

ALLAN SOARES DEUSDARÁ

POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO EM SOLUÇÃO

São Paulo

2012

ALLAN SOARES DEUSDARÁ

POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO EM SOLUÇÃO

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Departamento de Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ardson dos Santos
Vianna Junior

São Paulo

2012

FOLHA DE APROVAÇÃO

Allan Soares Deusdará

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Departamento de Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ardson dos Santos
Vianna Junior

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

A todos que me ajudaram de alguma maneira ao longo deste trabalho e ao longo destes cinco anos de graduação.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

A minha mãe e irmã que tiveram de me aguentar falando sobre os resultados do trabalho, dificuldades e superações.

Ao Paulo F. Moreira por toda a ajuda na montagem dos equipamentos, orientações e dicas.

A Maria Veronica pela ajuda com o cromatógrafo mal-humorado.

Ao Denis Chicoma por toda a ajuda e paciência prestada ao longo de quase oito meses de atividades no laboratório.

Ao professor Ardson pela orientação, conselhos e atenção dispendida no decorrer deste trabalho.

“Passarei por este caminho uma só vez;
por isso, se existe qualquer bem ou qualquer gesto
de bondade que eu possa fazer em benefício do ser
humano, que eu faça já. Que eu não o adie ou
negligencie, pois por aqui jamais passarei.”

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso tem por objetivo o estudo experimental da reação de polimerização de estireno em solução. Foi realizada a reação de polimerização em diferentes temperaturas, obteve-se a conversão de monômero ao longo do tempo e a massa molecular do poliestireno. Após diferentes ensaios foi confirmado que a presença do oxigênio no meio reacional inibe a reação. O oxigênio pode ser retirado por meio do sopro de gás nitrogênio, mas deve ser realizado com cautela para evitar a perda do conteúdo do reator por arraste. As conversões finais de monômero ficaram entre 5% (70 °C) e 38% (100 °C). As massas moleculares numérica e ponderal média estiveram na faixa de 8500 g/mol e 12800 g/mol respectivamente. A polidispersão média foi de 1,5. De modo geral, a conversão final de monômero aumenta e a massa molecular diminui com a elevação da temperatura, contudo, este último efeito não foi possível ser verificado. Aplica-se a modelagem da reação e verifica-se que representa bem os resultados experimentais.

ABSTRACT

This course completion assignment has the objective of study the reaction of polymerization of styrene in solution. The reaction is carried out at different temperatures and obtains the final monomer's conversion and polystyrene molecular weight. After some tests it was concluded that the presence of oxygen in the reactor inhibits the reaction. Oxygen can be removed by blowing nitrogen gas, but must be carefully performed to avoid loss of reactor content by dragging. The final monomer's conversion ranged from 5% (70 °C) and 38% (100 °C). The number-average molecular weight was 8500 g/mol and the weight-average molecular weight was 12800 g/mol. The polydispersity index average was 1,5. In general, the final conversion increases and molecular weight decreases with increasing temperature, however, this last effect could not be verified. The reaction is modeled and its results are similar to the experimental results.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção de polímeros e evolução da população.	4
Figura 2 - Esquema do princípio de funcionamento do SEC.....	10
Figura 3 - Cromatografia por exclusão de tamanhosSEC.	12
Figura 4 - Esquema da unidade experimental.	21
Figura 5 - Esquema da unidade experimental otimizada.....	22
Figura 6 - Gráfico da conversão de monômero em função do tempo.....	28
Figura 7 - Conversão em função da temperatura segundo o modelo.....	29
Figura 8 - Comparativo entre modelo e resultados experimentais.	30
Figura 9 - Comparativo com e sem nitrogênio durante a reação.....	31
Figura 10 - Conversão com vazão de nitrogênio.	32
Figura 11 - Conversão em função da temperatura.	34
Figura 12 - Efeito do inibidor na reação.....	35
Figura 13 - Efeito da concentração de estireno no f para AIBN.	36
Figura 14 - Comparativo entre a conversão experimental e prevista.	36
Figura 15 - Conversão experimental e modelo a 90 °C.....	37
Figura 16 - Conversão experimental e modelo a 90 °C.....	38
Figura 17 - Conversão experimental e modelo a 80 °C.....	38
Figura 18 - Conversão experimental e modelo a 70 °C.....	39
Figura 19 - Conversão experimental e modelo a 100 °C.....	40
Figura 20 - Resultado obtido do GPC para reação a 100 °C.....	41
Figura 21 - Resultado obtido do GPC para reação a 100 °C.....	41
Figura 22 - Resultado obtido do GPC para reação a 100 °C.....	42
Figura 23 - Curva de calibração para poliestireno.	42
Figura 24 - Distribuição de massas moleculares.	43
Figura 25 - Dependência de $-rm$ e M_w com a temperatura.	44
Figura 26 - Espectro Raman inicial e final - P _{sol} _7.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeitos adversos das substâncias utilizadas.	20
Tabela 2 - Massa das substâncias utilizadas.	23
Tabela 3 - Planejamento de experimentos.	25
Tabela 4 - Carga inicial para 80 °C e 370 rpm.	27
Tabela 5 - Dados para conversão para 80 °C e 370 rpm.	27
Tabela 6 - Balanço de massa do experimento.	33
Tabela 7 - Razão das taxas de reação.	40
Tabela 8 - Mn e Mw das amostras.	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objetivos	1
1.2.	Estrutura do trabalho	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.	Histórico	3
2.2.	Classificação dos polímeros	4
2.3.	Polimerização em etapas.....	5
2.4.	Polimerização em cadeia.....	6
2.5.	Técnicas de polimerização.....	7
2.6.	Massa molecular	8
2.7.	Cromatografia de exclusão por tamanho molecular.....	10
2.8.	Mecanismo de polimerização em cadeia	12
2.9.	Modelagem de reator de polimerização em batelada	17
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1.	Substâncias empregadas.....	19
3.2.	Componentes da unidade experimental	20
3.2.1.	Componentes da unidade experimental otimizada	22
3.3.	Procedimento experimental	23
3.3.1.	Montagem do reator	23
3.3.2.	Preparação das substâncias	23
3.3.3.	Carregamento do reator	23
3.3.4.	Amostragem	24
3.3.5.	Demais controles	24
3.4.	Planejamento de experimentos.....	24
3.5.	Procedimento analítico	25

3.5.1. Gravimetria	25
3.5.2. Raman	25
3.5.3. Cromatografia	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1. Resultados experimentais preliminares	27
4.2. Modelo preliminar	29
4.3. Resultados do reator modificado	30
4.4. Estimacão da eficiência do iniciador - f	35
4.5. Comparac�o do modelo e resultados experimentais	37
4.6. Determinac�o das massas moleculares	40
4.7. Espectroscopia da reac�o	45
5. CONCLUSÃO	46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas que são formadas unindo uma grande quantidade de pequenas moléculas. Estas pequenas moléculas que combinadas umas às outras formam os polímeros são denominadas monômeros e a esta reação dá-se o nome de polimerização (ODIAN, 2004).

Os polímeros podem ocorrer de forma natural, como os derivados de plantas e animais, e têm sido utilizados há muitos séculos. Dentre esses materiais incluem-se madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais como proteínas, enzimas, amidos e celulose são importantes em processos biológicos e fisiológicos em plantas e animais (CALLISTER, 2007).

Devido à pesquisa científica moderna foi possível determinar as estruturas moleculares deste grupo de materiais e desenvolver inúmeros polímeros a partir de pequenas moléculas orgânicas (CALLISTER, 2007).

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a influência nas propriedades finais do polímero para diferentes condições de operação da reação de polimerização de estireno em solução. Os seguintes objetivos específicos são também perseguidos:

- Estudar técnicas analíticas para determinação das propriedades do polímero por meio dos seguintes equipamentos e técnicas: espectroscopia Raman, cromatografia de exclusão de tamanho e gravimetria;
- Desenvolver e aperfeiçoar as habilidades laboratoriais.

1.2. Estrutura do trabalho

O trabalho está estruturado em seis capítulos, incluindo a introdução. No primeiro capítulo apresentam-se os objetivos do trabalho e estrutura da dissertação.

No capítulo 2 é desenvolvida uma revisão bibliográfica relacionada aos polímeros e à cinética via radicais livres. Também se apresenta brevemente as técnicas de determinação da distribuição das massas moleculares e conversão.

No capítulo 3 os materiais utilizados na realização da polimerização no reator batelada. Também é descrita a metodologia aplicada para a realização do experimento bem como para obtenção de dados.

No capítulo 4 é realizada a apresentação e discussão dos resultados obtidos.

No capítulo 5 é apresentada a conclusão do trabalho. Por fim, as referências estão descritas no capítulo 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A palavra polímero introduzida por Jöns Jacob Berzelius em 1832 é derivada das palavras do grego clássico *poly* que significa “muitas” e *meros* que significa “partes” (CANTO, 2004) (FRIED, 1995).

Os polímeros são macromoléculas construídas pela união de um grande número de moléculas pequenas. As moléculas pequenas, chamadas de monômeros, combinadas umas as outras formam o polímero. A reação em que os monômeros se unem é denominada polimerização (ODIAN, 2004).

2.1. Histórico

O início da ciência dos polímeros é datado do século XIX com Charles Goodyear, que desenvolve o processo de vulcanização, transformando a borracha natural em um elastômero de grande importância para a fabricação de pneus (FRIED, 1995).

Christian Friedrich Schönbein em 1846 reagiu a celulose do algodão com ácido nítrico obtendo nitrato de celulose (CANTO, 2004). Em seguida, John Wesley Hyatt, desenvolveu após diversos testes, o celulóide, substituto do marfim, e que foi o primeiro termoplástico feito pelo homem e a ser patenteado, isto em 1870 (CANTO, 2004) (FRIED, 1995).

Em 1907, Leo Baekeland produziu o baquelite. Na década de 1930, pesquisadores da DuPont nos Estados Unidos produziram uma variedade de novos polímeros incluindo a borracha sintética e materiais com propriedades especiais como o nylon (PA) e o teflon (PTFE). Já em 1938 a Dow produzia toneladas de poliestireno. Em 1939, pela primeira vez era sintetizado o polietileno de baixa densidade pelos cientistas da ICI na Inglaterra (FRIED, 1995).

Durante a II Guerra Mundial esforços para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, principalmente borrachas sintéticas se intensificaram. Nos anos 1950, Ziegler e Natta desenvolveram independentemente uma família de catalisadores de metais de transição que propiciou a comercialização de polipropileno como *commodity* (FRIED, 1995).

Durante a primeira metade do século XX, Hermann Staudinger, brilhante químico orgânico reunia evidências experimentais para comprovar à comunidade científica a existência de macromoléculas. Desde 1920, Staudinger já defendia essa

tese pela qual foi muito criticado. Após conseguir comprovar a existência das macromoléculas, em 1953 recebeu o Prêmio Nobel em Química pelo seu pioneirismo no estudo destas moléculas (CANTO, 2004).

Entre as décadas de 1960 e 1970 houve o desenvolvimento de polímeros de alto desempenho que passariam a competir com os materiais tradicionais, como os metais, em aplicações automotivas e até aeroespaciais (FRIED, 1995). Nesta época, a produção mundial de plástico ultrapassou a de ferro (CANTO, 2004).

Após a II Guerra Mundial, o volume de produção de polímeros tem aumentado como ilustrado na Figura 1. O consumo anual também tem se elevado alcançando no ano 2000 um valor aproximado de 20 kg/hab (MEYER, et al., 2005).

Este enorme crescimento de produção de polímeros ocorre devido à substituição de materiais tradicionais por materiais poliméricos. Além de propriedades interessantes, a relativa facilidade de processamento contribui para esse comportamento (MEYER, et al., 2005).

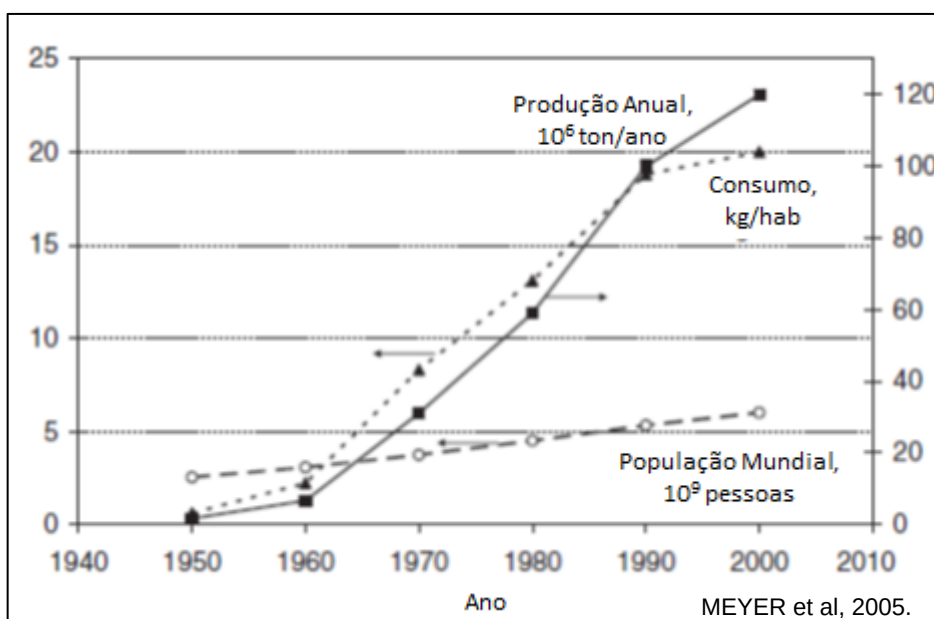


Figura 1 - Produção de polímeros e evolução da população.

2.2. Classificação dos polímeros

Embora existam milhares de polímeros que já foram sintetizados e muitos que ainda estão por vir, todos os polímeros podem ser classificados em grupos que facilitam a discussão sobre suas propriedades.

Os polímeros podem ser classificados em dois grupos por conta de seu comportamento com relação à temperatura. Os polímeros que são facilmente moldados fundem-se por aquecimento e solidificam por resfriamento em um

processo reversível são classificados como termoplásticos. Estes polímeros são lineares ou ramificados (ODIAN, 2004) (MANO, et al., 2004).

Quanto aos polímeros que possuem estrutura reticulada, com ligações cruzadas, e que são infusíveis dá-se o nome de termorrígido (MANO, et al., 2004).

Polímeros podem ser classificados de acordo com sua estrutura, sendo separados em duas classes: polímeros de adição e de condensação. Os polímeros de adição são formados a partir de reações de adição, sem subproduto. Já os polímeros de condensação são gerados por reações de condensação onde há a liberação de pequenas moléculas como H_2O , HCl e KCl (MANO, et al., 2004).

Também podem ser classificados quanto ao mecanismo de polimerização, sendo duas classificações possíveis: polimerização em cadeia e em etapas. Geralmente uma reação de condensação é por etapas e reações de adição são em cadeia (ODIAN, 2004).

Homopolímeros são polímeros com uma única unidade repetidora, assim, pode haver homopolímeros com dois monômeros diferentes. Já quando existem duas ou mais unidades repetidoras têm-se copolímeros. O arranjo dos copolímeros pode ser alternado, em bloco, ao acaso, enxertado ou graftizado (FOGLER, 1999).

2.3. Polimerização em etapas

A polimerização em etapas é definida como a que envolve uma reação aleatória de duas moléculas que podem ser a combinação de um monômero, um oligômero ou uma molécula de cadeia longa. Elevada massa molecular somente é alcançada próximo do fim da polimerização quando quase todo o monômero foi consumido (FRIED, 1995).

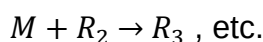
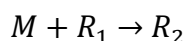
Na polimerização em etapas, há a necessidade de que haja dois grupos funcionais diferentes em cada extremidade do monômero ou em monômeros diferentes. Dentre os grupos funcionais comuns estão $-OH$, $-COOH$, $-COCl$ e $-NH_2$ (FOGLER, 1999).

Como a maioria das reações em etapas são reações de condensação, há a eliminação de pequenas moléculas, sendo geralmente água. O crescimento das moléculas é mais lento se comparado à em cadeia, os estágios de iniciação, propagação e terminação se confundem de forma que as reações se processam semelhantemente ao que ocorre com moléculas não poliméricas (ODIAN, 2004) (FOGLER, 1999).

2.4. Polimerização em cadeia

As reações de polimerização em cadeia caracterizam-se pela formação de espécies químicas a partir do monômero cuja estabilidade relativa torna-as reativas. Estas espécies químicas podem ser radicais livres, íons, ou complexos de coordenação.

Nas reações em cadeia há a necessidade de um iniciador (I) e a reação com o monômero (M) ocorre da seguinte forma (FOGLER, 1999):



O mecanismo de polimerização é composto por três etapas básicas: iniciação, propagação e terminação.

Os monômeros com um grupo doador de elétrons segue o caminho catiônico, assim, monômeros com um grupo receptor de elétrons segue o caminho aniônico. Alguns polímeros que possuem um grupo substituinte estável por ressonância com anéis aromáticos podem ser polimerizados por mais de uma forma, este é o caso do poliestireno, que é polimerizado tanto via radicais livres como por via aniônica (FRIED, 1995).

Para que haja a reação de polimerização em cadeia, há a necessidade de uma etapa de iniciação para que comece o crescimento do polímero. A iniciação ocorre por agentes físicos ou químicos. Agentes físicos são radiações eletromagnéticas de baixa energia como o calor, radiações ultravioletas e micro-ondas. Agentes químicos podem ser percompostos (peróxidos ou hidroperóxidos), azoderivados, ácidos e bases de Lewis, sistemas catalíticos Ziegler-Natta, dentre outros (MANO, et al., 1999).

A reação do iniciador com o monômero forma uma espécie ativa (R) que reage com mais monômeros aumentando o tamanho do radical livre, esta é a etapa de propagação. Como o centro ativo permanece na molécula em crescimento, é possível obter polímeros de alta massa molecular com baixas conversões (MANO, et al., 1999).

O centro ativo é extinto ou pela reação com outro centro ativo ou por combinação ou por desproporcionamento. Este último ocorre quando há a transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia para outra em crescimento, saturando uma extremidade e criando uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia (MANO, et al., 1999).

2.5. Técnicas de polimerização

As técnicas empregadas nas reações de polimerização podem ser divididas em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Em sistemas homogêneos, todos os componentes da reação estão na mesma fase, diferentemente da heterogênea (MANO, et al., 1999).

Há duas técnicas em sistemas homogêneos, a polimerização em massa e a polimerização em solução.

A polimerização em massa utiliza monômero e iniciador apenas. A reação por ser exotérmica provoca um aumento da viscosidade, dificultando a acessibilidade do monômero aos centros ativos das cadeias em crescimento. Isto faz com que não haja uniformidade no polímero produzido, podendo atingir massa molecular elevada (MANO, et al., 1999).

A polimerização em solução permite maior controle da temperatura, menor efeito da viscosidade e maior homogeneidade das condições de polimerização comparada a em massa. Como dificuldade encontra-se a toxicidade e dificuldade de manuseio do solvente o que dificulta sua aplicação em escala industrial (MANO, et al., 1999). Além disso, há a dificuldade de separação do polímero da solução (FRIED, 1995).

São técnicas em sistemas heterogêneos: polimerização em lama, em emulsão, em suspensão, interfacial e em fase gasosa.

A polimerização em lama é uma técnica em que o polímero formado é insolúvel no meio reacional, assim é uma reação em solução com precipitação. A polimerização em emulsão utiliza monômero, iniciador, solvente e emulsificante para formar micelas (MANO, et al., 1999).

A polimerização em suspensão utiliza monômero, iniciador, solvente (comumente água) e espessante (mantém a dispersão), em cada partícula dispersa ocorre uma polimerização em massa. A temperatura geralmente é baixa, ocorre agitação constante e vigorosa, ao final da reação o polímero precipita no formato de

pérolas. Esta técnica é a mais aplicada na produção industrial de poliestireno (MANO, et al., 1999).

Na polimerização interfacial geralmente se utiliza ao menos dois monômeros diferentes e a reação ocorre na interface de dois solventes cada um com um monômero diferente. A polimerização gasosa é a técnica mais recente, as reações utilizam monômeros gasosos e ocorre em leito fluidizado (MANO, et al., 1999).

2.6. Massa molecular

A massa molecular de um polímero é de suma importância para suas propriedades e suas aplicações. Por exemplo, as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são consequência de uma elevada massa molecular. Assim, é frequente o controle da massa molecular e da distribuição de massas moleculares como forma de se obter as propriedades desejadas (MANO, et al., 1999).

A literatura de polímeros considera três tipos de massas moleculares: massa molecular numérica média, massa molecular ponderal média e massa molecular viscosimétrica média. Em todos os casos, para sua determinação há a necessidade de que o polímero seja solúvel (MANO, et al., 1999).

A massa molecular numérica média (M_n) depende no número de moléculas de polímeros na solução. É definido como a massa total de todas as moléculas na amostra de polímero dividido pelo número total de mols presentes. O M_n está expresso na Equação 1 (ODIAN, 2004):

$$M_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x}$$

Equação 1

Onde:

M_n – Massa molecular numérica média

M_x – Massa molecular de moléculas classe x

N_x – Número de moléculas classe x

A massa molecular ponderal média (M_w) tem expressão semelhante à primeira, a diferença é que o M_w atribui mais importância para as moléculas de massa molecular elevada.

$$M_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x}$$

Equação 2

Onde:

M_w – Massa molecular ponderal média

M_x – Massa molecular de moléculas classe x

N_x – Número de moléculas classe x

A massa molecular viscosimétrica média considera também a forma das macromoléculas presentes na solução:

$$M_v = \left[\frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x^{a+1}}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Equação 3

Onde:

M_v – Massa molecular viscosimétrica média

M_x – Massa molecular de moléculas classe x

N_x – Número de moléculas classe x

a – Constante (dependente do polímero, do solvente e da temperatura)

O quociente M_w/M_n permite avaliar a heterogeneidade das massas moleculares, à essa razão, dá-se o nome de polidispersão. Um material com polidispersão igual a 1 significa que todas as moléculas presentes na amostra possuem a mesma massa molecular. Na indústria, a polidispersão fica em torno de 2 e dependendo da necessidade pode ser mais elevado (MANO, et al., 1999).

Há formas diferentes para determinar cada uma das três diferentes massas moleculares que resultam em valores diferentes, cada maneira de cálculo foca em uma característica principal, número na massa média, peso na massa ponderal média, peso e forma das macromoléculas na massa viscosimétrica.

A massa molecular média pode ser determinada por processos que avaliem as propriedades coligativas do polímero. Processos que permitem a determinação desta propriedade são a crioscopia, ebulioscopia, osmometria de pressão de vapor, osmometria de membrana e, em casos especiais, a determinação dos grupos terminais (MANO, et al., 1999).

Para a massa molecular ponderal média aplicam-se técnicas de espalhamento de luz e ultracentrifugação das quais se obtém resultados absolutos. Já a massa molecular viscosimétrica média é determinada por viscosimetria e não é um método absoluto, assim, há a necessidade do emprego de polímeros padrão

adicionalmente do conhecimento de constantes obtidas na literatura (MANO, et al., 1999).

A cromatografia de exclusão por tamanho molecular permite obter toda a distribuição de massas moleculares. Como os valores são relativos em sua análise, utiliza-se um polímero-padrão (MANO, et al., 1999).

2.7. Cromatografia de exclusão por tamanho molecular

A cromatografia de exclusão por tamanho molecular (*size exclusion chromatography*, SEC), também conhecida por cromatografia de permeação a gel (*gel permeation chromatography*, GPC) é um dos métodos de separação e análise de materiais poliméricos mais aplicados. A SEC é um tipo de cromatografia líquida e, portanto, o polímero a ser analisado necessita ser solúvel (LUCAS, et al., 2001).

Esta técnica permite a obtenção da distribuição de massa molecular e não somente de seus parâmetros. A técnica apresenta seus resultados em escala relativa, portanto há a necessidade do uso de polímeros padrão (LUCAS, et al., 2001).

Na SEC, a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular, o mecanismo de separação é apresentado na Figura 2 abaixo:

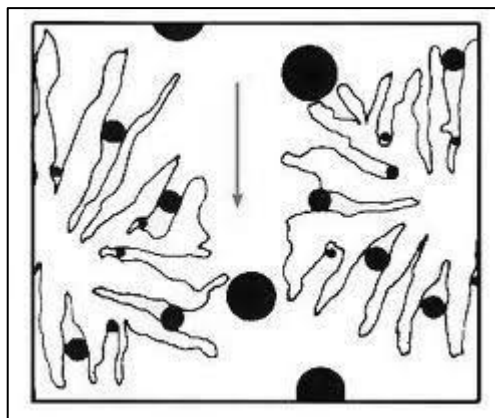


Figura 2 - Esquema do princípio de funcionamento do SEC.

O recheio da coluna é constituído de partículas porosas com diversos tamanhos, de modo que parte das moléculas da amostra consiga ter acesso ao poro. Ao volume total da fase móvel denomina-se volume de poro (V_p) e somado ao volume intersticial (V_o) é o chamado volume morto (LUCAS, et al., 2001).

Suponha que uma amostra de solução contendo moléculas de polímero de tamanhos distintos. As moléculas que tiverem tamanho grande o suficiente para não entrar nos poros têm um volume de eluição igual ao volume intersticial (V_o).

Assim, essas moléculas são eliminadas da coluna primeiro. Contudo, moléculas muito pequenas podem difundir pelos poros demandando maior quantidade de solvente (e conseqüentemente de tempo) para alcançar a saída da coluna, seu volume de eluição é $V_o + V_p$ (LUCAS, et al., 2001).

Assim, para um caso geral, vale a Equação 4:

$$V_e = V_o + K \cdot V_p$$

Equação 4

Onde o K é o coeficiente de distribuição do soluto e assume os seguintes valores:

K=0 – soluto totalmente excluído dos poros;

0<K<1 – soluto sofre permeação seletiva;

K=1 – soluto totalmente permeado nos poros

Desta maneira, nenhuma molécula poderá eluir antes do volume intersticial e depois do volume da soma do volume de poro com o intersticial.

Para que se tenha sucesso na separação da fase estacionária, o recheio da coluna necessita ter tamanho de poros comparável ao do tamanho das macromoléculas, ter calibração linear e não possuir qualquer tipo de interação com a substância a ser analisada, como adsorção (LUCAS, et al., 2001).

Como as colunas são disponíveis com diferentes tamanhos de poros, colocam-se em série várias colunas de diferentes tamanhos de poros. Para a calibração utilizam-se geralmente amostras de poliestireno monodisperso, isto é, polidispersão=1 (LUCAS, et al., 2001).

Quanto ao solvente para a fase móvel geralmente utiliza-se tetrahidrofurano (THF), contudo, deve-se tomar cuidado porque o THF absorve água com facilidade. Assim, o THF deve ser seco com sódio e mantido em atmosfera inerte durante o funcionamento do equipamento. Para se evitar a presença de peróxidos no solvente, utiliza-o recém-destilado e com estabilizante para peróxidos (LUCAS, et al., 2001).

Para determinar a massa molecular das amostras, primeiramente amostras padrão de poliestireno são analisadas nas mesmas condições em que a amostra desconhecida será submetida. No cálculo da massa molecular, considera-se que a altura dos picos no cromatograma, Figura 3, correspondente a cada volume eluído é proporcional à quantidade da fração de massa da amostra. Este cálculo

pode ser realizado manualmente ou por *softwares* que acompanham cromatógrafos mais modernos (LUCAS, et al., 2001).

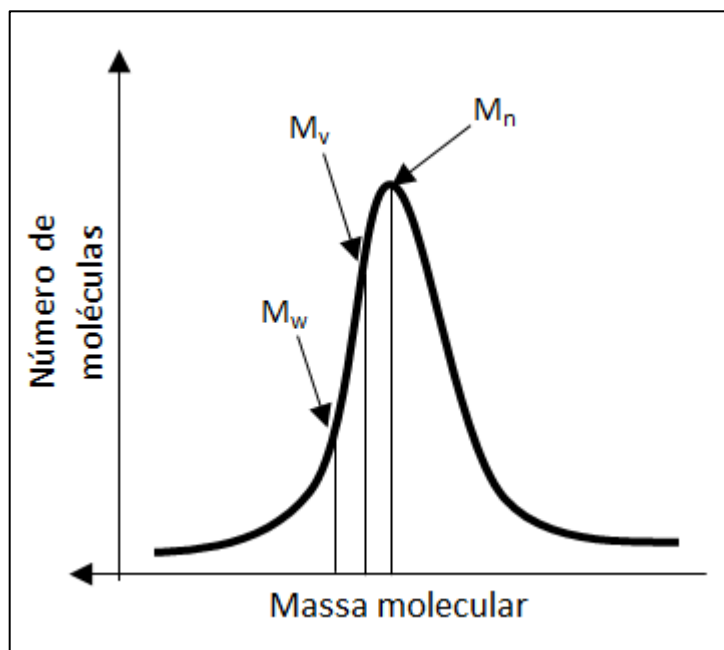


Figura 3 - Cromatografia por exclusão de tamanhos SEC.

2.8. Mecanismo de polimerização em cadeia

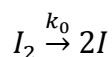
O equacionamento descrito nas seções 2.8. e 2.9. fundamenta-se no capítulo 7 do Fogler (FOGLER, 1999). Abaixo segue as reações que são consideradas em cada uma das etapas da polimerização via radicais livres.

Iniciação

A etapa de iniciação é composta por duas reações. A primeira é a de produção de radicais livres e a segunda é a adição destes radicais ao monômero, de modo a produzir os radicais poliméricos (ODIAN, 2004).

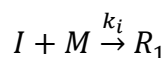
Pode-se utilizar um componente que se decomponha com facilidade, de modo a formar radicais livres. Estes iniciadores podem formar em sua decomposição dois radicais idênticos (monofuncionais) ou diferentes radicais (multifuncionais) (FOGLER, 1999).

O iniciador empregado neste trabalho, azo-bis-isobutironitrila (AIBN), é um exemplo de iniciador monofuncional:



Onde k_0 é a constante cinética da dissociação do iniciador.

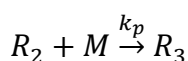
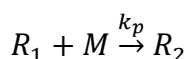
A reação entre o monômero (M) e o iniciador (I) do tipo monofuncional ocorre desta forma:



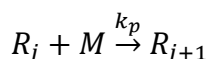
Onde k_i é a constante cinética da etapa de iniciação.

Propagação

Na etapa de propagação, o radical reage com novas moléculas de monômero:



Generalizando, tem-se:

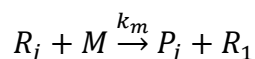


Onde k_p é a constante cinética de propagação. Adota-se que esta constante é a mesma para a adição de cada monômero na molécula reativa. Esta é geralmente uma boa suposição para moléculas em que ao menos dois ou mais monômeros foram adicionados a R_1 e para baixas conversões de monômero (FOGLER, 1999).

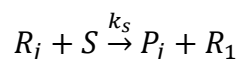
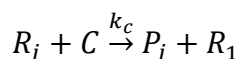
Transferência de cadeia

Há a possibilidade de que haja a reação de um radical polimérico com uma molécula de monômero, solvente ou outra espécie química de forma com que a molécula termine seu crescimento. Este tipo de reação é denominado transferência de cadeia.

O radical polimérico pode reagir com o monômero gerando um radical R_1 e uma molécula de polímero (P_j):



Analogamente, para o solvente e para outras espécies:



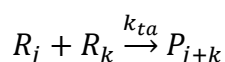
Os diferentes radicais que são originados destas reações podem ser considerados de mesma reatividade se comparados a R_1 e formam R_2 , pela etapa de

propagação, da mesma maneira. Também se considera que as taxas específicas de reação são independentes do comprimento da cadeia (FOGLER, 1999).

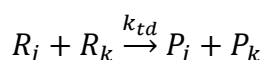
Terminação

A formação de polímero morto pode ocorrer ou por adição (combinação) ou desproporcionamento (ODIAN, 2004):

1. Adição (combinação) de dois polímeros em crescimento:



2. Terminação por desproporcionamento:



Onde k_{ta} e k_{td} são a constante cinética de terminação por adição e por desproporcionamento, respectivamente.

Taxa de reação

A taxa de formação do iniciador (I) deve considerar que apenas parte do iniciador (I_2) se decompõe de maneira a reagir com o monômero. Assim, considera-se que uma fração f do iniciador reagirá adequadamente. Este f é a eficiência do iniciador, e seu valor varia entre 0,3 e 0,8 (ODIAN, 2004).

Cada etapa da reação é considerada como elementar (FOGLER, 1999), isto é, a reação ocorre em uma única etapa, sem intermediários e a ordem da velocidade de reação é dada pelos coeficientes estequiométricos.

A velocidade de formação do radical iniciador (r_{If}) é dada por:

$$r_{If} = 2fk_0[I_2]$$

Equação 5

A velocidade de formação de R_1 (r_{R1}), na etapa de iniciação é igual à velocidade de consumo de iniciador ($-r_i$):

$$r_{R1} = -r_i = k_i[M][I]$$

Equação 6

Como o radical livre iniciador é muito reativo, isto é, reage logo em seguida após ser formado, sua taxa de formação é zero. Esta é a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) (FOGLER, 1999).

$$r_I = 2fk_0[I_2] - k_i[M][I] = 0$$

Equação 7

Assim, pode-se encontrar [I]:

$$[I] = \frac{2fk_0[I_2]}{k_i[M]}$$

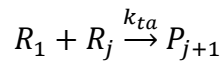
Equação 8

Portanto, substituindo o resultado da Equação 8 na Equação 6:

$$-r_i = 2fk_0[I_2]$$

Equação 9

O radical R_1 pode submeter-se a reação de terminação por adição das seguintes formas:



Assim, o consumo dos radicais R_1 por terminação pode ser equacionado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} -r_{1t} &= k_{ta}[R_1]^2 + k_{ta}[R_1][R_2] + k_{ta}[R_1][R_3] + \dots + k_{ta}[R_1][R_j] + \dots \\ -r_{1t} &= k_{ta}[R_1] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] \end{aligned}$$

Equação 10

A taxa de consumo dos radicais R_1 considerando sua geração, reação de propagação e a terminação por adição e desproporcionamento, além de transferência de cadeias, é a seguinte:

$$\begin{aligned} -r_1 &= -r_i + k_p[R_1][M] + k_{ta}[R_1] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] + k_{td}[R_1] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] \\ &\quad - k_m[M] \sum_{j=2}^{\infty} [R_j] - k_c[C] \sum_{j=2}^{\infty} [R_j] - k_s[S] \sum_{j=2}^{\infty} [R_j] \end{aligned}$$

Equação 11

Generalizando a taxa de consumo dos radicais poliméricos com j unidades de monômero ($j \geq 2$):

$$\begin{aligned} -r_j &= k_p[M]([R_j] - [R_{j-1}]) + (k_{ta} + k_{td})[R_j] \sum_{i=1}^{\infty} [R_i] + k_m[R_j][M] + k_c[R_j][C] \\ &\quad + k_s[R_j][S] \end{aligned}$$

Equação 12

Definindo $[R^*]$ como sendo a concentração total de radicais R_j :

$$[R^*] = \sum_{j=1}^{\infty} [R_j]$$

Equação 13

E k_t como sendo a constante de terminação ($k_t = k_{ta} + k_{td}$). Somando a Equação 12 para cada um dos radicais poliméricos de tamanho $j = 2$ até $j = \infty$ e incluindo o resultado da Equação 13, tem-se:

$$\sum_{j=1}^{\infty} -r_j = -r_i + k_t [R^*]^2$$

Equação 14

A velocidade de terminação (r_j) é dada por:

$$r_j = k_t [R^*]^2$$

Equação 15

Utilizando novamente a hipótese de estado pseudo-estacionário (HEPE), tem-se que o somatório das taxas de produção de cada radical polimérico é igual a zero. Assim, pode-se encontrar a concentração total de radicais livres:

$$[R^*] = \sqrt{\frac{-r_i}{k_t}} = \sqrt{\frac{2fk_0[I_2]}{k_t}}$$

Equação 16

Despreza-se a parte de consumo de monômero por transferência de cadeia. Assim, a taxa de consumo de monômero, $-r_m$, é dada pelo consumo pelo iniciador e pelas etapas de propagação (r_p).

$$r_M = -r_i + -r_p = -r_i + k_p [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j]$$

Equação 17

Com a hipótese de cadeia longa, considera-se que a velocidade de consumo de monômero é dada pela etapa de propagação, sendo muito maior que a velocidade de iniciação. Matematicamente, pode-se representar esta hipótese como:

$$\frac{r_p}{r_i} \gg 1$$

Equação 18

Substituindo r_p e r_i obtém-se:

$$\frac{r_p}{r_i} = \frac{-k_p[M][R^*]}{-k_i[M][I]} = \frac{k_p(2fk_0[I_2])^{1/2}}{k_i(2fk_0[I_2]/k_i[M])} = \frac{[M]}{[I_2]^{1/2}} \sqrt{\frac{k_p^2}{2fk_0k_t}}$$

Equação 19

Assim, a taxa de consumo de monômero com a hipótese de cadeia longa é dada por:

$$-r_M = r_p = k_p[M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] = k_p[M][R^*]$$

Equação 20

Substituindo o R^* tem-se finalmente:

$$-r_M = k_p[M] \sqrt{\frac{2fk_0[I_2]}{k_t}}$$

Equação 21

2.9. Modelagem de reator de polimerização em batelada

A equação de balanço massa para o componente A para um reator de batelada é dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = r_A$$

Equação 22

Aplicando o balanço de massa para o monômero, tem-se:

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_M = k_p[M] \sqrt{\frac{2fk_0[I_2]}{k_t}}$$

Equação 23

O balanço de massa para o iniciador (I_2) resulta em:

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = k_0[I_2]$$

Equação 24

Integrando a Equação 24 com a condição inicial de $I_2 = I_{20}$ a $t = 0$, obtém-se a equação do iniciador em função do tempo:

$$[I_2] = [I_{20}]e^{-k_0t}$$

Equação 25

Substituindo a expressão da concentração do iniciador (Equação 25) na Equação 23:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sqrt{\frac{2fk_0[I_{20}]}{k_t}} e^{-k_0 t/2}$$

Equação 26

Integrando a Equação 26 tem-se:

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \left(\frac{8k_p^2 f[I_{20}]}{k_0 k_t} \right)^{\frac{1}{2}} (e^{-\frac{k_0 t}{2}} - 1)$$

Equação 27

A Equação 27 permite a determinação da curva da conversão de monômero em polímero em função do tempo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais descritos neste capítulo foram determinados após acompanhamento em projeto na área de polímeros com orientação do professor Dennis Chicoma Lara. Durante as atividades foi proporcionada a oportunidade de familiarizar-se com os equipamentos e a rotina de experimentos.

A partir desta atividade, projetou-se com maior clareza o procedimento experimental a ser realizado.

3.1. Substâncias empregadas

Todas as substâncias utilizadas não passam por qualquer purificação prévia. Utiliza-se da forma em que estão disponíveis pelo fornecedor.

1. Estireno (ES), utilizado como monômero na reação de polimerização em solução. BASF, pureza industrial;
2. Tolueno (T), empregado como solvente na reação. Vetec, pureza de 99,5%;
3. Azo-bis-isobutironitrila (AIBN), utilizado como iniciador da reação de polimerização. MIG Química, PA;
4. Metanol (MET), utilizado para separar o polímero formado do monômero reagido. F. Maia, pureza de 99,8%;
5. Tetrahidrofurano (THF), utilizado como solvente para análise cromatográfica – SEC. Solvente para limpeza de peças do aparato experimental. J. T, Baker, pureza de 99,997%;
6. Nitrogênio gasoso (N₂), remoção de oxigênio do reator. White Martins, pureza industrial;
7. Acetona (ACE), solvente utilizado na limpeza de vidrarias. Synth, pureza de 99,5%.

Na Tabela 1 apresenta-se um resumo dos efeitos adversos das substâncias envolvidas no experimento. Consultando a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ de cada um dos compostos conclui-se que o trabalho deve ser conduzido com o uso de máscara, luvas adequadas e avental.

Tabela 1 - Efeitos adversos das substâncias utilizadas.

Composto	Efeitos adversos
Estireno	Nocivo e potencial cancerígeno ().
Tolueno	Nocivo ().
AIBN	Baixa toxicidade ().
Metanol	Vapor tóxico causador de cegueira ou morte mesmo em pequenas quantidades (30 a 100 mL) ().
THF	Irritante aos olhos e sistema respiratório ().
Nitrogênio gasoso	Asfixiante simples ().
Acetona	Moderadamente tóxico e severamente irritante ().

Além dos cuidados relacionados à toxicidade, o estireno, tolueno e metanol são inflamáveis e todo o procedimento deve ser realizado com cautela de modo a evitar fontes de ignição (faíscas, chamas ou calor excessivo).

Em caso de incêndio, é recomendado o uso de extintor de pó químico, ou de dióxido de carbono. Caso haja contato com a pele deve-se lavar a região com água por 15 minutos antes de consultar um médico.

3.2. Componentes da unidade experimental

O arranjo do reator em batelada envolve os seguintes componentes ilustrados na Figura 4 e descritos em seguida:

1. Reator de vidro de 5 bocais (500mL), realização da reação e controle da temperatura;
2. Termômetro, verificação da temperatura da solução do reator;
3. Agitador (Ética), misturar o monômero ao iniciador;
4. Manta térmica (Nalgon Equipamentos Científicos), aquecer e manter a temperatura constante;

5. Tacômetro óptico (TD-704 Instrutherm).

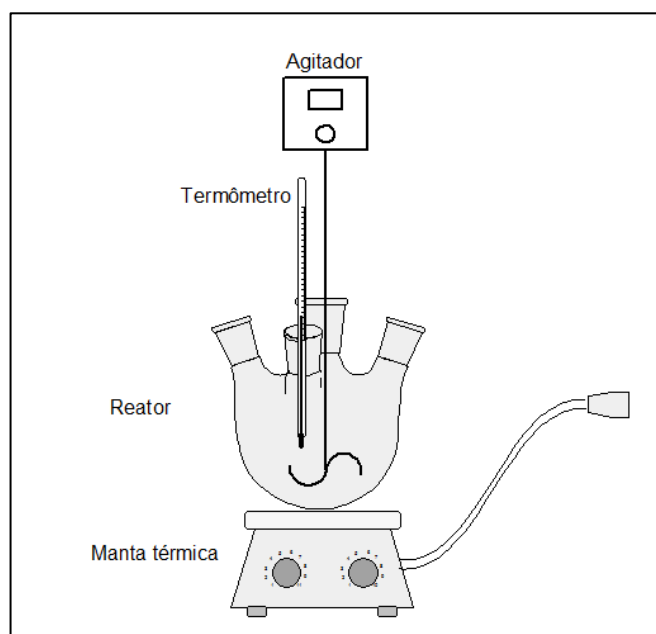


Figura 4 - Esquema da unidade experimental.

Para a análise gravimétrica utilizam-se os seguintes materiais e equipamentos:

6. Balança de precisão (Marte A200);
7. Placas de Petri, armazenamento das amostras de polímero;
8. Estufa, secagem de amostras;
9. Frascos com tampa, armazenagem das amostras de polímero;
10. Pipetas de Pasteur, coleta de amostras do reator e gotejamento de metanol na placa de Petri.

Adicionalmente inclui-se um cilindro de nitrogênio para borbulhamento no reator para a retirada do oxigênio (inibidor da reação de polimerização).

Para a cromatografia utilizam-se os seguintes materiais e equipamentos:

11. Cromatógrafo (Class-VP Shimadzu), caracterização do polímero;
12. Balões volumétricos de 5 mL, preparação de solução para GPC;
13. Filtro (Milipore Millex-HV Hydrophilic PVDF 0,45 μm), remoção de sólidos e umidade;
14. Seringa de precisão (Hamilton 50 μL), injeção de amostra no cromatógrafo.

3.2.1. Componentes da unidade experimental otimizada

Um aprimoramento foi efetuado na unidade experimental no intuito de eliminar o efeito de vaporização do reator. Assim, foi acoplado ao reator um condensador alimentado com água de um banho termostático (Julabo ED Láctea). A unidade é representada na Figura 5.

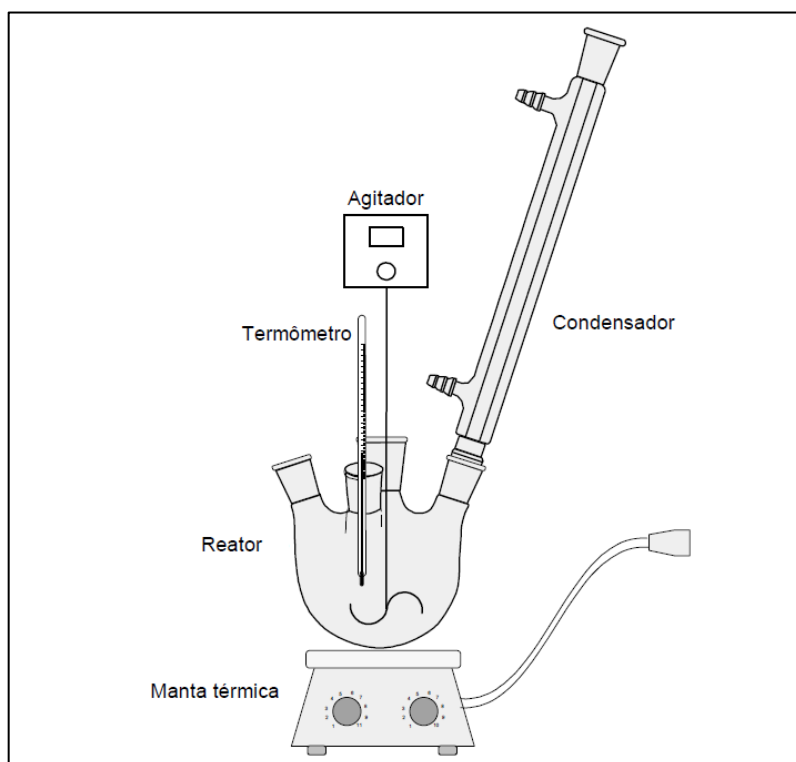


Figura 5 - Esquema da unidade experimental otimizada.

3.3. Procedimento experimental

3.3.1. Montagem do reator

Inicia-se o trabalho montando o reator, utilizam-se dois suportes verticais com garras para sustentar o motor do agitador, acomoda-se a manta térmica em um desses suportes e o controlador de rotação e temperatura no outro suporte.

O reator utilizado possui quatro bocais além do central. Assim, uma das entradas é utilizada para medir a temperatura com um termômetro comum utilizando-se uma rolha perfurada. Todas as demais entradas são fechadas com rolhas comuns. As rolhas de borracha são cobertas por fita de politetrafluoretileno para evitar sua degradação pelo tolueno. A entrada central possui uma rolha com furo central por onde se insere o eixo do agitador.

Uma rolha com furo e um tubo de vidro são utilizados para alimentar o reator com nitrogênio.

Atentar-se também para que ao montar o reator ele esteja alinhado na vertical para evitar que o agitador encoste-se à parede do reator podendo quebrá-lo. Colocar o termômetro de forma que fique submerso na solução durante todo o experimento e que não entre em contato com o agitador.

3.3.2. Preparação das substâncias

Utilizando todos os equipamentos individuais de proteção e trabalhando na capela pesar as substâncias e armazená-las em béqueres com filme plástico. A receita a ser seguida é a apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Massa das substâncias utilizadas.

Substância	Massa (g)
Tolueno	160
Estireno	39
AIBN	1

3.3.3. Carregamento do reator

Primeiro carrega-se o reator com o tolueno, reserva-se parte dele (aproximadamente 40 mL) para dissolver o AIBN. Para isso pode-se utilizar um agitador magnético (peixinho) no próprio béquer em que o AIBN se encontra.

Com o reator carregado de tolueno iniciar a alimentação de gás nitrogênio. A vazão deve ser a menor possível para diminuir o arraste de solvente com o gás. Manter a vazão de nitrogênio por 30 minutos.

Inicia-se também o aquecimento do solvente com a manta térmica, aquecer até aproximadamente 20 °C a menos da temperatura de operação da reação.

Passado o tempo de alimentação de nitrogênio, carregar o reator com o estireno e em seguida a solução de AIBN. Iniciar contagem do tempo de reação.

3.3.4. Amostragem

As amostras são retiradas a cada 30 minutos. Parte da amostra é para a análise gravimétrica e parte para posterior análise no Raman. Em ambas as amostras devem-se adicionar metanol para precipitar o polímero da solução de tolueno.

3.3.5. Demais controles

O controle da temperatura requer atenção porque a reação de polimerização é exotérmica. A temperatura tende a ser mais instável na primeira hora de reação, depois varia com menor intensidade.

A vazão de nitrogênio também deve ser verificada periodicamente pois faz com que mais energia tenha que ser fornecida pela manta pois há o resfriamento do reator com o sopro de gás. Qualquer alteração desta vazão pode gerar grandes saltos de temperatura em poucos minutos.

Há também a necessidade de se aferir a rotação do agitador de modo a manter a uniformidade em todos os experimentos.

3.4. Planejamento de experimentos

O trabalho segue uma sequência de experimentos com condições especificadas, conforme apresentado na Tabela 3:

Tabela 3 - Planejamento de experimentos.

Experimento	Temperatura (°C)	Monômero (% mass.)	Solvente (% mass.)	Iniciador (% mass.)
1	70	19,5	80,0	0,5
2	80	19,5	80,0	0,5
3	90	19,5	80,0	0,5
4	100	19,5	80,0	0,5

Devido à limitação imposta pelo ponto de ebulição (111 °C (YAWS, 2003)) do solvente tolueno à pressão de 1 atm não realiza-se o experimento a temperaturas mais elevadas.

3.5. Procedimento analítico

3.5.1. Gravimetria

A análise gravimétrica consiste em determinar a massa de polímero presente em uma amostra para poder calcular a conversão. Para tanto, uma placa de Petri tem sua massa pesada (m_0). Adiciona-se o metanol para precipitar o polímero e o monômero não reagido (aproximadamente 2,000 g) (m_2). Após tarar a balança, adiciona-se a amostra do reator (aproximadamente 1,5 g) e pesa-se (m_1). Armazena-se a placa em estufa a uma temperatura elevada por um período até que a massa fique constante. Após esse procedimento a placa é pesada pela última vez (m_3).

Desta maneira a conversão de polímero é dada pela massa final de polímero dividida pela massa da amostra inicial.

$$Conversão = \frac{m_3 - m_0}{y_{m0}m_1}$$

Equação 28

Assim, necessita-se obter a fração mássica de monômero no meio reacional no início da reação (y_{m0}). Esta fração é a razão entre a massa de estireno e a massa total no início da reação.

3.5.2. Raman

Cada amostra a ser analisada é colocada em cubeta de quartzo. O equipamento utilizado é o Bruker FRA 106/S. A configuração empregada é a de 256 escaneamentos, potência do laser de 100 mW.

As cubetas após análise são lavadas com água destilada, com acetona e novamente com água sendo depois secas.

3.5.3. Cromatografia

As placas com polímero são guardadas para a análise de cromatografia. As placas terão o polímero dissolvido em THF. Como o volume empregado na coluna de cromatografia é de 45 μL , a massa da placa (aproximadamente 100 μg) é suficiente para a análise.

Como inicialmente não é conhecida a faixa de tamanho das moléculas, as soluções das amostras de polímero devem ser feitas com a concentração mínima do equipamento. Consultando o manual do equipamento (Class-VP Shimadzu), é recomendado a concentração de até 2,0 mg/mL.

Com o uso de balança de precisão prepara-se as soluções de polímero em THF com uso de balão volumétrico de 5 mL. Os balões preparados são vedados com filme plásticos e armazenados sob refrigeração. Antes de ser injetada na coluna de separação, as amostras são filtradas para a remoção de qualquer sólido e umidade.

O cromatógrafo deve ser limpo com THF tempo suficiente para sua estabilização. Após estabilizado, o equipamento é balanceado e zerado na escala.

Injeta-se a amostra utilizando seringa especial de volume de 50 μL e inicia-se a análise. Com o uso de curvas de poliestireno padrão, obtém-se a faixa de massa molecular da amostra.

Como condições de operação do cromatógrafo estão o período de análise de 50 minutos, fase móvel THF, vazão de 1 mL/min, volume de amostra injetada 45 μL e temperatura da coluna 40 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais de conversão e massas moleculares para diferentes temperaturas. Também são apresentadas simulações da cinética desenvolvida.

A sequência de experimentos da Tabela 3 foi realizada nas instalações do Semi-Industrial no Laboratório de Reações Químicas (LAR) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As experiências foram realizadas em capela adequada e todo o material residual foi descartado seguindo boas normas de segurança.

4.1. Resultados experimentais preliminares

Os dados nas tabelas seguintes são coletados ao longo dos experimentos. Por meio destes resultados obtém-se a conversão de monômero.

Na Tabela 4 e Tabela 5 estão apresentados os dados coletados de um experimento realizado a 80 °C.

Tabela 4 - Carga inicial para 80 °C e 370 rpm.

Carga Inicial	Teórica (g)	Real (g)
Tolueno	160,00	161,7
Estireno	39,00	39,245
AIBN	1,00	1,042

Tabela 5 - Dados para conversão para 80 °C e 370 rpm.

Código	Placa	Tempo (min)	Tempo real (min)	Placa vazia (g)	Metanol (g)	Amostra (g)	Placa seca (g)
Psol 4.0	0	0	3,5	42,478	1,988	1,490	42,467
Psol 4.1	1	30	30	34,848	2,003	1,290	34,862
Psol 4.2	2	60	60	54,573	2,029	1,283	54,609
Psol 4.3	3	120	121	70,074	1,989	1,442	70,146
Psol 4.4	4	180	179	59,858	2,005	1,396	59,944
Psol 4.5	5	90	93	58,493	2,150	1,369	58,551
Psol 4.6	6	150	151	43,953	2,201	1,435	44,023

Aplica-se a Equação 28 para os resultados obtidos para os diferentes experimentos e obtém-se a conversão de monômero em polímero. A Figura 6 apresenta o gráfico da conversão calculada para um conjunto preliminar de resultados.

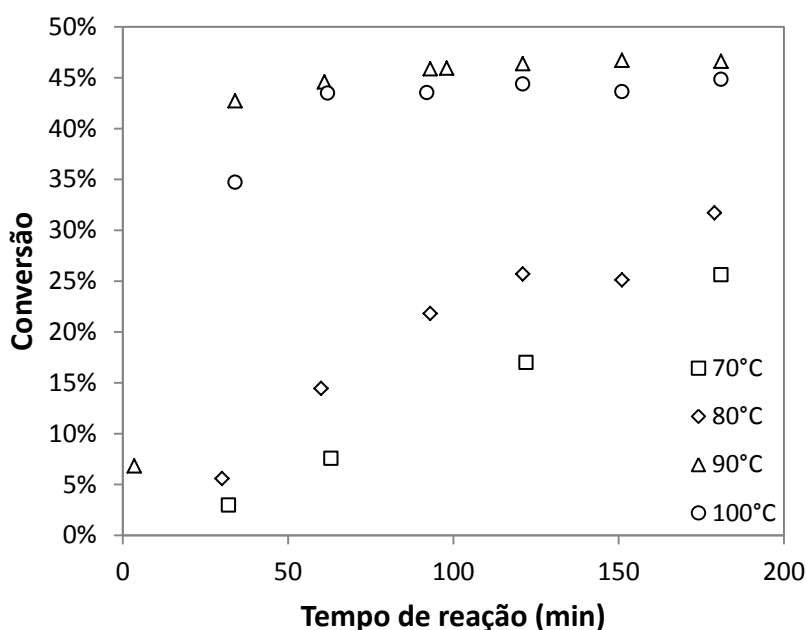


Figura 6 - Gráfico da conversão de monômero em função do tempo.

Verifica-se que a conversão a 90 °C foi mais elevada que a 100 °C, este efeito pode ser justificado porque a temperatura ao longo do experimento de 90 °C elevou-se até 110 °C no início da reação. A temperatura somente alcançou 90 °C com 30 min de reação.

A reação de 70 °C apresenta menor quantidade de pontos coletados, pois foi a primeira reação realizada. Com base neste resultado, buscando melhor visualização da conversão ao longo da reação optou-se por coletar amostras a cada 30 min para os demais experimentos.

A partir destes resultados preliminares constata-se que a velocidade da reação de polimerização aumenta com a elevação da temperatura. Nota-se que para as temperaturas de 100 °C e 90 °C a conversão estabilizou-se em valores inferiores a 50% de conversão.

Uma possível justificativa para esta baixa conversão é a existência de vaporização de parte do monômero porque ocorreu o abaixamento do nível do reator ao final de 30 minutos de gás nitrogênio soprado.

Esta perda de monômero pode ser evitada com a inclusão de um condensador na unidade experimental. Realiza-se esta modificação na unidade experimental, o esquema da unidade está na Figura 5.

4.2. Modelo preliminar

Com o intuito do melhor entendimento do comportamento da reação empregou-se a modelagem desenvolvida no item 2.9.

Assim, para a condição dos experimentos aplicou-se a Equação 27, resultado do desenvolvimento do modelo da reação de polimerização. As constantes cinéticas para o caso de solvente sendo tolueno, o iniciador AIBN e o monômero estireno, com as etapas de reação de iniciação, propagação e terminação por adição são apresentadas abaixo (MEZAKI, et al., 1997):

$$f = 0,4$$

$$k_i = 1,58 \cdot 10^{15} \exp\left(-30800 \frac{\text{cal}}{RT}\right)$$

$$\frac{k_t}{k_p^2} = \frac{k_{ta}}{k_p^2} = 1,10 \cdot 10^{-5} \exp\left(-13200 \frac{\text{cal}}{RT}\right)$$

Onde f é adimensional e k_i , k_p e k_{ta} em $\text{L}/(\text{mol.s})$.

Na Figura 7 apresentam-se os resultados para cada uma das temperaturas de reação do experimento. As reações em 100 °C e 70 °C estão em tracejado, pois são extrapolações do modelo cujas constantes cinéticas são válidas na faixa entre 75 °C e 95 °C.

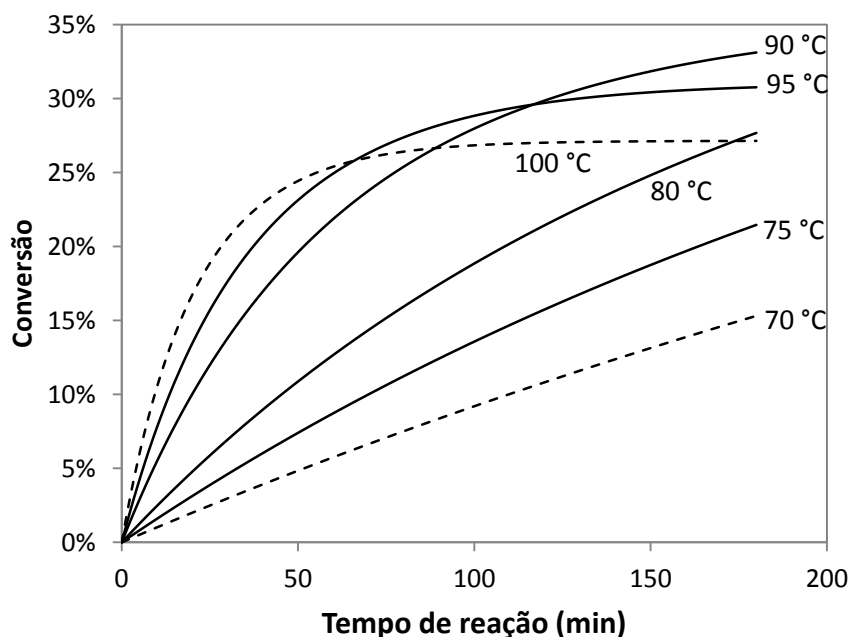


Figura 7 - Conversão em função da temperatura segundo o modelo.

Observa-se que em baixas temperaturas a reação tem quase comportamento linear e com elevadas temperaturas a conversão final passa por um ponto de máximo próximo dos 90 °C.

Verifica-se também que para as condições e proporções utilizadas no experimento, a conversão não chega aos 100% provavelmente devido à baixa concentração de iniciador e de monômero que torna as reações de terminações mais prováveis de ocorrer.

Embora se tenha justificado a baixa conversão da reação outra questão ainda necessita de resposta. A questão de por que as conversões encontradas nos experimentos resultaram em conversões mais elevadas do que as do modelo.

Esta verificação pode ser vista, por exemplo, para a reação de 90 °C com condensador na qual a conversão final encontrada foi de 40% e, segundo o modelo, deveria ser de no máximo de 27%. O comparativo é ilustrado na Figura 8.

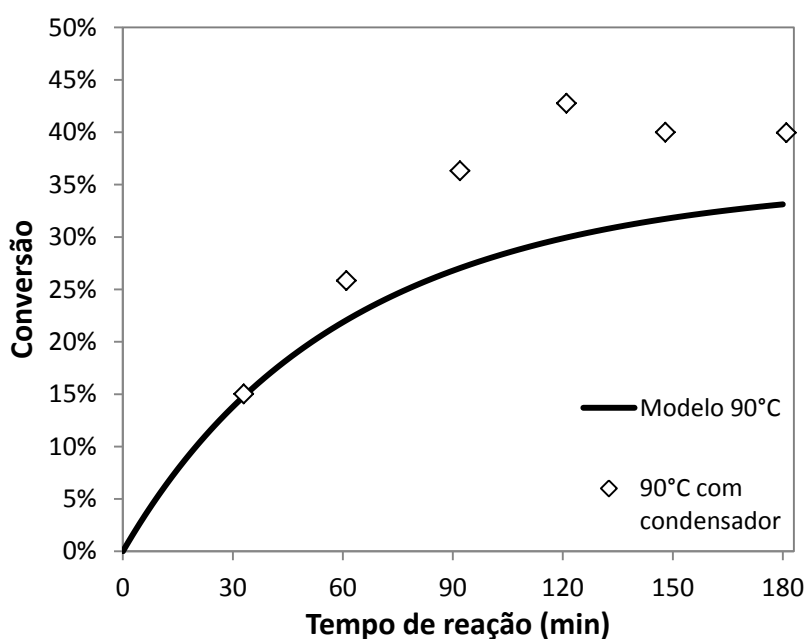


Figura 8 - Comparativo entre modelo e resultados experimentais.

Assim, uma nova modificação ao experimento é proposta. Esta modificação é a de alimentar o reator com nitrogênio durante a reação. A motivação é verificar se a ausência de oxigênio influencia significativamente os resultados.

4.3. Resultados do reator modificado

Realizou-se a alteração, passando a fornecer gás nitrogênio ao reator durante todo o experimento. Deste modo, trabalhou-se com experimentos na

temperatura de 90 °C, variando a condição de vazão de nitrogênio. Na Psol_7 a vazão de nitrogênio foi no início (30 min antes da reação), na Psol_8 ao longo do experimento (contínua) e elevada e na Psol_9 contínua e moderada. A Figura 9 apresenta as conversões das três reações.

Como esperado, a conversão aumentou com a vazão de nitrogênio no meio reacional.

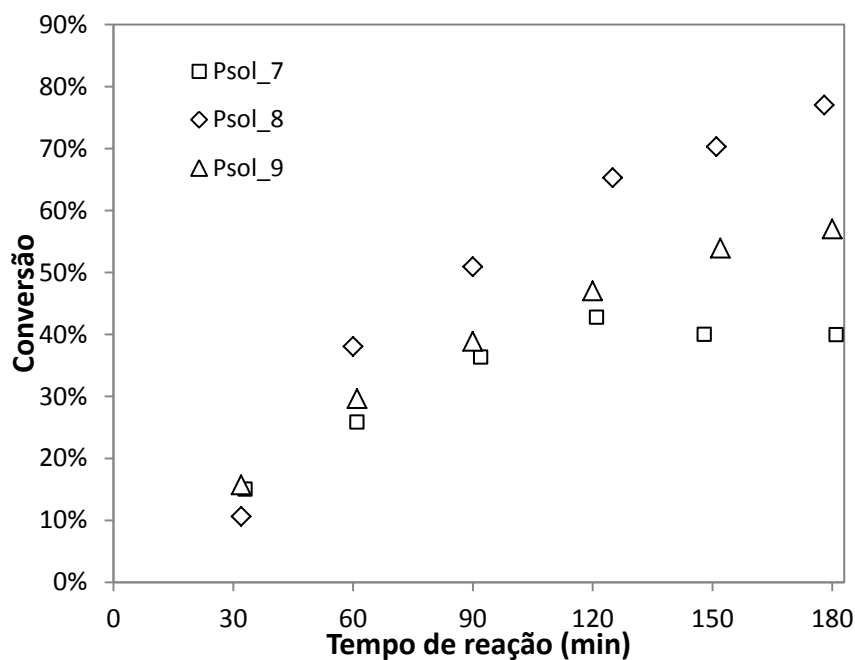


Figura 9 - Comparativo com e sem nitrogênio durante a reação.

Tendo por objetivo verificar a reprodutibilidade deste efeito da vazão de N_2 , realizou-se mais uma série de experimentos. A Psol_10 à vazão contínua e moderada, e a Psol_11 e Psol_12 à vazão contínua e elevada.

Como resultado verificou-se que há reprodutibilidade e que realmente a conversão aumentou com a elevação da vazão de N_2 . Apresentam-se os resultados de conversão na Figura 10.

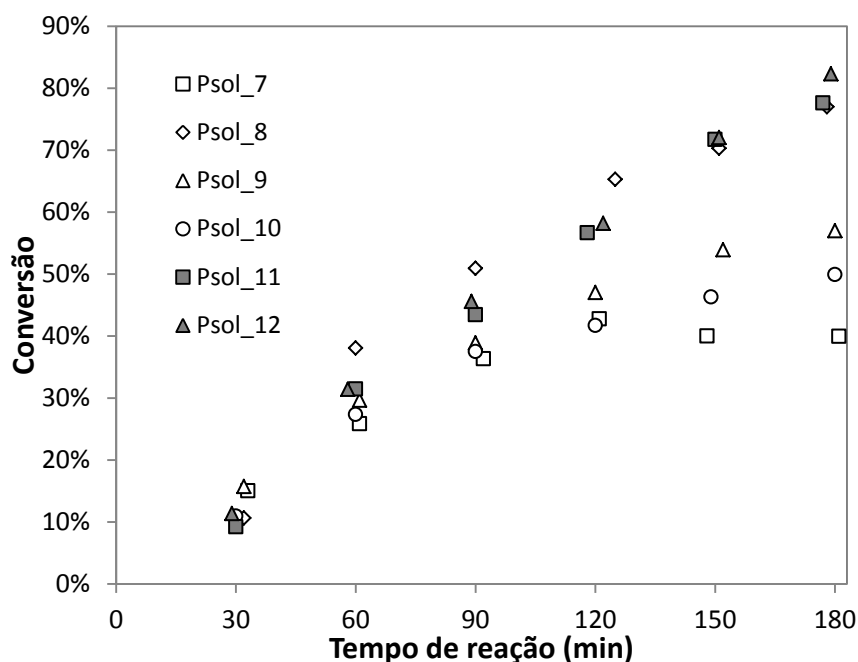


Figura 10 - Conversão com vazão de nitrogênio.

Contudo, como a conversão pode atingir elevados valores, próximos de 80%, sendo que o modelo indica conversões abaixo de 50%?

Segundo a Equação 28, a conversão ao longo do experimento depende da quantidade de polímero formado e da quantidade inicial de monômero no meio reacional. Portanto, quando se tem maior conversão significa que maior quantidade de polímero é produzida.

A princípio, a vaporização do meio reacional não sendo neutralizada pelo condensador, ou uma vazão de nitrogênio em demasiado acarretando arrasto de vapor, levaria apenas a uma perda da quantidade de solvente e de monômero.

Para se avaliar a perda de solvente e monômero por vaporização pesou-se as massas finais do reator e estimou-se as massas utilizadas nas amostras para espectroscopia.

Assim, para a Psol_12, a massa inicial, somando tolueno, estireno e AIBN é de 200,8 g. A massa final no reator é de 113,2 g. A massa total utilizada na gravimetria é 9,1 g e a massa utilizada para a espectroscopia é estimada em 5,3 g. Portanto, a massa final presente no reator deveria ser de 181,2 g.

Desta forma, há uma diferença de 68 g que é atribuída à vaporização. A vaporização de aproximadamente 34% do conteúdo do reator não pode ser desprezada.

A elevada conversão pode então ser justificada pela vaporização de solvente em maior quantidade que o monômero devido à diferença de pontos de ebulição e consequentemente de pressão de vapor. Esta maior vaporização de solvente faz com que a solução fique mais concentrada em monômero e iniciador, favorecendo a cinética de polimerização.

Realiza-se mais um grupo de experimentos sem o uso de nitrogênio. Desta forma, espera-se que não haja perda de massa por arraste no condensador. Os experimentos foram realizados nas quatro temperaturas estipuladas, 70 °C, 80 °C, 90 °C e 100 °C.

Como a massa das amostras para espectroscopia não eram pesadas, optou-se por não realizar as coletas delas. A massa final do conteúdo do reator foi pesada.

A Tabela 6 apresenta a massa inicial do reator, a massa retirada para a análise gravimétrica, a massa final prevista pelo balanço de massa, a massa real e a diferença percentual:

Tabela 6 - Balanço de massa do experimento.

Experimento	Inicial (g)	Amostras (g)	Final esperada (g)	Final real (g)	Diferença
Psol_13 – 100 °C	200,763	8,572	192,191	187,990	2,2%
Psol_14 – 90 °C	200,412	10,916	189,496	185,739	2,0%
Psol_15 – 80 °C	200,740	9,756	190,984	187,961	1,6%
Psol_16 – 70 °C	200,646	11,218	189,428	185,932	1,8%

Desta forma, verifica-se que o experimento ocorreu sem perda significativa da massa reacional. A perda de, em média, 3,6 g de conteúdo reacional pode ser explicada pelas quantidades residuais presentes nas vidrarias, e vazamento pelo orifício do eixo do agitador.

Os resultados de conversão para estes quatro experimentos são apresentados na Figura 11:

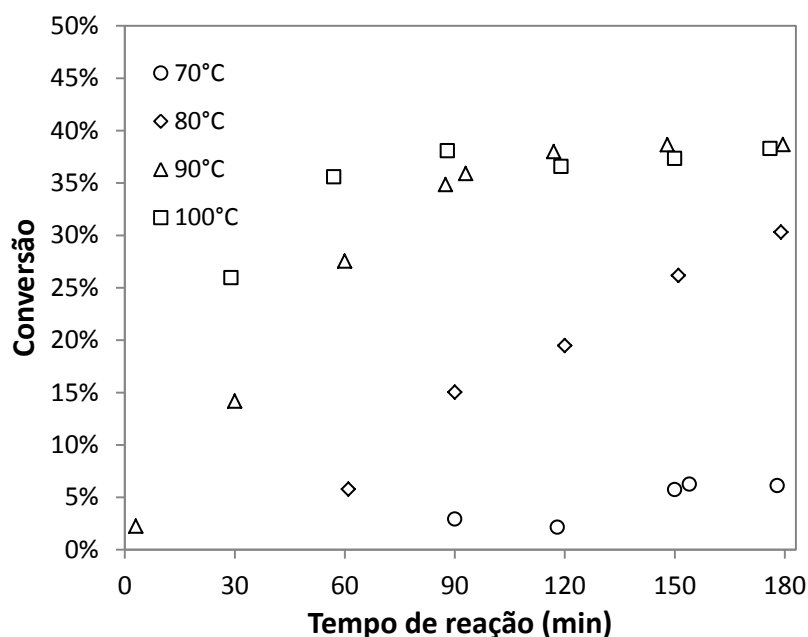


Figura 11 - Conversão em função da temperatura.

Pode-se concluir que a conversão final a 90 °C é semelhante à em 100 °C com a diferença de que a reação em temperatura mais elevada alcança conversão máxima com mais rapidez.

A reação de 80 °C evidencia o tempo sem aumento da conversão provocado pelo possível inibidor presente no monômero e pela presença de oxigênio na atmosfera do reator.

O oxigênio é um poderoso inibidor, seu efeito no experimento é o de reagir com os radicais do meio reacional. Diferentemente do retardante, que apenas diminui a eficiência e reage com parte dos radicais. O efeito na conversão do polímero é o de deslocar a curva de conversão ao longo do tempo, sem modificar sua tendência (ODIAN, 2004).

Este efeito do oxigênio, presente no meio reacional, é evidenciado na Figura 12 onde se tem dois experimentos: Psol_4 e Psol_15. A primeira com fornecimento de nitrogênio, e o segundo sem. As curvas de conversão são semelhantes, apenas estão deslocadas no tempo.

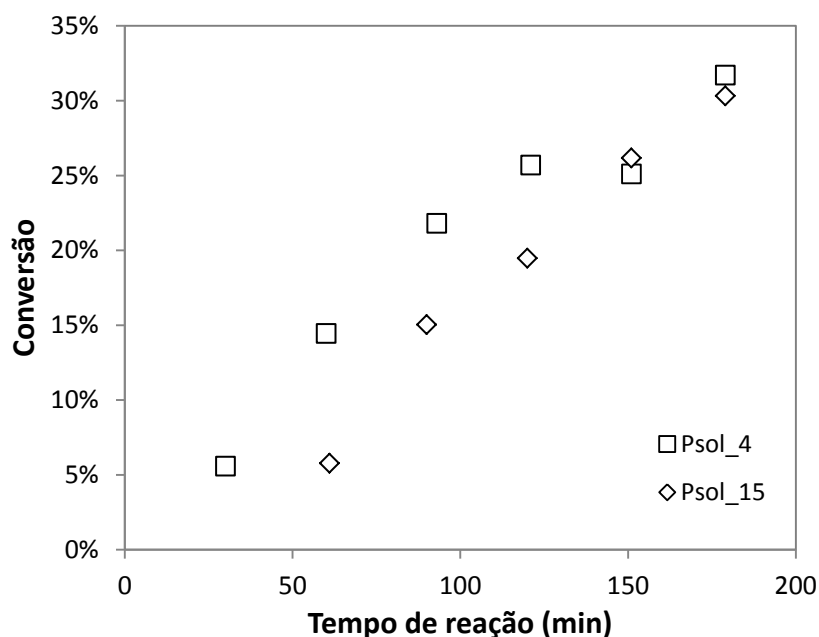


Figura 12 - Efeito do inibidor na reação.

4.4. Estimação da eficiência do iniciador - f

Por meio dos resultados experimentais determinados é feito o ajuste do modelo, resumido na Equação 27. O ajuste é feito através da minimização do erro quadrático, sendo o erro, a diferença quadrática entre a conversão experimental e a conversão prevista pelo modelo.

Utilizando a função *Solver* do *software* Microsoft Excel, variou-se o valor de f , de modo a minimizar a soma dos erros de todas as observações. A técnica empregada é a de Gradiente Reduzido Generalizada Não Linear.

O dado experimental escolhido para a realização da minimização dos erros é o Psol_14 porque os resultados apresentaram nenhum *outlier* aparente.

Como resultado obteve-se $f = 0,7$ (0,687) resultado dentro da faixa de 0,3 e 0,8 considerada na literatura (ODIAN, 2004). Adicionalmente, apresenta-se na Figura 13 os resultados do f para diferentes concentrações de estireno e de AIBN. Para o experimento realizado $[M] = 1,65$ mol/L e $[I_2] = 4,36$ g/L. Assim, o resultado encontrado encontra-se próximo destes resultados experimentais.

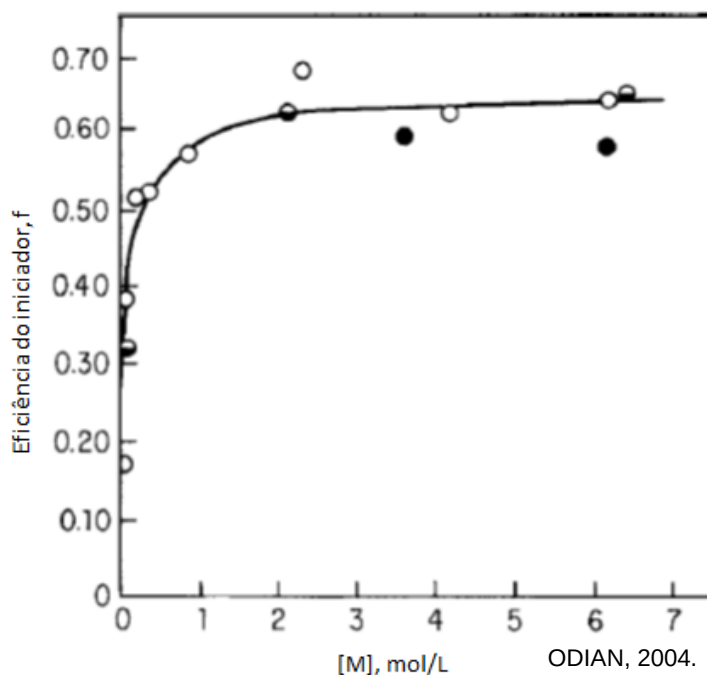


Figura 13 - Efeito da concentração de estireno no f para AIBN.

O modelo aproximou-se dos resultados experimentais, abaixo na Figura 14 segue o gráfico dos resultados experimentais pelos resultados previstos. Neste gráfico, o ideal é que os pontos estejam alinhados à reta $y = x$. Realiza-se a regressão dos pontos e encontra-se um coeficiente angular da reta próximo de 1 (0,952), coeficiente linear baixo (0,015) e $R^2=0,981$.

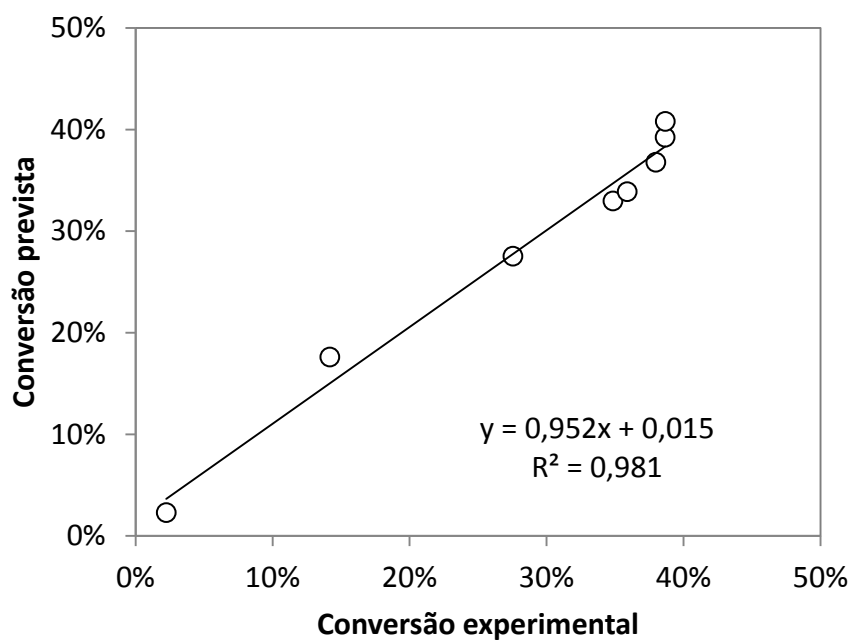


Figura 14 - Comparativo entre a conversão experimental e prevista.

4.5. Comparação do modelo e resultados experimentais

Os gráficos comparativos do modelo e dos resultados experimentais contêm as barras de incerteza dos valores de conversão (X). Aplicou-se a lei da propagação das incertezas na Equação 28 para se encontrar a incerteza da conversão (σ_X) (VUOLO, 1999).

$$\sigma_X^2 = \left(\frac{\partial X}{\partial m_3}\right)^2 \sigma_{m_3}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial m_0}\right)^2 \sigma_{m_0}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial y_{m0}}\right)^2 \sigma_{y_{m0}}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial m_1}\right)^2 \sigma_{m_1}^2$$

Equação 29

Considerou-se que o erro da balança é constante e idêntico para a medição de cada uma das massas, este erro é estimado em 0,005 g. Assim, o valor para cada uma das incertezas da Equação 29 é o mesmo. Isto também é válido para a fração mássica de estireno inicial (y_{m0}) desde que seja decomposta em termos das massas de estireno, tolueno e iniciador.

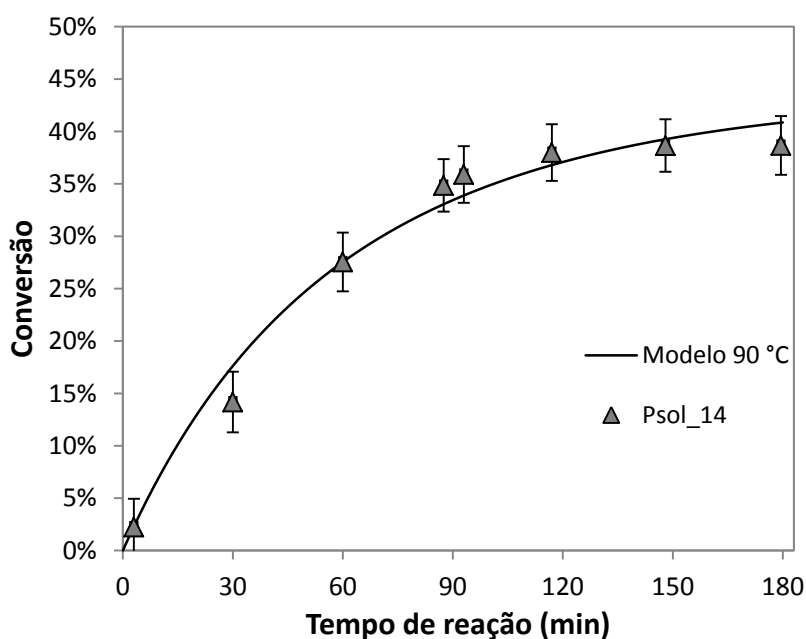


Figura 15 - Conversão experimental e modelo a 90 °C.

Observa-se na Figura 15 que o modelo foi bem aproximado para os dados experimentais. Com este resultado do modelo, compara-se que com outro experimento, Psol_7, e percebe-se na Figura 16 que os resultados foram semelhantes.

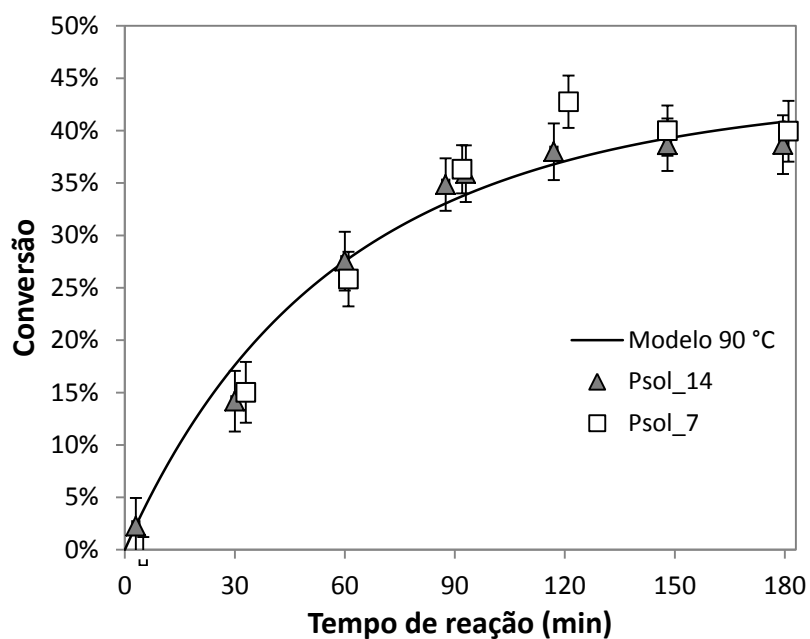


Figura 16 - Conversão experimental e modelo a 90 °C.

Contudo, a validação deve ser feita comparando o desempenho do modelo com resultados experimentais para diferentes condições de temperatura. Na Figura 17 apresenta-se o comparativo com a reação a 80 °C.

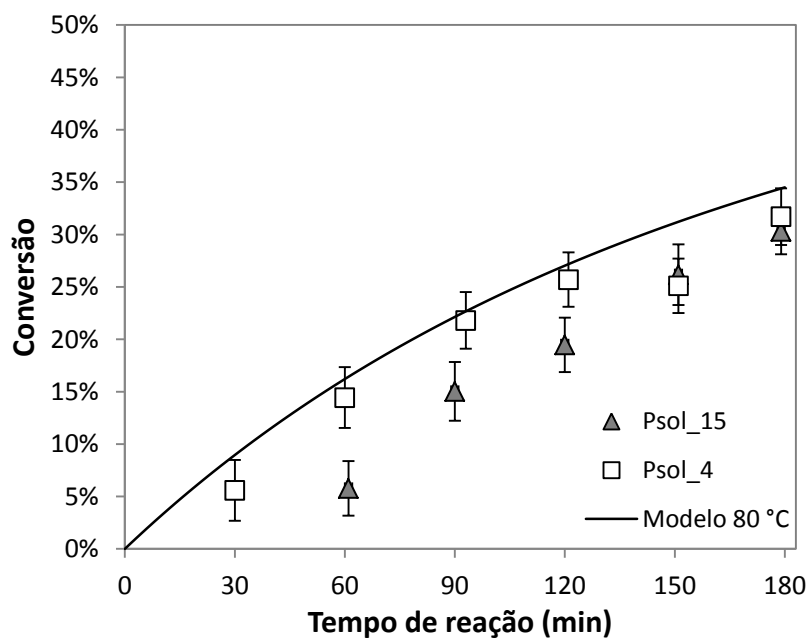


Figura 17 - Conversão experimental e modelo a 80 °C.

Esta última figura evidencia que para o resultado em que o inibidor oxigênio não esteve presente (Psol_4) a reação prevista pelo modelo é próxima.

Pode-se dizer que o modelo consegue reproduzir os resultados experimentais para esta temperatura.

Aplica-se o modelo fora da faixa de validade das constantes cinéticas encontradas, os resultados são para as temperaturas de 70 °C e 100 °C.

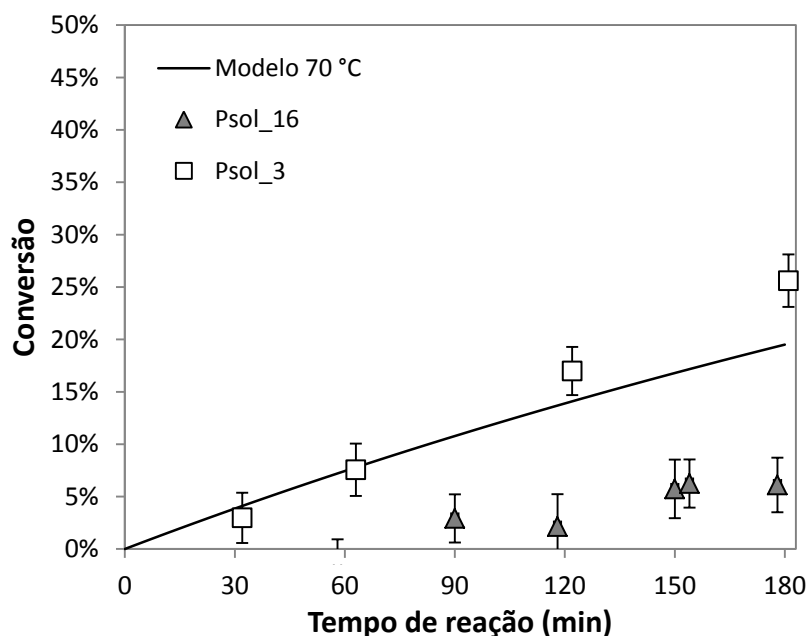


Figura 18 - Conversão experimental e modelo a 70 °C.

Na Figura 18 os resultados encontrados na ausência de nitrogênio (Psol_16) ficaram bem abaixo dos previstos. Justifica-se isso pela presença de oxigênio inibindo a reação. O argumento é razoável porque para uma reação executada na mesma temperatura e com uso de nitrogênio (Psol_3) teve-se comportamento semelhante ao do modelo.

Por fim, na Figura 19, os resultados do modelo para a temperatura de 100 °C mostram que o aspecto da curva está semelhante, mas está deslocado dos valores experimentais.

O modelo apresenta a limitação por conta da limitação da faixa de aplicação das constantes cinéticas e pelas hipóteses adotadas para seu desenvolvimento. A hipótese de cadeia longa permite simplificar o consumo de monômero sendo apenas por conta da etapa de propagação, desconsiderando a iniciação.

Verifica-se a condição da Equação 18 de o quociente ser muito maior que 1. Na Tabela 7 apresentam-se os resultados da razão para as diferentes temperaturas aplicando a Equação 19.

Tabela 7 - Razão das taxas de reação.

Temperatura (°C)	Razão r_p/r_i
70	26
80	18
90	13
100	9

Portanto, conclui-se que a hipótese é enfraquecida com o aumento da temperatura do experimento. Isto implica que a taxa de reação de iniciação passa a se tornar mais relevante no consumo de monômero e resulta no aumento da conversão.

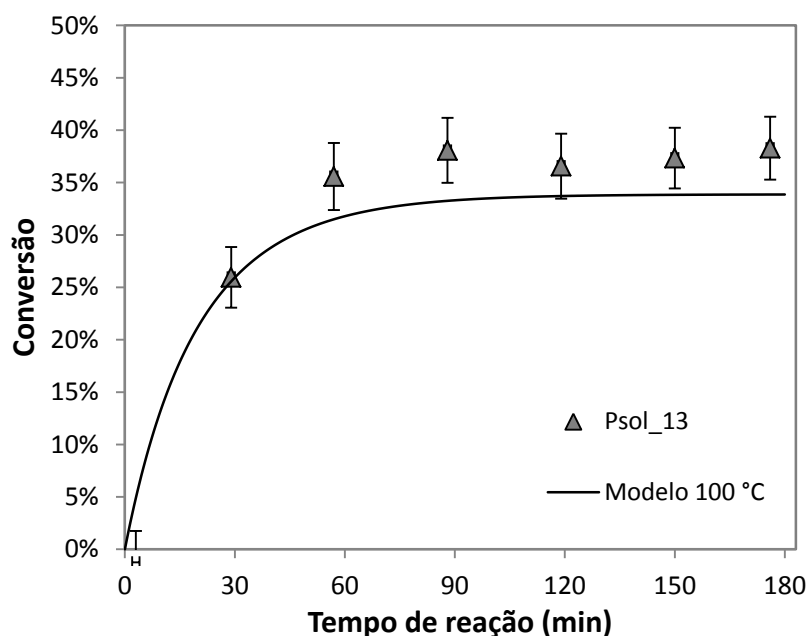


Figura 19 - Conversão experimental e modelo a 100 °C.

Outra hipótese realizada é a de que a reação por transporte de cadeia é desprezível, consultando a literatura verifica-se que para o iniciador AIBN, monômero estireno e solvente tolueno, este tipo de reação quase não ocorre (ODIAN, 2004).

4.6. Determinação das massas moleculares

O GPC fornece como resultado o índice de refração ao longo do tempo de retenção. Utilizaram-se amostras finais dos experimentos da Tabela 6. Apresenta-se na Figura 20 o resultado obtido para a amostra de 100 °C.

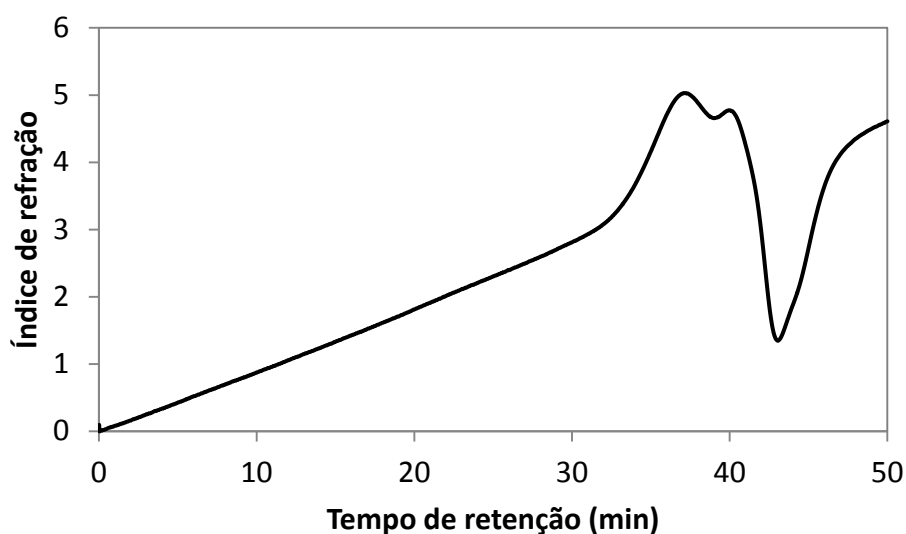


Figura 20 - Resultado obtido do GPC para reação a 100 °C.

Desta forma, verifica-se que há um desvio do aparelho fazendo com que a medida esteja deslocada por uma reta. Obtém-se esta reta realizando uma regressão no trecho linear. Subtrai-se o valor desta reta para cada resultado experimental e obtém-se a Figura 21.

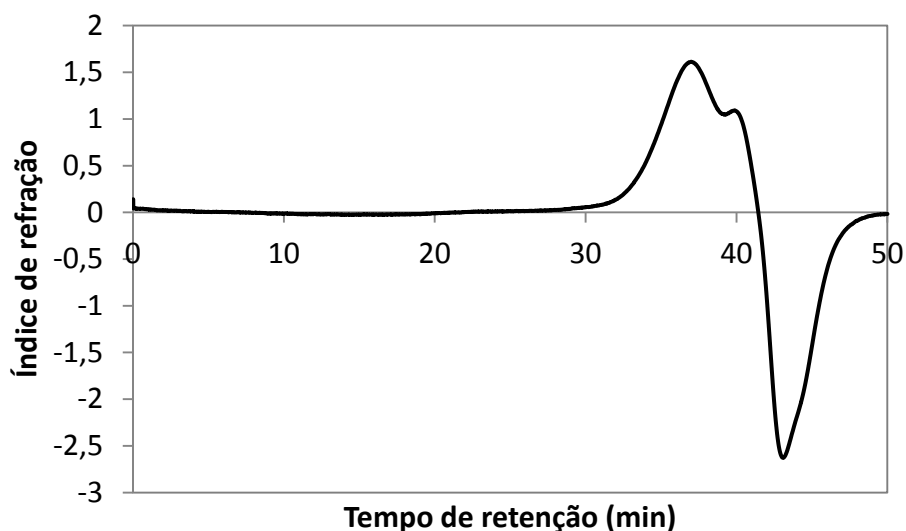


Figura 21 - Resultado obtido do GPC para reação a 100 °C.

Com isso, verifica-se que o pico referente ao poliestireno está muito próximo do pico do solvente. Realiza-se então o rebatimento da curva do poliestireno considerando-a simétrica. Assim, obtém-se a curva da Figura 22.

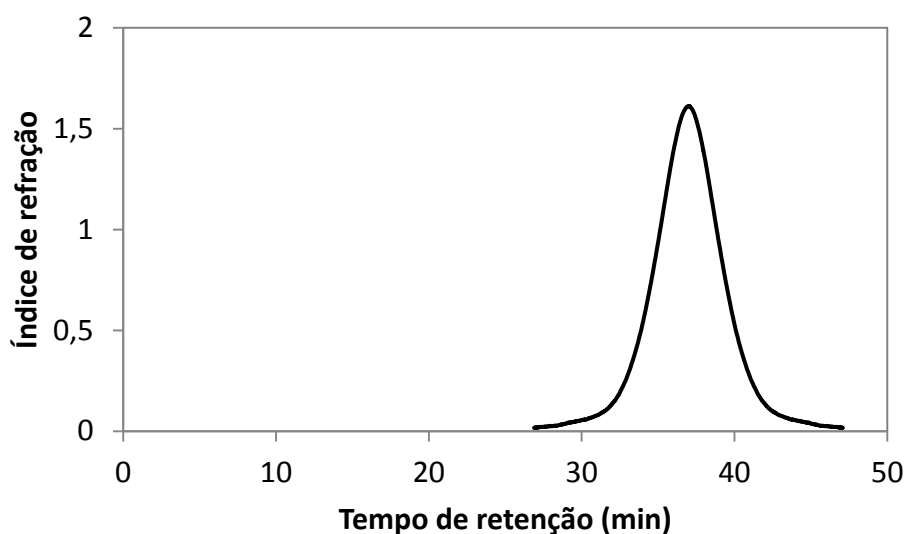


Figura 22 - Resultado obtido do GPC para reação a 100 °C.

Encontram-se os resultados de massa molecular a partir da curva de calibração previamente realizada com poliestireno monodisperso. O comportamento da massa molecular em função do tempo de retenção, em escala logarítmica é linear. Este gráfico é apresentado na Figura 23.

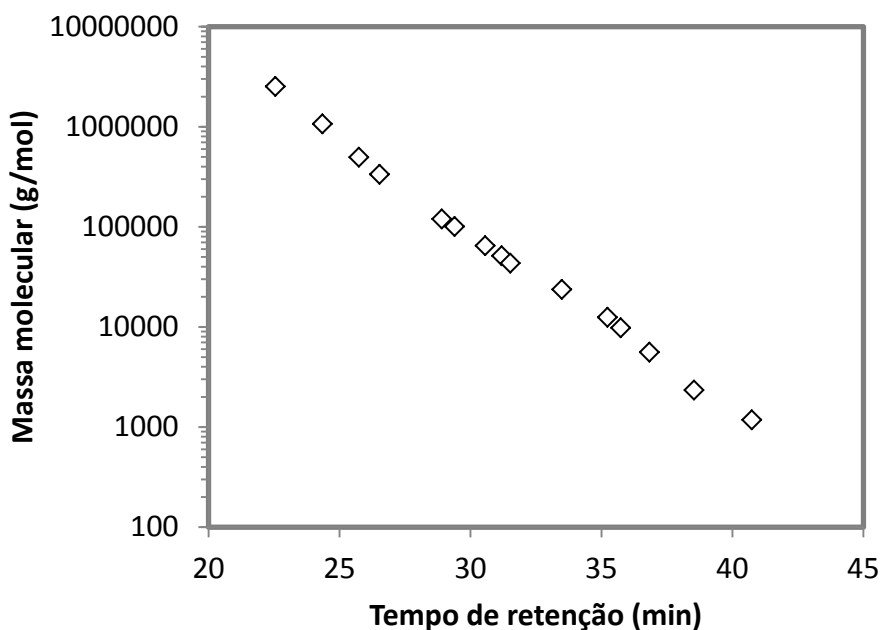


Figura 23 - Curva de calibração para poliestireno.

Assim, realiza-se o cálculo de M_n e M_w de acordo com as equações do item 2.6. No cálculo de M_w , para encontrar a fração mássica do polímero de classe x , há um problema numérico devido a limitação da precisão do aparelho. Então,

rebate-se novamente o gráfico e obtém-se a curva de fração mássica em função do tamanho do polímero. Este tratamento é realizado para as demais amostras e obtém-se como resultado a Figura 24.

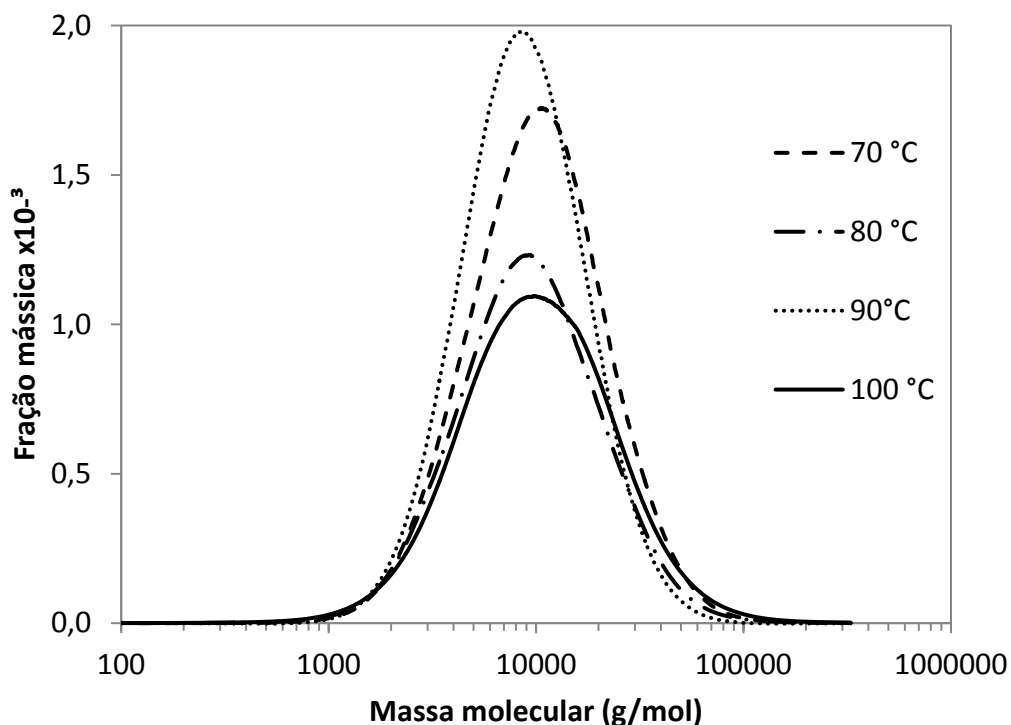


Figura 24 - Distribuição de massas moleculares.

Os resultados da massa molecular numérica média (M_n), massa molecular ponderal média (M_w) e do quociente M_w/M_n são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - M_n e M_w das amostras.

Amostra	$M_n \times 10^3$ (g/mol)	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	M_n/M_w
100 °C	9,8	14,5	1,5
90 °C	6,9	10,8	1,6
80 °C	9,3	12,6	1,4
70 °C	8,0	13,4	1,7
Média	8,5	12,8	1,5

Não foi possível verificar diferença entre as massas moleculares das amostras. Para se analisar tal efeito seria necessário repetir a análise de GPC mais vezes de modo a obter-se valores médios para M_n e M_w .

Este resultado é comparado com o da literatura, como ilustrado pela Figura 25, onde se apresenta a dependência para a taxa de polimerização (círculo) e

massa molecular (quadrado) pela temperatura na reação de polimerização de estireno por auto iniciação térmica.

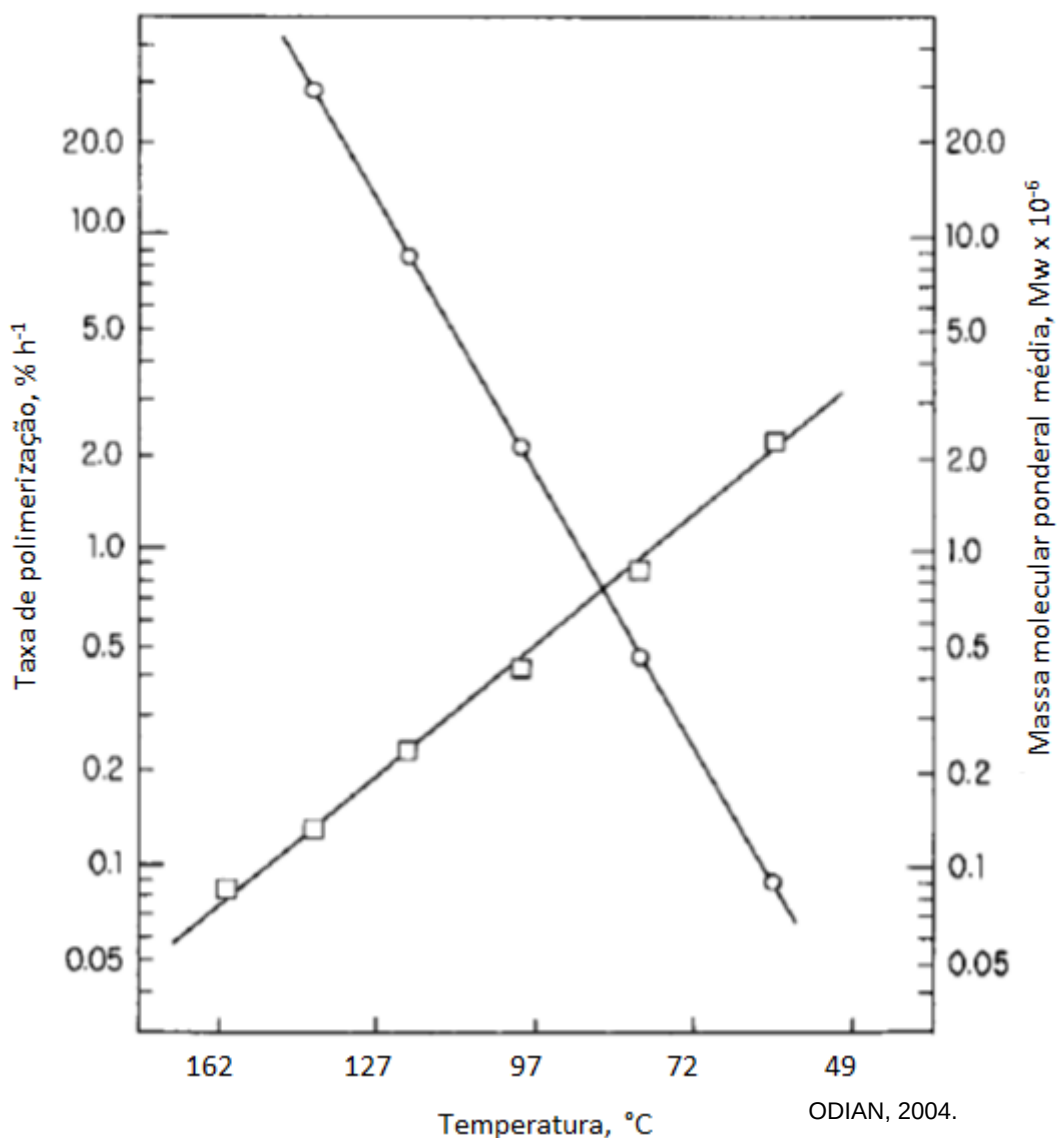


Figura 25 - Dependência de $\bar{r}_m$ e M_w com a temperatura.

O aumento da conversão ocorre pois a taxa de polimerização aumenta com a elevação da temperatura. Isto é resumido na Equação 17, onde a taxa de consumo de monômero é dada pela soma da taxa de consumo da reação de iniciação e das de propagação.

A respeito da massa molecular, quanto mais radicais poliméricos presentes, menor a probabilidade deste radical encontrar um monômero, e consequentemente, menor seu tamanho molecular final. Assim, o esperado era que a massa molecular diminuísse com o aumento da temperatura.

4.7. Espectroscopia da reação

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite monitoramento *online* do experimento. Por meio do espectro, é possível inferir propriedades do polímero, como conversão de monômero, que demandam tempo ou são impraticáveis. Isto é possível através, por exemplo, de técnicas de estatística multivariável como análise de componentes principais ou redes neurais (GIUDICI, 2000).

Na Figura 26 apresentam-se os espectros Raman do experimento Psol_7, nele pode-se verificar que conforme ocorre a reação de polimerização, o pico no comprimento de onda 1632 cm^{-1} , responsável pela dupla ligação do estireno, diminui.

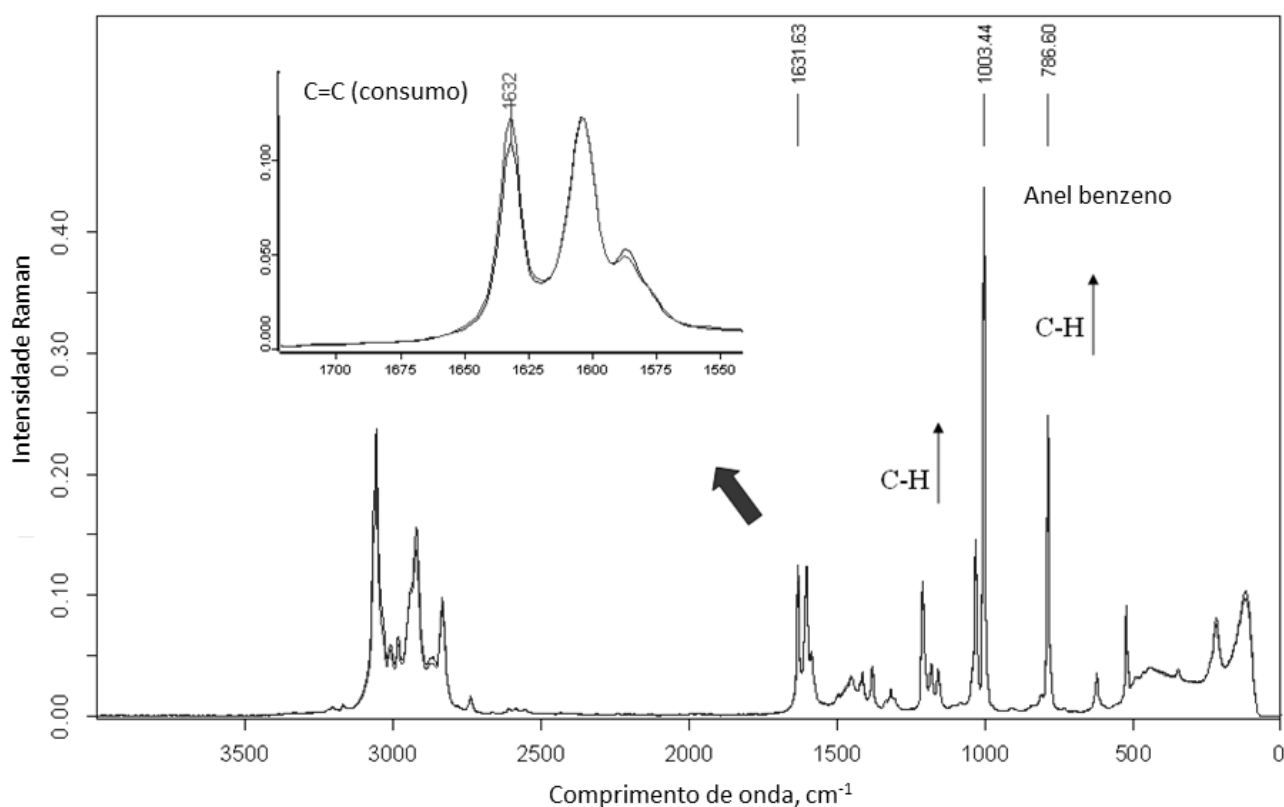


Figura 26 - Espectro Raman inicial e final - Psol_7.

Conforme dito anteriormente, é possível equacionar esta diminuição de modo a inferir propriedades importantes como a conversão de polímero ou massa molecular.

5. CONCLUSÃO

A polimerização de estireno em solução consiste em uma reação interessante para trabalhos de pesquisas devido a sua homogeneidade e facilidade no controle da temperatura.

A reação de polimerização via radicais livres foi realizada em diferentes condições de temperatura e foi confirmado que a conversão final de monômero aumenta e a massa molecular do polímero diminui com a elevação da temperatura.

As conversões finais de monômero ficaram entre 5% (70 °C) e 38% (100 °C). As massas moleculares numérica e ponderal médias estiveram na faixa de 8500 g/mol e 12800 g/mol respectivamente. A polidispersão média foi de 1,5 e não foi possível verificar diferença entre as massas moleculares das amostras.

Diferentes ensaios foram realizados para investigar o efeito do oxigênio inibindo a reação. Concluiu-se que há a necessidade da eliminação do oxigênio presente no meio reacional sendo realizado com cuidado para evitar a perda do conteúdo do reator por arraste de nitrogênio.

Aplicou-se a modelagem da reação de polimerização e encontrou-se a eficiência do inibidor que melhor representava o resultado experimental encontrado. Validou-se o modelo com as reações para outras temperaturas e verificou-se que o modelo, mesmo com suas simplificações, representa bem os resultados experimentais.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALLISTER, W.D. 2007. *Materials Science and Engineering. An Introduction*. 7. Ed. New York : John Wiley & Sons, Inc, 2007.

CANTO, E. L. 2004. *Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?* . 2. Ed. São Paulo : Editora Moderna, 2004.

FISPQ - Acetona. Acesso em 21 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.bbquimica.com.br/bbq/produtos/content/acetona.pdf>>.

FISPQ - AIBN. Acesso em 21 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/78671.pdf>>.

FISPQ - Estireno. Acesso em 21 abr. 2012. Disponível em: <http://intranet.infobasys.com.br/Produto_FSM/Bandeirante/FSM.nsf/%24%24OpenDominoDocument.xsp?documentId=07474C12B8066EB4832579AE00431931&action=openDocument>.

FISPQ - Metanol. Acesso em: 21 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.bbquimica.com.br/bbq/produtos/content/metanol.pdf>>.

FISPQ - Nitrogênio. Acesso em: 21 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br/site/fispq/WM039874.pdf>>.

FISPQ - THF. Acesso em: 21 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.casquimica.com.br/fispq/thfcastraduzido.pdf>>.

FISPQ - Tolueno. Acesso em: 21 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.bbquimica.com.br/bbq/produtos/content/tolueno.pdf>>.

FOGLER, H. S. 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3. Ed. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1999.

FRIED, J. R. 1995. *Polymer Science and Technology*. 1. Ed. Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1995.

GIUDICI, R. 2000. *Polymerization Reaction Engineering: A Personal Overview of the State-of-Art*. São Paulo : Latin American Appl. Res. 2000, 30, 351, 2000.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G. e MONTEIRO, E. 2001. *Caracterização de Polímeros*. 1. Ed. Rio de Janeiro : E-papers, 2001.

MANO, E. B. e MENDES, L. C. 1999. *Introdução a Polímeros*. 2. Ed. Rio de Janeiro : Edgard Blücher, 1999.

MANO, E. B., DIAS, M. L. e F., OLIVEIRA C. M. 2004. *Química Experimental de Polímeros*. 1. Ed. Rio de Janeiro : Edgard Blücher, 2004.

MEYER, T. e KEURENTJES, J. 2005. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. 1. Ed. Weinheim : Wiley-VHC, 2005.

MEZAKI, R e MA, G. 1997. *Rate Equations of Polymerization Reactions*. Toronto : ChemTec Publishing, 1997.

ODIAN, G. 2004. *Principles of Polymerization*. 4. Ed. New York : Winley-Interscience, 2004.

2001. *The Merck Index*. 3. Ed. New York : White House Station, 2001.

VUOLO, J. H. 1999. *Apostila de Introdução à Teoria de Erros*. São Paulo : Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1999.

YAWS, C. L. 2003. *Yaws` Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds*. New York : Knovel, 2003.