

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA
DESPOLIMERIZAÇÃO DE POLIURETANOS: UMA NOVA
VISÃO PARA RECICLAGEM QUÍMICA**

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF POLYURETHANE
DEPOLYMERIZATION: A NEW INSIGHT TO CHEMICAL RECYCLING**

Fabricao Uliana

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2018**

Fabricao Uliana

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Físico-Química de Soluções e Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Eloi A. Silva Filho

VITÓRIA

2018

Estudo Teórico e Experimental da Despolimerização de Poliuretanos: Uma Nova Visão Para Reciclagem Química

Fabricio Uliana

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 28/03/2018 por:

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Arlan da Silva Gonçalves
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, março de 2018

AGRADECIMENTOS

- Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI) da UFES pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho;
- A CAPES pela bolsa de estudos que permitiu uma maior dedicação ao projeto;
- Ao prof. Dr. ELOI A. SILVA FILHO pela paciência, sábias orientações e amizade;
- Aos meu pais VALDECYR e LUZINETE pelo carinho, conselhos, paciência e apoio;
- Ao meu irmão MATEUS pela ajuda e companheirismo;
- A minha esposa DANIELLE pela paciência e apoio;
- A todos os amigos do Laboratório de Pesquisa em Físico-Química pelas inúmeras vezes que me ajudaram, pelas trocas de conhecimento e por tornarem nosso “Laboratório Peculiar”;
- Ao prof. Dr. ARLAN GONÇALVES pela amizade e pelos ensinamentos.
- Ao prof. Dr. ALFREDO do LPT do departamento de física da UFES pela ajuda realizando o reparo da placa mãe do meu computador em um momento decisivo do meu trabalho;

A todos que não estão citados mais que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

A tarefa é, não tanto para ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém
ainda pensou, sobre o que todo mundo vê.

Erwin Schrödinger.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de condensação entre um Polioli e um Diisocianato	20
Figura 2- Processo de alcóolise do poliuretano.....	25
Figura 3 - Processo de hidrólise do poliuretano	25
Figura 4 - Processo de glicólise do poliuretano.....	26
Figura 5 - Resultado da pesquisa na base Scopus realizada em março de 2018.....	32
Figura 6 - Imagens do material e equipamento: A) PU descartado; B) PU moído; C) sistema reacional	37
Figura 7 - Representação do processo de despolimerização do PU.....	38
Figura 8 - Espectro de FTIR do resíduo de PU	39
Figura 9 - Espectro de EDS do resíduo de PU.....	40
Figura 10 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do PU a ser reciclado.	41
Figura 11 - Espectro de FTIR da fase sólida do produto de reação	42
Figura 12 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do produto de reação de reciclagem química do PU	43
Figura 13 - Fragmento de Poliuretano utilizado para cálculos	44
Figura 14 - Gráfico de energia para a aproximação da hidroxila para ao carbono da carbonila do polímero e apresentação das estruturas inicial e mais estável.	45
Figura 15 - Gráfico de energia para o estiramento das ligações Carbono/Nitrogênio e Carbono/Oxigênio.	46
Figura 16 - Estrutura do estado de transição e suas frequências vibracionais calculadas com o MOPAC2016.....	47

Figura 17 - Evolução do sistema ao longo do tempo no cálculo da DRC: (A) - sistema inicial (B) - sistema intermediário antes da ruptura (C) - sistema intermediário após a ruptura (D) - sistema final.....	49
Figura 18 - gráficos do percentual de resíduo que não foi decomposto em função do tempo de reação.	54
Figura 19 - gráficos do logaritmo neperiano percentual de resíduo que não foi decomposto em função do tempo de reação.	55
Figura 20 - Gráfico de Arrhenius - logaritmo neperiano da constante de velocidade em função do inverso da temperatura.	56
Figura 21 - Gráfico de Eyring - logaritmo neperiano da constante de velocidade sobre a temperatura em função do inverso da temperatura.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espectro de FTIR da fase sólida do produto de reação	42
Tabela 2 - Parâmetros de ativação obtidos por método de modelagem molecular em nível semi-empíricos para reação de reciclagem química do PU	50
Tabela 3 - Dados do teste cinético para reação de decomposição química do PU...	53
Tabela 4 - dados do teste cinético para reação de decomposição química do PU ..	56
Tabela 5 - Parâmetros de ativação calculados para reação de reciclagem química do PU	58
Tabela 6 - Comparação entre parâmetros de ativação calculados e obtidos experimentalmente para reação de reciclagem química do PU.	58

LISTA DE SIGLAS

AIGOUT - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Imprime coordenadas internas no arquivo de saída

BAR - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Taxa de aproximação em cálculo de buspa pelo estado de transição

DRC - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016 para realizar cálculo de coordenada dinâmica de reação

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

FORCE - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Realiza cálculo de frequências vibracionais

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

GNORM - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Sair quando a norma gradiente cair abaixo de n.n kcal/mol/Angstrom

H-PRIORITY - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Energia e prioridade

IRC - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016 para cálculo de coordenada intrínseca de reação

PET - Poli(etilenotereftalato)

POINT - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Indica número de pontos no caminho de reação

PU - Poliuretano

PVC - Policloreto de vinila

RECALC - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Estabelece intervalo de passos em que a matriz Hessiana é recalculada

RMN - Ressonância magnética nuclear

SADDLE - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Busca pelo estado de transição

STEP - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Indica tamanho do passo no caminho de reação

THERMO - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Calcula propriedades termodinâmicas

TS - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: Otimiza estado de transição

XYZ - Palavra-chave usada pelo MOPAC2016: utiliza coordenadas cartesianas para realizar os cálculos

RESUMO

A crescente demanda por materiais poliméricos em vários setores industriais e até mesmo na vida cotidiana, tem como consequência um grande volume de resíduos gerados. Os métodos de reciclagem química são uma opção para reduzir o impacto causados pelo descarte inadequado desses materiais. O estudo de parâmetros cinéticos e termodinâmicos das reações de despolimerização podem ajudar a otimizar processos existentes bem como auxiliar no desenvolvimento e estudo de viabilidade de novos processos. Outra ferramenta com grande potencial para estudos de processos de reciclagem química é a modelagem molecular. Através de cálculos computacionais é possível identificar previamente quais os produtos gerados em uma reação química, o mecanismo de reação para o processo além de determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos. No presente trabalho, é proposto uma nova metodologia para a despolimerização do poliuretano. Para esse processo foi determinado o mecanismo de reação e efetuado estudo cinético e termodinâmico utilizando ferramentas de modelagem molecular. Os dados experimentais obtidos no processo de despolimerização do Poliuretano pós consumo (PU) foram comparados com dados teóricos sendo possível mostrar uma boa correlação entre os valores de energia de ativação ($93,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtido experimentalmente e $96,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ através de cálculos teóricos) e entalpia de ativação (experimental de $89,77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e teórico $93,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Além disso, através de cálculos semi-empíricos, foi estimado com precisão os produtos de reação além de determinado o mecanismo no qual a reação ocorre.

Palavras-chave: Reciclagem Química; Poliuretanos; Cinética Química; Modelagem Molecular.

ABSTRACT

The increasing demand for polymeric materials in various industrial sectors and even in everyday life, results in a large volume of waste generated. Chemical recycling methods are an option to reduce the impact caused by improper disposal of these materials. The study of kinetic and thermodynamic parameters of the depolymerization reactions can help optimize existing processes as well as assist in the development and feasibility study of new processes. Another tool with great potential for studies of chemical recycling processes is molecular modeling. Through computational calculations it is possible to identify previously the products generated in a chemical reaction, the reaction mechanism for the process besides determining the kinetic and thermodynamic parameters. In the present work, a new methodology for the depolymerization of polyurethane is proposed. For this process the reaction mechanism was determined and performed kinetic and thermodynamic study using molecular modeling tools. The experimental data obtained in the depolymerization process of post-consumption polyurethane (PU) were compared with theoretical data and it was possible to show a good correlation between the activation energy values (93.37 kJ.mol⁻¹) experimentally obtained and 96.51 kJ.mol⁻¹ through theoretical calculations) and enthalpy of activation (experimental of 89.77 kJ.mol⁻¹ and theoretical 93.19 kJ.mol⁻¹). In addition, through semi-empirical calculations, the reaction products in addition to the proposed mechanism in which the reaction occurs.

Keyword: Chemical Recycling; Polyurethanes; Chemical Kinetics; Molecular Modeling.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OS POLÍMEROS	15
1.1.1. Histórico	15
1.1.2. Definição	16
1.1.3. Estrutura Molecular	17
1.1.4. Propriedades Físico-químicas	17
1.2. POLIURETANOS	19
1.3. RECICLAGEM DE POLIURETANOS	22
1.3.1. Reciclagem Mecânica	23
1.3.2. Recuperação Energética	23
1.3.3. Reciclagem Química	24
1.4. QUÍMICA VERDE	27
1.5. MODELAGEM MOLECULAR	29
1.5.1. Métodos Clássicos	29
1.5.2. Métodos Quântico	30
1.6. RELEVÂNCIA DO ESTUDO	31
2. OBJETIVOS	33
2.1. OBJETIVO GERAL	33
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3. METODOLOGIA	34
3.1. ESTUDO COMPUTACIONAL	34
3.2. ESTUDO EXPERIMENTAL	37
3.2.1. Caracterização do Poliuretano	37
3.2.2. Despolimerização Do Poliuretano	37
3.2.3. Estudo Cinético	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO UTILIZADO	39
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DE REAÇÃO	41
4.2. IDENTIFICAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO	43
4.3. ESTUDO CINÉTICO	51
4.4. COMPARAÇÃO TEÓRICO X EXPERIMENTAL	58
5. CONCLUSÕES	60
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	61
7. REFERÊNCIAS	62
ANEXOS	65

1. INTRODUÇÃO

1.1. OS POLÍMEROS

1.1.1. Histórico

Os Polímeros estão presentes na vida dos seres humanos desde a antiguidade. Mesmo antes do início do estudo desses materiais, os polímeros de origem natural desempenhavam um importante papel na construção e evolução da sociedade, eles possibilitaram grandes avanços em diversas áreas abrindo as portas para que fosse possível chegar onde a sociedade moderna se encontra.

A partir do século XIX, teve início uma onda de sucessivos avanços na ciência e estudo de materiais poliméricos. A síntese do Baquelite, marca o início da produção de materiais poliméricos sintéticos com finalidade de substituir produtos e insumos de origem natural como madeira, metais, marfim, couro, dentre outros. Isso possibilitou uma redução nos custos de produção tornando o produto final, que até então eram considerados artigos de luxo consumidos apenas pela elite financeira da época, mais acessíveis para pessoas com baixa renda (BAIN & COMPANY, 2014).

A primeira metade do século XX foi bastante turbulenta do ponto de vista histórico sendo marcada por duas grandes guerras. No entanto, nessa época ocorreram grandes avanços científicos e tecnológicos e em meio a esse cenário, os materiais poliméricos sintéticos foram ganhando cada vez mais espaço aumentado em número e em variedade. Nesse período, as resinas fenólicas, o nylon, o policloreto de vinila (PVC), começaram a ser produzidos e incorporados como matéria prima para a produção de vários produtos tecnológicos desenvolvidos como carcaças de telefone, discos de vinil, tornando-os cada vez mais indispensáveis.

Durante a segunda metade do século XX, o desenvolvimento tecnológico foi crescendo exponencialmente e cada vez mais os materiais poliméricos ganharam espaço no mercado. Novas pesquisas e tecnologias foram desenvolvidas tendo em vista esses materiais, isso permitiu o aprimoramento dos seus processos de produção

e beneficiamento para atender a demanda que crescia cada vez mais (BAIN & COMPANY, 2014).

Atualmente polímeros sintéticos, também chamados de materiais plásticos, são os materiais mais consumidos no mundo. Isso é decorrente da sua praticidade e versatilidade, possibilitando que estejam presentes em praticamente todos os produtos e utensílios desejados e indispensáveis para a sociedade moderna.

1.1.2. Definição

Polímeros são substâncias de peso molecular elevado, formados pela ligação entre partes mais simples denominadas monômeros. Esses monômeros se combinam inúmeras vezes formando estruturas maiores. Essa combinação pode ocorrer entre monômeros iguais ou diferentes. Para polímeros formados pela combinação de um mesmo tipo de monômero, temos uma unidade de repetição (mero) que coincide com a estrutura do monômero. Com a combinação entre monômeros diferentes há a formação de um mero cuja estrutura é formada pela união dessas diferentes estruturas (CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2008).

O tamanho do polímero é dado pelo grau de polimerização que nada mais é do que a quantidade de unidades de repetição presentes em sua estrutura. Para um mesmo polímero com grau de polimerização diferente, temos alterações nas suas propriedades químicas e mecânicas. As propriedades dos polímeros decorrem, principalmente, de interações envolvendo segmentos intramoleculares e intermoleculares. Quando há o aumento ou redução da massa molecular média do polímero decorrente de variações do tamanho da cadeia polimérica, a intensidade das interações é alterada causando modificações nas propriedades do polímero.

Os polímeros são substâncias de grande importância pois, servem como matérias primas de uma série de produtos essenciais como plásticos, borrachas, tintas dentre outros. Atualmente, os polímeros são utilizados em praticamente todos os seguimentos de produção de bens de consumo, seja como matéria prima ou mesmo como parte de máquinas e equipamentos utilizados no processo de produção. Podem ser cotados como exemplos de polímeros o nylon, o poli(etilenotereftato) (PET), o

polipropileno (PP) e o poliuretano (PU), todos amplamente utilizados e de grande importância.

1.1.3. Estrutura Molecular

Devido a grande variedade de polímeros existentes, é conveniente agrupá-los em classes para facilitar o estudo. Uma primeira classificação passível de ser feita diz respeito a característica estrutural, onde é possível separar os polímeros em dois grupos sendo eles: Os copolímeros e os homopolímeros. Os homopolímeros são compostos formados por um único tipo de unidade monomérica e podem estar agrupados de maneira a formar moléculas lineares ou ramificadas. Os copolímeros, são formados por dois ou mais monômeros diferentes (PAOLI, 2008).

Além da composição dos monômeros e sua organização na cadeia polimérica, a forma com que essa grande molécula se organiza é de grande importância porque determina algumas características físicas. Os polímeros possuem segmentos de sua cadeia que se organizam formando regiões cristalinas na estrutura. Esses polímeros são classificados como cristalinos ou semicristalinos dependendo do grau de cristalinidade. Existe também os polímeros que possuem sua estrutura totalmente desordenada. Esses são classificados como polímeros amorfos (CANEVAROLO, 2006).

1.1.4. Propriedades Físico-químicas

A propriedade mais básica de um polímero é a identidade de seus monômeros. Um conjunto de propriedades, conhecido como microestrutura, descreve essencialmente a disposição destes monômeros dentro do polímero na escala de uma única cadeia. Essas propriedades estruturais básicas desempenham um papel importante na determinação das propriedades físicas em massa do polímero, que descrevem como o polímero se comporta como um material macroscópico contínuo. Propriedades químicas, em nano-escala, descrevem como as cadeias interagem através de várias forças físicas. Na macro escala, eles descrevem como o polímero em massa interage com outros produtos químicos e solventes (CARRAHER, 2003).

A microestrutura de um polímero refere-se à disposição física de resíduos monoméricos ao longo da espinha dorsal da cadeia. Estes são os elementos da estrutura de polímero que exigem a quebra de uma ligação covalente para mudar. A estrutura tem uma forte influência sobre as outras propriedades de um polímero. Por exemplo, duas amostras de borracha natural podem exibir dureza diferente, mesmo que suas moléculas sejam formadas pelos mesmos monómeros. Isso ocorre, pois, a disposição dos monômeros pode levar a formação de ligações cruzadas o que altera as características estruturais e, conseqüentemente, as propriedades físicas do polímero. A arquitetura de um polímero afeta muitas de suas propriedades físicas incluindo a viscosidade da solução, viscosidade de fusão, solubilidade em vários solventes e temperatura de transição vítrea. Pode ser utilizada uma variedade de técnicas para a síntese de um material polimérico com várias de arquiteturas diferentes para atender as propriedades desejadas (CANEVAROLO, 2006; PAOLI, 2008).

As propriedades físico-químicas de um polímero, além das estruturas e disposição dos monômeros, dependem fortemente do tamanho cadeia polimérica. Grande parte das propriedades macroscópicas dos polímeros estão ligadas às interações intermoleculares. Com o aumento da cadeia, as interações intermoleculares ganham forças, à medida que o comprimento da cadeia aumenta, as temperaturas de fusão e de ebulição aumentam rapidamente (CANEVAROLO, 2006). A resistência ao impacto também tende a aumentar, assim como a viscosidade ou resistência ao fluxo do polímero no seu estado fundido. O aumento do comprimento da cadeia tende a diminuir a mobilidade do polímero, aumentando a resistência, a dureza e a temperatura de transição vítrea (CARRAHER, 2003).

1.1.5. Degradação de polímeros

A degradação dos polímeros consiste em mudanças nas suas propriedades como resistência à tração, cor, forma ou massa molecular que ocorre sob a influência de um ou mais fatores ambientais, como calor, luz, produtos químicos e, em alguns casos, ação galvânica. Se tratando da ação química, muitas vezes ocorre devido à cisão de ligações de cadeia de polímero por hidrólise, levando a uma diminuição da massa molecular do polímero (LIU, TANG, *et al.*, 2013).

Embora tais mudanças sejam na maioria das vezes indesejáveis, em alguns casos, como a biodegradação e a reciclagem, elas podem ser destinadas a prevenir a poluição ambiental. A degradação também pode ser útil em aplicações biomédicas, por exemplo, um copolímero de ácido polilático e ácido poliglicólico é utilizados em ferimentos onde passam por processo lento de degradação por hidrólise, sendo, depois de um tempo, eliminados do organismo (PIRES, BIERHALZ e MORAES, 2015).

A susceptibilidade de um polímero à degradação depende da sua estrutura. Epóxidos e cadeias que contêm funcionalidades aromáticas são especialmente suscetíveis à degradação por ação de radiação UV. Enquanto os poliésteres são suscetíveis a degradação por hidrólise, já os polímeros que contêm uma cadeia não saturada são especialmente suscetíveis à degradação por ozônio. Os polímeros à base de carbono são mais suscetíveis à degradação térmica do que os polímeros inorgânicos, como o polidimetilsiloxano. Portanto, não são ideais para a maioria das aplicações de alta temperatura. Matrízes como bismaleimidas (IMC), poliimidas de condensação, triazinas e suas misturas são suscetíveis à degradação sob a forma de corrosão galvânica quando está em contato com um metal ativo, como alumínio em ambientes de água salgada (PAOLI, 2008).

A degradação de polímeros para formar moléculas menores pode prosseguir por cisão aleatória ou cisão específica. A degradação do polietileno ocorre por cisão aleatória uma quebra aleatória das ligações que mantêm os átomos do polímero juntos. Quando aquecido acima de 450 °C, o polietileno se degrada para formar uma mistura de hidrocarbonetos. Outros polímeros, tais como poli (alfa-metilestireno), sofrem uma cisão específica da cadeia com ruptura que ocorre apenas nas extremidades. Eles, literalmente, descompactam ou despolimerizam de volta ao monômero constituinte (LIU, TANG, *et al.*, 2013).

1.2. POLIURETANOS

O poliuretano é um polímero produzido pela reação de polimerização entre um isocianato, di ou polifuncional, e um polioliol. A formação do poliuretano a partir de seus monômeros, se dá através de uma reação e condensação onde o oxigênio da hidroxila

do poliol ataca o carbono do grupo isocianato formando um grupo carbamato que é o que caracteriza o grupo dos poliuretanos (AKINDOYO, BEG, *et al.*, 2016). Na Figura 1, é apresentado o exemplo, desenhado no programa AVOGADRO (HANWELL, CURTIS, *et al.*, 2012) da reação de condensação entre uma molécula de um poliol e uma molécula de diisocianato.

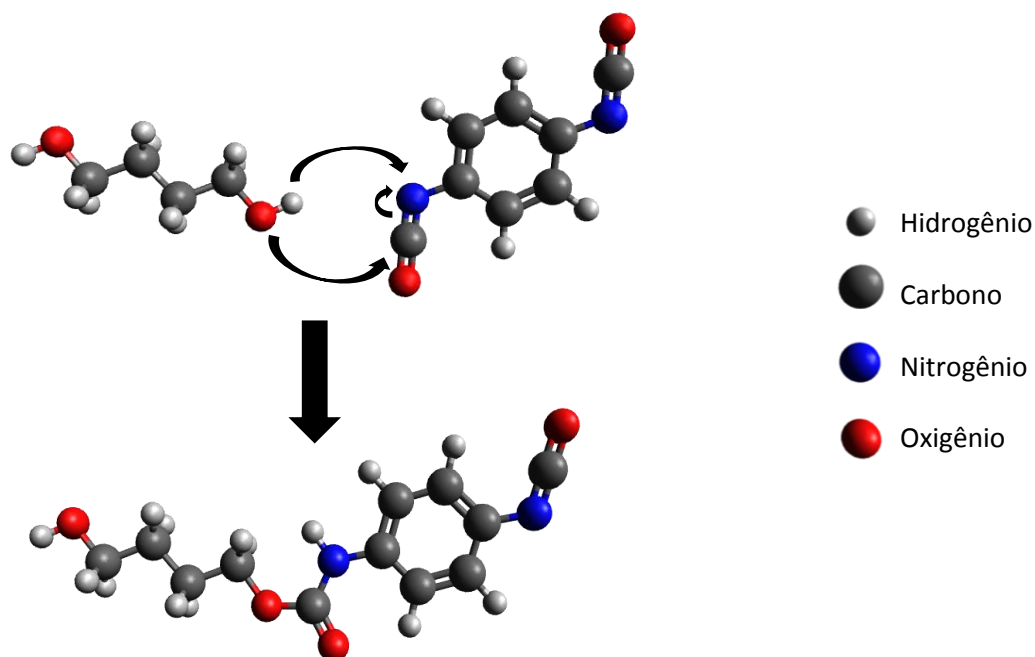


Figura 1 - Reação de condensação entre um Poliol e um Diisocianato

Os meros formados passam por processo de condensação da mesma maneira gerando estruturas maiores com centenas ou milhares de unidades de repetição formando os poliuretanos.

Diante da grande variedade de polióis e diisocianato existentes, é possível que sejam formados vários poliuretanos com características químicas e físicas diferentes dependendo da combinação usada desses dois reagentes. Diante desse fato é necessário buscar combinações que forneçam ao polímero as características desejadas (AKINDOYO, BEG, *et al.*, 2016). As propriedades de um poliuretano são grandemente influenciadas pelos tipos de isocianatos e polióis utilizados para sua produção. Segmentos longos e flexíveis, fornecidos pelo poliol, produzem polímero macios e elásticos. Grandes quantidades de ligações cruzadas na cadeia produzem

polímeros resistentes ou rígidos. Cadeias longas com poucas ligações cruzadas dão origem a um polímero que é muito elástico, cadeias curtas com muitas ligações cruzadas produzem um polímero duro, enquanto cadeias longas e quantidade intermédia de ligações cruzadas produzem um polímero útil para a fabricação de espuma. Em alguns casos, um pedaço de poliuretano pode ser considerado como uma molécula gigante. Uma consequência disso é que os poliuretanos típicos não amolecem ou derretem quando são aquecidos, por esse motivo, são considerados polímeros termorrígidos. As opções disponíveis para os isocianatos e polióis, além de outros aditivos e condições de processamento, permitem que os poliuretanos tenham a vasta gama de propriedades que os tornam tão amplamente utilizados como polímeros.

No processo de produção dos poliuretanos, depois de identificadas as características do polímero a ser obtido e definidos os monômeros a serem utilizados, deve-se decidir como será o processo de polimerização propriamente dito (MOTTA, 2011; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007). O processo de polimerização dos monômeros para a formação do poliuretano pode ocorrer de duas formas sendo elas:

Processo que ocorre em uma única etapa onde o poliálcool, o isocianato, agentes estressores de cadeia, catalisadores, e outros produtos que se fizerem necessários, são misturados e postos para reagir durante um determinado período. Ao fim do processo reacional tem-se a formação do polímero que já pode ser mudado ou beneficiado para ser utilizado (MOTTA, 2011; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

A segunda forma de produção é baseada em um processo em duas etapas onde, inicialmente, os monômeros juntamente com os outros aditivos são postos para reagir formando estruturas ainda de baixa massa molecular chamadas de pré-polímeros. Em seguida uma segunda etapa consiste em uma reação de extensão de cadeia na qual a alta massa molecular necessária é obtida (MOTTA, 2011; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

Geralmente o processo em duas etapas é o mais utilizado, principalmente para produção de espumas rígidas e flexíveis. Durante a reação de extensão de cadeia, reações secundárias que produzem um determinado volume de gás também ocorrem,

fazendo com que as espumas de poliuretano ganhem volume (ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

O poliuretano é considerado um material que, submetido ao aquecimento, sofre combustão. Sua decomposição através da queima produz quantidades significativas de monóxido de carbono e cianeto de hidrogênio, além de óxidos de nitrogênio, isocianatos e outros produtos tóxicos. Devido à inflamabilidade, ele recebe adição de retardantes de chama.

As misturas de resina líquida e os isocianatos podem conter componentes perigosos ou regulados. Os isocianatos são sensibilizadores de pele e das vias respiratórias. Além disso, as aminas, glicóis, fosfatos e cloretos presentes nesse polímero podem apresentar riscos. Desse modo, durante o processo de produção ou decomposição dos poliuretanos, compostos tóxicos podem ser liberados, o que exige atenção e tratamento adequado para os resíduos.

1.3. RECICLAGEM DE POLIURETANOS

Devido a sua grande versatilidade, os PU são largamente utilizados para os mais variados fins . Mas essa gama de possibilidades tem como efeito a geração de uma grande quantidade de resíduos desse material (BORREGUERO e RODRÍGUEZ A. DE LUCAS, 2015; SIMION, BORREGUERO, *et al.*, 2014; SANTOS, 2008).

Muitas vezes esses resíduos se tornam um problema, seja para o meio ambiente, através da disposição indiscriminada em locais inapropriado, ou ainda para empresas e instituições, que por algum motivo, geram esse resíduos como subproduto de suas atividades, tendo, dessa forma, que arcar com o alto custo atribuído a sua destinação adequada (BAIN & COMPANY, 2014). Uma saída para minimizar o impacto causado pelos resíduos de PU é, sem dúvida, a reciclagem desse material. Para tanto, estudos voltados para o aprimoramento e desenvolvimento de métodos de reciclagem são de vital importância.

Atualmente, os principais métodos de reciclagem de PU são divididos em: Reciclagens mecânicas que, durante o processo, não alteram as características

químicas do polímero, recuperação energética onde o polímero é usado para produção de energia e a reciclagem química quem tem por objetivo alterar quimicamente a estrutura do polímero fazendo com que ele possa voltar a cadeia produtiva como matéria prima para produção de outros materiais (SANTOS, 2008; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

1.3.1. Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica é a maneira mais simples de reciclar um polímero. Esse processo pode ocorrer de diversas formas dentre as quais podem ser citadas a prensagem, moldagem por compressão e micronização (ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

- **Processo de prensagem** - Geralmente utilizados para possibilitar a reutilização de fragmentos gerados no processo de fabricação de vários materiais a base de PU
- **Processo de moldagem por compressão** - Este processo consiste em comprimir o poliuretano previamente moído, moldando novas peças e fazendo com que o polímero possa ser reutilizado
- **Processo de micronização** - Nesse, uma espuma de poliuretano é micronizada para ser utilizada como enchimento em plásticos, absorvente de líquidos, argamassas, e uma série de outros.

1.3.2. Recuperação Energética

Os poliuretanos possuem um poder considerável de produção de energia, dessa forma é possível utilizar resíduos de poliuretano para, por exemplo, alimentar incineradores utilizados para geração de energia elétrica. O único inconveniente é que esse processo pode ter efeito nocivo ao meio ambiente pois, com a queima, os resíduos de poliuretano geram gases tóxicos acarretando uma série de problemas. No entanto, com tratamento adequado dos gases de combustão, é uma alternativa para destinar dos resíduos de poliuretano (MOTTA, 2011; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007; KUMARA, PANDAAB e SINGHA, 2011).

1.3.3. Reciclagem Química

No processo de reciclagem química os resíduos de poliuretano são submetidos a reações que alteram as suas características químicas, geralmente provocando o rompimento das longas cadeias poliméricas gerando uma série de oligômeros ou até mesmo os próprios monômeros precursores do polímero. No âmbito da reciclagem química os processos de decomposição térmica e os processos de solvólise são os mais comuns e mais estudados (SANTOS, 2008; KUMARA, PANDAAB e SINGHA, 2011).

A decomposição térmica consiste em submeter o polímero a elevadas temperaturas provocando dessa forma o rompimento da cadeia polimérica. Um Inconveniente é que uma grande quantidade de energia é gasta nesse processo (ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

No processo de solvólise, os polímeros como o poliuretano são postos a reagir com glicóis, aminas, bases, água, geralmente na presença de catalisadores e com a elevação da temperatura para promover a quebra da cadeia polimérica. Neles, geralmente, obtém rendimentos consideráveis de recuperação de monômeros. No entanto, também podem ser produzidos oligômeros que podem ser utilizados para produção de novos materiais ou reagentes (ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007). Como exemplos do processo de solvólise podem ser citados os processos:

Alcóolise - No processo de alcóolise o poliuretano, representado na Figura 2, é posto para reagir com álcool a uma temperatura e pressão elevada onde, nessas condições, a hidroxila do álcool ataca a carbonila do grupo carbamato gerando uma mistura do poliol precursor do poliuretano com um poliéster e uma série de oligômeros. O poliol obtido nesse processo é de boa qualidade e pode ser incorporado a matéria-prima no processo de produção de novas espumas de poliuretano sem que o produto final perca em qualidade ou tem alterações em suas características físicas (MOTTA, 2011; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007; LIU, TANG, *et al.*, 2013).

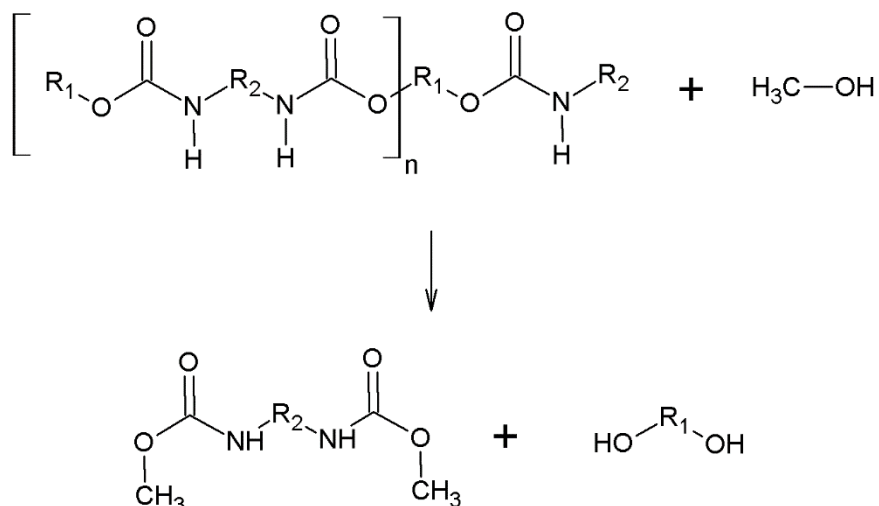


Figura 2- Processo de alcóólise do poliuretano

Uma desvantagem desse processo é que por necessitar de altas pressões e temperaturas o custo acaba sendo mais elevado quando comparado a outros processos de solvólise devido à maior demanda energética para criar tais condições.

Hidrólise - O processo de reciclagem química através do método de hidrólise consiste em reagir o poliuretano com água a alta temperatura e pressão em uma atmosfera livre de oxigênio. Nessas condições a hidroxila da molécula de água ataca a carbonila do carbamato da estrutura molecular do PU fazendo com que haja o rompimento da cadeia polimérica gerando o poliálcool precursor e uma segunda estrutura que devido à alta temperatura é descarboxilada dando origem a uma diamina como pode ser visualizada na Figura 3 (MOTTA, 2011; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

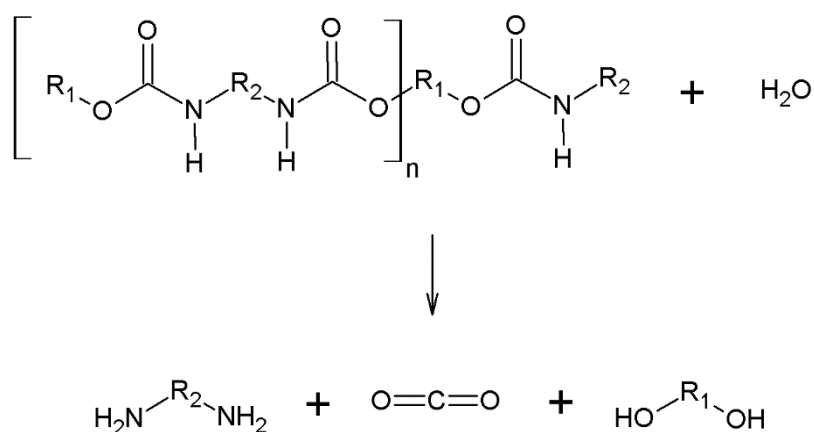


Figura 3 - Processo de hidrólise do poliuretano

Glicólise - O processo de glicólise é o método de reciclagem química de poliuretano mais presente na literatura. Vários estudos envolvendo otimização de processo, testes de catalisadores, teste de reações sucessivas dentre outros podem ser encontrados na literatura, mas, ainda assim, vários estudos podem ser realizados.

O processo de glicólise consiste em reagir resíduos de poliuretano oriundos de descartes com um glicol para promover a quebra da cadeia polimérica. De maneira semelhante a alcóólise, nesse processo a hidroxila do glicol ataca a carbonila do grupo carbamato promovendo o rompimento da ligação carbono-oxigênio do polímero dando origem ao polioli precursor mais uma mistura de polioli e secundários, representado na Figura 4 (MOTTA, 2011; SIMION, BORREGUERO, *et al.*, 2014; ZIA, BHATTI e BHATTI, 2007).

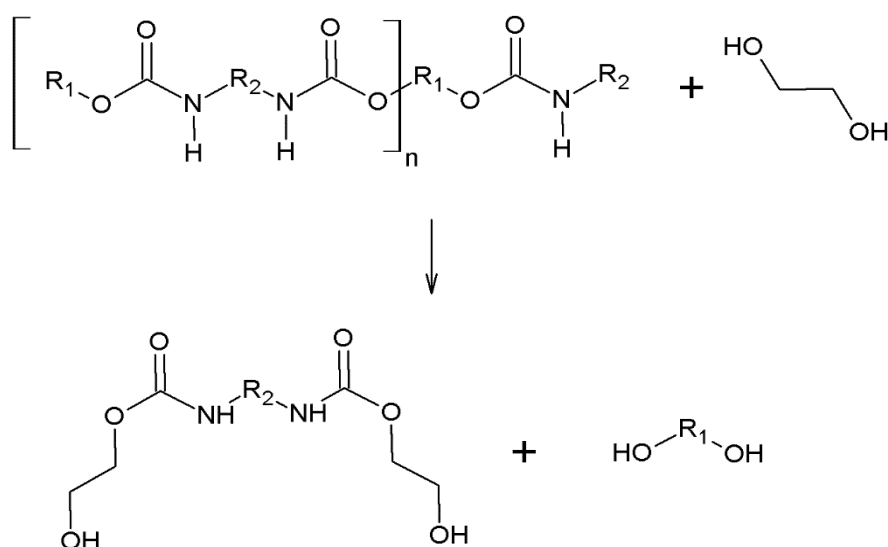


Figura 4 - Processo de glicólise do poliuretano

Todos os processos descritos, alcóólise, hidrólise e glicólise são semelhantes no que diz respeito ao mecanismo da reação. No entanto, esse mecanismo está descrito de maneira sucinta na literatura onde muito ainda pode ser explorado. Além dos métodos descritos, outros já estão disponíveis e muitos ainda podem ser desenvolvidos e testados. Uma atenção especial deve ser dada a métodos que vão de encontro com os princípios estabelecidos pela química verde possibilitando a produção com o mínimo de impacto ao meio ambiente.

1.4. QUÍMICA VERDE

A química verde surgiu de uma junção de ideias e esforços no período que precedeu a década de 90, no contexto da crescente atenção aos problemas de poluição química e extração de recursos naturais. O desenvolvimento da química verde estava vinculado a uma mudança nas estratégias ambientais e de resolução de problemas. Para a prevenção ativa da poluição através do design inovador das próprias tecnologias de produção, um conjunto de conceitos surgiu no final dos anos 90 (ERYTHROPE, ZIMMERMAN, *et al.*, 2018).

Em 1998, Paul Anastas e John C. Warner publicaram um conjunto de princípios para orientar a prática da química verde. Os doze princípios abordam uma série de formas de reduzir os impactos ambientais e sanitários da produção química e, também, indicam prioridades de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias de química verde junto com os avanços possibilitando assim o desenvolvimento e redução dos impactos causados por ele. Os princípios estabelecidos por (ANASTAS e WARNER, 1998) foram:

Prevenção - É melhor prevenir o desperdício do que tratar ou limpar os resíduos depois de terem sido criados.

Economia átomos - Os métodos sintéticos devem ser projetados para maximizar a incorporação de todos os materiais utilizados no processo do produto final.

Síntese química menos perigosa - Sempre que possível, os métodos sintéticos devem ser projetados para usar e gerar substâncias que possuem pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente.

Projetando produtos químicos mais seguros - Os produtos químicos devem ser projetados para afetar a função desejada, minimizando sua toxicidade.

Solventes e auxiliares mais seguros - O uso de substâncias auxiliares (por exemplo, solventes, agentes de separação, etc.) deve ser desnecessário sempre que possível e inertes quando utilizados.

Design para eficiência energética - Os requisitos de energia dos processos químicos devem ser reconhecidos por seus impactos ambientais e econômicos e

devem ser minimizados. Se possível, os métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura ambiente e pressão.

Uso de matérias-primas renováveis - Uma matéria-prima deve ser renovável em vez de esgotar sempre que possível tecnicamente e economicamente.

Reduza Derivativos - A destruição desnecessária (uso de grupos de bloqueio, proteção / desproteção, modificação temporária de processos físicos / químicos) deve ser minimizada ou evitada, se possível, pois tais etapas exigem reagentes adicionais e podem gerar desperdício.

Catálise - Os reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são superiores aos reagentes estequiométricos.

Design para Degradação - Os produtos químicos devem ser projetados para que, no final de sua função, eles se dividam em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.

Análise em tempo real para a prevenção da poluição – As metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitir monitoramento e controle em tempo real antes da formação de substâncias perigosas.

Química inerentemente mais segura para prevenção de acidentes - Uma substância usada em um processo químico deve ser escolhida para minimizar o potencial de acidentes químicos, incluindo liberações, explosões e incêndios.

Mesmo já sendo um processo com um apelo ambiental, a reciclagem de polímeros pode e deve ser tratada com os olhares da química verde. Dessa forma estudos para determinação de mecanismos e rotas mais verdes, utilização de solventes menos tóxicos, otimização de rendimento e redução do consumo de energia e reagentes, entendimento de parâmetros cinéticos, dentre outros vários fatores devem ser levados em conta para reduzir os impactos e preservar a saúde e o meio ambiente (ANASTAS e WARNER, 1998; ERYTHROPE, ZIMMERMAN, *et al.*, 2018).

Uma ferramenta poderosa para ajudar a compreender os processos envolvidos na reciclagem química dos polímeros e obter parâmetros que podem ser usados para tornar o processo mais sustentável é a modelagem molecular. Utilizando as técnicas

disponíveis de modelagem molecular é possível a obtenção de dados a respeito de um sistema que algumas vezes pode ser difícil de obter experimentalmente ou ainda coletar informações a respeito de um sistema antes mesmos de ter que gastar reagentes, tempo e análises de caracterização (NIRWAN, DEV e GHULE, 2018; ROHMAN e KAR, 2018).

1.5. MODELAGEM MOLECULAR

A modelagem molecular engloba todos os métodos, teóricos e computacionais, utilizados para modelar ou “imitar” o comportamento das moléculas. Os métodos são utilizados nos campos de química computacional, *design* de fármacos, biologia computacional, ciência de materiais, estudo de sistemas moleculares que vão desde pequenos sistemas químicos até grandes polímeros e moléculas biológicas e síntese de novos materiais (ALVARENGA e BERNARDINO, 2018; ZHENG, CHEN, *et al.*, 2018). Os cálculos mais simples podem ser realizados à mão, mas, inevitavelmente, os computadores são indispensáveis para realizar modelos moleculares de qualquer sistema de tamanho razoável. A característica comum dos métodos de modelagem molecular é a descrição do nível atômico dos sistemas moleculares. Isso pode incluir o tratamento de átomos como a menor unidade individual através de uma abordagem de mecânica molecular ou a modelagem explícita de elétrons de cada átomo em uma abordagem quântica (SADHUKHAN e DEB, 2018).

1.5.1. Métodos Clássicos

No método clássico o sistema é tratado como um conjunto de átomos ligados sem que seja considerada a estrutura desses átomos. Isso é razoável pois parâmetros associados a um determinado conjunto de átomos permanecem constantes desde que sejam mantidas características como: O tipo de espécies envolvidas e a hibridação de cada uma delas (SANT’ANNA e R., 2009).

A mecânica molecular é um aspecto da modelagem molecular, pois envolve o uso da mecânica clássica ou mecânica newtoniana para descrever a base física por trás dos modelos. Modelos moleculares geralmente descrevem átomos como cargas pontuais com uma massa associada. As interações entre átomos vizinhos são descritas por

interações tipo massa-mola, forças de Van der Waals e através do potencial Lennard-Jones. As interações eletrostáticas são computadas com base na lei de Coulomb. Os átomos recebem coordenadas em espaço cartesiano ou em coordenadas internas, e pode ser atribuída velocidades em no caso da dinâmica molecular. As velocidades atômicas estão relacionadas à temperatura de uma quantidade macroscópica do sistema. A expressão matemática coletiva é denominada função potencial e está relacionada à energia interna do sistema (U), uma quantidade termodinâmica igual à soma de potenciais e energias cinéticas. Os métodos que minimizam a energia potencial são denominados métodos de minimização de energia, enquanto os métodos que modelam o comportamento do sistema com propagação de tempo são denominados dinâmica molecular. (SANT'ANNA e R., 2009; SADHUKHAN e DEB, 2018).

1.5.2. Métodos Quântico

Com o desenvolvimento da mecânica quântica foram desenvolvidos novos modelos capazes de tratar sistemas com uma precisão superior os métodos clássicos, no entanto, esse aumento na precisão acarreta maior custo para execução dos cálculos isso porque os chamados métodos quânticos se baseiam na resolução das equações de Schrödinger para o conjunto de átomos. A resolução dessa equação para um sistema de interesse real é extremamente complexa e por esse motivo os métodos quânticos de modelagem molecular utilizam aproximações a fim de tornar os cálculos viáveis mantendo uma correlação satisfatória com os dados experimentais (SANT'ANNA e R., 2009; MONARD, LOOS, *et al.*, 1996)

A aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento nuclear do movimento eletrônico, visto que a massa nuclear é várias vezes maior que a massa dos elétrons. Assim, os núcleos são assumidos em determinadas posições do espaço e a equação de Schrödinger é resolvida apenas para os elétrons, descritos por uma função de onda puramente eletrônica, na presença do potencial produzido pelos núcleos “congelados” (SANT'ANNA e R., 2009)

Os métodos quanto-mecânicos *ab-initio* utilizam conjuntos e bases para representar os orbitais a partir dos quais são executados os cálculos para obtenção de

informações a respeito do sistema. Esses cálculos são realizados com auxílio de computadores pois o número de operações que são realizadas é extremamente grande o que inviabilizaria resolução de todos eles manualmente (SADHUKHAN e DEB, 2018).

Como os métodos *ab-initio* têm um alto custo computacional devido à necessidade de resolução de alguns milhões de integrais, mesmo para moléculas pequenas, dependendo do conjunto de base utilizado, foram criados os chamados métodos semi-empíricos. Esses métodos negligenciam algumas das integrais através da inserção de dados e aproximações que permitem reduzir consideravelmente o custo computacional e ainda assim mantêm uma boa confiabilidade dos dados obtidos (SANT'ANNA e R., 2009; ARROIO e REZENDE, 2011)

Utilizando métodos quânticos e semi-empíricos é possível modelar sistemas obtendo uma série de dados físico-químicos e cinéticos (ZARAGOZA, SORIANO-AGUEDA, *et al.*, 2018). Isso pode ser feito até mesmo para sistemas onde estão ocorrendo reações químicas isso porque uma reação química acontece através do rompimento e estabelecimento de novas ligações químicas que são processos que envolvem os elétrons das espécies envolvidas e podem ser previstos pelos cálculos quânticos (SHAO, SHI, *et al.*, 2018).

Em um sistema onde uma reação química está ocorrendo é possível, através de cálculos quânticos, obter dados como a função de partição, através da qual é possível ter acesso a toda a termodinâmica bem como utilizar teorias como a do estado de transição para obter parâmetros cinéticos como a energia de ativação constantes de velocidades para uma dada temperatura dentre outros vários que permitem compreender um sistema sem que seja necessário Investimento em reagentes, materiais para laboratório análises químicas e outros (SCHOR, 1994)

1.6. RELEVÂNCIA DO ESTUDO

A reciclagem É de grande importância para o mundo contemporâneo. A medida que a quantidade de materiais produzidos a partir de polímeros se expande, e que esses se tornam cada vez mais indispensáveis para a manutenção do estilo de vida

contemporâneo, o estudo de processos de reciclagem desses materiais vai se tornando cada vez mais necessário. Isso pode ser comprovado analisando o aumento do número de trabalhos publicados nos últimos anos. Fazendo uma busca na base de dados Scopus, com os termos “*chemical AND recycling AND polymers*” para os últimos vinte anos (1998 a 2017), encontra-se um total de 2644 trabalhos, como representado no gráfico (Figura 5).

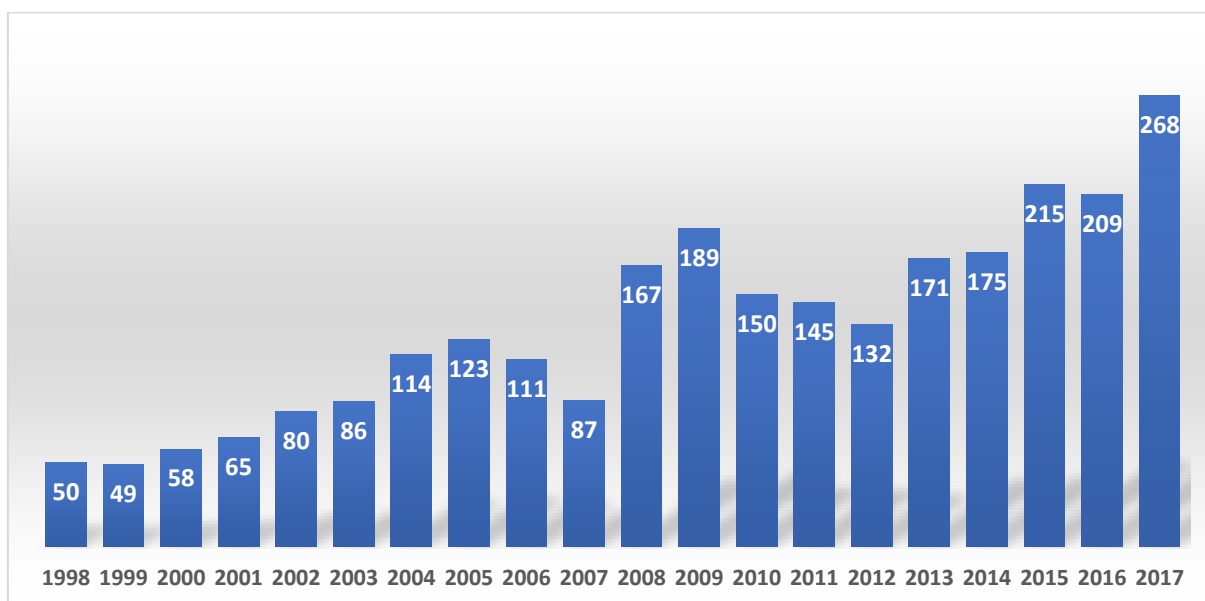


Figura 5 - Resultado da pesquisa na base Scopus realizada em março de 2018

Apesar do aumento significativo do número de trabalhos, ainda há muito a se explorado, muitos trabalhos ainda podem ser realizados visando desenvolver novos métodos e estudar, de maneira mais aprofundada, os métodos já existentes utilizando as tecnologias disponíveis atualmente. Podemos explicitar as numerosas possibilidades de estudo quando refinamos a busca na base de dados adicionando termos mais específicos como “*kinetics, AND chemical AND recycling, AND polyurethanes, AND molecular AND modeling*”. Utilizando esses termos de busca, nenhum trabalho foi encontrado nos registros da base consultada.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar estudo teórico e experimental de aspectos cinéticos e termodinâmicos do processo de reciclagem química de poliuretano oriundo de descarte industrial.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar caracterização estrutural do poliuretano que será estudado;
- Realizar processo de despolimerização do poliuretano em estudo usando hidróxido de potássio e solvente de baixa toxicidade;
- Caracterizar o produto de reação;
- Identificar através de estudo computacional o mecanismo reacional do processo em estudo;
- Realizar estudo cinético para o processo reacional como propósito de obter resultados de constantes de velocidade e parâmetros de ativação.
- Determinar, através de cálculos computacionais semi-empíricos, parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação para o processo.
- Verificar correlação entre dados teóricos e experimentais.

3. METODOLOGIA

3.1. ESTUDO COMPUTACIONAL

Para desenvolvimento do trabalho computacional foi utilizado um notebook próprio com processador core i5-5200u 2,20GH, com 8G de memória RAM, SSD 250G, placa de vídeo gforce 920m executando sistema operacional Xubuntu Core (Distribuição Linux baseada no Ubuntu 16.04) e programas de modelagem molecular distribuídos gratuitamente.

O início do trabalho se deu com a construção da geometria dos reagentes utilizadas o programa **AVOGADRO** (HANWELL, CURTIS, *et al.*, 2012). Na interface do programa é possível desenhar o sistema e promover uma otimização clássica para equilibra-lo para facilitar os cálculos posteriores. Depois de criado e otimizados, o sistema é salvo em arquivo no formato PDB. Utilizando o programa **OPEMBABEL** (O'BOYLE, BANCK, *et al.*), foi feita a conversão do arquivo PDB contendo os reagentes para arquivos de entrada do **MOPAC2016** (STEWART, 2016) gerando assim, um arquivo <NomeDoArquivo>.mop.

O arquivo de entrada do MOPAC2016 contendo o sistema foi preparado para executar um cálculo de aproximação da hidroxila ao carbono da carbonila criando o gráfico de energia do processo. Para tanto, foram usadas como palavras-chave “PM7 STEP=-0.02 POINT=170” e foi alterada a bandeira de otimização, representada pela inclusão do valor “-1” no arquivo de entrada posicionado em frente ao valor que indica o comprimento de ligação entre os átomos envolvidos, indicando onde deve haver a aproximação. Como resultado do cálculo, o MOPAC2016 gera três arquivos <NomeDoArquivo>.arc que contém os valores de energia de formação em função da distância, <NomeDoArquivo>.out que contém dados referentes as etapas dos cálculos e suas geometrias finais impressos em coordenadas internas e <NomeDoArquivo>.xyz que contém as geometrias e os calores de formação para cada passo do cálculo. Utilizando o programa **MOLDEN** (SCHAFTENAAR e NOORDIK, 2000), é possível abrir os arquivos para visualizar a estrutura 3D bem como o gráfico e energia do processo.

Tendo como base a geometria do sistema após a aproximação da hidroxila, um novo cálculo de caminho de reação foi executado para simular o rompimento da cadeia do mero. Nessa etapa o cálculo foi dividido em dois a fim de verificar o local mais propício para acontecer a quebra da molécula. Usando as palavras-chave “PM7 STEP=0.02 POINT=110” com bandeira de otimização “-1” no nitrogênio ligado à carbonila, foi obtido o gráfico de energia para quebra da ligação carbono/nitrogênio e usando o mesmo sistema, mas com bandeira de otimização “-1” no oxigênio ligado à carbonila foi obtido o gráfico de energia para o rompimento da ligação carbono oxigênio.

O resultado mais favorável do cálculo anterior foi usado como base para determinação da estrutura dos reagentes e dos produtos utilizados para a busca pelo estado de transição. O reagente foi admitido como sendo a estrutura do mero já com a hidroxila ligada à carbonila e o produto foi adotado como sendo o sistema logo após o rompimento da cadeia do mero, próximo a estrutura de mais alta energia. Para identificar o estado de transição, foi preparado um arquivo de entrada do MOPAC2016 contendo as geometrias dos reagentes seguidas pela geometria dos produtos separadas por uma linha em branco entre elas e as palavras-chave “PM7 XYZ SADDLE BAR=0.01 DDMAX=1.5 AIGOUT”. A geometria final do cálculo é impressa no arquivo <NomeDoArquivo>.arc e pode ser visualizada no MOLDEN. A geometria encontrada, está próxima a um estado de transição mais ainda precisa ser otimizada, para tanto foi criado arquivo de entrada do MOPAC2016 com essa geometria e foram adicionadas as palavras-chave “PM7 TS XYZ RECALC=1 DDMAX=0.5 AIGOUT” para refinar o estado de transição obtido. Novamente um arquivo ‘.arc’ encontra-se o resultado do cálculo.

Para caracterizar a estrutura obtida como estado de transição verdadeiro, foi feito um cálculo para obtenção das frequências vibracionais do sistema. Para isso foi criado um arquivo de entrada do MOPAC2016 com as palavras-chave “PM7 FORCE RECALC=1” e a geometria refinada do possível estado de transição. Esse cálculo gera como saída um arquivo <NomeDoArquivo>.out que contém dados da geometria e as frequências de vibração do sistema que podem ser visualizados no programa MOLDEN.

Depois de encontrado e caracterizado, o estado de transição pode ser utilizado, em conjunto com os reagentes e com os produtos, para identificar a energia de ativação do processo. Para isso foram utilizados os mesmos reagentes e produtos usados para a busca do estado de transição, porém suas estruturas foram otimizadas utilizando o MOPAC2016 com a palavra-chave “PM7”. Com reagentes, estado de transição e produtos otimizados, foram criados três arquivos de entrada do MOPAC2016, um para cada sistema, e foi utilizada a palavra-chave “PM7-TS” para obter os valores mais precisos da energia de formação de cada sistema. A energia de ativação do processo pode ser calculada pela diferença entre a energia calculada para o estado de transição e a energia obtida para os reagentes.

As propriedades cinéticas e termodinâmicas também foram obtidas através do cálculo utilizando semi-empírico PM7 implementado no MOPAC2016 em um arquivo montado com a geometria otimizada do estado de transição e as palavras chave “PM7 XYZ FORCE RECALC=1 THERMO”.

Para obter o gráfico de energia em função do caminho da reação, foi realizado um cálculo de coordenada intrínseca de reação (IRC). Para esse cálculo foi criado um arquivo de entrada do MOPAC2016 contendo a geometria refinada do estado de transição e as palavras-chave “PM7 IRC=1*”. Os arquivos gerados com o cálculo foram visualizados no MOLDEN.

Um arquivo de entrada do MOPAC2016 contendo os reagentes foi preparado para executar um cálculo de Dynamic Reaction Coordinates (DRC). Esse processo é equivalente ao cálculo de dinâmica da mecânica molecular com a diferença de permitir a quebra e a formação de ligações químicas e por modelar intervalos de tempo muito menores, na ordem de pico segundos (ps). Para esse cálculo foram usadas as palavra-chave “DRC H-PRIORITY=0.5 KINETIC=300 GNORM=0”. Os resultados dos cálculos foram visualizados no MOLDEN.

3.2. ESTUDO EXPERIMENTAL

3.2.1. Caracterização do Poliuretano

Para obter dados sobre o polímero utilizado no processo de despolimerização do PU, foi realizada análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estados sólido em um Espectrômetro de RMN Varian Vnmrs de 400 MHz com campo de 9,4 T. E espectros de infravermelho obtidos em um espectrômetro de FTIR, FTLA 2000-102 (ABB-BOMEM), adquirido no modo transmissão no modo *single*, com resolução de 4 cm^{-1} , em um intervalo de comprimento de onda de $4000\text{ a }650\text{ cm}^{-1}$ e média de 16 varreduras.

3.2.2. Despolimerização Do Poliuretano

Para o processo de despolimerização, o poliuretano oriundo de descarte da empresa VALE (Figura 6 – A) foi lavado e seco. Em seguida, passou por um processo de moagem com granulometria de 1 a 2 mm para prepará-lo para o processo reacional. O PU moído (Figura 6 – B) foi então colocado em um sistema reacional com controle de agitação e temperatura (Figura 6 – C) juntamente com o d-limoneno que atua como solvente do processo e hidróxido de potássio. O sistema reacional foi mantido por um período de 1h, a se iniciar no momento da total dissolução do polímero. A representação esquemática do processo reacional está ilustrada na Figura 7.

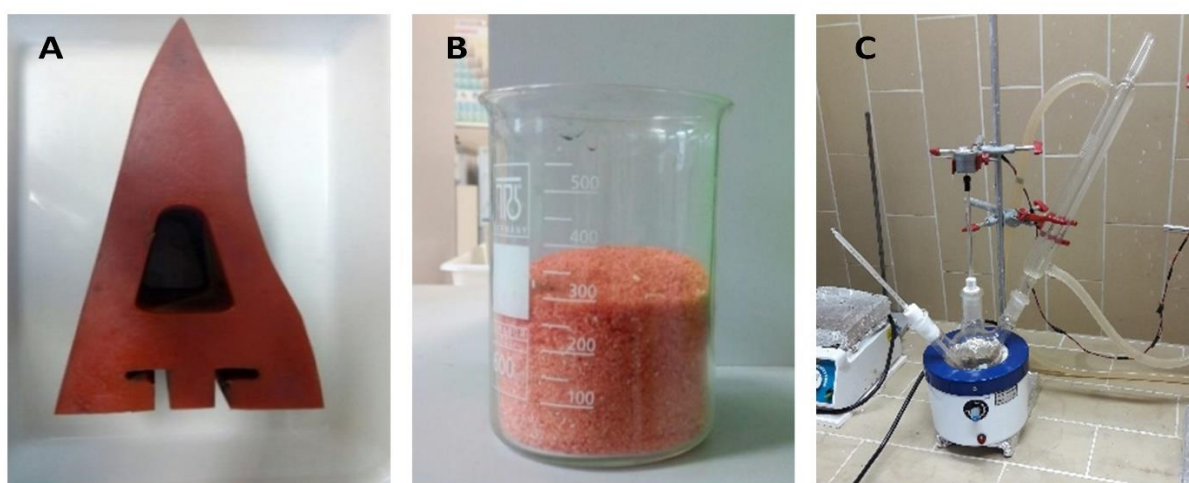


Figura 6 - Imagens do material e equipamento: A) PU descartado; B) PU moído; C) sistema reacional

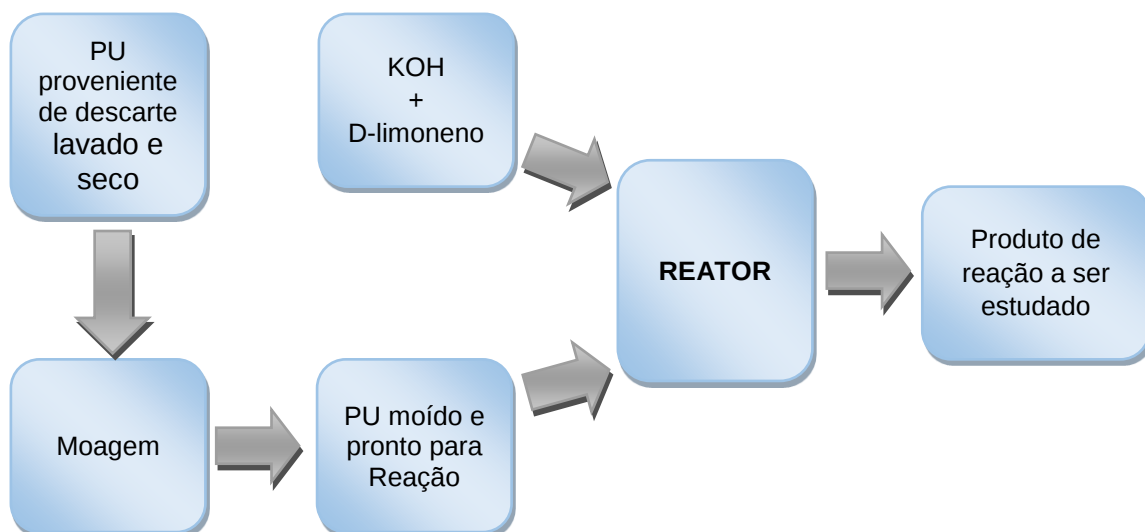


Figura 7 - Representação do processo de despolimerização do PU

Após ter se passado o período reacional, com o produto ainda a uma temperatura de 178°C foi feita a neutralização do hidróxido de potássio. Posteriormente, o produto de reação foi filtrado para separação da fase sólida e submetido à análise de FTIR.

3.2.3. Estudo Cinético

Para realização do teste cinético foram adotadas quatro temperaturas diferentes sendo a primeira 175 °C, próximo ao ponto de ebulição do solvente d-limoneno, e as demais 165°C, 155°C e 145°C. em cada uma das temperaturas foram realizadas cinco reações variando o tempo reacional. Os intervalos de tempo usados são dependentes da temperatura e foram determinados individualmente para cada uma das temperaturas em testes preliminares, dessa forma, os tempos reacionais variam de 5 a 40 min.

Para cada uma das reações foram utilizados 2g de poliuretano e 2g de hidróxido potássio. A massa de poliuretano não consumido durante a reação foi medida para efetuar os cálculos de rendimento e determinar os parâmetros cinéticos do processo de decomposição do poliuretano.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo, apresentados a seguir, são discutidos inicialmente para caracterização do poliuretano pós consumo utilizado. Em seguida foi realizada a análise dos dados obtidos na caracterização dos produtos da reação e posteriormente a determinação do mecanismo de reação através de métodos computacionais. Por fim a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos teórico e experimental foi discutida e comparada.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO POLIURETANO UTILIZADO

Com a finalidade de identificar as características estruturais do poliuretano utilizado no processo de reciclagem química, foram feitas análises de FTIR cujo espectro está representado na Figura 8.

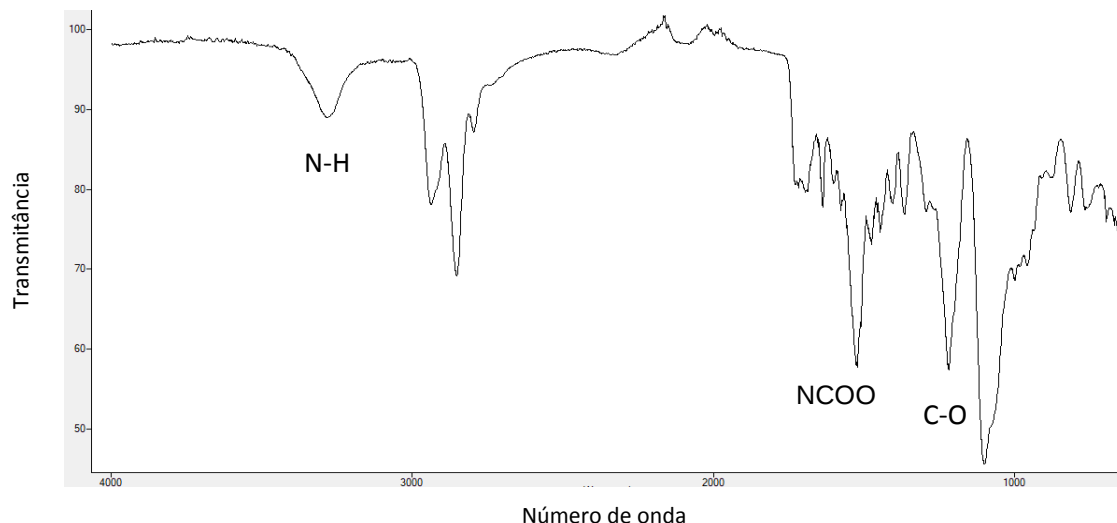


Figura 8 - Espectro de FTIR do resíduo de PU

O primeiro passo para interpretação do espectro do poliuretano foi a identificação do grupo carbamato que além de ser essencial para a caracterização do polímero, possivelmente, é onde ocorre a cisão da estrutura por ser a parte da molécula mais suscetível a ataques. As bandas que podem caracterizar esse grupo no espectro são

a 3284 cm^{-1} atribuído ao estiramento N-H. (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005)

De 1450 a 1600 cm^{-1} referente a banda de vibração de anel aromático sendo que o pico em aproximadamente 1580 cm^{-1} é de grande intensidade quando o grupo anel é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres o que pode caracteriza a ligação do grupo NCOO com um anel aromático indicando que o isocianato que deu origem ao PU é aromático. (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005)

Em aproximadamente 1220 cm^{-1} e em 1100 cm^{-1} aparecem bandas que pode ser atribuída ao estiramento C-O de éster que estão sobre efeito de uma ressonância. Os sinais em 1575 cm^{-1} e em 1290 cm^{-1} indicam a presença de um grupo aril-alkil-amina. Em cerca de 1700 cm^{-1} era de se esperar a presença de um sinal de grande intensidade atribuído ao estiramento C=O (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005). Esse sinal na aparece no espectro possivelmente pela presença de aditivos que interagem de forma a deslocar ou minimizar o sinal. A presença desses aditivos pode ser confirmada através de análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

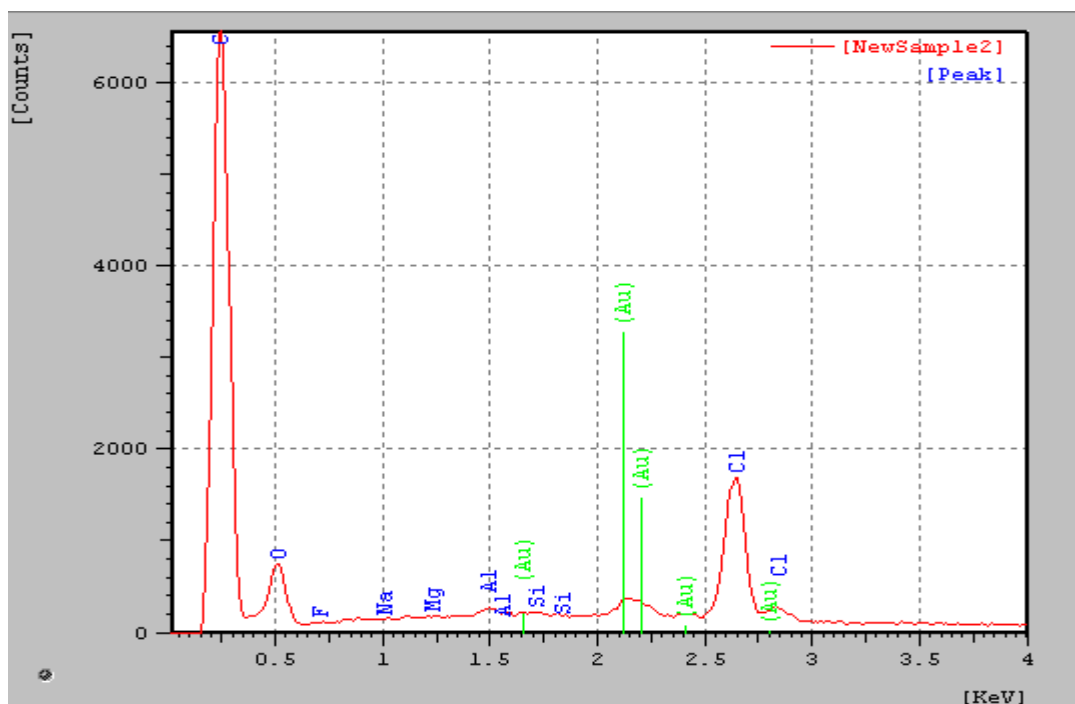


Figura 9 - Espectro de EDS do resíduo de PU

No espectro de EDS é possível observar a presença de alguns metais e de cloro. Esses componentes podem interagir com o oxigênio da carbonila de maneira a fazer com que o sinal no infravermelho não apareça.

Para prosseguir com a caracterização do polímero utilizado no processo de despolimerização, foi realizada uma análise de NMR ^{13}C no estado sólido no qual foi possível identificar a estrutura do PU chegando a resultados semelhantes aos descritos por (ISHIDA, YOSHINAGA e HORII, 1996). O resultado está apresentado na Figura 10.

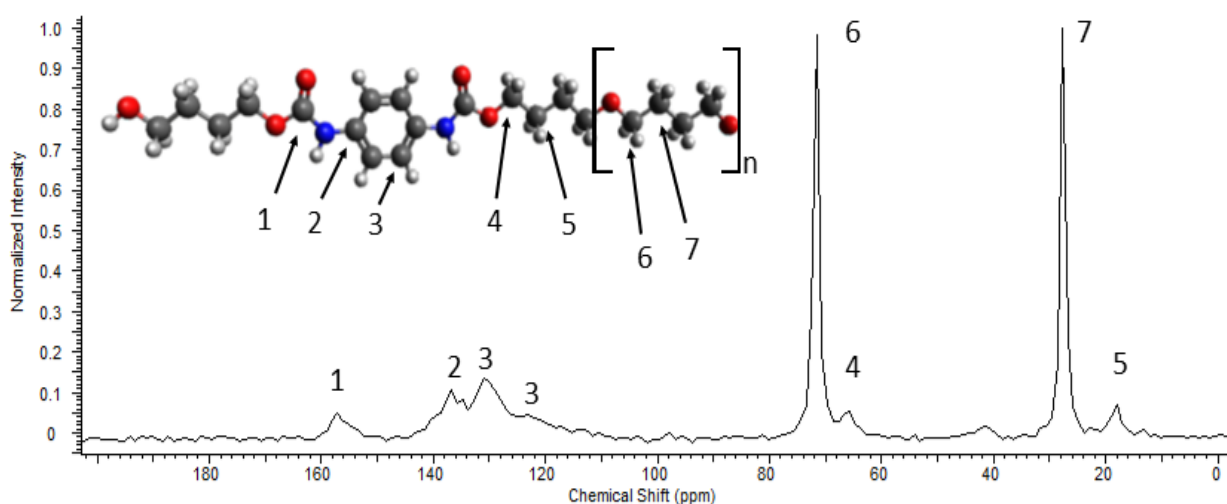


Figura 10 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do PU a ser reciclado.

O espectro de RMN ^{13}C confirma o que observado na análise de FTIR. O poliuretano em questão possui um anel aromático ligado a um grupo carbamato e ainda mostra que a parte fornecida pelo poliálcool é formada por quatro carbonos.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DE REAÇÃO

Admitindo a estrutura obtida para o polímero em estudo, pode-se esperar, na decomposição alcalina do poliuretano. Um ataque da hidroxila ao carbono da carbonila do grupo carbamato assim como nos processos de glicólise e alcóólise. Com esse ataque há o rompimento da ligação carbono oxigênio promovendo a liberação do poliálcool originalmente usado para a síntese do PU.

Como o processo ocorre a temperatura de 178°C há um processo de descarboxilação onde a carboxila da estrutura formada é liberada na forma de gás carbônico. Esse processo aliado a adição de ácido clorídrico para a neutralização da base, dá origem a um sal de amina aromática. Essas suposições são confirmadas através do espectro de infravermelho da parte sólida do produto de reação que está apresentado na Figura 11.

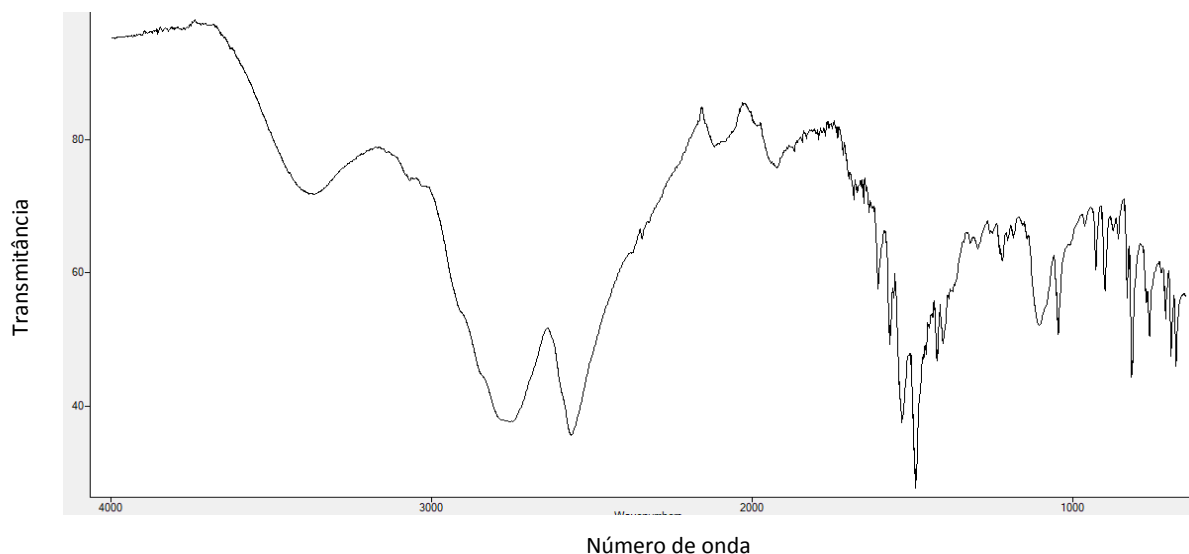


Figura 11 - Espectro de FTIR da fase sólida do produto de reação

Analisando o espectro é possível observar bandas que caracterizam a presença de um anel aromático di substituído nas posições 1,4 bem como a presença de um sal de amina. As bandas que representam cada função estão descritas na Tabela 1 (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2005).

Tabela 1 - Espectro de FTIR da fase sólida do produto de reação

Função	Bandas (cm ⁻¹)
Aromático di substituído (1,4)	814; 1049; 1107; 156; 1610; 1924; 3073
Sal de amina	1330; 1570; 2570; 2760; 3370

A presença do poliol não pode ser visualizada no espectro devido a sobreposição de bandas. Contudo sua presença pode ser identificada na análise de espectroscopia de RMN de ¹³C. O espectro resultate da analise está apresentado na Figura 12.

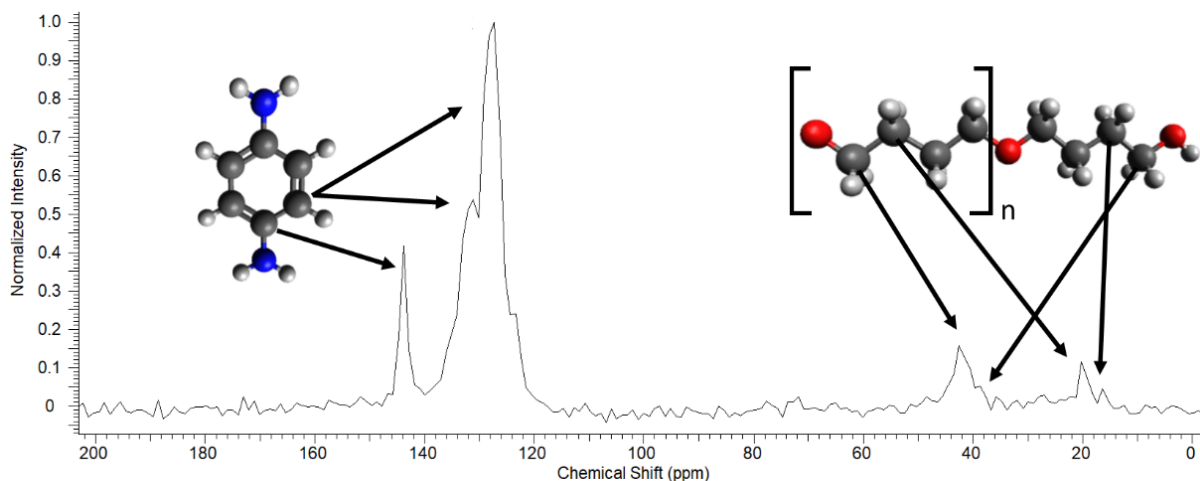


Figura 12 - Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do produto de reação de reciclagem química do PU

No espectro de NMR ^{13}C é possível verificar que o sinal referente ao carbono da carbonila não está presente o que indica que houve a quebra da cadeia polimérica. Estão presentes sinais referentes à uma diamina aromática, situados na região de deslocamento químico entre 120 ppm a 150 ppm e na região de menor deslocamento químico os sinais referentes ao polioli residual que não foi totalmente separado do produto sólido.

4.2. IDENTIFICAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO

Com a finalidade de identificar o mecanismo reacional, foi utilizado ferramentas de modelagem molecular. Para início do estudo foi adotada a estrutura de um fragmento da cadeia de um poliuretano formado através da reação de policondensação entre o fenileno diisocianato e o 1,4-butanodiol. Utilizando o programa AVOGADRO foi criado o sistema que está representado na Figura 13. Esse sistema foi salvo no formato “.pdb”.

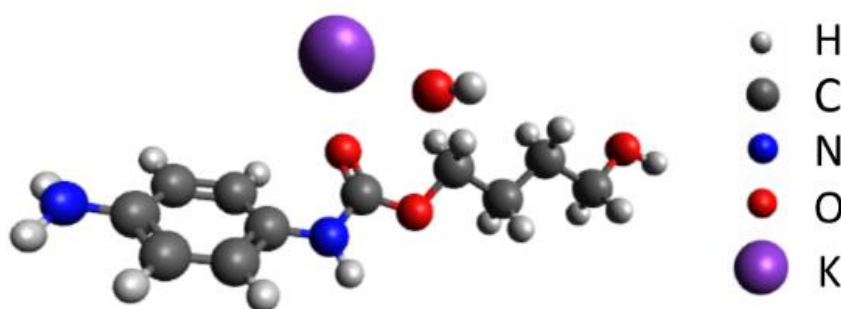


Figura 13 - Fragmento de Poliuretano utilizado para cálculos

O sistema inicial foi convertido, através do programa OPENBABEL, para um arquivo de coordenadas internas usado como entrada para o programa MOPAC2016. Abrindo o arquivo gerado em um editor de texto, é possível ver que a sua estrutura é formada por uma primeira linha destinada a inserção das palavras-chave que indicam quais cálculos serão executados e quais rotinas serão usadas, a segunda linha é utilizada para adicionar qualquer comentário que se desejar, a terceira linha deve ficar em branco e a partir da quarta linha devem estar contidos os dados referentes a geometria da molécula. Depois de convertido e preparado adequadamente, foi realizado o cálculo de aproximação da hidroxila do KOH ao carbono da carbonila presente no fragmento da estrutura do poliuretano. O resultado desse cálculo está representado na Figura 14.

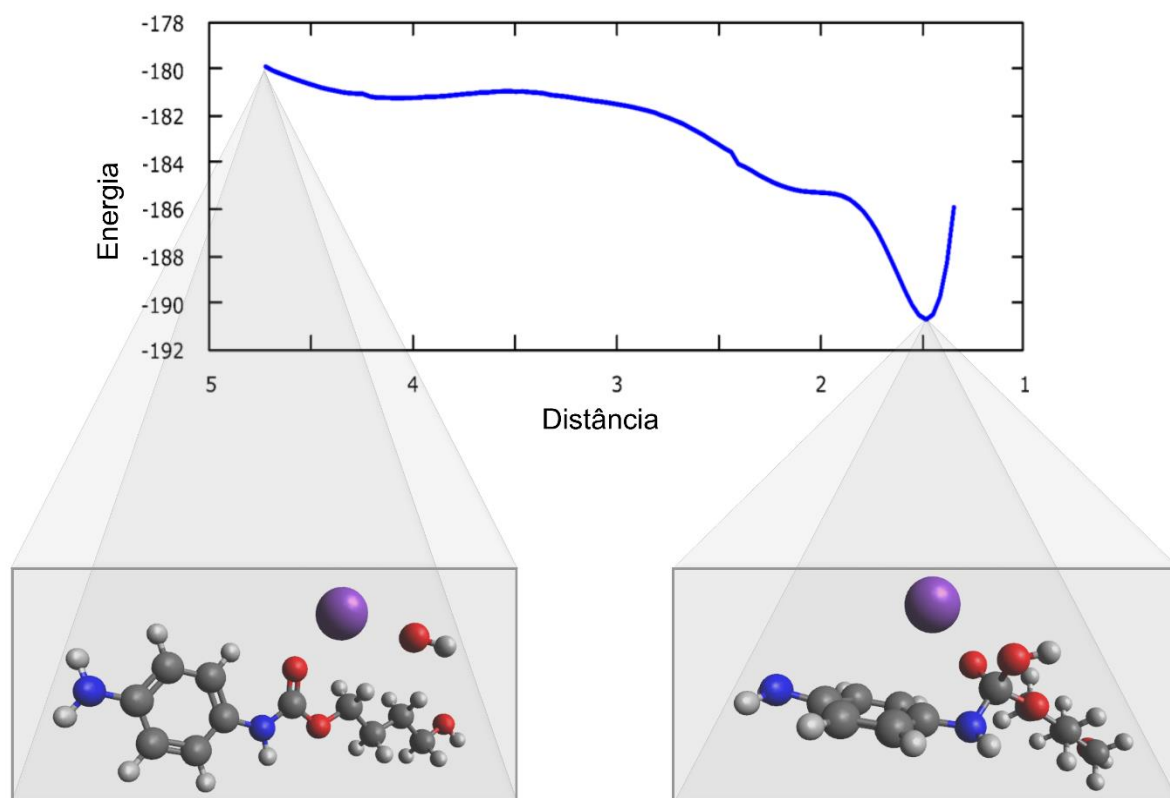


Figura 14 - Gráfico de energia para a aproximação da hidroxila para ao carbono da carbonila do polímero e apresentação das estruturas inicial e mais estável.

Durante o processo de aproximação é possível verificar uma diminuição no valor da energia. Essa redução caracteriza uma maior estabilização do sistema. A medida que a aproximação ocorre o sistema vai se rearranjando até que a hidroxila se ligue covalentemente ao carbono da carbonila. Ao mesmo tempo, a ligação dupla entre o oxigênio e o carbono se desfaz estabilizando o potássio através de interação iônica tornando a molécula estável. O aumento da energia no final do gráfico é decorrente das forças repulsivas entre os átomos que ocorre quando a aproximação é forçada além do ponto de equilíbrio deixando os átomos muito próximos. O perfil formado no final da curva é típico de um harmônico simples, típico de uma ligação química.

No processo e reciclagem química do poliuretano, ocorre um rompimento na sua cadeia polimérica. Essa quebra acontece no grupo carbamato presente na estrutura pois é a região mais suscetível. Contudo, para descobrir se o rompimento ocorre na ligação Carbono/Nitrogênio (C/N) ou na ligação Carbono/Oxigênio (C/O) do grupo carbamato, foi realizado cálculo simulando o rompimento de cada uma dessas

ligações. As ligações foram estiradas até seu rompimento através de cálculo semi-empíricos gerando o gráfico de energia apresentado na Figura 15.

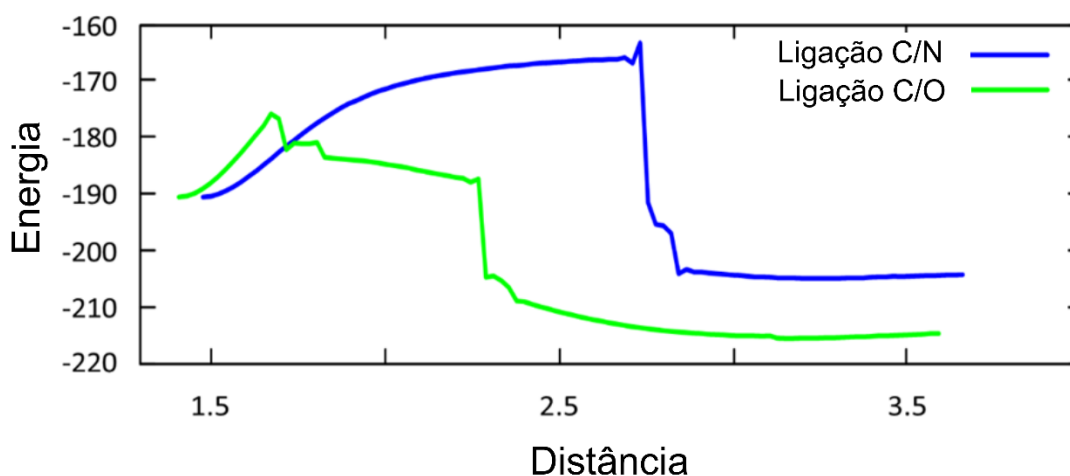


Figura 15 - Gráfico de energia para o estiramento das ligações Carbono/Nitrogênio e Carbono/Oxigênio.

Analisando o gráfico é possível perceber que a energia necessária para desfazer a ligação C/O é inferior a necessária para romper a ligação C/N e além disso, apresenta produto final mais estável devido menor calor de formação. Isso indica que a quebra da molécula quando submetida a esse processo de reciclagem, ocorre na ligação Carbono/Oxigênio do grupo carbamato do polímero.

Para a identificação do estado de transição envolvido no processo reacional utilizando cálculos semi-empíricos com o MOPAC2016, é preciso que se defina duas geometrias de sistema. Um sistema deve representar os reagentes e outro deve representar os produtos. Para que o cálculo possa convergir sem grandes complicações é necessário que as geometrias tanto dos reagentes quanto dos produtos estejam próximas a do estado de transição. Utilizando o gráfico de energia do sistema que representa a quebra da ligação C/O, foram escolhidas uma geometria para representar o reagente e uma geometria para representar o produto da reação de reciclagem química do PU. A escolha se deu baseada no fato de que a geometria que representa o ponto máximo de energia dessa curva está próxima a geometria do estado de transição dessa forma, o reagente deve estar antes desse ponto e os produtos devem estar após esse ponto.

Depois de estabelecidos os reagentes e produtos, foi preparado um arquivo de entrada do MOPAC2016 contendo as suas geometrias, respectivamente. Com a realização dos cálculos foi obtida uma possível estrutura para o estado de transição do processo, contudo, é necessário que essa estrutura seja refinada para se obter uma geometria otimizada do estado de transição. O cálculo para refinar o estado de transição foi realizado, também no MOPAC2016, e seu resultado é a geometria do possível estado de transição otimizada. Para caracterizar a geometria obtida como sendo um estado de transição verdadeiro, foi realizado um cálculo para determinação das frequências vibracionais para buscar a presença de uma única frequência imaginária. A estrutura otimizada do estado de transição e suas frequências vibracionais estão apresentadas na Figura 16.

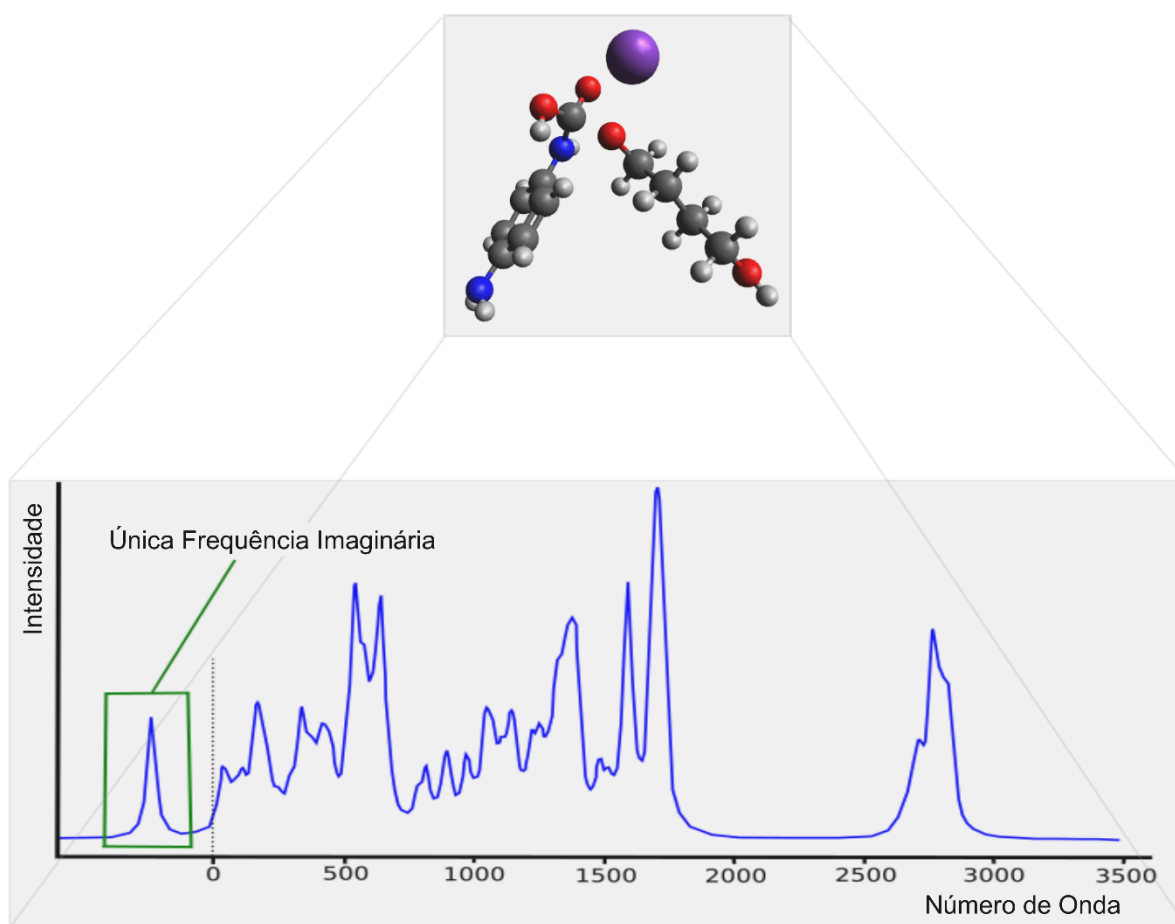


Figura 16 - Estrutura do estado de transição e suas frequências vibracionais calculadas com o MOPAC2016.

Uma molécula em estado estacionário corresponde a um ponto de mínimo e pode ter seus modos normais tratados como um potencial harmônico da forma $V(x) = 1/2 kx^2$, onde a constante de força é positiva ($k > 0$). Por outro lado, o modo vibracional correspondente à coordenada de reação no estado de transição é um ponto de máximo, ou seja, a constante de força é negativa $k < 0$. No modelo do oscilador harmônico, a frequência vibracional ν se relaciona à constante de força k e à massa reduzida m por

$$\nu = 1/2 \cdot \pi \sqrt{k/m} \quad \text{Eq. 1}$$

Como m é sempre positivo, se k é positivo, como é o caso para uma molécula estável ou um modo vibracional que corresponda a um ponto de mínimo. Então a frequência é real, mas se k é negativo, como ocorre no estado de transição, temos uma raiz quadrada de um número negativo o que resulta em uma frequência imaginária, e é justamente o conhecimento desse modo vibracional que é necessário para caracterizar o estado de transição. A presença de uma única frequência imaginária para a estrutura mostra que ela realmente se trata de um estado de transição legítimo.

Usando como base a geometria do estado de transição caracterizado, foi realizado um cálculo de coordenada intrínseca de reação (IRC). Nesse cálculo, é traçado o caminho da reação ligando produtos a reagentes passando pelo estado de transição. Essa conexão é feita através do modo vibracional imaginário que representa a reação gerando os produtos e os reagentes.

Além do cálculo IRC, foi efetuado um cálculo de coordenadas dinâmicas de reação (DRC). No cálculo DRC, uma energia cinética inicial é adicionada ao sistema deixando que ele evolua com o tempo buscando a conformação mais estável. Esse cálculo é semelhante ao cálculo de dinâmica molecular da mecânica molecular diferindo no fato de o cálculo DRC, por se tratar de um método quântico, permite o rompimento e formação de ligações químicas entre as espécies envolvidas sendo assim uma ferramenta poderosa para o estudo de processos que envolvem reações químicas. O resultado do cálculo de DRC está apresentado na Figura 17 o mostra algumas etapas da evolução do sistema com o passar do tempo.

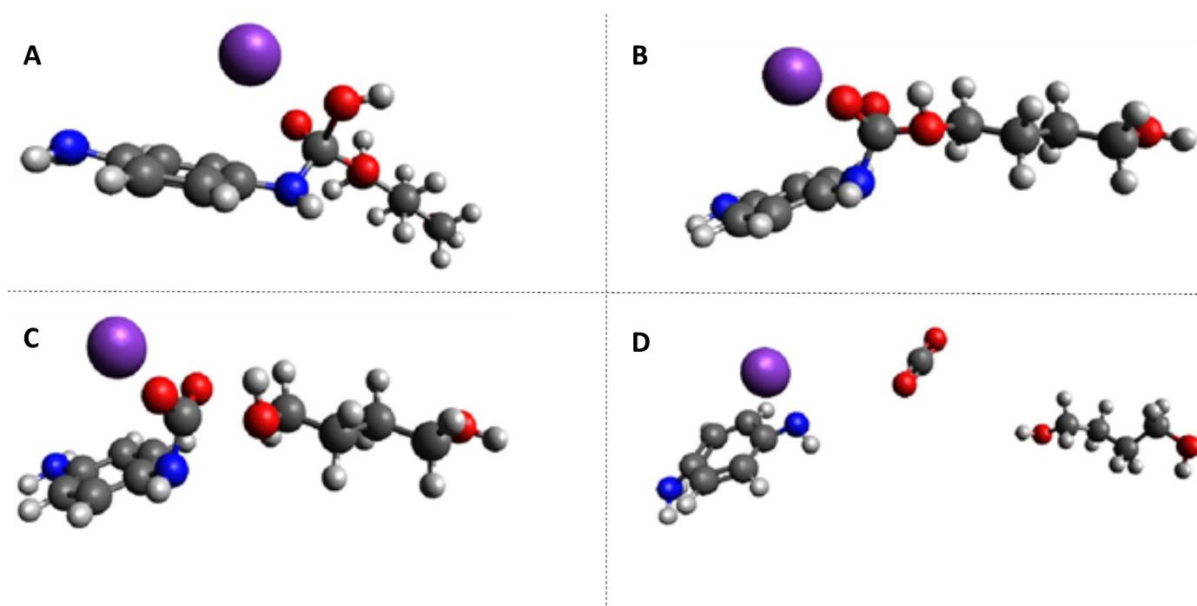


Figura 17 - Evolução do sistema ao longo do tempo no cálculo da DRC: (A) - sistema inicial (B) - sistema intermediário antes da ruptura (C) - sistema intermediário após a ruptura (D) - sistema final

O cálculo de DRC mostra, além do rompimento da cadeia polimérica, um processo de descarboxilação onde há a liberação de uma molécula de CO_2 com isso, os produtos finais de reação são o poliol precursor, uma diamina e gás carbônico.

Utilizando o MOPAC2016, também é possível obter parâmetros cinéticos como a energia de ativação do processo, para tanto, foi preparado um arquivo de entrada contendo a geometria otimizada previamente com PM7 e foi utilizada a palavra-chave “PM7-TS” essa é utilizada, segundo os desenvolvedores do MOPAC2016, para cálculo da energia do sistema com maior precisão. O mesmo foi feito utilizando a geometria do estado de transição encontrada e refinada usando PM7. O valor da energia de ativação é dado pela diferença entre o valor da energia calculada do estado de transição e a energia do reagente. Após os cálculos, os valores de energia dos sistemas obtidas foram $-858,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para os reagentes e $-735,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o estado de transição o que nos leva a encontrar um valor de energia de ativação para o processo de $123,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ao efetuar o cálculo das grandezas termodinâmicas para o estado de transição utilizando a palavra-chave 'THERMO', o arquivo de saída do MOPAC2016 fornece valores para a entalpia e entropia do estado de transição. A partir dessas é possível determinar os valores de energia de ativação e energia livre de ativação para o sistema. Para determinação da energia livre basta usar a relação termodinâmica.

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad \text{Eq. 2}$$

Para estimar o valor de energia de ativação, foi usada uma relação proveniente da combinação das equações de Eyring e Arrhenius que estabelece:

$$E_A = \Delta H^* + RT \quad \text{Eq. 3}$$

Os resultados obtidos para parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 2

Tabela 2 - Parâmetros de ativação obtidos por método de modelagem molecular em nível semi-empíricos para reação de reciclagem química do PU

Parâmetros de Ativação			
Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG^* (kJ.mol ⁻¹)
96,51	93,19	753,41	-208,18

Os valores encontrados para a energia de ativação através de cálculos semi-empíricos com o MOPAC2016 diferem quando calculados através da função 'THERMO' e a função 'PM7-TS'. Isso porque a função THERMO efetua o cálculo dos parâmetros através da função de partição em todas as suas contribuintes, rotacional, translacional, vibracional e eletrônica. Já a função PM7-TS é otimizada para encontrar a altura de barreira através da diferença da energia de formação entre os produtos e o complexo ativados.

4.3. ESTUDO CINÉTICO

A identificação da ordem de uma reação é essencial para determinar qual a lei da velocidade integrada deve ser usada e pode ser feita através da realização de experimentos onde é variada a concentração de um dos reagentes e observando o comportamento da reação em termo de formação de produto. Nesse teste, se dobrarmos a concentração de um dado reagente, e a concentração de produto permanecer constante, a reação possui ordem zero para esse reagente. Caso a concentração de produtos dobre com a duplicação da quantidade de um reagente, a reação é dita como de primeira ordem. Em uma reação de segunda ordem, ao dobrar a quantidade de um reagente, a concentração de produto aumenta em um fator de quatro vezes. No entanto, para reduzir o número de reações que devem ser feitas ou quando a concentração de reagentes, produtos ou ambos é difícil de ser mensurada, é possível determinar a lei de velocidade integrada que melhor se adapta aos resultados aplicando os dados obtidos nos experimentos e verificando em qual caso há uma melhor correlação linear visto que todas as três expressões representam uma função de primeiro grau do tipo $y = ax + b$.

O teste cinético tem como objetivo de identificar parâmetros relacionados a velocidade da reação como constantes de velocidade em diferentes temperaturas e energia de ativação do sistema. Em uma reação química a velocidade reacional é dada pela taxa de variação da concentração de um dos componentes em um dado intervalo de tempo.

$$-\frac{d[A]}{[A]^a} = kdt \quad \text{Eq. 4}$$

Onde 'A' é um componente da reação, 'a' indica a ordem da reação e 'k' é uma constante de proporcionalidade denominada constante de velocidade de reação. Essa expressão em sua forma diferencial nos fornece a velocidade da reação em um dado instante. Identificar a velocidade instantânea de uma reação química, pode ser interessante em alguns casos. Contudo, se a expressão for rearranjada e integrada em ambos os lados, será obtida a chamada lei da velocidade integrada.

$$-\frac{1}{[A]^a} d[A] = k dt \quad \text{Eq. 5}$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{1}{[A]^a} d[A] = \int_{t_0}^t k dt \quad \text{Eq. 6}$$

O resultado da resolução da integral depende da ordem da reação. Caso a reação em estudo seja de ordem zero, temos como resultado a seguinte expressão.

$$[A] = [A_0] - kt \quad \text{Eq. 7}$$

Em uma reação de primeira ordem, o valor da expressão que acompanha $d[A]$ é diferente de 1 o que leva a expressão.

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad \text{Eq. 8}$$

Para uma reação de ordem 2 temos com a expressão da lei da velocidade integrada a equação.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad \text{Eq. 9}$$

Para realização do teste cinético foram feitas um total de 20 reações onde foram variadas a temperatura e o tempo reacional. Como trata-se de um sistema onde o reagente de interesse está no estado sólido, o parâmetro utilizado nas expressões de velocidade não foram concentração molar como é de costume em sistemas líquidos. O parâmetro utilizado foi o percentual de polímeros não consumido após um dado tempo de reação. Após testes, foi identificado que a lei de velocidade integrada que descreve melhor o sistema é a de primeira ordem. Os dados obtidos nos experimentos que compõem o teste estão apresentados na Tabela 3 onde também já se encontra o logaritmo neperiano da porcentagem de resíduo polimérico que não foi decomposto.

Ele se faz necessário para construção do gráfico para determinação da constante de velocidade para uma reação de primeira ordem como é o caso desse processo.

Tabela 3 - Dados do teste cinético para reação de decomposição química do PU

TESTE CINÉTICO						
Temperatura (°C)	Reação	Tempo (min)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Porcentagem	Ln()
175	1	40	2,0011	0,0006	0,03	-8,11
	2	30	2,0007	0,0135	0,67	-5,00
	3	20	2,0015	0,0504	2,52	-3,68
	4	10	2,0012	0,6463	32,30	-1,13
	5	5	2,0000	1,7965	89,83	-0,11
165	6	40	2,001	0,0242	1,21	-4,42
	7	20	2,0008	0,2371	11,85	-2,13
	8	15	2,0004	0,7343	36,71	-1,00
	9	10	2,0009	1,0678	53,37	-0,63
	10	5	2,0021	1,9367	96,73	-0,03
155	11	40	2,0010	0,2287	11,43	-2,17
	12	25	2,0014	0,4891	24,44	-1,41
	13	20	2,0003	0,7345	36,72	-1,00
	14	15	2,0007	0,9744	48,70	-0,72
	15	10	2,0014	1,4774	73,82	-0,30
145	16	40	2,0006	0,6354	31,76	-1,15
	17	25	2,0020	1,0020	50,05	-0,69
	18	20	2,0005	1,2992	64,94	-0,43
	19	15	2,0008	1,5997	79,95	-0,22
	20	10	2,0017	1,9870	99,27	-0,01

Construindo gráficos do percentual de resíduo que não foi decomposto em função do tempo de reação como mostrado na Figura 13, é possível perceber que com a redução da temperatura, a velocidade de consumo do poliuretano é reduzida.

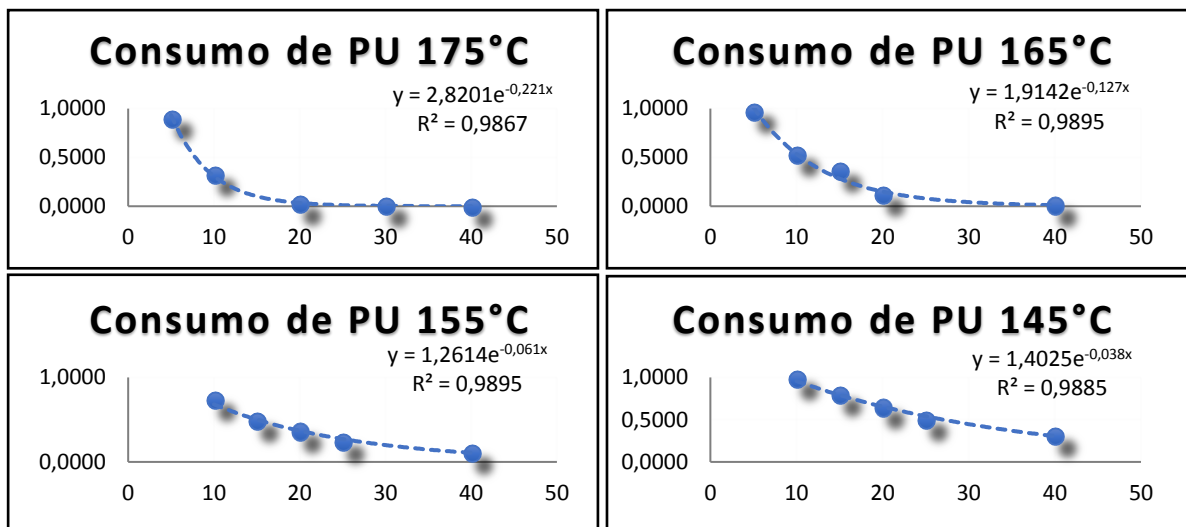


Figura 18 - gráficos do percentual de resíduo que não foi decomposto em função do tempo de reação.

Mesmo com uma variação de apenas 10 °C é possível notar uma modificação considerável da velocidade de consumo. Analisando o consumo de PU para o tempo de 20 min percebe-se que em 175 °C mais de 97% dos polímeros já havia sido consumido no processo enquanto para a temperatura de 145 °C somente pouco mais de 35% havia reagido. Isso mostra que o processo tem uma grande dependência da temperatura.

Para identificar a ordem da reação de despolimerização, podem ser utilizados diferentes métodos. Nesse trabalho a identificação foi realizada através de tentativa aplicando os dados obtidos nos modelos de reação de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem. Caso a reação apresentasse ordem zero, os gráficos de percentual de consumo em função do tempo deveriam, de acordo com a Eq. 7, apresentar perfil linear e como é possível verificar na Figura 18, isso não ocorre. Se a reação fosse de segunda ordem, conforme a Eq. 9, o gráfico do inverso do percentual de consumo em função do tempo deveria apresentar um perfil linear. Isso também não foi observado. Aplicando os dados à Eq. 8, que descreve reações de primeira ordem, os dados apresentam uma boa correlação o que indica que o processo estudado pode ser tratado como sendo de primeira ordem.

Como a reação de despolimerização do poliuretano foi identificada como sendo de primeira ordem, foi construindo o gráfico do logaritmo neperiano da porcentagem de residuo polimérico não decomposto em função do tempo para cada temperatura (Figura 19).

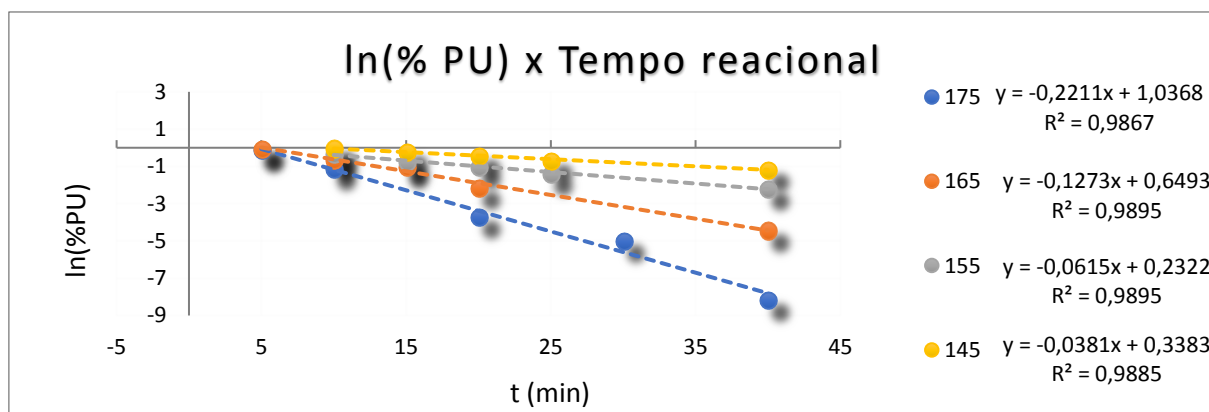


Figura 19 - gráficos do logaritmo neperiano percentual de resíduo que não foi decomposto em função do tempo de reação.

Através de uma regressão linear foi encontrada a equação da reta para os pontos referentes a cada temperatura. Através de comparação entra a equação da reta obtida para cada temperatura com a lei de velocidade para reações de primeira ordem, foram obtidas as constantes de velocidade aparentes para cada temperatura. O valor da constante de velocidade é dado pelo coeficiente angular da reta gerada pela regressão.

De posse dos valores de constantes de velocidade foi possível obter informações de interesse a respeito do sistema como por exemplo o tempo gasto para que uma determinada quantidade reaja completamente possibilitando o planejamento do processo em pequena e grande escala visto que aliadas a outras informações é possível prever custos e realizar estudos de viabilidade.

Indo além da determinação da constante de velocidade da reação para algumas temperaturas, utilizando os valores obtido foi possível a determinação da energia de ativação aparente do processo através da equação de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde 'k' é a constante de velocidade, 'A' é a constante de Arrhenius própria de cada reação, 'Ea' é a energia de ativação, 'R' é a constante universal dos gases e 'T' é a temperatura. Segundo a equação, de posse de pelo menos três constantes de velocidade e as temperaturas na qual essas foram obtidas, é possível determinar o valor da energia de ativação através do gráfico de Arrhenius. Os parâmetros necessários estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - dados do teste cinético para reação de decomposição química do PU

PARÂMETROS PARA GRÁFICO DE ARRHENIUS			
T (K)	k	1/T (K ⁻¹)	ln(K)
418	0,0381	0,00239	-3,26750
428	0,0615	0,00233	-2,78871
438	0,1273	0,00228	-2,06120
448	0,2211	0,00223	-1,50914

Representando os dados da tabela 4 em um gráfico do logaritmo neperiano da constante de velocidade em função do inverso da temperatura como mostrado na Figura 10. E realizando uma regressão linear, foi determinada a equação que correlaciona os pontos com uma boa

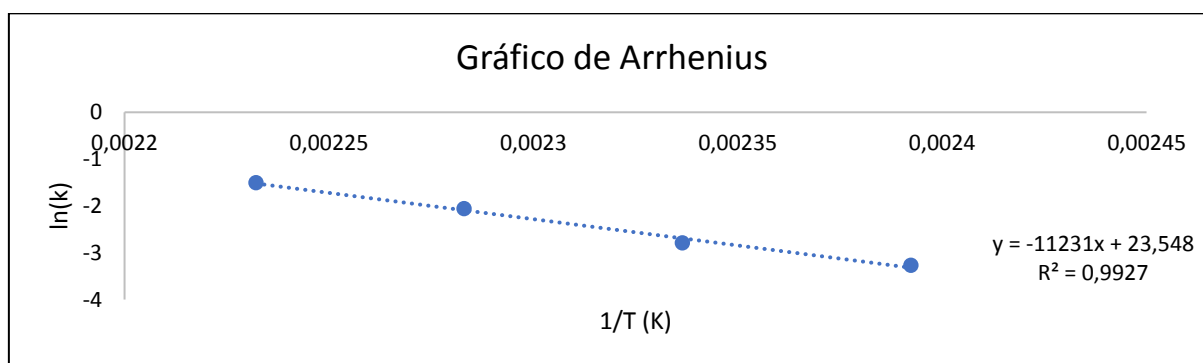


Figura 20 - Gráfico de Arrhenius - logaritmo neperiano da constante de velocidade em função do inverso da temperatura.

Comparado a equação da reta e a equação de Arrhenius temos que o coeficiente angular é dado pela por $-\frac{E_a}{R}$ onde 'Ea' representa a energia de ativação do processo e 'R' a constante universal dos gases que possui valor de $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Calculando a energia de ativação aparente do sistema, encontra-se o valor de 93,37 kJ.mol⁻¹.

A energia de ativação do processo permite a determinação da constante de velocidade para qualquer temperatura de interesse. Isso é de suma importância pois, aplicada a processos de despolimerização, permite comparação entre eficiência de métodos, o dimensionamento e desenvolvimento de instalações destinadas a reciclagem química de polímeros, dentre outros.

Utilizando ainda os valores das constantes de velocidade para cada temperatura estudada, é possível a determinação da entalpia de ativação (ΔH^*) e da entropia de ativação (ΔS^*) através do gráfico da equação de Eyring (SHAFATIAN e GHAEDRAHMAT, 2018).

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde k é a constante de velocidade, T é a temperatura, k_b é a constante de Boltzmann e h a constante de Planck.

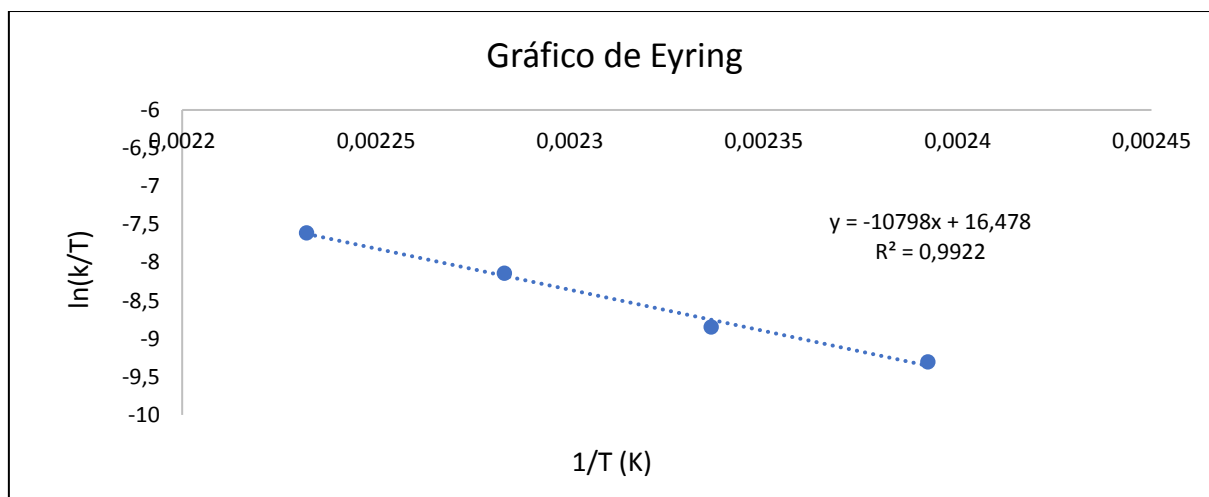


Figura 21 - Gráfico de Eyring - logaritmo neperiano da constante de velocidade sobre a temperatura em função do inverso da temperatura.

Através da comparação da equação da reta gerada com a equação de Eyring foi obtido o valor de entalpia e entropia de ativação como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de ativação calculados para reação de reciclagem química do PU

Parâmetros de Ativação			
Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG^* (kJ.mol ⁻¹)
93,37	89,77	-26,50	127,60

Os valores de ΔH^* obtidos estão relacionados ao rompimento e formação de ligações químicas enquanto os valores de ΔS^* indicam da distribuição da energia entre os graus de liberdade acessíveis ao sistema. Tendo conhecimento desses valores, é possível realizar estudos, por exemplos de processos catalíticos que tenham efeitos diretos sobre a entalpia de ativação reduzindo a barreira de ativação ou ainda, um processo que atue de maneira a modificar fatores entrópicos.

4.4. COMPARAÇÃO TEÓRICO X EXPERIMENTAL

Comparado os produtos de reação obtidos através de análise de caracterização dos dados experimentais com os resultados dos cálculos teóricos, foi possível perceber que ambos apontaram para os mesmos resultados o que mostra a grande capacidade dos métodos de modelagem molecular para prever os produtos de uma reação química.

Comparado os resultados dos cálculos cinéticos e termodinâmicos obtidos teoricamente com os obtidos de maneira experimental é possível extrair algumas informações importantes.

Tabela 6 - Comparação entre parâmetros de ativação calculados e obtidos experimentalmente para reação de reciclagem química do PU.

Parâmetros de Ativação				
Parâmetros	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^* (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG^* (kJ.mol ⁻¹)
Experimental	93,37	89,77	-26,50	127,60
Teórico (THERMO)	96,51	93,19	753,41	-208,18
Teórico (PM7-TS)	123,76	-	-	-

Os valores obtidos através de resultados de cálculos de modelagem molecular, utilizando métodos semi-empíricos utilizando as duas diferentes funções disponíveis no MOPAC2016 para energia de ativação, se correlacionam de maneiras diferentes com os valores encontrados a partir de dados experimentais. Através do cálculo utilizando a função 'PM7-TS' foi obtido o valor de $123,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a altura da barreira entre os reagentes e o estado de transição. Esse valor, eventualmente atribuído a energia de ativação, é próximo do valor de ΔG^* obtido através de dados experimentais $127,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Uma diferença pequena que mostra uma excelente correlação entre os valores. Quando os cálculos foram efetuados utilizando a função 'THERMO', o valor de ΔH^* encontrado ($93,19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) se aproximam do valor, obtido através de dados experimentais, de $89,77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os valores de ΔS^* não obtiveram boa correlação, isso pode ser devido ao fato de o valor teórico leva em conta somente os graus de liberdade da molécula para o cálculo da entropia, já no valor obtido por dados experimentais a entropia diz respeito a todo o sistema incluindo os graus de liberdade do solvente e interferentes. Por consequência da não correlação entre os valores de entropia, o valor de ΔG^* também não se correlacionam.

5. CONCLUSÕES

O grande aumento do volume de resíduos de materiais poliméricos são um problema. Estudos sobre métodos de reciclagem são essenciais para minimizar os impactos causados por esses materiais. Os métodos de reciclagem química, em especial a solvólise, são uma alternativa viável mais apesar de estarem bem presentes na literatura estudos mais aprofundados ainda são escassos. Foi determinada, através as técnicas de FTIR e RMN, a estrutura do poliuretano usado no trabalho e os produtos de reação após término do processo. Utilizando modelagem molecular, foi determinado o mecanismo de reação para o processo proposto e prevendo com precisão os produtos finais da reação. Se tratando de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, foi possível determinar por cálculos semi-empíricos a energia de ativação do processo obtendo um valor de $96,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ que se aproxima do valor de $93,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ obtido através de dados experimentais sendo possível verificar uma boa correlação entre os dados. O mesmo ocorre para os valores de entalpia de transição onde os valores teóricos e experimental tem uma diferença apenas $3,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mostrando que os cálculos por modelagem molecular podem ser usados para estimar esses valores com precisão.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Após o desenvolvimento desse trabalho surgem várias perspectivas de trabalhos futuros que podem ser desenvolvidos de com a finalidade de completar esse estudo ou iniciar novas investigações. Como exemplos temos:

- Utilizar o produto de reação para produção de resina supressora de material particulado;
- Realizar a recuperação do poliol gerado na reação e aplicá-lo a produção de novos poliuretanos;
- Realizar estudo de catalizador aplicados ao processo;
- Realizar estudo cinético do processo utilizando outras bases de metais alcalinos e alcalinos terrosos para verificar se a correlação entre os dados teóricos e experimentais se mantem;
- Fazer o planejamento de catalizadores para serem aplicados ao processo através de modelam molecular, sintetiza-los e realizar testes experimentais.
- Estudo teórico QM/MM do processo reacional com vários solventes;
- Aplicar o protocolo do estudo computacional, desenvolvido nesse trabalho, para processo de despolimerização de outros polímeros.

7. REFERÊNCIAS

- AKINDOYO, J. O. et al. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. **RSC Advances**, 2016. 114453–114482.
- ALVARENGA, B. G.; BERNARDINO, K. Two different pathways for assembling bis-urea in benzene and toluene; & André Farias de Moura; Edvaldo Sabadini. **Journal of Molecular Modeling**, 2018.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green Chemistry – Theory and Practice, New York, 1998.
- ARROIO, C. F. E. A.; REZENDE, D. D. B. USO DE MODELAGEM MOLECULAR NO ESTUDO DOS CONCEITOS DE NUCLEOFILICIDADE E BASICIDADE. **Química Nova**, 2011. 1661-1665.
- BAIN & COMPANY. **Potencial da Diversificação da Indústria Química Brasileira - Relatório 4 - Poliuretano e Seus Derivados**. Rio de Janeiro. 2014.
- BORREGUERO, D. S. A. M.; RODRÍGUEZ A. DE LUCAS, J. F. Glycolysis Of Viscoelastic Flexible Polyurethane Foam Wastes. **Polymer Degradation and Stability**, 116, 2015. 23-35.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciencia dos Polimeros**. 2ª. ed. São Carlos: Artiiber Editora Ltda, 2006.
- CARRAHER, C. E. **Polymer Chemistry**. 6ª. ed. NEW YORK: MARCEL DEKKER, 2003.
- ERYTHROPE, H. C. et al. The Green ChemisTREE: 20 years after taking root with the 12 principles. **Green Chemistry**, 2018. 1929–1961.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, 2012. <http://avogadro.cc/>.
- ISHIDA, M.; YOSHINAGA, K.; HORII, F. Solid-State ¹³C NMR Analyses of the Microphase-Separated Structure of Polyurethane Elastomer. **Macromolecules**, 1996.

KUMARA, S.; PANDAAB, A. K.; SINGHA, R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. **Resources, Conservation and Recycling**, 2011. 893–910.

LIU, L. et al. Degradation process investigation of thermoplastic polyurethane elastomer in supercritical methanol. **Polymer Degradation and Stability**, 2013. 2520-2528.

MONARD, G. et al. Hybrid classical quantum force field for modeling very large molecules. **International Journal of Quantum Chemistry**, 1996.

MOTTA, B. C. S. **Estudo Do Efeito Do Uso De Poliol Reciclado Nas Propriedades Mecânicas Da Espuma Rígida De Poliuretano**. São Paulo: USP, 2011.

NIRWAN, A.; DEV, A.; GHULE, V. D. Assessment of density prediction methods based on molecular surface electrostatic potential. **Journal of Molecular Modeling**, 2018.

O'BOYLE, N. M. et al. Open Babel: An open chemical toolbox. **Journal of Cheminformatics**. <http://openbabel.org>.

PAOLI, M.-A. D. **DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS**. 2ª. ed. [S.I.]: Chemkeys, 2008.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. M. BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO. **Quim. Nova**, 38, n. 7, 2015. 957-971.

ROHMAN, R.; KAR, & R. How does the presence of an oxyradical influence the behavior of polyphenolic antioxidant? A case study on gallic acid. **Journal of Molecular Modeling**, 2018.

SADHUKHAN, M.; DEB, B. M. An investigation into possible quantum chaos in the H₂ molecule under intense laser fields via Ehrenfest phase space (EPS) trajectories. **Journal of Molecular Modeling**, 2018.

SANT'ANNA; R., C. M. Métodos de Modelagem Molecular para Estudo e Planejamento de Compostos Bioativos: Uma Introdução. **Revista virtual de Química**, 2009. 49-57.

SANTOS, L. M. D. Reciclagem Química de Poliuretano a partir de Espumas Flexíveis, 2008.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, 14, 2000. 123–134. <http://www.cmbi.ru.nl/molden/>.

SCHOR, H. H. R. Dinamica de reações químicas: de Boltzmann à Fentoquímica. **Química Nova** , 1994.

SHAFATIAN, B.; GHAEDEHRAHMAT, H. **International Journal of Chemical Kinetics**, 50, 2018. 215–221.

SHAO, C. et al. Mechanism for the depolymerization of cellulose under alkaline conditions. **Journal of Molecular Modeling**, 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7^a. ed. [S.l.]: John Wiley & sons, 2005.

SIMION, D. et al. Glycolysis of flexible polyurethane wastes containing polymeric. **Polymer Degradation and Stability**, 2014. 115-121.

STEWART, J. J. P. MOPAC2016 Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, 2016. [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).

ZARAGOZA, I.-P. et al. Analyzing ZnO clusters through the density-functional theory. **J Mol Model**, 2018.

ZHENG, Y.-Z. et al. The surrounding environments on the structure and antioxidative activity of luteolin. **Journal of Molecular Modeling**, 2018.

ZIA, K. M.; BHATTI, H. N.; BHATTI, I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive & Functional Polymers**, 2007. 675–692.

ANEXOS

ANEXO A

Arquivos de entrada para o programa MOPAC2016 utilizados no trabalho

Anexo A 01 Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para simulação de aproximação da hidroxila.

PM7 step=-0.02 point=170
reagente.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
O	4.722590	-1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	0.942463	1	133.836821	1	0.000000	1	2	1	0
O	1.224484	1	57.692271	1	198.390955	1	1	2	3
O	1.357602	1	82.861509	1	337.200223	1	1	2	3
N	1.364997	1	136.276227	1	85.685830	1	1	2	3
C	1.403191	1	128.817047	1	84.166839	1	6	1	2
H	1.011556	1	113.193011	1	265.079764	1	6	1	2
C	1.394553	1	123.942585	1	4.945355	1	7	6	1
C	1.400701	1	120.354173	1	179.514796	1	9	7	6
C	1.394737	1	121.067740	1	358.759895	1	10	9	7
C	1.393829	1	118.384751	1	2.686422	1	11	10	9
C	1.398216	1	117.342198	1	184.571142	1	7	6	1
H	1.086897	1	120.854897	1	1.124554	1	13	7	6
H	1.087268	1	120.161438	1	177.313714	1	12	11	10
H	1.083989	1	121.824626	1	0.258217	1	9	7	6
H	1.087369	1	118.934983	1	179.190475	1	10	9	7
C	1.435886	1	115.334074	1	316.532181	1	5	1	2
C	1.523330	1	108.097230	1	179.043506	1	18	5	1
H	1.094642	1	109.596533	1	59.089494	1	18	5	1
H	1.095826	1	109.134320	1	299.039904	1	18	5	1
C	1.524641	1	111.653475	1	175.647347	1	19	18	5
H	1.097560	1	109.452463	1	53.453288	1	19	18	5
H	1.096939	1	109.192435	1	298.039003	1	19	18	5
C	1.522019	1	111.621140	1	177.841618	1	22	19	18
H	1.096548	1	110.446283	1	56.081523	1	22	19	18
H	1.097519	1	110.078768	1	299.572342	1	22	19	18
O	1.420645	1	108.839853	1	175.767022	1	25	22	19
H	1.094632	1	110.734714	1	295.272650	1	25	22	19
H	1.094011	1	111.101962	1	56.551302	1	25	22	19
H	0.972108	1	107.115381	1	173.616072	1	28	25	22
N	1.384391	1	120.641380	1	176.516898	1	11	10	9
H	1.012153	1	119.067698	1	170.562769	1	32	11	10
H	1.010755	1	119.223674	1	16.345454	1	32	11	10
K	2.350963	1	48.628263	1	179.974377	1	2	1	3

Anexo A 02 - Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para simulação de rompimento da ligação C/N

PM7 step=0.02 point=110
reagente2.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
O	1.468000	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	0.965063	1	111.966781	1	0.000000	1	2	1	0
O	1.286453	1	109.149477	1	251.729051	1	1	2	3
O	1.410459	1	103.739702	1	17.456307	1	1	2	3
N	1.478998	-1	102.455810	1	128.195107	1	1	2	3
C	1.406304	1	116.437535	1	90.230887	1	6	1	2
H	1.014748	1	113.456345	1	310.981144	1	6	1	2
C	1.410438	1	119.496936	1	56.563155	1	7	6	1
C	1.385816	1	120.320868	1	182.149316	1	9	7	6
C	1.405730	1	119.896112	1	358.482609	1	10	9	7
C	1.401966	1	120.086440	1	358.205667	1	11	10	9
C	1.388981	1	119.837526	1	2.791861	1	12	11	10
H	1.088214	1	119.718690	1	179.339275	1	13	12	11
H	1.085045	1	120.234643	1	182.341310	1	12	11	10
H	1.096812	1	118.796373	1	2.711478	1	9	7	6
H	1.085528	1	119.949019	1	179.604578	1	10	9	7
C	1.425904	1	113.368577	1	219.032914	1	5	1	2
C	1.531854	1	103.806078	1	187.401560	1	18	5	1
H	1.103245	1	108.690160	1	66.804276	1	18	5	1
H	1.104368	1	109.173969	1	307.724319	1	18	5	1
C	1.527217	1	109.968746	1	180.025623	1	19	18	5
H	1.108233	1	109.207040	1	57.802348	1	19	18	5
H	1.106204	1	109.575046	1	302.556391	1	19	18	5
C	1.530721	1	110.309155	1	181.114455	1	22	19	18
H	1.107746	1	111.020544	1	59.451699	1	22	19	18
H	1.108127	1	110.993937	1	302.731373	1	22	19	18
O	1.421821	1	104.669688	1	181.233463	1	25	22	19
H	1.103632	1	112.110191	1	299.001466	1	25	22	19
H	1.103692	1	112.089191	1	63.143495	1	25	22	19
H	0.973494	1	110.488245	1	182.565972	1	28	25	22
N	1.412298	1	119.682791	1	173.777462	1	11	10	9
H	1.002600	1	115.932712	1	161.322501	1	32	11	10
H	1.003259	1	115.900010	1	26.814037	1	32	11	10
K	2.458639	1	107.991066	1	328.829226	1	4	1	2

Anexo A 03 - Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para simulação de rompimento da ligação C/O

PM7 step=0.02 point=110
reagente2.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
O	1.468000	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	0.965063	1	111.966781	1	0.000000	1	2	1	0
O	1.286453	1	109.149477	1	251.729051	1	1	2	3
O	1.410459	-1	103.739702	1	17.456307	1	1	2	3
N	1.478998	1	102.455810	1	128.195107	1	1	2	3
C	1.406304	1	116.437535	1	90.230887	1	6	1	2
H	1.014748	1	113.456345	1	310.981144	1	6	1	2
C	1.410438	1	119.496936	1	56.563155	1	7	6	1
C	1.385816	1	120.320868	1	182.149316	1	9	7	6
C	1.405730	1	119.896112	1	358.482609	1	10	9	7
C	1.401966	1	120.086440	1	358.205667	1	11	10	9
C	1.388981	1	119.837526	1	2.791861	1	12	11	10
H	1.088214	1	119.718690	1	179.339275	1	13	12	11
H	1.085045	1	120.234643	1	182.341310	1	12	11	10
H	1.096812	1	118.796373	1	2.711478	1	9	7	6
H	1.085528	1	119.949019	1	179.604578	1	10	9	7
C	1.425904	1	113.368577	1	219.032914	1	5	1	2
C	1.531854	1	103.806078	1	187.401560	1	18	5	1
H	1.103245	1	108.690160	1	66.804276	1	18	5	1
H	1.104368	1	109.173969	1	307.724319	1	18	5	1
C	1.527217	1	109.968746	1	180.025623	1	19	18	5
H	1.108233	1	109.207040	1	57.802348	1	19	18	5
H	1.106204	1	109.575046	1	302.556391	1	19	18	5
C	1.530721	1	110.309155	1	181.114455	1	22	19	18
H	1.107746	1	111.020544	1	59.451699	1	22	19	18
H	1.108127	1	110.993937	1	302.731373	1	22	19	18
O	1.421821	1	104.669688	1	181.233463	1	25	22	19
H	1.103632	1	112.110191	1	299.001466	1	25	22	19
H	1.103692	1	112.089191	1	63.143495	1	25	22	19
H	0.973494	1	110.488245	1	182.565972	1	28	25	22
N	1.412298	1	119.682791	1	173.777462	1	11	10	9
H	1.002600	1	115.932712	1	161.322501	1	32	11	10
H	1.003259	1	115.900010	1	26.814037	1	32	11	10
K	2.458639	1	107.991066	1	328.829226	1	4	1	2

Anexo A 04 - Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para busca pelo estados de transição.

PM7 XYZ SADDLE BAR=0.01 DDMAX=1.5 AIGOUT
reagente.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
O	1.398714	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	0.968382	1	98.740175	1	0.000000	1	2	1	0
O	1.299780	1	104.289157	1	231.483191	1	1	2	3
O	1.409577	1	105.586699	1	348.249881	1	1	2	3
N	1.410846	1	112.338499	1	116.695970	1	1	2	3
C	1.362276	1	129.812579	1	292.456209	1	6	1	2
H	1.008669	1	109.729830	1	115.735395	1	6	1	2
C	1.406703	1	119.480835	1	178.921505	1	7	6	1
C	1.398258	1	121.816198	1	179.307014	1	9	7	6
C	1.393121	1	120.906171	1	358.746066	1	10	9	7
C	1.395727	1	117.923233	1	3.518959	1	11	10	9
C	1.397531	1	120.942497	1	356.626267	1	12	11	10
H	1.085173	1	118.554978	1	181.210144	1	13	12	11
H	1.086862	1	120.162004	1	176.852288	1	12	11	10
H	1.086393	1	119.186124	1	358.861121	1	9	7	6
H	1.087344	1	118.841118	1	178.883527	1	10	9	7
C	1.432858	1	114.950410	1	175.299215	1	5	1	2
C	1.525167	1	107.325807	1	185.617737	1	18	5	1
H	1.096259	1	109.919068	1	66.256155	1	18	5	1
H	1.094997	1	111.535560	1	305.176881	1	18	5	1
C	1.524214	1	111.803537	1	180.991680	1	19	18	5
H	1.096964	1	109.098307	1	58.742735	1	19	18	5
H	1.096800	1	109.318204	1	303.328852	1	19	18	5
C	1.521362	1	111.499477	1	181.863944	1	22	19	18
H	1.097504	1	110.243094	1	60.009547	1	22	19	18
H	1.097397	1	110.336037	1	303.471601	1	22	19	18
O	1.421255	1	108.938176	1	181.439946	1	25	22	19
H	1.093659	1	110.948792	1	300.812296	1	25	22	19
H	1.094346	1	110.821856	1	62.051572	1	25	22	19
H	0.972231	1	107.094852	1	182.999603	1	28	25	22
N	1.384077	1	120.905589	1	176.668035	1	11	10	9
H	1.011574	1	118.559292	1	169.187505	1	32	11	10
H	1.011906	1	118.367893	1	17.606579	1	32	11	10
K	2.544650	1	94.896535	1	45.286457	1	4	1	2
C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
O	1.362862	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	0.987503	1	104.665403	1	0.000000	1	2	1	0
O	1.265310	1	128.119957	1	252.774714	1	1	2	3
O	1.992743	1	139.602820	1	54.420785	1	3	2	1
N	1.351377	1	120.290570	1	57.531455	1	1	2	3
C	1.406949	1	135.042984	1	8.735560	1	6	1	2
H	1.008717	1	108.821695	1	192.924620	1	6	1	2

C	1.400904	1	116.465307	1	148.747217	1	7	6	1
C	1.400252	1	122.167857	1	185.376665	1	9	7	6
C	1.391158	1	120.785303	1	357.282250	1	10	9	7
C	1.394749	1	117.929776	1	2.457912	1	11	10	9
C	1.397328	1	126.744892	1	333.081536	1	7	6	1
H	1.085498	1	120.508880	1	352.275743	1	13	7	6
H	1.087023	1	120.241120	1	179.053156	1	12	11	10
H	1.084887	1	118.510601	1	2.979943	1	9	7	6
H	1.084240	1	118.478841	1	176.722066	1	10	9	7
C	1.334510	1	120.076974	1	277.373794	1	5	3	2
C	1.523524	1	100.899055	1	217.315626	1	18	5	3
H	1.103743	1	119.524034	1	99.127393	1	18	5	3
H	1.107166	1	121.989184	1	333.494593	1	18	5	3
C	1.516222	1	116.482018	1	189.078290	1	19	18	5
H	1.101304	1	108.584156	1	66.528502	1	19	18	5
H	1.099948	1	108.322127	1	309.833293	1	19	18	5
C	1.519733	1	105.390988	1	177.778960	1	22	19	18
H	1.095545	1	111.315706	1	57.874922	1	22	19	18
H	1.096481	1	111.981248	1	298.214704	1	22	19	18
O	1.415676	1	110.961730	1	182.546678	1	25	22	19
H	1.097343	1	110.292032	1	302.785136	1	25	22	19
H	1.096457	1	110.226820	1	61.838120	1	25	22	19
H	0.970927	1	105.319566	1	182.306055	1	28	25	22
N	1.389970	1	120.320900	1	175.476596	1	11	10	9
H	1.009654	1	118.218682	1	168.407546	1	32	11	10
H	1.010892	1	117.874741	1	17.293257	1	32	11	10
K	2.590730	1	87.172286	1	28.725459	1	4	1	2

Anexo A 05 - Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para otimização e refino do possível estado de transição.

PM7 TS XYZ RECALC=1 DDMAX=0.5 AIGOUT

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0	0
O	1.379631	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0		
H	0.993652	1	110.914269	1	0.000000	0	2	1	0		
O	1.248950	1	118.541461	1	229.338176	1	1	2	3		
O	1.840398	1	91.650945	1	333.425525	1	1	2	3		
N	1.408437	1	115.481895	1	83.072387	1	1	2	3		
C	1.403594	1	126.911453	1	334.194208	1	6	1	2		
H	1.016195	1	115.347145	1	151.559956	1	6	1	2		
C	1.409046	1	117.411977	1	161.755330	1	7	6	1		
C	1.386237	1	120.358513	1	180.247468	1	9	7	6		
C	1.404800	1	119.994546	1	0.484049	1	10	9	7		
C	1.403923	1	119.799625	1	358.514740	1	11	10	9		
C	1.388369	1	120.102925	1	0.579638	1	12	11	10		
H	1.089664	1	119.427579	1	182.707459	1	13	12	11		
H	1.086259	1	120.168881	1	180.219079	1	12	11	10		
H	1.087558	1	119.989627	1	359.761930	1	9	7	6		
H	1.086352	1	119.915528	1	179.585246	1	10	9	7		
C	1.374007	1	119.068996	1	141.300248	1	5	1	2		
C	1.547427	1	108.457102	1	195.095731	1	18	5	1		
H	1.106010	1	109.901733	1	73.342179	1	18	5	1		
H	1.107925	1	109.035385	1	314.846661	1	18	5	1		
C	1.527156	1	109.990190	1	189.807154	1	19	18	5		
H	1.104863	1	108.775944	1	67.813065	1	19	18	5		
H	1.101321	1	109.979239	1	312.478896	1	19	18	5		
C	1.530344	1	110.800915	1	183.090551	1	22	19	18		
H	1.107835	1	110.937558	1	61.458640	1	22	19	18		
H	1.108018	1	110.844285	1	305.030358	1	22	19	18		
O	1.422518	1	104.601097	1	186.619251	1	25	22	19		
H	1.103429	1	112.202180	1	303.890236	1	25	22	19		
H	1.103056	1	112.087077	1	68.179253	1	25	22	19		
H	0.973615	1	110.532082	1	187.978543	1	28	25	22		
N	1.407433	1	119.967062	1	174.780875	1	11	10	9		
H	1.000119	1	116.838148	1	161.425414	1	32	11	10		
H	1.000114	1	116.833812	1	22.737223	1	32	11	10		
K	2.530027	1	88.855056	1	268.626065	1	5	1	2		

Anexo A 06 - Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para caracterização do estado de transição através de análise dos modos vibracionais.

pm7 force recalc=1

C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0
O	1.382844	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0
H	0.986898	1	112.400577	1	0.000000	0	2	1	0
O	1.244800	1	117.011614	1	208.397395	1	1	2	3
O	1.865223	1	91.391497	1	312.383468	1	1	2	3
N	1.405672	1	115.594619	1	60.883322	1	1	2	3
C	1.407857	1	125.738535	1	326.403618	1	6	1	2
H	1.014555	1	116.103210	1	152.576747	1	6	1	2
C	1.406920	1	117.711273	1	153.492131	1	7	6	1
C	1.386546	1	120.178791	1	179.944599	1	9	7	6
C	1.405477	1	119.999289	1	0.355438	1	10	9	7
C	1.404821	1	119.892134	1	358.967252	1	11	10	9
C	1.387155	1	119.944948	1	0.516749	1	12	11	10
H	1.095516	1	119.728089	1	182.808711	1	13	12	11
H	1.086195	1	120.185454	1	180.519732	1	12	11	10
H	1.088135	1	119.917494	1	359.299580	1	9	7	6
H	1.086156	1	119.928816	1	179.494252	1	10	9	7
C	1.373202	1	118.386601	1	153.549221	1	5	1	2
C	1.547539	1	107.934961	1	193.949283	1	18	5	1
H	1.105577	1	110.507849	1	72.074176	1	18	5	1
H	1.108121	1	109.018603	1	313.539584	1	18	5	1
C	1.526951	1	110.254253	1	174.950186	1	19	18	5
H	1.105890	1	108.383801	1	53.103244	1	19	18	5
H	1.101361	1	109.917548	1	297.764394	1	19	18	5
C	1.530351	1	110.470390	1	183.286270	1	22	19	18
H	1.107890	1	110.974182	1	61.608101	1	22	19	18
H	1.108396	1	110.882103	1	305.034829	1	22	19	18
O	1.422643	1	104.685054	1	186.718100	1	25	22	19
H	1.103390	1	112.185183	1	304.227075	1	25	22	19
H	1.103470	1	112.035287	1	68.451023	1	25	22	19
H	0.973401	1	110.463975	1	185.063146	1	28	25	22
N	1.405080	1	120.008526	1	175.273767	1	11	10	9
H	0.999890	1	117.107218	1	161.155023	1	32	11	10
H	0.999678	1	117.132356	1	21.209935	1	32	11	10
K	2.511472	1	87.213422	1	279.285711	1	5	1	2

Anexo A 07 - Arquivo de entrada do MOPAC2016 preparado para cálculo de coordenadas dinâmicas de reação (DRC)

DRC H-PRIORITY=0.5 KINETIC=300 GNORM=0
reagente.pdb

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
O	1.868000	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	0.965063	1	111.966781	1	0.000000	1	2	1	0
O	1.286453	1	109.149477	1	251.729051	1	1	2	3
O	1.410459	1	103.739702	1	17.456307	1	1	2	3
N	1.478998	1	102.455810	1	128.195107	1	1	2	3
C	1.406304	1	116.437535	1	90.230887	1	6	1	2
H	1.014748	1	113.456345	1	310.981144	1	6	1	2
C	1.410438	1	119.496936	1	56.563155	1	7	6	1
C	1.385816	1	120.320868	1	182.149316	1	9	7	6
C	1.405730	1	119.896112	1	358.482609	1	10	9	7
C	1.401966	1	120.086440	1	358.205667	1	11	10	9
C	1.388981	1	119.837526	1	2.791861	1	12	11	10
H	1.088214	1	119.718690	1	179.339275	1	13	12	11
H	1.085045	1	120.234643	1	182.341310	1	12	11	10
H	1.096812	1	118.796373	1	2.711478	1	9	7	6
H	1.085528	1	119.949019	1	179.604578	1	10	9	7
C	1.425904	1	113.368577	1	219.032914	1	5	1	2
C	1.531854	1	103.806078	1	187.401560	1	18	5	1
H	1.103245	1	108.690160	1	66.804276	1	18	5	1
H	1.104368	1	109.173969	1	307.724319	1	18	5	1
C	1.527217	1	109.968746	1	180.025623	1	19	18	5
H	1.108233	1	109.207040	1	57.802348	1	19	18	5
H	1.106204	1	109.575046	1	302.556391	1	19	18	5
C	1.530721	1	110.309155	1	181.114455	1	22	19	18
H	1.107746	1	111.020544	1	59.451699	1	22	19	18
H	1.108127	1	110.993937	1	302.731373	1	22	19	18
O	1.421821	1	104.669688	1	181.233463	1	25	22	19
H	1.103632	1	112.110191	1	299.001466	1	25	22	19
H	1.103692	1	112.089191	1	63.143495	1	25	22	19
H	0.973494	1	110.488245	1	182.565972	1	28	25	22
N	1.412298	1	119.682791	1	173.777462	1	11	10	9
H	1.002600	1	115.932712	1	161.322501	1	32	11	10
H	1.003259	1	115.900010	1	26.814037	1	32	11	10
K	2.458639	1	107.991066	1	328.829226	1	4	1	2