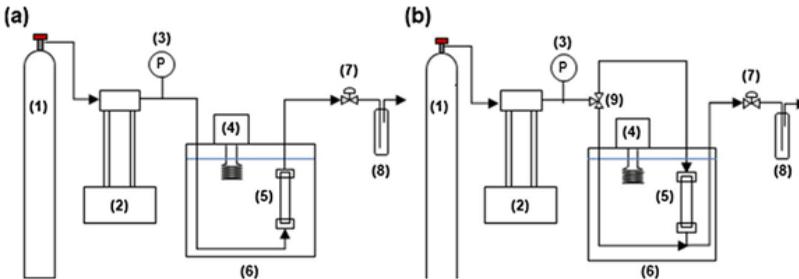
As amostras de sedimentos foram liofilizadas, moídas e homogeneizadas. Em seguida, foram colocadas em uma célula de extração junto com alumina ativada Florisil. As células foram extraídas por Soxhlet com hexano/acetona durante 24 h. Os extratos foram concentrados e transferidos para a coluna de sílica gel. A eluição da coluna de sílica foi realizada utilizando hexano/diclorometano, no qual foram obtidos os compostos aromáticos. A fração de composto aromático foi ainda purificada por uma coluna de gel Al/Si. Posteriormente, a fração recolhida na coluna de gel Al/Si foi submetida a uma separação adicional em coluna de Florisil utilizando hexano como eluente. Para finalizar, a pureza do extrato de PBDE foi analisada por cromatografia Gasosa (GC). As recuperações médias dos PBDEs similares nas amostras variaram de 76,2% a 82,4% (ZENG et al., 2013).

Li e Row (2017) sintetizaram polímeros molecularmente impressos a partir de três solventes eutéticos como monômeros

funcionais. Após a polimerização, a fim de remover as pequenas partículas, os polímeros foram purificados por extração Soxhlet. A extração foi realizada utilizando metanol e ácido acético por 24 h. Posteriormente, os polímeros foram secos em forno de secagem à vácuo a 60 °C. O efeito do procedimento de extração foi verificado por HPLC.

Outro método que vem sendo estudado para purificação de polímeros é o uso de fluido supercrítico. Daly et al. (2018) aplicaram o fluido supercrítico CO₂ como solvente alternativo para purificação de termoplásticos de poli(β -hidroxibutirato) (PHB). Para tal, foram realizados dois métodos. Na Figura 17 um diagrama esquemático dos processos é mostrado.

Figura 17 – Diagrama esquemático para: (a) purificação supercrítica com CO₂ puro e (b) etanol expandido com CO₂. (1) Cilindro de CO₂; (2) bomba de seringa; (3) transdutor de pressão; (4) aquecedor de água de recirculação; (5) recipiente de pressão; (6) banho-maria; (7) válvula de medição; (8) coleta de amostra; (9) válvula de três vias.



Fonte: Daly et al. (2018)

No primeiro método (Figura 17(a)) é usado apenas o dióxido de carbono supercrítico (SC CO₂). O PHB foi transferido para o vaso de alta pressão, o qual foi aquecido em banho de circulação de água e então pressurizado. Depois disso, o vaso de pressão foi isolado por pelo menos 2 h para permitir que o sistema se aproximasse do equilíbrio. Por fim, o recipiente foi despressurizado e o polímero recuperado para análise posterior. O SC CO₂ pode remover mais de 70% em peso de impurezas do PHB a uma temperatura moderada de 50 °C e pressão de 150 bar (DALY et al., 2018).

O segundo método (Figura 17(b)) usa etanol expandido com CO₂ para realizar a purificação. Para tal, o PHB não purificado foi colocado no recipiente de pressão com um determinado volume de etanol. A temperatura do vaso de pressão foi mantida entre 25 a 50 °C, enquanto

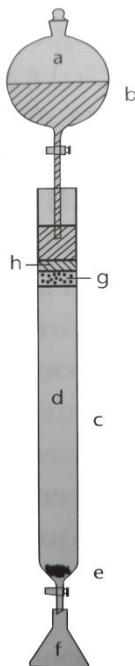
que a pressão ficou regulada entre 50-150 bar. O CO₂ pressurizado foi introduzido no vaso pelo fundo, permitindo que o CO₂ borbulhasse na camada de PHB e etanol. Depois disso, o vaso de pressão foi isolado por pelo menos 5 h até o sistema entrar em equilíbrio. O etanol foi removido utilizando CO₂ puro e o PHB recuperado foi seco numa estufa de vácuo durante a noite para remover qualquer etanol residual. Com a aplicação deste método foi possível remover mais de 93% em peso do resíduo de óleo presente no PHB (DALY et al., 2018).

O método de purificação e separação de substâncias químicas por adsorção é um processo amplamente utilizado. A técnica consiste na adesão de moléculas presentes em um fluido, o adsorbato, sob uma superfície sólida, o adsorvente. O fenômeno ocorre devido às interações física e/ou químicas entre as moléculas do adsorbato e adsorvente.

Atualmente existem vários estudos utilizando diferentes tipos de adsorventes. Dentre eles, o carvão ativado e a sílica gel são os mais utilizados. A sílica gel apresenta posição de destaque, sendo considerado um dos principais adsorventes utilizados no isolamento e na purificação de compostos em escala laboratorial. Porém, seu uso gera grande quantidade de resíduos contaminados por matéria orgânica. Neste contexto, alguns estudos vêm sendo realizados utilizando a técnica de cromatografia em coluna ou cromatografia por adsorção.

A cromatografia por adsorção é composta basicamente por uma fase estacionária, um sólido, geralmente sílica e alumina, com tamanho de partículas da ordem 63 a 200 µm, e por uma fase móvel com a função de solvente. De acordo com a Figura 18, a estrutura da coluna de cromatografia é formada basicamente por um tubo de vidro com uma torneira na extremidade inferior para controle de vazão da fase móvel. O sistema de adsorção da coluna ocorre devido à capacidade ativa da fase estacionária e a diferença de polaridade existente entre a fase estacionária e as substâncias eluídas por toda extensão da coluna (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Figura 18 – Coluna de adsorção: (a) reservatório; (b) fase móvel; (c) coluna de vidro; (d) adsorvente; (e) lâ de vidro; (f) frasco coletor; (g) amostra; (h) camada de areia ou de recheio colocada após a aplicação da amostra.



Fonte: adaptado de Collins, Braga e Bonato (2006).

Santos et al. (2015) purificaram um copolímero fosforilado aplicando inicialmente a extração líquido-líquido utilizando o diclorometano. Posteriormente, aplicou a técnica de cromatografia em coluna utilizando como fase estacionária de sílica gel e como fase móvel uma mistura eluente de 70% diclorometano e 30% hexano a fim de eliminar impurezas, principalmente reagentes de partida e subprodutos provenientes da sua síntese. Maia et al. (2015) utilizaram uma coluna cromatográfica de sílica gel recuperada como fase estacionária e hexano como fase móvel para a purificação do 2-terc-butil-5-n-pentadecilfenol. A eficácia da purificação foi comprovada através da análise por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CGEM). Além disso, a recuperação da sílica e sua reutilização reduziram custos do

processo de separação/purificação em escala laboratorial.

2.5 RECUPERAÇÃO DE SUBPRODUTO E REAGENTES DE REAÇÕES POLIMERIZAÇÃO

A síntese de novos materiais poliméricos tem sido cada vez mais estudada a fim de se obter produtos de maior valor agregado e ampliar sua aplicação. Por outro lado, a necessidade de um tratamento eficaz e a disposição final dos solventes utilizados e dos subprodutos derivados da reação faz parte do processo e necessita de um tratamento adequado.

A purificação não pode ser o único ponto a ser analisado quando se trata da síntese de novos compostos. Quando se pretende desenvolver um experimento que envolva a síntese de novas substâncias químicas, o fundamental é que sejam avaliadas as possibilidades de recuperação dos subprodutos da reação, bem como dos reagentes em excesso utilizados no processo, planejando seu devido reaproveitamento, descarte e/ou tratamento.

Quando se deseja traçar uma estratégia de síntese em laboratório, a maior parte dos esforços é concentrada em se obter uma rota sintética que vise minimizar os custos e maximizar o rendimento do produto desejado, não dando a devida atenção aos subprodutos da reação (AMARAL et al., 2001).

A questão ambiental está em evidência, o que impõe às indústrias novos desafios para atender a demanda de um mercado consumidor. Nos últimos anos a conscientização por parte das indústrias químicas tem aumentado a nível mundial. No entanto, pouco a pouco, as indústrias estão optando por tecnologias limpas e se empenhando na recuperação dos resíduos gerados por vários tipos de processos, objetivando torná-los úteis novamente. Os resíduos recuperados de processos químicos podem ser transformados em matéria-prima para outros procedimentos e/ou ser reutilizados no mesmo processo em que foi obtido. Práticas como estas são fundamentais para a redução de danos ambientais e para que os riscos à saúde da humanidade sejam minimizados. Essa nova demanda instigou o desenvolvimento de ferramentas de gestão que permitissem às empresas avaliar os impactos ambientais decorrentes de processos ou produtos (AMARAL et al., 2001; WILLERS; RODRIGUES; SILVA, 2013).

Segundo Martins et al. (2016), a destilação de solventes quando confrontada com tratamentos térmicos dos mesmos, por incineração em incinerador ou em fornos, mostrou-se na maior parte dos estudos realizados menos impactante. Entretanto, se for possível aproveitar a energia gerada pela incineração, esse método pode apresentar mais

vantagem do que a destilação. Porém, a reciclagem energética ainda é nova no Brasil.

Os resíduos de solventes provenientes das indústrias químicas são uma das principais preocupações se não forem controladas adequadamente. A recuperação de solventes é uma questão fundamental nos processos em que seu uso não pode ser evitado. Isso possibilitaria a minimização dos custos de produção. Além disso, os processos de separação estão entre os estágios mais intensivos em energia da indústria química e a avaliação e minimização dos impactos ambientais faz parte dos desafios enfrentados pela engenharia ambiental (LUIS et al., 2014).

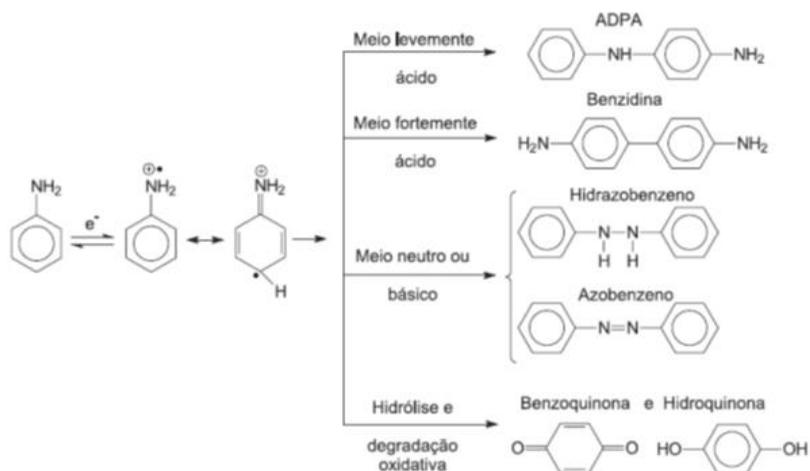
Atualmente, muitos estudos teóricos apresentam como meios de tratamento para misturas de solventes, a separação de componentes por destilação e incineração completa da mistura. Preferencialmente, a incineração se aplica às misturas contendo componentes de baixo impacto ambiental, enquanto que a separação de componentes se aplica às misturas com alto impacto ambiental (MARTINS et al., 2016).

A necessidade de implantação da ISO 14000, que define diretrizes para garantir que uma empresa desenvolva a gestão ambiental, aumenta a busca de metodologias para a recuperação de solventes orgânicos e sua reutilização. Com esse objetivo, pesquisadores da UFRGS realizaram um trabalho para desenvolver métodos de separação, tratamento e recuperação de solventes orgânicos usando um destilador *spinning band* semi-automático. O trabalho permitiu recuperar misturas de solventes orgânicos e devolvê-los para seu laboratório de origem e sua posterior reutilização (SCHWARZ et al., 2016).

Um polímero que tem sido largamente sintetizado é a polianilina. Esse polímero se destaca por suas propriedades elétricas, possibilitando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas. Além disso, apresenta uma boa estabilidade ambiental e é de fácil obtenção. A polianilina pode ser obtida de duas formas: por oxidação química ou eletroquímica. No entanto, o método mais utilizado e mais viável para a sua obtenção em grande escala é a síntese por oxidação química. Diversos agentes oxidantes podem ser utilizados na síntese química da polianilina. Porém, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e o persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) têm sido os mais utilizados. Contudo, o $(NH_4)_2S_2O_8$ apresenta boa solubilidade em água, bons rendimentos na síntese e produtos de fácil tratamento e baixa toxicidade, sendo assim, o agente oxidante mais utilizado na síntese química da polianilina. Os parâmetros pH, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura influenciam diretamente na qualidade do produto e, em consequência, nos tipos de resíduos gerados. A Figura 19 esquematiza os possíveis

subprodutos da síntese da polianilina (SOUSA et al., 2003).

Figura 19 – Representação do acoplamento oxidativo da anilina. O ADPA (p-aminodifenilamina) é o dímero precursor da polianilina. As outras estruturas são subprodutos da síntese e sua quantidade depende da natureza do meio reacional.



Fonte: Sousa et al. (2003).

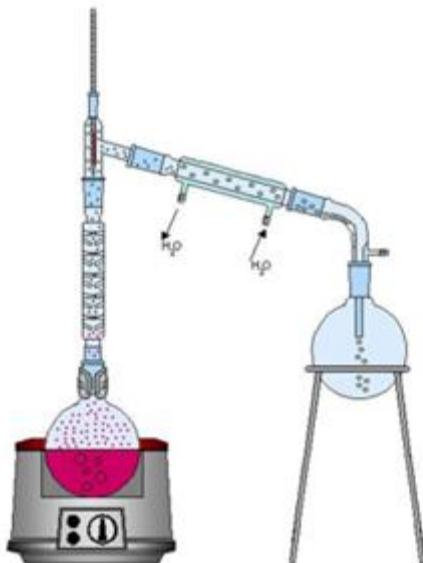
Segundo Sousa et al. (2003), os subprodutos constituídos essencialmente por aminas aromáticas, em estudos anteriores, apresentaram atividade cancerígena em animais e, por conseguinte, são suspeitas de serem possíveis carcinógenos para os seres humanos, podendo acarretar maiores problemas ambientais e de saúde pública. Além disso, a alta concentração de matéria orgânica polui os mananciais aquáticos. Com base nestas considerações, foi elaborada uma rota de tratamento dos resíduos da síntese da polianilina. Inicialmente, os compostos orgânicos foram adsorvidos por carvão ativado e posteriormente encaminhados para incineração em um equipamento contendo lavador para gases. O resíduo líquido foi neutralizado com carbonato de sódio e descartado no esgoto. O carvão é um combustível natural, o que torna vantajosa a sua incineração. O processo de adsorção em carvão ativado mostrou-se eficiente no tratamento das substâncias tóxicas presentes no resíduo da síntese química da polianilina. Além disso, na impossibilidade de incinerar o resíduo de forma adequada, estes podem ser dispostos em aterros para resíduos químicos.

A preocupação com o destino final dos resíduos gerados em

laboratórios de ensino e de pesquisa motivou a implantação de um Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos na Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP. Foram identificadas as principais fontes de resíduos e desenvolvidas estratégias envolvendo os programas e projetos tendo em vista as seguintes metas: reciclagem, reutilização e disposição final adequada dos resíduos gerados. Os resíduos químicos resultantes do uso de solventes orgânicos e alguns reagentes associados foram coletados individualmente ou em misturas binárias para facilitar a sua recuperação. Posteriormente, estes resíduos foram evaporados em rotaevaporadores para eliminação de substâncias orgânicas e inorgânicas, seguido de destilação fracionada. Para a caracterização dos solventes recuperados foram utilizados os seguintes métodos: espectrofotometria UV- Visível, cromatografia gasosa, densitometria, entre outros (PEREIRA et al., 2017).

A destilação fracionada ainda tem sido o método mais aplicado e com os melhores resultados para a purificação e a recuperação de solventes orgânicos. O método pode ter uma taxa de eficiência muito variável, sendo possível em alguns casos recuperar mais de 90% do solvente com o mínimo de resíduos. Por serem amplamente utilizados e pelo seu alto grau de periculosidade, os solventes orgânicos são muito visados para a recuperação e a reutilização. Com o objetivo de controlar e descartar adequadamente os subprodutos e de utilizar os solventes de maneira a minimizar os danos ambientais, pesquisadores da Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG implantaram um sistema de destilação fracionada para recuperá-los. O sistema de destilação fracionada é mostrado na Figura 20. O procedimento consiste na separação de misturas de líquidos voláteis pela diferença existente entre os pontos de ebulição dos componentes da mistura (CARUBELLI; PERON, 2015).

Figura 20 – Sistema de destilação fracionada.



Fonte: Carubelli e Peron (2015).

O equipamento de destilação apresentado conta com uma coluna de fracionamento de 1,50 m de altura preenchida internamente com pequenos tubos de vidro (coluna Dufton), um balão de destilação com capacidade de 5 l, manta aquecedora e condensador de Liebig. As taxas médias de recuperação atingidas foram de aproximadamente 78% para o álcool etílico, 83% para o acetato de etila, 88% para o hexano e 72% para o clorofórmio, uma vez que a recuperação dos solventes pode ter uma eficiência muito variável. Frequentemente, alguns solventes, como o acetato de etila e o clorofórmio, precisam de secagem posterior à destilação. Esse processo se faz necessário para elevar a qualidade final do reagente.

Neste contexto, o presente trabalho visa utilizar uma extração aquosa seguida de um refluxo com solvente orgânico para purificar um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona. Além disso, propõe-se indicar procedimentos no sentido de minimizar os resíduos decorrentes do processo e recuperar os subprodutos da reação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem por finalidade descrever os materiais, bem como os procedimentos experimentais, utilizados na síntese e na purificação do polímero polifenilfosfonato. As técnicas de caracterização utilizadas para avaliação da eficácia do método também são apresentadas.

3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados na reação de síntese e na rota de purificação do polímero polifenilfosfonato são detalhados na Tabela 2. Todos os reagentes são de grau analítico e foram utilizados como recebidos.

Tabela 2 – Reagentes utilizados na síntese e purificação do polímero polifenilfosfonato.

Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
dicloreto de fenilfosfônio	$C_6H_5Cl_2OP$	90,0	Sigma Aldrich
4,4 -dihidroxi-benzofenona	$(HOC_6H_4)_2CO$	99,0	Sigma Aldrich
cloreto de benzil-trifenilfosfônio	$C_{25}H_{22}ClP$	99,0	Sigma Aldrich
diclorometano	CH_2Cl_2	99,9	Vetec
hexano	C_6H_{14}	--	Neon
hidróxido de sódio	$NaOH$	97,0	Dinâmica
água destilada	H_2O	--	--

Fonte: elaborado pela autora (2018).

3.2 METODOLOGIA

Nesta seção os procedimentos experimentais aplicados para a purificação do polímero fosforado e na recuperação dos subprodutos da

síntese são descritos. Em particular, a síntese do PFF, conforme Domingui (2015), as técnicas de purificação e caracterização do PFF e a recuperação dos solventes e dos subprodutos obtidos na síntese e purificação do polímero serão discutidas.

3.2.1 Síntese do polímero polifenilfosfonato

Para obtenção do polifenilfosfonato, a versão otimizada do método apresentado por Domingui (2015) foi aplicada. Um reator de vidro encamisado de 200 mL foi utilizado para síntese. O sistema foi mantido em refluxo, em temperatura controlada e em agitação para controle da reação. Inicialmente, uma solução de NaOH 1,0 mol/L e uma solução de CBTF 0,1 mol/L dissolvido em DCM foram preparadas. As soluções foram adicionadas no reator e agitadas por $30 \pm 0,2$ min a 4°C originando uma mistura bifásica. Na sequência, uma solução de DHBF (0,007 mol/L) dissolvido em DCM e 0,0114 mol de DCFF, como recebido do fornecedor, foram adicionadas simultaneamente no reator. A solução resultante foi mantida em agitação durante 4 h com temperatura de $4 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Após este período de reação, o polímero sintetizado foi precipitado com hexano, à frio, e água. Para evaporação dos resíduos de solventes, o polímero sintetizado foi seco em estufa na temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$. A Figura 21 apresenta o sistema utilizado para sintetizar o PFF.

Figura 21 – Conjunto de refluxo utilizado na síntese do PFF.

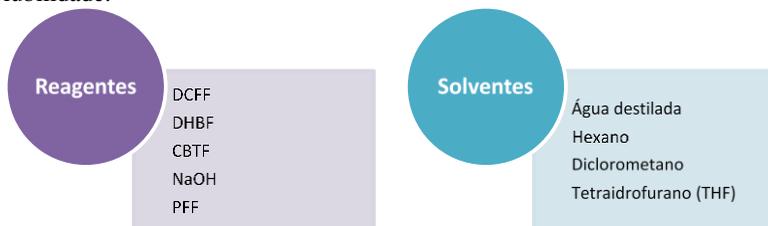


Fonte: elaborado pela autora (2018).

3.2.2 Teste de solubilidade do polifenilfosfonato e reagentes utilizados na síntese

O teste de solubilidade foi realizado com o objetivo de identificar o solvente no qual cada reagente é solúvel. Assim é possível definir o que está presente em cada fase líquida resultante da síntese. Além disso, é possível definir as rotas de purificação baseando-se nos resultados deste teste. Para tal, $0,50 \pm 0,01$ g de reagente foi utilizado e solubilizado em $5,0 \pm 0,1$ mL de solvente. A Figura 22 apresenta a relação de reagentes e solventes utilizados na aplicação do teste.

Figura 22 – Reagentes, polímero e solventes utilizados na aplicação do teste de solubilidade.



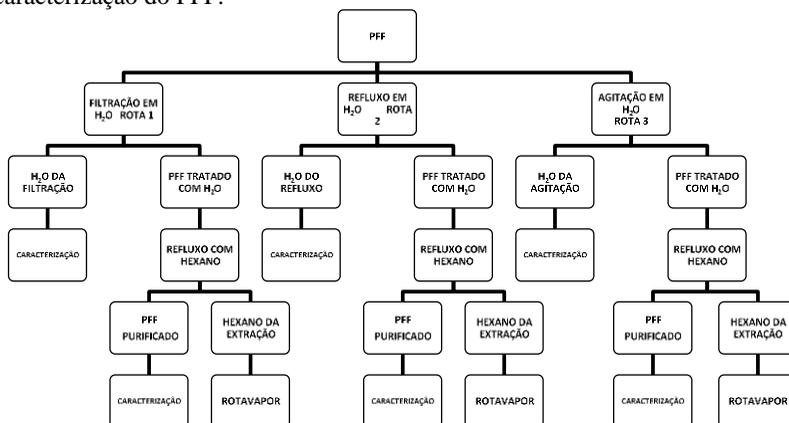
Fonte: elaborado pela autora (2018).

3.2.3 Purificação do polímero polifenilfosfonato

Para a purificação do polifenilfosfonato foram aplicadas três rotas de purificação, sendo que cada rota de purificação foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa, o polímero foi submetido a uma extração aquosa e na segunda etapa foi submetido a uma extração orgânica. A Figura 23 apresenta um fluxograma das rotas analíticas aplicadas na purificação do PFF.

Na rota de purificação 1, uma extração em água destilada foi inicialmente realizada. Para tal, $1,70 \pm 0,01$ g do polímero foi lavado com 600 mL de água destilada a uma temperatura de 60 ± 1 °C utilizando um sistema de filtração simples. Em seguida, a amostra foi removida do papel filtro e levada à estufa para secagem em temperatura de 60 ± 1 °C. Posteriormente, o polímero resultante do processo de filtração foi submetido a um processo de refluxo em hexano. Para tanto, a amostra foi transferida para um balão de fundo chato de 250 mL e 100 mL de hexano foi adicionado. O balão foi acoplado a um condensador mantido a uma temperatura de 15 ± 1 °C de forma que o solvente não fosse evaporado e, desta forma, houvesse o refluxo. O conjunto de extração foi colocado sobre uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 60 ± 1 °C. A partir do início do refluxo o sistema foi mantido durante $50 \pm 0,2$ min em aquecimento e sob agitação. Após este processo, o polímero foi removido do balão com auxílio de uma pinça, lavado com um pouco de água destilada a temperatura ambiente e seco em estufa a uma temperatura 60 ± 1 °C. A Figura 24 mostra o sistema de refluxo utilizado na segunda etapa da purificação.

Figura 23 – Organização das rotas analíticas aplicadas na purificação e caracterização do PFF.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Figura 24 – Esquema de refluxo utilizado para purificação do polímero polifenilfosfonato.



Fonte: a autora (2018).

Na rota de purificação 2, primeiramente, $1,50 \pm 0,01$ g do polímero foi submetido a um refluxo em água destilada. Para isso, a amostra foi adicionada em um balão de fundo chato de 250 mL, com 100 mL de água destilada, acoplado a um condensador que é mantido a uma temperatura de 15 ± 1 °C para que a água não seja evaporada e ocorra um refluxo. O sistema de extração foi colocado sobre uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 70 ± 1 °C e durante $50 \pm 0,2$ min após início do refluxo. Em seguida, a amostra foi removida do balão de refluxo com o auxílio de uma pinça e levada à estufa para secagem em temperatura de 60 ± 1 °C. Na segunda etapa um refluxo em hexano foi realizado, assim como descrito na rota anterior.

Na rota de purificação 3, assim como apresentado nas rotas anteriores, duas etapas de extração foram aplicadas. Na primeira etapa, 600 mL de água destilada foi aquecida até a temperatura de 60 °C ± 1 °C em uma chapa de aquecimento com agitação. Após atingir a temperatura, $0,80 \pm 0,01$ g do polímero foi acrescentado o qual foi mantido sob agitação durante $30 \pm 0,2$ min. Em seguida, a amostra foi removida do meio aquoso com auxílio de uma pinça e levada à estufa para secagem em temperatura de 60 ± 1 °C. Na segunda etapa, uma extração por refluxo em hexano foi realizada, no qual foi reproduzido o método aplicado na rota de purificação 1.

3.2.4 Caracterização preliminar do polifenilfosfonato para validação da rota de purificação

3.2.4.1 Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A utilização da Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier teve como objetivo identificar os picos das ligações químicas existentes na formulação do polímero, bem como comparar a estrutura química do polímero antes e depois da purificação.

O equipamento utilizado para os ensaios de FTIR foi um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, utilizando a técnica KBr no intervalo de número de onda entre 500 e 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LaMat) do Instituto de Engenharia e Tecnologia (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

3.2.4.2 Espectrometria de massas por ionização e dessorção a laser assistida por matriz seguido pela detecção em um analisador do tipo tempo de voo (MALDI-TOF)

O ensaio de MALDI-TOF foi realizado com a finalidade de obter os perfis de massa molecular para as amostras de polifenilfosfonato e confirmar a formação do polímero. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de massa MALDI-TOF da Bruker (AutoFlex III Smartbean) no Centro de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME) da UFSC. O método foi aplicado com a finalidade de determinar a massa molar do polifenilfosfonato antes e após o tratamento. Inicialmente, as amostras foram diluídas em tetraidrofurano (THF). Em uma placa alvo MALDI (Bruker Daltonics) foram aplicados 1 μL da matriz ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) e cristalizadas em temperatura ambiente. Na sequência 3 μL de cada amostra de polifenilfosfonato foi aplicado sobre a matriz de DHB cristalizada na placa. O espectrômetro foi calibrado com reagente peptídeo (Bruker) para o intervalo de 1000 a 3500 Da. Os espectros de massas (MS) por MALDI-TOF foram obtidos no modo de reflexão de íon positivo, aplicando laser de frequência 100 Hz, com 80% de carga total, no intervalo de detecção entre 400 e 4000 Da.

3.2.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) tem por objetivo identificar a estabilidade térmica do polímero. Baseia-se em um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina utilizando um equipamento STA, modelo 443 F3 Jupiter, marca Netzsch. A TGA foi realizada em atmosfera de nitrogênio, em um intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹.

3.2.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) determinam temperaturas características (fusão, cristalização, transições polimórficas, reações, transição vítrea), decomposição, estabilidade térmica, transformação e aquecimento de reação (entalpia). O termograma foi obtido utilizando um DSC Perkin Elmer/Jade DSC

(Intracooler SP) e para a obtenção dos resultados foi utilizado o software Pyris Series da Perkin Elmer com intervalo de temperatura de -20 a 230 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e em atmosfera de nitrogênio. As análises foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.5 Recuperação de subproduto e reagentes provenientes da síntese e purificação do polímero polifenilfosfonato

Inicialmente, a amostra foi filtrada em papel filtro, faixa média, com o auxílio de um esquema de filtração a vácuo. A filtração foi realizada com o objetivo de remover restos de polímeros oriundos da síntese. A amostra líquida composta por duas fases, uma orgânica e outra aquosa, foi separada por diferença de densidade utilizando um funil de separação. Ambas foram armazenadas em frascos para realização de tratamento e análises posteriores.

Para a separação da fase orgânica composta por hexano e diclorometano foi utilizado um sistema de destilação fracionada (Figura 25). O aparato é composto basicamente de manta de aquecimento, balão de fundo redondo, no qual é adicionada a mistura de solventes, conectado a uma coluna de separação (Vigreux) e um condensador mantido a uma temperatura de 15 ± 1 °C. No topo da coluna é acoplado um termômetro para controle da temperatura de vapor antes de entrar no condensador. A primeira fração recolhida é o solvente diclorometano a uma temperatura de 40 ± 1 °C. Em seguida, a uma temperatura de 60 ± 1 °C é destilado o hexano. Os solventes destilados são recolhidos em frascos e armazenados para posterior caracterização.

Figura 25 – Conjunto de destilação fracionada utilizada para separação dos solventes.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

3.2.6 Caracterização preliminar dos subprodutos e reagentes provenientes da síntese e rotas de purificação do polímero polifenilfosfonato

3.2.6.1 Cromatografia Gasosa (GC)

Para caracterização das frações recolhidas na destilação fracionada, o método de cromatografia gasosa (GC) foi empregado. As análises foram realizadas em um cromatógrafo de gás (GC- 2010AF, modelo AOC-5000 Shimadzu) no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para tal, foi usada a técnica de evaporação total das amostras, onde a fração volátil da amostra é evaporada antes de ser injetada na coluna. A temperatura do injetador e do detector foi mantida em 280 °C e 300 °C, respectivamente, e a programação do forno foi de 60 °C até 230 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com uma vazão na coluna de 1,39 mL/min.

3.2.6.2 Determinação de Sólidos Totais (ST)

Para determinação de sólidos totais foi utilizado um béquer seco em estufa a 105 ± 1 °C por 1 h, retirado e mantido em dessecador até temperatura ambiente. Em seguida, uma alíquota da amostra foi adicionada no béquer seco e pesado. A amostra foi deixada na estufa a 105 ± 1 °C por 24 h. Posteriormente foi retirado, mantido em dessecador até temperatura ambiente e pesado. A fórmula utilizada para calcular a concentração de ST é representada pela Equação (1):

$$mg \cdot L^{-1} \text{ de ST} = \frac{(p_2 - p_1) \times 1000 \times 1000}{V} \quad (1)$$

onde p_2 representa a massa do béquer seco mais o resíduo, em gramas (g), p_1 representa a massa do béquer seco, em gramas (g), e V representa o volume da amostra em mililitros (mL).

3.2.6.3 Determinação da Condutividade Elétrica

Para determinação de condutividade das amostras aquosas, o método condutométrico foi utilizado. A técnica se baseia na medida da habilidade da água ou solução aquosa em conduzir corrente elétrica. A presença de substâncias ionizadas dissolvidas na água confere à solução a condutividade. Para realização das leituras, um condutivímetro de bancada da marca Tecnopon modelo mCA 150 foi utilizado. Inicialmente o aparelho foi calibrado com uma solução padrão de $146,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Em seguida, o eletrodo foi inserido na amostra até que o orifício da cela de medição ficou coberto, aguardando a leitura estabilizar. O valor de condutividade da amostra foi indicado no display do equipamento em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3.2.6.4 Determinação de sódio (fotômetro de chama)

Com o objetivo de determinar a concentração de sódio presente nas amostras aquosas, análises no fotômetro de chama (Figura 26) foram realizadas. Para tal, um fotômetro de chama, marca Analyser, modelo 910 foi utilizado. O equipamento foi zerado com água destilada e calibrado com um padrão de concentração $140 \text{ meq}\cdot\text{L}^{-1}$ de sódio (Na) (1:100). Em seguida, as leituras das soluções aquosas obtidas durante os processos de purificação e síntese do polifenilfosfonato foram realizadas. A leitura é realizada diretamente no display do equipamento em $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$. A fórmula

utilizada para calcular a concentração de Na em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ é representada pela Equação (2):

$$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ de Na} = L \times 0,23 \quad (2)$$

onde L representa a leitura obtida no display do equipamento em $\text{meq}\cdot\text{L}^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica e Físico-Química do IFSC do campus de Criciúma.

Figura 26 – Fotômetro de chama utilizado no procedimento de determinação de sódio.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

3.2.6.5 Determinação de cloretos totais (Cl^-)

A determinação da concentração de cloretos foi realizada por titulação utilizando o método de Mohr. Para a titulação, uma solução de nitrato de prata (AgNO_3) 0,1 mol/L previamente preparada e padronizada foi utilizada. Inicialmente, uma alíquota de amostra foi adicionada em um erlenmeyer e ajustou-se a faixa de pH da amostra entre 7 a 10, adicionando gotas de solução de HNO_3 ou de NaOH . Em seguida, 2,0 mL

de solução indicadora de cromato de potássio (K_2CrO_4) foram adicionadas e a titulação foi realizada até a viragem da coloração amarela da solução indicadora para um amarelo avermelhado. Em uma solução neutra ou altamente alcalina, a solução de cromato de potássio indica o ponto final da adição de nitrato de prata na titulação de cloreto. O cloreto de prata é precipitado quantitativamente antes da formação do cromato de prata de cor vermelha. Também determinou-se o valor do branco, o qual foi titulado até uma coloração igual ao ponto final de titulação da amostra. A fórmula utilizada para calcular a concentração de Cl^- é representada pela Equação (3):

$$mg \cdot L^{-1} \text{ de } Cl^- = \frac{(A-B) \times M \times 35450}{V} \quad (3)$$

onde A representa o volume de $AgNO_3$ utilizado para titular a amostra, em mililitros (mL), B representa o volume (mL) de $AgNO_3$ utilizado para titular o branco, M representa a concentração por quantidade de matéria da solução de $AgNO_3$ utilizada (padronizada) e V representa o volume (mL) da amostra utilizado no procedimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos durante a realização deste trabalho. Resultados e discussões do tratamento aplicado para a síntese e purificação do polímero polifenilfosfonato, solventes e subprodutos provenientes de sua síntese são apresentados.

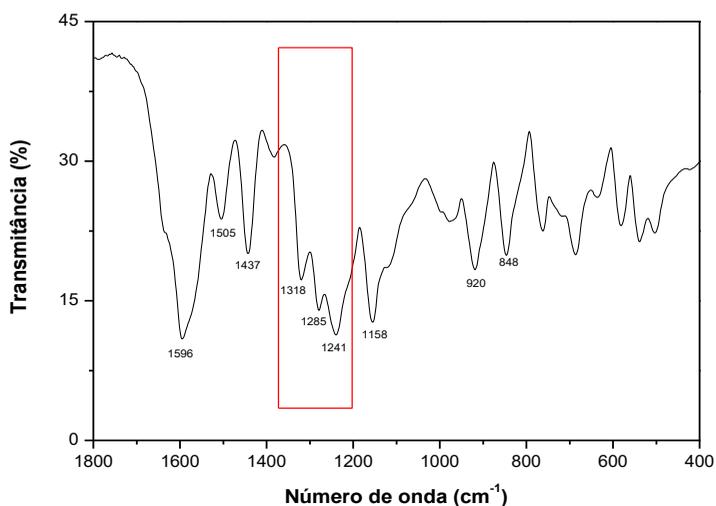
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO POLIFENILFOSFONATO

Os primeiros resultados apresentados nesse trabalho são relativos a confirmação da obtenção do polifenilfosfonato, conforme Domingui (2015). Foram aplicadas as técnicas de FTIR e Maldi-Tof.

4.1.1 Espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química do PFF sintetizado foi confirmada por FTIR. O espectro detalhado de FTIR é mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Espectro de FTIR do polifenilfosfonato no intervalo de 1800 a 400 cm^{-1} .



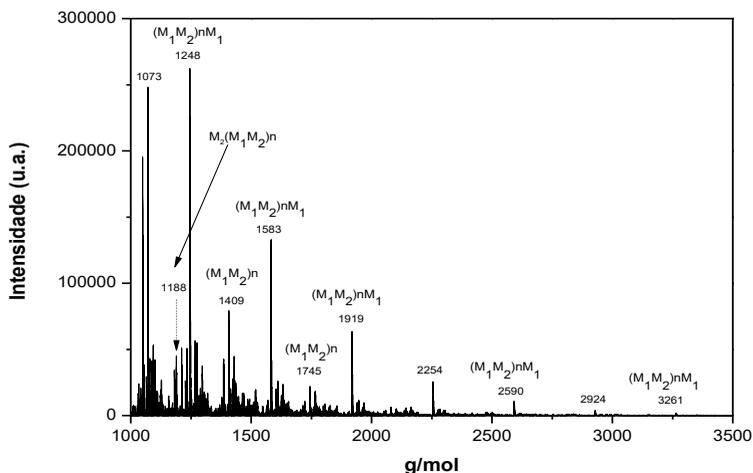
Fonte: elaborado pela autora (2018).

A presença do pico em 1.596 cm^{-1} é atribuída ao alongamento da vibração de $\text{C} = \text{O}$ no grupo carboxila (DOMINGUINI, 2015). Os picos de absorção entre 1.318 a 1.241 cm^{-1} correspondem ao alongamento de $\text{P} = \text{O}$ (DING et al., 2016; HUO et al., 2016). A presença dos picos a 1.158 e 920 cm^{-1} confirmam a formação do polímero, uma vez que a ligação $\text{P} - \text{O} - \text{C}_{\text{aromático}}$ correspondente a esta banda está presente na estrutura química do PFF (DOMINGUINI, 2015; HUO et al., 2016; LI; JIANG; ZHOU, 2015). Os picos 1.505 , 1.437 e 848 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento da vibração de $\text{C} = \text{C}$, $\text{P} - \text{C}_{\text{aromático}}$ e $\text{C} - \text{H}$, respectivamente (DOMINGUINI, 2015). Com isso, os resultados reforçam a obtenção do polifenilfosfonato.

4.1.2 Espectrometria de massas por ionização e dessorção a laser assistida por matriz seguido pela detecção em um analisador do tipo tempo de voo (MALDI-TOF)

A Figura 28 apresenta o espectro de massa obtidos por MALDI-TOF. As massas molares obtidas para o polifenilfosfonato estão de acordo com as massas molares teóricas previstas para as três possíveis configurações de estrutura química apresentada por Dominguini (2015).

Figura 28 – Espectro de massa do polifenilfosfonato a partir de um espectrofotômetro de MALDI-TOF.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Nas estruturas representadas por $(M_1M_2)n$, $M_2(M_1M_2)n$ e $(M_1M_2)nM_1$, M_1 corresponde ao monômero DCFF, M_2 corresponde ao monômero DHBf e n corresponde ao número de repetições dos dímeros formados pela junção dos dois monômeros. Além disso, o valor máximo de massa molar alcançado, 3.261g/mol, também confere com os dados obtidos por Domingui (2015).

4.2 TESTE DE SOLUBILIDADE DO POLIFENILFOSFONATO E REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE

Conhecer a solubilidade dos reagentes é uma etapa importante antes de se definir a rota de purificação. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos no teste de solubilidade aplicado.

Tabela 3 – Resultados do teste de solubilidade dos reagentes, do polímero e dos solventes utilizados na síntese do polifenilfosfonato.

Reagente	Estado Físico	Água destilada	Hexano	Diclorometano	THF
DCFF	Líquido	imiscível	imiscível	miscível	miscível
DHBF	Sólido	insolúvel	insolúvel	parcialmente solúvel	solúvel
CBTF	Sólido	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel
NaOH	Sólido	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel
PFF	Sólido	insolúvel	insolúvel	insolúvel	solúvel
Diclorometano	Líquido	imiscível	miscível	--	miscível
Hexano	Líquido	imiscível	--	miscível	miscível

Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando os resultados apresentados na Tabela 3, é possível constatar que na fase aquosa é possível encontrar NaOH e CBTF. Além disso, a fase orgânica é composta por dois solventes, hexano e diclorometano, uma vez que ambas são miscíveis. Na fase orgânica é possível encontrar o monômero DCFF que não polimerizou. Visto que o monômero DHBF é insolúvel ou parcialmente solúvel nos solventes presentes na síntese, se houver monômero não polimerizado o mesmo pode precipitar com o polímero ou permanecer no sistema e ser removido com a fase sólida proveniente da síntese.

4.3 PURIFICAÇÃO DO POLÍMERO POLIFENILFOSFONATO

4.3.1 Aplicação da rota de purificação 1 para o polifenilfosfonato

O extrato aquoso obtido a partir da primeira etapa da rota de purificação 1 apresentou $28,85 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ de condutividade elétrica. O resultado obtido para o sódio foi $0,92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para sólidos totais e cloretos os valores encontrados ficaram abaixo do limite de detecção, ou seja, $< 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $< 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A presença de sódio explica a condutividade. Porém, não é possível confirmar a presença de cloretos e outros subprodutos, visto que os limites de detecção dos métodos de sólidos totais e cloretos aplicados são relativamente grandes.

O hexano resultante da extração orgânica apresentou corpo de fundo quando em repouso após o refluxo. Desta forma, o hexano foi removido sem mexer no material decantado. O valor de sólidos solúveis determinado na amostra de hexano foi de $700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O subproduto sólido extraído foi seco em temperatura ambiente e posteriormente caracterizado. Para este fim, ensaio de solubilidade e FTIR foram realizados. Os testes de solubilidade foram realizados em água destilada, hexano, diclorometano e THF, sendo solúvel apenas em THF. Os resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 1 obtido na etapa de refluxo em hexano são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 1 obtido na etapa de refluxo em hexano comparado com resultados obtidos para os reagentes sólidos utilizados na reação de polimerização.

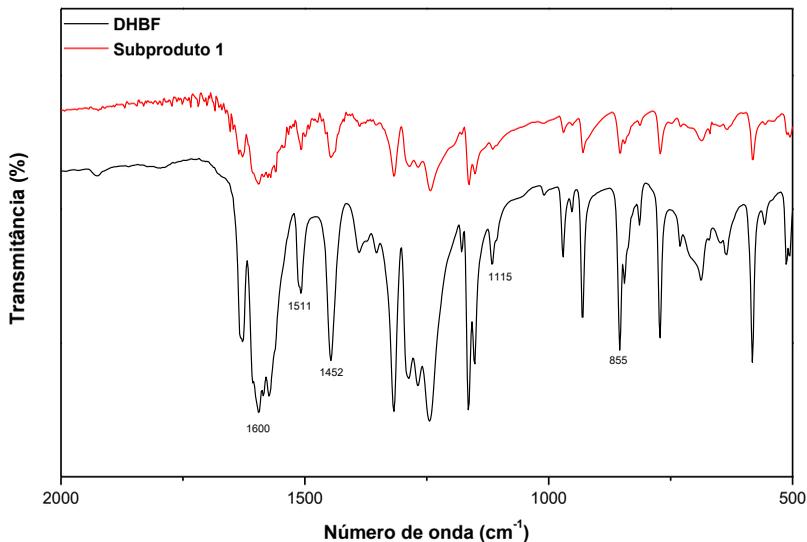
Reagente	Água destilada	Hexano	Diclorometano	THF
Subproduto 1	insolúvel	insolúvel	insolúvel	solúvel
DHBF	insolúvel	insolúvel	parcialmente solúvel	solúvel
CBTF	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel
NaOH	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel

Fonte: elaborada pela autora (2018).

Analisando os resultados obtidos, é possível definir que o subproduto 1 apresenta característica semelhante ao monômero DHBF.

O ensaio de FTIR foi realizado com o objetivo de definir os grupamentos presentes no subproduto 1. Além disso, tendo em vista a semelhança com o DHBF, FTIR do monômero puro foi realizado para comparação. A Figura 29 mostra os resultados de FTIR para o subproduto 1 e para o DHBF.

Figura 29 – Espectros de FTIR para o subproduto 1 e para o monômero 4,4' – dihidroxibenzofenona.

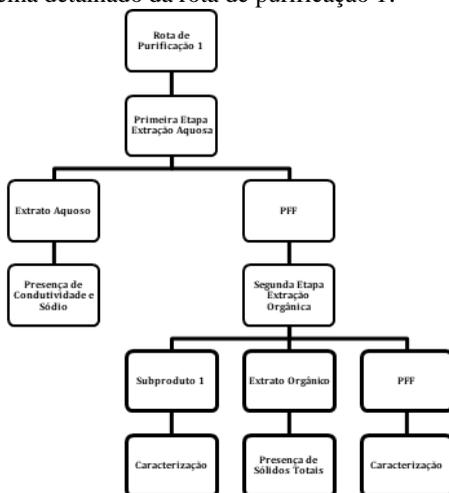


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando os espectros detalhados para o subproduto 1 e para o monômero DHBF, é possível perceber a semelhança entre eles. Os picos se reproduzem de forma paralela, podendo-se identificar em ambos os espectros picos característicos do DHBF. As bandas em 1.511 e 1.452 cm^{-1} são correspondentes à ligação $\text{C} = \text{C}_{\text{aromático}}$, a banda em 1.600 cm^{-1} corresponde ao grupamento $\text{C} = \text{O}$ e a banda em 855 cm^{-1} corresponde à ligação $\text{C} - \text{H}_{\text{aromático}}$ (HUO et al ., 2016; DOMINGUINI, 2015; SAUCĂ; GIAMBERINI; REINA, 2013).

A Figura 30 apresenta o diagrama detalhado da rota de purificação 1. Na figura são expostos os parâmetros que apresentaram resultados positivos.

Figura 30 – Esquema detalhado da rota de purificação 1.

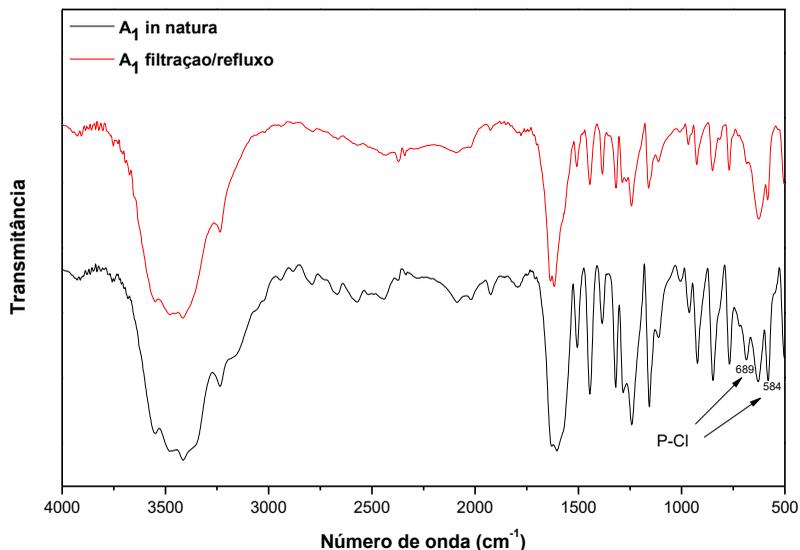


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais e de FTIR foram considerados satisfatórios e mostram que a técnica de purificação aplicada não afeta a estrutura polimérica. Além disso, é possível confirmar a remoção de impurezas, visto que o extrato inorgânico apresentou sódio e o extrato orgânico, um subproduto com característica semelhante ao DHBf e demais impurezas dissolvidas verificado no ensaio de sólidos solúveis.

A Figura 31 apresenta a comparação entre os espectros de FTIR da rota de purificação 1. O espectro mostrou que há semelhança entre a amostra *in natura* e tratada. É possível observar que não houve degradação da molécula polimérica e suas ligações químicas. As bandas localizadas nas regiões 3.400 e 1.600 cm^{-1} representam a presença do grupo hidroxila e da ligação C = O e as bandas localizadas em 1.440, 1.240-1.320 e 930 cm^{-1} representam a presença de grupamento P – C, P = O e P – O – C_{aromático}, respectivamente. As ligações e grupamentos identificados no ensaio de FTIR são característicos do polímero polifenilfosfonato, o que confirma a não degradação da molécula (DING et al., 2016; HUO et al., 2016; LI; JIANG; ZHOU, 2015).

Figura 31 – Resultados de FTIR do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após a rota de purificação 1 (filtração/refluxo) no intervalo de número de onda de 4.000 a 500 cm^{-1} .



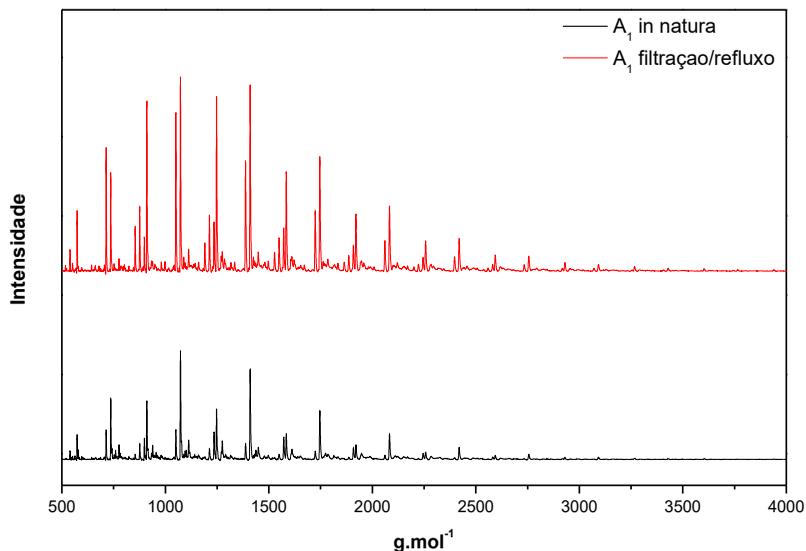
Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando a Figura 31 é possível identificar algumas modificações após a purificação. Foi constatada uma limpeza nos espectros nas bandas entre 1.750 e 3.000 cm^{-1} , o que mostra uma redução de impurezas. Além disso, pode-se observar uma mudança nas bandas 689 e 584 cm^{-1} correspondentes à ligação P - Cl (WANG et al., 2011; DOMINGUINI, 2015). Nas amostras tratadas esses picos são minimizados, o que corresponde à redução deste grupamento no polímero. O grupamento P - Cl pertence ao monômero DCFF. Sendo assim, é possível dizer que o tratamento colaborou para a redução de monômeros não reagidos. Na reação de polimerização, o grupamento P - Cl é substituído pelo grupamento P - O - C_{aromático} ou P - O - H (DOMINGUINI, 2015). Sendo assim, o P - Cl presente na amostra é visto como impureza, o que torna o tratamento eficaz para purificação.

A Figura 32 apresenta os espectros das amostras de polifenilfosfonato *in natura* e após ter sido submetido à rota de purificação 1 (filtração/refluxo). Os espectros mostram picos semelhantes entre a amostra tratada e *in natura*. A massa molar se mantém, mesmo após a purificação. Observando os resultados, fica evidente que a rota de

purificação aplicada não degrada a amostra. Portanto, o polímero polifenilfosfonato pode ser submetido ao processo de purificação 1.

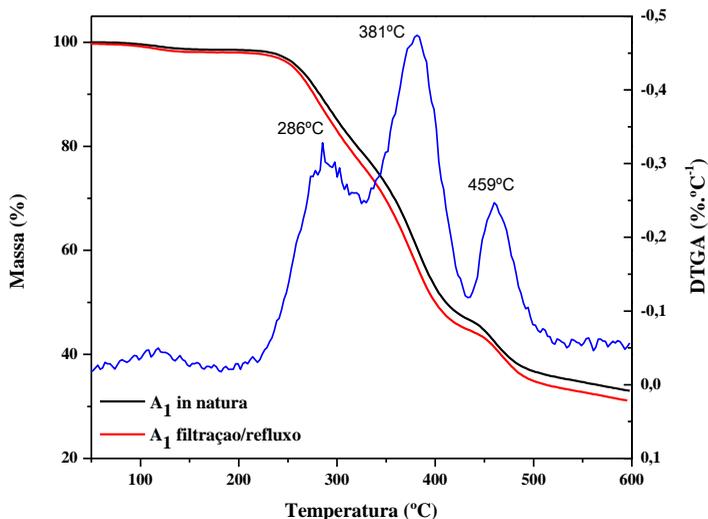
Figura 32 – Resultados de MALDI-TOF do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após a rota de purificação 1 (filtração/refluxo).



Fonte: elaborado pela autora (2018).

A Figura 33 mostra os resultados referentes à análise termogravimétrica (TGA) do polímero polifenilfosfonato. O mesmo apresentou três faixas de perda de massa próximos a 286, 381 e 459 °C. As faixas de perda de massa não são alteradas de modo significativo com a purificação, o que favorece a aplicação do método sem afetar na aplicação final do polifenilfosfonato. Além disso, como observado através da derivada de perda de massa (DTGA), o pico que representa o máximo de degradação nos componentes foi de 381 °C.

Figura 33 – Resultados de TGA e DTGA do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após rota de purificação 1 (filtração/refluxo).

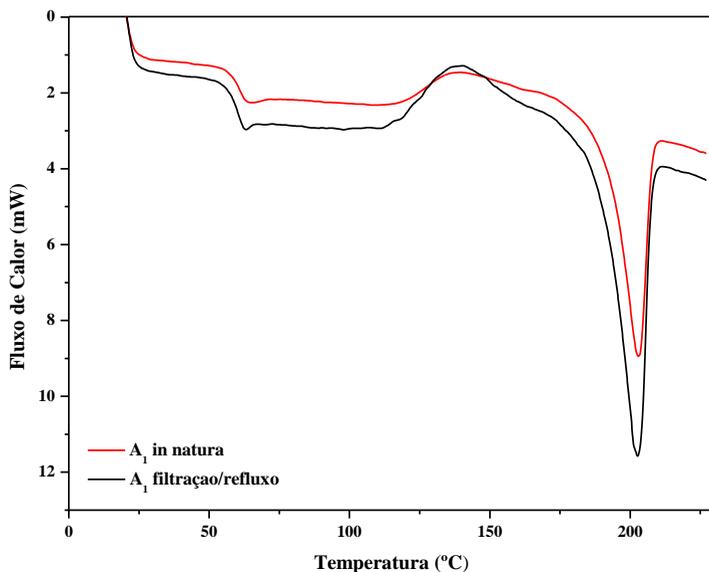


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Considerando a faixa de degradação associada ao polímero polifenilfosfonato, foi possível verificar que ambas as amostras estão acima da faixa de trabalho considerada na rota de purificação. Por isso, a temperatura requerida não causaria influência na atuação ou estrutura da molécula.

A Figura 34 apresenta a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do polímero polifenilfosfonato antes e após a aplicação da rota de purificação 1. Os resultados de DSC mostraram duas temperaturas de transição vítrea: em torno de 62 e 202 °C.

Figura 34 – Resultados de DSC do polímero polifenilfosfonato *in natura* e após rota de purificação 1 (filtração/refluxo).



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Considerando as faixas de transição vítrea associadas ao polifenilfosfonato, foi possível verificar que ambas as amostras possuem a mesma temperatura de fusão. O resultado obtido mostra, uma vez mais, que a rota de purificação não afetou a molécula polimérica, sendo favorável a aplicação do método.

4.3.2 Aplicação da rota de purificação 2 para polifenilfosfonato

Para o extrato aquoso proveniente da primeira etapa de extração, o valor de $165,30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ de condutividade foi obtido. Os resultados de concentração para ST e sódio foram de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $15,87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Os cloretos totais ficaram abaixo do limite de detecção ($< 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Com base no exposto, é possível afirmar que houve remoção de impurezas na etapa de refluxo em água. Considerando a reação global de polimerização e os testes de solubilidade realizados, pode-se presumir que a extração em água removeu, além de sódio, cloretos e CBTF (DOMINGUINI, 2015). Porém, não é possível confirmar a presença de cloretos devido ao limite de detecção do método. Para

afirmar a presença do CBTF e de outras impurezas, é necessário realizar um ensaio de cromatografia líquida de alta eficiência.

Assim como na rota de purificação 1, o hexano resultante da extração apresentou corpo de fundo quando em repouso após o refluxo. O hexano resultante da segunda etapa de purificação apresentou $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sólidos solúveis.

Para caracterização do subproduto 2, ensaio de solubilidade e FTIR foram realizados. A Tabela 5 mostra os resultados do ensaio de solubilidade determinado para o subproduto 2 obtido na etapa de refluxo em hexano.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 2 obtido na etapa de refluxo em hexano comparado com resultados obtidos para os reagentes sólidos utilizados na reação de polimerização.

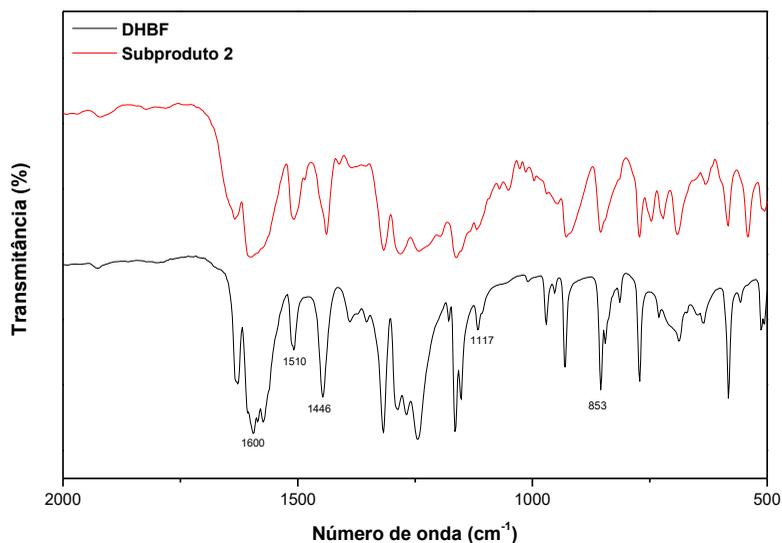
Reagente	Água destilada	Hexano	Diclorometano	THF
Subproduto 2	insolúvel	insolúvel	insolúvel	solúvel
DHBF	insolúvel	insolúvel	parcialmente solúvel	solúvel
CBTF	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel
NaOH	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel

Fonte: elaborado pela autora (2018).

Analisando os resultados obtidos, é possível definir que, assim como o subproduto 1, o subproduto 2 apresenta característica semelhante ao monômero DHBF.

Para confrontar as ligações presentes no subproduto 2 e no DHBF, análise de FTIR foi realizada. Como visto na Figura 35, na amostra de subproduto 2 fica evidenciada a presença de bandas semelhantes ao DHBF.

Figura 35 – Espectros de FTIR para o subproduto 2 e para o monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona.

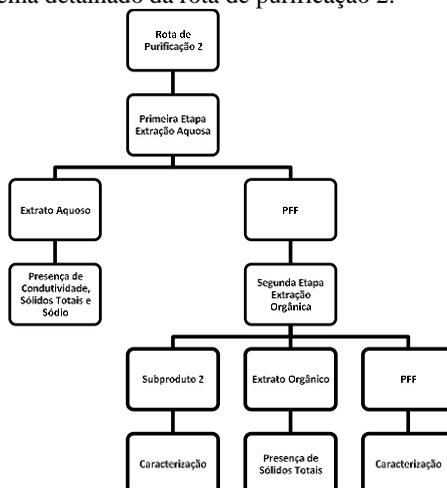


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Bandas características do DHBf são encontradas em 1.510 e 1.446 cm^{-1} , correspondentes à ligação $\text{C} = \text{C}_{\text{aromático}}$. A banda em 1.600 cm^{-1} corresponde ao grupamento $\text{C} = \text{O}$ e a banda em 853 cm^{-1} corresponde à ligação $\text{C} - \text{H}_{\text{aromático}}$ (HUO et al., 2016; DOMINGUINI, 2015; SAUCĂ; GIAMBERINI; REINA, 2013).

A Figura 36 apresenta o diagrama detalhado da rota de purificação 2 e são expostos os parâmetros que apresentaram resultados positivos.

Figura 36 – Esquema detalhado da rota de purificação 2.

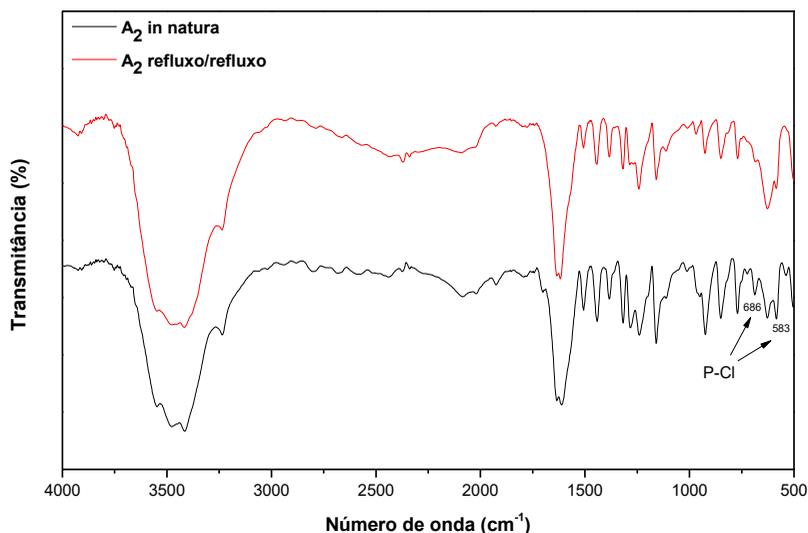


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando-se os resultados apresentados, é possível constatar que houve remoção de impurezas, uma vez que o tratamento resultou na obtenção de um subproduto e os ensaios laboratoriais apresentaram sólidos solúveis nos extratos obtidos.

A Figura 37 apresenta uma comparação entre os espectros de FTIR das amostras *in natura* e purificada submetidas à rota de purificação 2 (refluxo/refluxo). Os resultados mostram que os espectros são similares, não caracterizando a decomposição da molécula polimérica e de suas ligações químicas.

Figura 37 – Resultados de FTIR do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após a rota de purificação 2 (refluxo/refluxo) no intervalo de número de onda de 4.000 a 500 cm^{-1} .



Fonte: elaborado pela autora (2018).

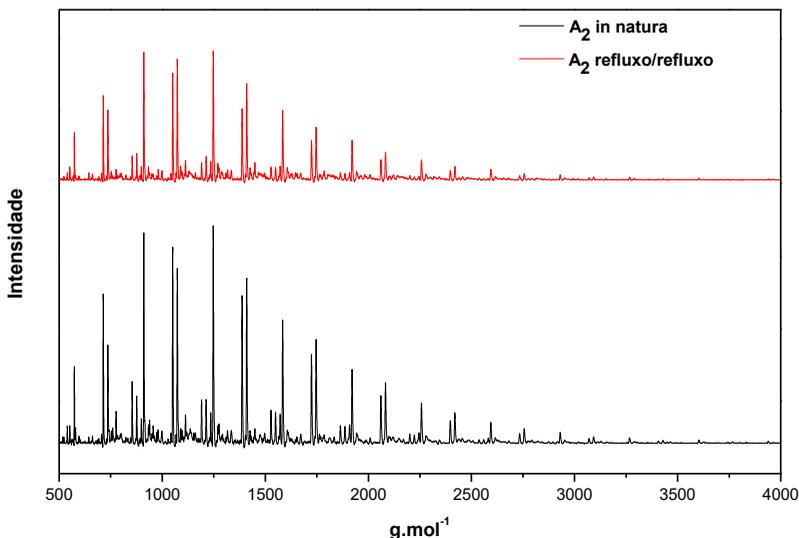
As bandas característica do polifenilfosfonato estão presentes nos espectros sem serem alterados pela purificação, sendo estas localizadas nas regiões 1.610, 1.439, 1.239-1.320 e 921 cm^{-1} , correspondentes à presença dos grupamentos C = O, P - C, P = O e P - O - C_{aromático}, respectivamente (DING et al., 2016; HUO et al., 2016; LI; JIANG; ZHOU, 2015).

Além disso, é possível observar uma mudança nas bandas 686 e 583 cm^{-1} correspondentes à ligação P - Cl (WANG et al., 2011; DOMINGUINI, 2015). Assim como na rota de purificação 1, os picos pertinentes a amostras tratada nesta região são minimizados, o que corresponde à redução deste grupamento no polímero. Visto que o grupamento P - Cl representa impureza na amostra, pode-se dizer que o método foi eficaz na remoção de impurezas.

Os espectros de MALDI-TOF apresentados na Figura 38, mostram as massas molares obtidas para o polímero polifenilfosfonato antes e após ser submetido à rota de purificação 2 (refluxo/refluxo). Os resultados mostraram picos semelhantes entre a amostra purificada e a *in natura*, ou seja, as massas molares se conservaram durante o processo de

purificação.

Figura 38 – Resultados de MALDI-TOF do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após a rota de purificação 2 (refluxo/refluxo).

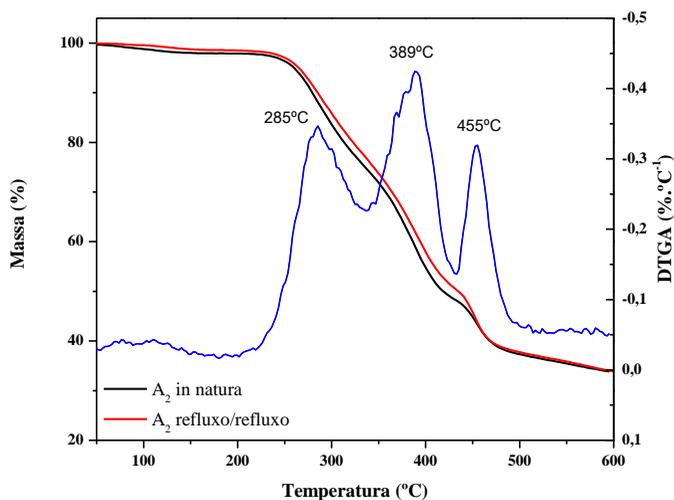


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Desta forma, a rota de purificação 2 não afeta a estrutura polimérica, sendo assim possível a aplicação do método.

A análise de TGA demonstrou que, assim como, na rota de purificação 1, a amostra de polímero polifenilfosfonato apresentou três faixas de perda de massa (Figura 39). As temperaturas de perda de massa determinadas foram 285, 389 e 455 °C para ambas as amostras. Observando o termograma, é possível constatar que as faixas de perda de massa do polímero polifenilfosfonato não foram alteradas de modo significativo com a aplicação da rota de purificação 2. Entretanto, pode-se verificar que a amostra purificada apresentou estabilidade térmica um pouco melhor que a amostra *in natura*, caracterizada pela redução de perda de massa. A derivada de perda de massa (DTGA) representa os picos de temperatura de degradação, sendo que o máximo de degradação nos componentes foi de 389 °C.

Figura 39 – Resultados de TGA e DTGA do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após rota de purificação 2 (refluxo/refluxo).

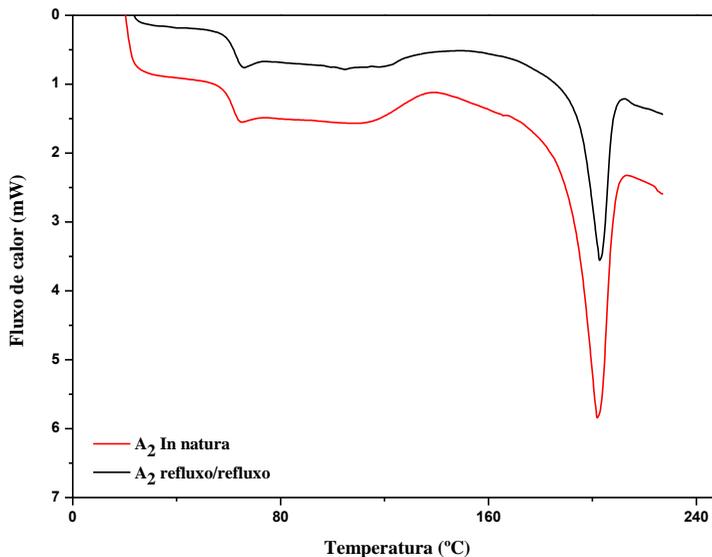


Fonte: elaborado pela autora (2018).

A faixa mínima de degradação do polímero polifenilfosfonato está acima da faixa de trabalho utilizada na rota de purificação 2. Desta forma, a temperatura aplicada não causaria influência na estrutura da molécula.

A Figura 40 apresenta o termograma de DSC do polímero polifenilfosfonato antes e após a aplicação da rota de purificação 2. Os resultados de DSC mostraram duas temperaturas de transição vítrea para ambas as amostras.

Figura 40 – Resultados de DSC do polímero polifenilfosfonato *in natura* e após rota de purificação 2 (refluxo/refluxo).



Fonte: elaborado pela autora (2018).

Observando o termograma, é possível constatar que as temperaturas de transição vítrea determinadas ficaram em torno de 65 e 202 °C, se repetindo para a amostra purificada e *in natura*. Deste modo, é considerável dizer que o resultado obtido após a rota de purificação 2 foi satisfatório, não degradando a molécula polimérica.

4.3.3 Aplicação da rota de purificação 3 para polifenilfosfonato

Do mesmo modo que nas rotas de purificação 1 e 2, o extrato de hexano apresentou um precipitado branco. A Tabela 6 apresenta os resultados do ensaio de solubilidade para o subproduto 3.

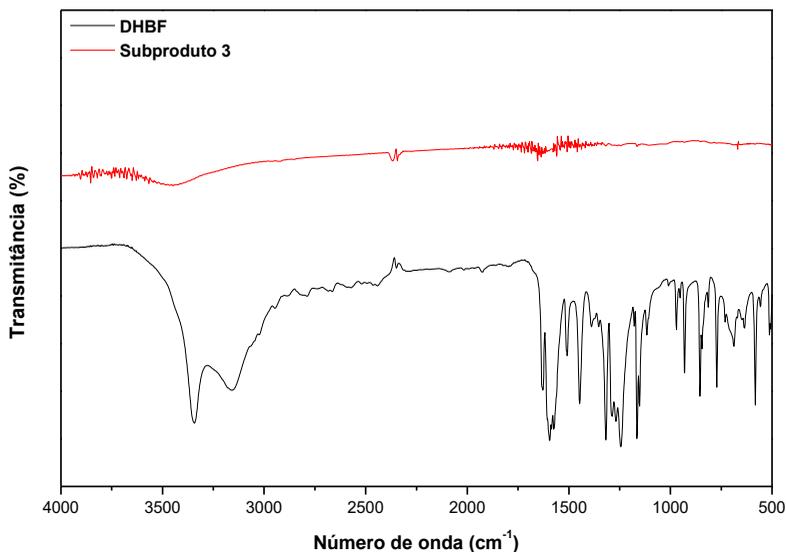
Tabela 6 – Resultados do ensaio de solubilidade do subproduto 3 obtido na etapa de refluxo em hexano comparados com os resultados obtidos para os reagentes sólidos utilizados na reação de polimerização.

Reagente	Água destilada	Hexano	Diclorometano	THF
Subproduto 3	insolúvel	insolúvel	insolúvel	solúvel
DHBF	insolúvel	insolúvel	parcialmente solúvel	solúvel
CBTF	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel
NaOH	solúvel	insolúvel	insolúvel	insolúvel

Fonte: elaborado pela autora (2018).

Igualmente aos subprodutos 1 e 2, os resultados obtidos para o subproduto 3 apresentam característica similar ao monômero DHBF. Entretanto, no ensaio de FTIR o espectro do subproduto 3 não apresentou semelhança com o espectro do monômero DHBF. A Figura 41 apresenta os espectros detalhados do subproduto 3 e do DHBF.

Figura 41 – Espectros de FTIR para o subproduto 3 e para o monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona.



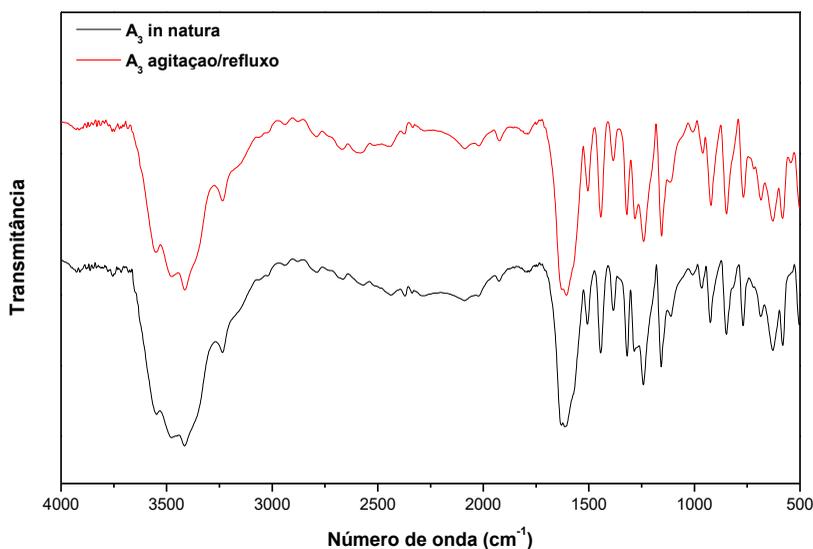
Fonte: elaborado pela autora (2018).

O subproduto 3 não apresentou bandas expressivas no ensaio de FTIR. Com os resultados obtidos não é possível associar o subproduto 3 a algum dos reagentes utilizados na síntese. Deste modo, observando-se os resultados apresentados, é possível constatar que houve remoção de impurezas, uma vez que o tratamento resultou na obtenção de um subproduto. Entretanto, o subproduto gerado não apresentou resultado relevante, podendo ser considerado apenas um resíduo gerado das impurezas removidas na extração.

Uma vez que os resultados obtidos nas rotas de purificação 1 e 2 foram mais relevantes que os resultados obtidos na rota de purificação 3, os ensaios de caracterização laboratoriais dos extratos obtidos na purificação 3 não foram realizados. Desta forma, a rota de purificação 3 foi inicialmente desconsiderada.

O ensaio de FTIR aplicado na amostra submetida à rota de purificação 3 é mostrado na Figura 42. Observando-se os espectros é possível definir que a purificação não degradou a molécula polimérica e suas ligações químicas.

Figura 42 – Resultados de FTIR do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após a rota de purificação 3 (agitação/refluxo) no intervalo de número de onda de 4.000 a 500 cm^{-1} .

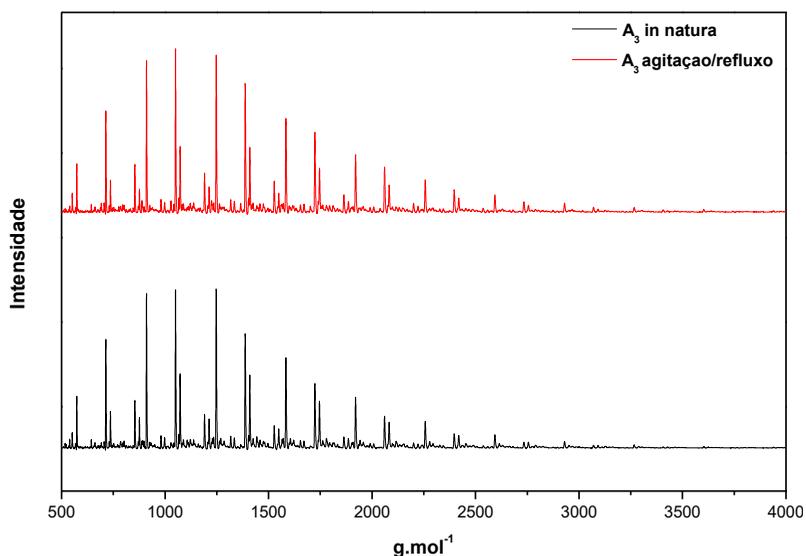


Fonte: elaborado pela autora (2018).

Assim como apresentado nas rotas de purificação 1 e 2, as bandas características do polímero polifenilfosfonato são identificadas na amostra *in natura* e na amostra submetida à rota de purificação 3. Entretanto, o grupamento P – Cl, visto como impureza, continua presente na amostra purificada, representando, assim, um resultado insatisfatório.

A Figura 43 apresenta os espectros de massa obtidos por MALDI-TOF para as amostras de polifenilfosfonato *in natura* e após ter sido submetido à rota de purificação 3 (agitação/refluxo). Ambos os espectros apresentaram picos semelhantes. As massas molares se mantêm, mesmo após a purificação.

Figura 43 – Resultados de MALDI-TOF do polímero polifenilfosfonato *in natura* antes e após a rota de purificação 3 (agitação/refluxo).



Fonte:elaborado pela autora (2018).

Com base nos resultados, fica evidente que a rota de purificação aplicada não degrada a amostra, podendo ser empregada sem causar prejuízo ao polímero.

No entanto, considerando-se os demais resultados de caracterização obtida em todas as rotas de purificação aplicada, é possível afirmar que a utilização da rota de purificação 3 é inviável. Os resultados alcançados na caracterização do subproduto obtido na etapa de refluxo em hexano e FTIR da amostra purificada não apresentaram dados

satisfatórios. Com base nestes dados, a rota de purificação 3 foi considerada dispensável, não havendo necessidade de continuar os ensaios de caracterização.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO POLIFENILFOSFONATO PURIFICADO

4.4.1 Caracterização das fases líquidas resultantes da síntese do PFF

A fração líquida inorgânica proveniente da síntese do polifenilfosfonato foi submetida a alguns ensaios físico-químicos laboratoriais com o objetivo de identificar os subprodutos provenientes da reação e apontar quais deles estão presentes no extrato. Para tal, ensaios de pH, condutividade, ST, cloretos e sódio foram realizados.

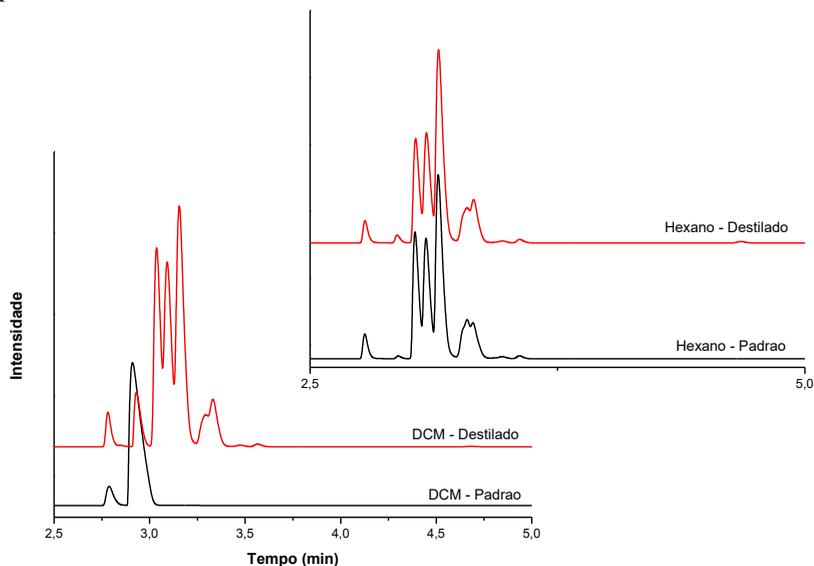
Os resultados obtidos para pH e condutividade foram 1,39 e 19,84 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Para os demais ensaios foram obtidos valores de 1.357,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sódio, 2.816,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloretos e 5.600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sólidos.

Considerando-se os dados apresentados, é possível observar que parte significativa dos iniciadores utilizados na reação, subprodutos e possíveis monômeros não reagidos são removidos no resíduo líquido proveniente da reação. Sendo assim, o processo de precipitação do polímero ao finalizar a síntese, utilizando hexano e água, não deixa de ser uma purificação inicial do polímero.

A fração líquida orgânica proveniente da síntese do polifenilfosfonato é composta por diclorometano, hexano e, possivelmente, DCFF. A destilação fracionada é realizada com o objetivo de recuperar os solventes presentes na fase orgânica. Os pontos de ebulição do diclorometano, do hexano e do monômero DCFF são, respectivamente, 39, 68 e 258 °C, conforme dados do fabricante. Na destilação fracionada aplicada, a fase composta por diclorometano foi removida a 37 ± 1 °C e a fase composta por hexano foi removida a 65 ± 1 °C. O DCFF é adicionado ao processo em pequena quantidade e a maior parte é utilizada para formar o polímero, o que inviabiliza a sua destilação e recuperação.

Para caracterização dos solventes orgânicos destilados foi utilizada cromatografia gasosa (GC) com o objetivo de avaliar a eficácia do processo de destilação para recuperação dos solventes diclorometano e hexano. Para tal, o ensaio foi realizado com o solvente p.a. (o mesmo utilizado na síntese) e com o solvente destilado. A Figura 44 mostra os cromatogramas obtidos por GC para o diclorometano e para o hexano.

Figura 44 – Cromatogramas das amostras de hexano e de diclorometano obtido por GC.



Fonte: elaborado pela autora (2018).

De acordo com os cromatogramas, é possível observar que os picos definidos para o hexano destilado são semelhantes aos picos do hexano padrão, o que indica que o procedimento de destilação é eficiente na recuperação do hexano. Porém, o cromatograma do diclorometano destilado apresenta hexano junto ao diclorometano, o que torna a destilação fracionada um método não apropriado para recuperação do diclorometano quando em mistura com o hexano. Uma alternativa é a utilização de destilação por pressão (MARTINS et al., 2016).

Solventes orgânicos são classificados como resíduos perigosos segundo a NBR ABNT 10.004. Sendo assim, não podem ser descartados na rede de esgotos e nem no solo. A alternativa é encaminhar a uma empresa habilitada para o recebimento e destinação adequada dos materiais ou recuperar os solventes utilizados e reutilizar. A destinação em aterro é um processo demorado que envolve muitos fatores, o que torna o processo longo e oneroso (PEREIRA et al., 2017). Por outro lado, a recuperação é recomendável. Além de minimizar os encargos ambientais, é possível reutilizar os solventes, o que o torna economicamente interessante (LUIS et al., 2014).

Assim, os resultados de GC obtidos mostraram que o processo de

destilação fracionada é pertinente na recuperação de hexano. Porém, para recuperação do diclorometano é indicado aperfeiçoar o processo aplicando uma destilação fracionada com pressão.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível submeter um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona a uma rota de purificação, sem prejuízo ao polímero.

A síntese do polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona foi realizada com eficácia, visto que as análises realizadas de FTIR e MALDI-TOF comprovaram a formação de um polifenilfosfonato.

Foram definidas três rotas de purificação e aplicada em um polifenilfosfonato. Os resultados obtidos pelas técnicas de FTIR, MALDI-TOF, TGA e DSC associado aos ensaios de condutividade, cloretos, sódio e sólidos totais comprovaram a remoção de impurezas presentes na amostra polimérica através da aplicação das rotas de purificação 1 e 2. Nos espectros de FTIR, das rotas de purificação 1 e 2, pode ser observado de forma clara a remoção do grupamento P - Cl, visto como impureza no produto final da síntese. Porém, observando os parâmetros de condutividade, sódio e sólidos totais, a rota de purificação 2 se destaca.

As rotas de purificação aplicadas resultaram na obtenção de um subproduto. Os subprodutos obtidos nas rotas de purificação 1 e 2 apresentaram características semelhantes ao monômero 4,4'-dihidroxibenzofenona (DHBF). A análise de FTIR apresentou as bandas características dos grupamentos presentes no DHBF.

A etapa de recuperação de solventes utilizados na síntese foi realizada por destilação fracionada, recuperando os solventes diclorometano e hexano. A análise de caracterização dos solventes, realizadas por Cromatografia Gasosa (GC), mostrou que a destilação fracionada foi eficiente na remoção do hexano, podendo ser reutilizado posteriormente. Entretanto, o cromatograma do destilado de diclorometano apresentou, além do diclorometano, hexano na sua composição. Sendo assim, a destilação fracionada não é um método eficaz para recuperação de diclorometano, quando em mistura com hexano.

Considerando todos os dados obtidos, a rota de purificação 2 apresentou melhores resultados e maior eficácia na remoção de impurezas de um polifenilfosfonato. Além do mais, foi possível recuperar reagentes, DHBF e hexano, o que contribui para diminuir o valor agregado da síntese e reduzir a geração de produtos perigosos.

REFERÊNCIAS

AMARAL, Suzana T. et al. Relato de uma experiência: recuperação e cadastramento de resíduos dos laboratórios de graduação do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.419-423, jun. 2001. FapUNIFESP (SciELO).

BALA, M. et al. Bromelain production: Current trends and perspective. **Archives des Sciences**, v. 65, n. 11, p. 369–399, 2012.

BEHERA, Subhalaxmi; SURESH, Akkihebbal K.. Kinetics of interfacial polycondensation reactions – Development of a new method and its validation. **Polymer**, [s.l.], v. 127, p.28-44, out. 2017. Elsevier BV.

CARNEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010.

CARUBELLI, Célia Regina; PERON, Ana Paula. VANTAGENS AMBIENTAIS E ECONÔMICAS DA RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES UTILIZANDO A TÉCNICA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA. In: CONEX - CONVERSANDO SOBRE EXTENSÃO, 13., 2015, Ponta Grossa. **ANAIS DO 13º CONEX**. Ponta Grossa: Uepg, 2015. v. 13, p. 1 - 6.

CHATTOPADHYAY, P.; SHEKUNOV, B. Y.; GIBSON, K. A. **Methods for the Purification of Polymers**. Ulllited States, 2010.

CHENG, L.; WANG, Y-Z. Aryl polyphosphonates: useful halogen-free flame retardants for polymers. **Materials**, v. 3, n. 10, p. 4746-4760, 2010.

CHENG, Xuanxuan et al. Hybrid membranes for pervaporation separations. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 541, p.329-346, nov. 2017. Elsevier BV.

COELHO, Maria Alice Zarur; AMARAL, Priscilla Filomena Fonseca. **Técnicas de Purificação**. Rio de Janeiro: Ifrj, 2017. Color. Disponível em: <http://www.eq.ufrj.br/biose/nukleo/aulas/EnzimolAplic/eqb706_aula_08.pdf>. Acesso em: 16 maio 2018.

COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S. (Org.). **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

CONVERSANDO SOBRE EXTENSÃO - CONEX, 13., 2015, Ponta Grossa. **VANTAGENS AMBIENTAIS E ECONÔMICAS DA RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES UTILIZANDO A TÉCNICA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA**. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2016. 14 v. Disponível em: <http://sites.uepg.br/conex/anais/anais_2016/anais2016/1233-4477-1-PB-mod.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2017.

DALY, Sean Ryan et al. A green process for the purification of biodegradable poly(β -hydroxybutyrate). **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 135, p.84-90, maio 2018. Elsevier BV.

DHUMAL, S; WAGH, S; A SURESH,. Interfacial polycondensation— Modeling of kinetics and film properties. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 325, n. 2, p.758-771, 1 dez. 2008. Elsevier BV.

DIAS, Marcos Lopes; OLIVEIRA, Clara Marize Firemand; MANO, Eloisa Biasotto. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 328 p., il. ISBN 8521203470.

DING, Haiyang et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyols and its application in flame retardant polyurethane sealant. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 124, p.43-50, fev. 2016. Elsevier BV.

DOMINGUINI, Lucas. **Síntese e caracterização de um polifenilfosfonato contendo 4,4'-dihidroxibenzofenona com potencial aplicação como agente retardante de chamas em materiais poliméricos**. 2015. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DÖRING, Manfred; PFAENDNER, Rudolf. Novos desenvolvimentos em agentes retardadores de chama. **Plástico Industrial**, São Paulo, v. 4, n. 2012, p.32-43, abr. 2016.

FERNANDES, Lenita da Silva Lucio. **Desenvolvimento de um sistema de polimerização por atomização para a formação de partículas em escala micro e sub-micro**. 2016. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

GAUTO, Marcelo; ROSA, Gilber. **Química industrial**. São Paulo: Bookman, 2013. 283 p., il. ISBN 9788565837606.

GENDUSO, G. et al. Retrofitting of extractive distillation columns with high flux, low separation factor membranes: A way to reduce the energy demand?. **Chemical Engineering Research And Design**, [s.l.], v. 109, p.127-140, maio 2016. Elsevier BV.

HAGE, David S.; CARR, James D.. **Química Analítica e Análise Quantitativa**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HOSSAIN, M. J. et al. Purification of poly(vinylpyrrolidone) stabilized platinum nanoparticles by hemodialyzer. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 10, p. 105–111, 2017.

HUO, Siqi et al. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen type flame retardant composed of maleimide, triazine-trione, and phosphaphenanthrene and its flame retardant effect on epoxy resin. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 131, p.106-113, set. 2016. Elsevier BV.

ILIESCU, Smaranda et al. Green synthesis of polymers containing phosphorus in the main chain. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 14, n. 7-8, p.647-651, jul. 2011. Elsevier BV.

LI, Nana; JIANG, Guowei; ZHOU, Guangyuan. Synthesis and characterization of cyclic bisphenol A (phenylene phosphonate) oligomer and its flame retardancy application. **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 122, p.161-168, dez. 2015. Elsevier BV.

LI, Xiaoxia; ROW, Kyung Ho. Application of novel ternary deep eutectic solvents as a functional monomer in molecularly imprinted polymers for purification of levofloxacin. **Journal Of Chromatography B**, [s.l.], v. 1068-1069, p.56-63, nov. 2017. Elsevier BV.

LIMA, Micael de Andrade; CHARALAMPOPOULOS, Dimitris; CHATZIFRAGKOU, Afroditi. Purification of supercritical-fluid carotenoid-rich extracts by hydrophobic interaction chromatography. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 203, p.1-10, set. 2018. Elsevier BV.

LUIS, P. et al. Simulation and environmental evaluation of process design: Distillation vs. hybrid distillation–pervaporation for methanol/tetrahydrofuran separation. **Applied Energy**, [s.l.], v. 113, p.565-575, jan. 2014. Elsevier BV.

MAIA, J. C. et al. UTILIZAÇÃO DE SÍLICA GEL RECUPERADA COMO FASE ESTACIONÁRIA PARA PURIFICAÇÃO DO 2-terc-BUTIL-5-n-PENTADECILFENOL. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, [s.l.], v. 5, n. 2, p.2013-2022, 10 jun. 2015. Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual.

MANRICH, Silvio. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005. 431 p., il. Inclui bibliografias. ISBN 9788588098305.

MARTINS, Claudia Regina et al. Avaliação dos impactos ambientais dos tratamentos de resíduos de solventes no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. **Química Nova**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.214-218, 2 set. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

MENDES, Luís Cláudio; MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a polímeros**. 2. ed., rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. xvi, 191 p., il. Inclui bibliografia e índice. ISBN 9788521202479.

PEREIRA, Paulo Sérgio et al. **RESÍDUOS QUÍMICOS: GERENCIAMENTO EM INSTITUIÇÃO DE ENSINO E PESQUISA..** Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/BR10551_Pereira.pdf>. Acesso em: 29 ago. 2017.

PRABHAT, Parimal et al. Supercritical fluid extraction and purification of uranium from crude sodium diuranate. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 164, p.177-183, set. 2016. Elsevier BV.

RAAIJMAKERS, M. J. T.; BENES, N. E. Current trends in interfacial polymerization chemistry. **Progress in Polymer Science**, v. 63, p. 86–

142, 2016.

RAMOS, Laís de Oliveira. **MEMBRANAS COMPOSTAS DE POLIURETANO PARA FRACIONAMENTO DE MISTURAS BENZENO/HEXANO POR PERVAPORAÇÃO**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/dissertacoes-de-mestrado/2012-1/54-membranas-compostas-de-poliuretano-para-fracionamento-de-misturas-benzenohexano-por-pervaporacao/file>>. Acesso em: 14 set. 2017.

RAO, Ankita; KUMAR, Pradeep; RAMAKUMAR, K. L.. Separation of uranium from different uranium oxide matrices employing supercritical carbon dioxide extraction. **Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry**, [s.l.], v. 285, n. 2, p.247-257, 23 abr. 2010. Springer Nature.

RDZANEK, P.; MARSZAŁEK, J.; KAMIŃSKI, W.. Biobutanol concentration by pervaporation using supported ionic liquid membranes. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 196, p.124-131, maio 2018. Elsevier BV.

RETHWISCH, David G.; CALLISTER, William D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2012. 817 p., il., color. Inclui bibliografia e índice. ISBN 9788521621249.

SANTOS, Viviane Martins Rebello dos et al. Síntese e caracterização de novos copolímeros fosforilados. **Polímeros**, [s.l.], v. 25, n. , p.19-24, dez. 2015. FapUNIFESP (SciELO).

SAUCĂ, Silvana; GIAMBERINI, Marta; REINA, José Antonio. Flame retardant phosphorous-containing polymers obtained by chemically modifying poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation And Stability**, [s.l.], v. 98, n. 1, p.453-463, jan. 2013. Elsevier BV.

SCHWARZ, Filipe W. et al. Recuperação de Solventes Orgânicos de Laboratório.: Uma Alternativa Econômica e Ecologicamente Adequada. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE

QUÍMICA, 39., 2016, Goiânia. **Anais**. Goiânia: Sociedade Brasileira de Química, 2016. p. 1 - 1.

SILVA, C. et al. Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 1–20, 2003.

SOUSA, Rafael Arromba de et al. Tratamento dos resíduos gerados na síntese de polianilina em escala pré-piloto. **Química Nova**, [s.l.], v. 26, n. 6, p.938-942, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO).

STEJSKAL, J. et al. Purification of a conducting polymer, polyaniline, for biomedical applications. **Synthetic Metals**, v. 195, p. 286–293, 2014.

WANG, De-yi et al. A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation. **Polymer**, [s.l.], v. 52, n. 2, p.233-238, jan. 2011. Elsevier BV.

WEI, L. et al. Effect of a phosphorus-containing flame retardant on the thermal properties and ease of ignition of poly(lactic acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 7, p. 1557-1561, 2011.

WILLERS, Camila Daniele; RODRIGUES, Luciano Brito; SILVA, Cristiano Alves da. Avaliação do ciclo de vida no Brasil: uma investigação nas principais bases científicas nacionais. **Production**, [s.l.], v. 23, n. 2, p.436-447, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO).

ZAGKLIS, Dimitris P.; PARASKEVA, Christakis A.. Purification of grape marc phenolic compounds through solvent extraction, membrane filtration and resin adsorption/desorption. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 156, p.328-335, dez. 2015. Elsevier BV.

ZENG, Yan-hong et al. Method for the purification of polybrominated diphenyl ethers in sediment for compound-specific isotope analysis. **Talanta**, [s.l.], v. 111, p.93-97, jul. 2013. Elsevier BV.