



**COPPE/UFRJ**

POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA DE ESTIRENO COM ALFA-  
METIL-ESTIRENO E METACRILATO DE METILA MEDIADA POR  
NITRÓXIDO EM REATOR TUBULAR

Carolina Leite de Araujo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro

Abril de 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA DE ESTIRENO COM ALFA-METIL-ESTIRENO E METACRILATO DE METILA MEDIADA POR NITRÓXIDO EM REATOR TUBULAR

Carolina Leite de Araujo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

---

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup> Claudia Sarmoria, PhD.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2010

Araujo, Carolina Leite de

Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com Alfa-Metil-Estireno e Metacrilato de Metila Mediada por Nitróxido em Reator Tubular/ Carolina Leite de Araujo - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XXI, 145 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto,  
Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010

Referências Bibliográficas: p. 96-105.

1. Polimerização radicalar controlada. 2. Copolimerização de estireno. 3. Estimação de Parâmetros. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Não to mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não te atemorizes, nem te espantes;  
porque o Senhor teu Deus está contigo, por onde quer que andares. (JOSUÉ 1: 9)*

*“Quando você acha que tem todas as respostas,  
vem a vida e muda todas as perguntas”*

*Dedico esse trabalho a Deus por me dar obstáculos e amigos,  
exatamente nesta ordem.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Senhor Meu Deus, autor da minha fé, muito obrigada por me sustentar e amparar na realização deste trabalho. Trabalho este que por muitas vezes me fez sentir tão insegura e pequena diante das dificuldades. Mas o Senhor sempre me mostrou que estava no controle de TODAS as coisas. Com toda certeza descobrir e me encantar pelo *mundo dos polímeros* foi uma grande benção na minha vida; porém, eu mal sabia que a minha maior benção não estaria em tudo que viria a estudar, mas nas pessoas que o Senhor colocaria no meu caminho. A eles, o meu mais carinhoso obrigada.

A minha Mãe Elisabete, amiga, conselheira, exemplo, ouvinte e que de uma maneira tão especial sempre traz um sabor único a minha vida, mesmo quando isso lhe rende longos monólogos sobre poliestireno. (Ah, Mãe! Meu polímero é lindo!)

Ao meu pai Juarez; nem ele mesmo tem a noção do quanto seu exemplo é importante para mim.

A minha linda e brilhante irmã Juliana, maior amor da minha vida, por sua amizade, conselhos, diferenças e tudo mais que sempre nos uniu e complementou, apesar da geografia.

Aos meus avós, donos de uma sabedoria ímpar, e aos meus tios, tias, primos e primas, pelo imenso carinho.

Um agradecimento muito especial aos meus professores José Carlos Pinto e Príamo Melo; muito mais que orientadores, foram meus grandes amigos, ajudando, sustentando e acreditando em mim quando nem eu mesma conseguia mais fazer isso. Muito obrigada por Deus ter colocado vocês no meu caminho e que Ele os continue abençoando.

Aos meus eternos professores e Mestres Luciano Castro, Nabuco, meus professores da Escola de Química, por todo carinho, conhecimento e oportunidade, e a Pierre Esteves pela amizade, conselhos e ensinamentos, sempre muito valiosos e responsáveis por despertar meu amor pela ciência.

Bianca, minha *magrela preferida*, e dona de uma amizade crescente e maravilhosa que dispensa o uso de qualquer definição.

Ivone, conselheira, italiana, amiga de noites em claro com reações no laboratório, ouvinte e ladra da minha cachorrinha Mel, muito obrigada por tudo.

Aline e Paulinha, sem vocês literalmente não seria possível esse trabalho. Donas de uma ajuda incondicional, vocês me sustentaram e tornaram maravilhosos os sábados, domingos, feriados, madrugada, dias santos, ..., escrevendo tese cercada de átomos, artigos, livros, laptops e comida vegetariana. Não tenho como agradecer tanta ajuda.

Franklin, meu controleiro sinfônico e companheiro de tango. Seu ar tímido e preocupado revelou um grande amigo em muito pouco tempo

Vivi, ouvinte de todas as horas independente da distância.

Ao Renato, dono de um carinho único e muito especial. E mestre na arte de transformar uma distância geográfica infinita em um detalhe infinitesimal.

A meus amigos Felipe, Diego, Balrog, Marta, Fabricia (com certeza faltam alguns nomes!), qualquer texto seria muito pouco para definir o que vocês foram para mim.

A meus amigos do LMSCP-G130, André, João, Kese, Isaias, Fabricio, Schwaab, Julio, Eduardo, Ícaro e Willian, por ajudas fantásticas e companhia melhor ainda.

A toda equipe do LMSCP, Beth, Soninha, Ricardo, Luiza, Grazi e Aline, a amizade e o trabalho de vocês foram de extrema importância.

A todos os professores e funcionários da COPPE que proporcionaram uma ótima caminhada por esta instituição.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA DE ESTIRENO COM ALFA-METIL-ESTIRENO E METACRILATO DE METILA MEDIADA POR NITRÓXIDO EM REATOR TUBULAR

Carolina Leite de Araujo

Abril/2010

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

A necessidade de produzir materiais poliméricos com distribuição de massas molares e microestrutura molecular definida é crescente. Sendo a técnica de polimerização radicalar controlada uma importante ferramenta para a obtenção desse tipo de material, este trabalho se propõe a investigar esta técnica em reator tubular, o que permite a produção de polímeros com distribuições de massas molares estreitas. O trabalho está dividido em três partes: a realização de ensaios térmicos em reator tubular na ausência e na presença de reações de polimerização; a estimação de constantes cinéticas importantes para representação do sistema de copolimerização de estireno e alfa-metil-estireno (AMS); e a realização de reações de copolimerização de estireno, AMS e metacrilato de metila (MMA) em reator tubular, na presença e ausência de uma linha de reciclo. Foi utilizada a técnica de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxa – TEMPO) e iniciada por peróxido de benzoíla. Os resultados obtidos na etapa de estimação sugerem uma mudança expressiva nos valores das constantes cinéticas, quando a polimerização é realizada na presença do nitróxido. Os resultados experimentais mostram ainda que ocorre incorporação expressiva de comonômero na presença de TEMPO, atingindo até 40% em base molar, apesar das altas temperaturas empregadas (125-145°C). Além disso, os perfis axiais de temperatura não parecem afetar significativamente a interpretação quantitativa dos dados de operação e estimação das constantes cinéticas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE WITH ALPHA-METHYL STYRENE AND METHYL METHACRYLATE NITROXIDE MEDIATED IN A TUBULAR REACTOR

Carolina Leite de Araujo

April/2010

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto,

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

There is an increasing interest in producing polymer materials with well defined molecular weight distributions and molecular microstructure. Controlled radical polymerization is an important technique in that it allows the production of polymers with narrow molecular/molar weight distributions (MWD). For this reason, this study investigates aspects of this technique applied in tubular reactors. This work comprises three different and complementary studies: the analysis of thermal axial profiles in the experimental tubular reactor setup, in the presence and absence of polymerization reactions; the estimation of kinetic parameters for the controlled radical copolymerization of styrene and alpha-methyl-styrene (AMS); and the experimental analysis of styrene-AMS and styrene-methylmethacrylate (MMA) copolymerizations in a tubular reactor, in presence and absence of a recycle stream. Nitroxide mediated free-radical polymerizations were performed, using 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) as the stabilizing free-radical agent and initiated by benzoyl peroxide. The obtained estimation results suggest that significant changes of the kinetic constants occur in the presence of the nitroxide agent. The experimental results show that expressive incorporation of comonomers takes place in presence of TEMPO, reaching as much as 40% in molar basis, despite the high reaction temperatures (125-145°C).. Besides, quantitative analyses indicate that the axial temperature profiles do not exert significant influence on the estimated kinetic constants.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	xi
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	xvii
<b>SÍMBOLOS</b>	xix
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	1
<i>1.1- Objetivos da dissertação</i>	3
<i>1.2- Estrutura da dissertação</i>	4
<b>2 – REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA</b>	5
<i>2.1- Mecanismos de polimerização</i>	5
<i>2.2 - Polimerização radicalar viva</i>	7
2.2.1- Tipos de polimerizações vivas	9
<i>2.3- Polimerização viva mediada por nitróxido</i>	11
<i>2.4- Modelagem matemática</i>	13
<i>2.5 – Reatores de polimerização</i>	16
<i>2.6 - Considerações Gerais</i>	18
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	19
<i>3.1- Materiais</i>	19
<i>3.2- Modos de operação do reator</i>	23
3.2.1 - Modo reator tubular	23
3.2.2 - Modo reator tubular com reciclo	24
3.2.3 - Modo reator tubular com reciclo e transição de fase	24
<i>3.3 – Procedimentos</i>	24
3.3.1- Preparo do reator	25
3.3.2 - Ensaio térmico	25

3.3.3 - Reação de copolimerização	29
<b>3.4 – Caracterização</b>	29
3.4.1 – Gravimetria	29
3.4.2 - Cromatografia de Permeação em Gel (GPC )	29
3.4.3 - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-13C)	30
3.4.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	31
3.4.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
<b>4 – MODELAGEM MATEMÁTICA</b>	33
<b>4.1-Modelo matemático</b>	33
4.1.1-Método dos momentos	37
4.1.2-Implementação do modelo matemático	42
<b>4.2 - Estimação das constantes cinéticas</b>	46
<b>5 – RESULTADOS</b>	48
<b>5.1- Ensaios térmicos</b>	48
<b>5.2- Estimação dos parâmetros</b>	62
<b>5.3- Reações de copolimerização</b>	74
5.3.1- Resultados anteriores	74
5.3.2- Resultados das reações de copolimerização	80
<b>6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	93
<b>6.1- Sugestões para trabalhos futuros</b>	94
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	96
<b>APÊNDICE A – Análises de DSC</b>	106
<b>APÊNDICE B – Dados de Estimação de Parâmetros</b>	113
<b>APÊNDICE C – Análises de GPC</b>	125

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 : Mecanismo reacional da polimerização em cadeia do estireno iniciada por peróxido de benzoíla	6
Figura 2.2: Mecanismo de formação do haleto orgânico na ATRP	9
Figura 2.3: Cumil ditiobenzoato (ODIAN, 2004)	10
Figura 2.4: Mecanismo de atuação do agente de captura no ATRP (ODIAN, 2004)	10
Figura 2.5: Formação das espécies radicalares pelo TEMPO (ODIAN, 2004)	12
Figura 2.6 : Mecanismo cinético da polimerização radicalar viva mediada por nitróxido (TEMPO) do estireno iniciada por BPO	13
Figura 3.1: Esquema da unidade experimental.	20
Figura 3.2: Reator tubular	21
Figura 3.3: Interface do TRCS	23
Figura 4.1: Perfil de conversão ao longo do reator	44
Figura 4.2: Perfil de Mn ao longo do reator	44
Figura 4.3: Perfil de Mw ao longo do reator.	44
Figura 4.4: Perfil do IPD ao longo do reator	45
Figura 4.5: Perfil da composição do polímero ao longo do reator	45
Figura 5.1: Perfil inicial de temperatura no interior do reator sob ação do controlador TRCS	45
Figura 5.2: Perfil de temperatura no interior do reator na reação RC2	50
Figura 5.3: Perfil de temperatura na reação RC2	51
Figura 5.4: Perfil de temperatura no interior do reator após modificações no isolamento térmico sob ação do controlador TRCS	51
Figura 5.5: Perfil da temperatura média do reator e da temperatura no interior da câmara após modificações no isolamento térmico	52
Figura 5.6: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1200 W e vazão de 200 mL/h de tolueno.	52
Figura 5.7: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1200 W e vazão de 200 mL/h	53

Figura 5.8: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1200 W e vazão de 400 mL/h de tolueno.	53
Figura 5.9: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1200 W e vazão de 400 mL/h	54
Figura 5.10: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1050 W e vazão de 100 mL/h	55
Figura 5.11: Perfil de temperatura da média a uma potência de 1050 W e vazão de 100 mL/h	55
Figura 5.12: Perfil de temperatura no interior do reator uma potência de 1050 W e vazão de 200 mL/h	55
Figura 5.13: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1050 W e vazão de 200 mL/h	56
Figura 5.14: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1050 W e vazão de 400 mL/h	56
Figura 5.15: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1050 W e vazão de 400 mL/h	56
Figura 5.16: Perfil de temperatura no interior do reator sob ação do controlador TRCS e <i>set point</i> de 125 °C	57
Figura 5.17: Perfil de temperatura média e da temperatura da câmara sob ação do controlador TRCS e <i>set point</i> de 125 °C	57
Figura 5.18: Perfil de temperatura média e da temperatura da câmara na reação RC4	58
Figura 5.19: Perfil completo de temperatura no interior do reator na reação RC4	59
Figura 5.19a: Perfil de temperatura no interior reator na reação RC4 no intervalo de 0 a 22600 s no qual opera em modo reator tubular.	59
Figura 5.19b: Perfil de temperatura no interior reator na reação RC4 no intervalo de 22600 a 50000 s no qual opera em modo reator tubular com reciclo	60
Figura 5.20: Perfil completo de temperatura do reator na reação RC5.	60
Figura 5.21: Perfil de temperatura do reator na reação RC6	61
Figura 5.22: Perfil de temperatura do reator na reação RC7	62
Figura 5.23: Modelo empírico exponencial para temperatura e os dados de temperatura dos termopares.	63

Figura 5.24: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 8 parâmetros	66
Figura 5.25: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 8 parâmetros	67
Figura 5.26: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 8 parâmetros	67
Figura 5.27: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 8 parâmetros	67
Figura 5.28: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 7 parâmetros	68
Figura 5.29: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 7 parâmetros	68
Figura 5.30: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 7 parâmetros	68
Figura 5.31: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 7 parâmetros	69
Figura 5.32: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 6 parâmetros	69
Figura 5.33: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 6 parâmetros	69
Figura 5.34: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 6 parâmetros	70
Figura 5.35: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 6 parâmetros	70
Figura 5.36: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 5 parâmetros	70
Figura 5.37: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 5 parâmetros	71
Figura 5.38: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 5 parâmetros	71
Figura 5.39: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 5 parâmetros	71
Figura 5.40: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 1 da reação RM6.	75
Figura 5.41: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 2 da reação RM6	76
Figura 5.42: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 1 da reação RM7	76
Figura 5.43: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 2 da reação RM7	77

Figura 5.44: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Poli(estireno / metil metacrilato de metila) amostra 1 da reação 5	79
Figura 5.45: Espectro de RMN- <sup>13</sup> C de Poli(estireno / metil metacrilato de metila) amostra 2 da reação 5	79
Figura 5.46: Resultados das análises gravimétricas – amostras da reação RC1	80
Figura 5.47: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC1.	81
Figura 5.48: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC2	81
Figura 5.49: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC2	81
Figura 5.50: Resultados das análises gravimétricas – amostras da reação RC3.	82
Figura 5.51: Resultados das análises de GPC – amostras da reação RC3	82
Figura 5.52: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC4	83
Figura 5.53: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC4	83
Figura 5.54: Resultados das análises gravimétricas – amostras da reação RC5	84
Figura 5.55: Resultados das análises de GPC – amostras da reação RC5	84
Figura 5.56: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC6	85
Figura 5.57: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC6	86
Figura 5.58: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC7.	86
Figura 5.59: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC7	87
Figura 5.60: Comportamento térmico das amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos da reação RC4	88
Figura 5.61: Comportamento térmico das amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos da reação RC6	88
Figura 5.62: Comportamento térmico das amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos da reação RC7	89
Figura 5.63: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos da Reação RC3	90
Figura 5.64: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos de reação RC4.	90

Figura 5.65:Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos de reação RC5.	91
Figura 5.66:Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos de reação RC6	92
Figura 5.67: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos de reação RC7	92
Figura A.1: Amostra 10 da reação RC 6	107
Figura A.2: Amostra 24 da reação RC6	108
Figura A.3: Amostra 44 da reação RC6	109
Figura A.4: Amostra 14 da reação RC7	110
Figura A.5: Amostra 21 da reação RC7	111
Figura A.6: Amostra 33 da reação RC7	112
Figura C.1: Análise de GPC- Reação RC4 amostra 6	126
Figura C.2: Análise de GPC- Reação RC4 amostra 18	127
Figura C.3: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 5	128
Figura C.4: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 8	129
Figura C.5: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 10	130
Figura C.6: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 12	131
Figura C.7: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 14	132
Figura C.8: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 16	133
Figura C.9: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 6	134
Figura C.10: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 16	135
Figura C.11: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 25	136
Figura C.12: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 35	137
Figura C.13: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 40	138
Figura C.14: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 50	139
Figura C.15: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 5	140

Figura C.16: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 10	141
Figura C.17: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 22	142
Figura C.18: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 28	143
Figura C.19: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 35	144

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 : Posição dos termopares e cálculo da temperatura média	22
Tabela 3.2: Resumo das reações de copolimerização	28
Tabela 4.1 - Mecanismo cinético da copolimerização viva mediada por nitróxido	35
Tabela 4.2 – Dados utilizados no modelo matemático	43
Tabela 4.3: Expressão da constante cinética empregada na estimação dos parâmetros	47
Tabela 5.1: Posição dos termopares no reator e tempos característicos de escoamento para a vazão de 200 mL/h	63
Tabela 5.2: Reações anteriores	64
Tabela 5.3: Resultado das reações anteriores utilizados nas estimções de parâmetros	64
Tabela 5.4: Resultado das funções objetivo calculadas nas estimções	65
Tabela 5.5 – Resultados das análises de sensibilidade do modelo matemático	66
Tabela 5.6: Resultado das estimções das constantes cinéticas	73
Tabela 5.7: Caracterização do poli(estireno / alfa-metilestireno)	74
Tabela 5.8: Caracterização do poli(estireno / metacrilato de metila)	78
Tabela B.1: Estimções com 8 e 7 parâmetros	114
Tabela B.2: Estimções com 6 parâmetros	115
Tabela B.3: Estimções com 5 parâmetros (grupo f)	116
Tabela B.4: Estimções com 5 parâmetros (grupo k)	117
Tabela B.5: Estimções com 5 parâmetros (grupo g)	118

Tabela B.6: Estimções com 5 parâmetros (grupo i)	119
Tabela B.7: Estimções com 4 parâmetros	120
Tabela B.8: Dados calculados a partir da estimção com 8 parâmetros	121
Tabela B.9: Dados calculados a partir da estimção com 7 parâmetros	122
Tabela B.10: Dados calculados a partir da estimção com 6 parâmetros	123
Tabela B.11: Dados calculados a partir da estimção com 5 parâmetros	124

## Símbolos

### Símbolos latinos

Símbolo	Descrição	Unidade
A, B	Parâmetros da expressão de Arrhenius	adimensional
$c$	Fração de estireno na composição do copolímero	adimensional
F	Função objetivo de máxima verossimilhança	adimensional
$I$	Iniciador	adimensional
$K_1$	Constante cinética da reação de adição do primeiro monômero 1	L/(mol.s)
$K_2$	Constante cinética da reação de adição do primeiro monômero 2	L/(mol.s)
$K_{cap1}$	Constante cinética da reação de capeamento do radical que termina em monômero 1	1/s
$K_{cap2}$	Constante cinética da reação de capeamento do radical que termina em monômero 2	1/s
$K_d$	Constante cinética da decomposição do iniciador	1/s
$K_{p,i}$	Constante cinética para a propagação	L/(mol.s)
$K_{thermal1}$	Constante cinética de iniciação térmica do monômero 1	1/s
$K_{tij}$	Constante cinético da reação entre cadeias que terminam em monômeros i e j	L/(mol.s)
$K_{uncap1}$	Constante cinética da reação inversa de capeamento do radical que termina em monômero 1	1/s
$K_{uncap2}$	Constante cinética da reação inversa de capeamento do radical que termina em monômero 2	1/s
M	Monômero	adimensional
$M$	Concentração de monômero	mol/L
$m_0$	Massa do frasco de coleta vazio	g
$m_1$	Massa conjunto que contém o frasco e a alíquota	g
$M_1$	Monômero 1	adimensional
$M_1$	Concentração de monômero 1	mol/L
$m_2$	Massa conjunto que contém o frasco e a amostra sólida	g
$M_2$	Monômero 2	adimensional
$M_2$	Concentração de monômero 2	mol/L
Mn	Massa molar média aritmética	gmol/mol
Mw	Massa molar média ponderal	gmol/mol
NE	Número de experimentos	adimensional
$P_i$	Cadeia polimérica de tamanho i	adimensional
$P_i$	Concentração de cadeias poliméricas de tamanho i	mol/L
$P_{ij}$	Cadeia em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 1	adimensional
$P_{ij}$	Concentração de cadeias em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 1	mol/L

$Q_{ij}$	Cadeia em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 2	adimensional
$Q_{ij}$	Concentração de cadeias em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 2	mol/L
$R$	Concentração do radical	mol/L
$R$	Radical	adimensional
$r_1$	Razão de reatividade 1	adimensional
$r_2$	Razão de reatividade 2	adimensional
$r_{p,i}$	Taxa de reação	mol/(L.s)
T1	Temperatura do termopar 1	°C
T2	Temperatura do termopar 2	°C
T3	Temperatura do termopar 3	°C
T4	Temperatura do termopar 4	°C
T5	Temperatura do termopar 5	°C
T6	Temperatura do termopar 6	°C
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
$T_{i+n,j+m}$	Polímero morto com i+n unidades do monômero 1 e j+m unidades do monômero 2	adimensional
TM	Temperatura média do reator	°C
$V_1$	Válvula 1	adimensional
$V_2$	Válvula 2	adimensional
$W_{ij}$	Cadeia tipo $Q_{i,j}$ dormente	adimensional
X	Agente de captura	adimensional
$x, x_1, x_2$	Parâmetros estimados	adimensional
$y_i^c$	Medida calculada	adimensional
$y_i^e$	Medida experimental	adimensional
$Z_{ij}$	Cadeia tipo $P_{i,j}$ dormente	adimensional

### Símbolos gregos

Símbolo	Descrição
$\pi_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias vivas terminadas em estireno
$\sigma_t^2$	Estimativa da variância experimental
$Z_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias dormentes com estireno terminal
$\theta_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias vivas terminadas em comonômero
$\lambda_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias mortas
$\lambda_k$	Momento de ordem k
$\lambda_{kl}$	Momento bivariado de ordens k e l
$\Omega_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias dormentes com comonômero terminal

<b>Siglas</b>	<b>Descrição</b>
AMS	Alfa-metil-estireno
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomos
BPO	Peróxido de benzoíla
CID	Clorofórmio deuterado
<i>conv</i>	Conversão
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
DMM	Curva de distribuição de massas molares
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IPD	Índice de polidispersão
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
MMA	Metilacrilato de metila
MMol <sub>1</sub>	Massa molar do monômero 1
MMol <sub>2</sub>	Massa molar do monômero 2
NMP	Polimerização viva mediada por nitróxido
PEQ	Programa de Engenharia Química
RAFT	Polimerização por transferência tipo adição-fragmentação
RMN- <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono
SBR	Styrene-butadiene-rubber
SBS	Styrene-butadiene-styrene
SFRP	Polimerização por radical livre estável
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila
TRCS	Sistema de Controle Automático
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Historicamente as resinas poliméricas vêm se mostrando como fortes substituintes de materiais com empregabilidade já consolidada, como vidro e madeira, além de apontarem novas aplicações como materiais para área médica, dentre inúmeras outras possibilidades. Essa ampla faixa de atuação é justificada pela viabilidade em obter resinas com diferentes composições e morfologia, e conseqüentemente propriedades diferentes, a partir de um número finito de unidades básicas e pequenas variações nas condições de polimerização.

A *priori* uma resina polimérica pode ser constituída de moléculas de infinitos tamanhos, sendo que as propriedades finais da resina dependem desses tamanhos. Na prática uma resina apresenta uma curva de distribuição de massas molares (DMM), que quantifica a fração de cadeias como função do tamanho. A DMM pode apresentar um ou mais picos, ter maior ou menor amplitude, sendo que as grandezas usualmente

empregadas para classificarem o formato de DMM são a massa molar média aritmética ( $M_n$ ), a massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e o índice de polidispersão (IPD).

Existe um interesse crescente em resinas que apresentem uma DMM controlável, com formas pré-especificadas como, por exemplo, resinas bimodais e trimodais (LENZI, 2004). Há também interesse por resinas que apresentem uma estrutura da cadeia polimérica controlável, como polímeros em bloco ou estrela e com índices de polidispersão estreito, caracterizando que a maior parte das cadeias poliméricas apresenta o mesmo tamanho (HEDRICK *et al*, 2001). Por isso, estudos se mostram cada vez mais inclinados a desenvolver processos que permitam o controle da microestrutura do polímero e viabilizem sua produção em escala industrial.

O controle de microestrutura pode ser realizado com a inserção de uma espécie química no meio reacional, capaz de controlar de forma reversível o crescimento das cadeias poliméricas. As chamadas polimerizações vivas têm a capacidade de alternar etapas de crescimento da cadeia e de estagnação do crescimento, permitindo o controle de incorporação dos meros à cadeia. Essa proposta inspirou uma série de estudos interessados em empregar tal técnica para os mais diversos fins, destacando-se a obtenção de microestrutura de interesse desde os trabalhos originais de SZWARC *et al* (1956).

A polimerização viva pode ocorrer por intermédio de diferentes mecanismos de controle da etapa de crescimento e isso caracteriza diferentes técnicas de polimerização viva. Estas técnicas podem ser aplicadas a vários processos de polimerização já existentes, como por exemplo, a polimerização Ziegler Natta (LOPEZ *et al*, 2007), a polimerização em miniemulsão (LENZI, 2004) e a polimerização radicalar em massa. Porém, a inserção do agente de controle normalmente reduz a reatividade dos monômeros, levando a baixas conversões e a algumas limitações operacionais, como faixas de temperaturas específicas para cada técnica. Esses obstáculos fomentam estudos que objetivam alcançar condições operacionais capazes de unir técnicas de polimerizações consagradas por suas vantagens (como, por exemplo, a polimerização radicalar em massa) com a técnica de polimerização viva, vislumbrando assim a viabilização de produção em escala industrial.

Dentre as várias técnicas de polimerização viva existentes, a polimerização radicalar controlada e mediada por nitróxidos merece destaque. Essas reações podem ser realizadas a altas temperaturas para produzir polímeros com índice de polidispersão ao redor de 1,1 a 1,2. Para tanto, é necessário adicionar um único composto funcionalizado com o grupamento nitróxido no meio convencionalmente utilizado para realizar reações do tipo radicais livres em massa ou em solução. A simplicidade dessa técnica torna bastante atraente o seu uso para a produção de materiais com massa molar estreita ou copolímeros de bloco (CUNNINGHAM *et al*, 2002 a).

Nesse contexto o uso de reatores tubulares pode ser bastante útil, porque permite mimetizar a operação em modo contínuo. A operação em batelada ( ou em reator tubular) permite explorar com máxima eficiência a natureza viva da reação, incluindo por exemplo a produção de blocos quando alimentações laterais são instaladas no reator. Como as reações mediadas por nitróxido são especialmente efetivas nas polimerizações de estireno, o estudo de copolimerizações de estireno parece bastante natural, dada a importância comercial dos copolímeros à base de estireno. O emprego da linha de reciclo em reator tubular visa a obter algumas vantagens operacionais, como melhor homogeneização do meio reacional e troca térmica mais eficiente. Além disso, o uso da linha de reciclo permite investigar como a distribuição dos tempos de residência influencia no polímero final obtido.

### *1.1- Objetivos da dissertação*

Este trabalho tem como objetivo principal estudar a polimerização viva mediada por nitróxido em um reator tubular com reciclo. Os seguintes objetivos secundários são perseguidos:

- Investigar o efeito da inserção de um comonômero na reatividade do sistema de polimerização e verificar e como isto influencia a microestrutura do polímero produzido;
- Analisar o grupo de constantes cinéticas importantes que devem ser estimados para esse tipo de sistema, executar a tarefa de estimação e comparar os valores obtidos com aqueles reportados na literatura para as copolimerizações de estireno e alfa-metil-estireno (AMS);

- Apresentar uma discussão a respeito da influência das condições operacionais sobre o desempenho do reator tubular com reciclo e sobre a microestrutura do polímero formado.

### *1.2- Estrutura da dissertação*

Este trabalho está dividido em cinco capítulos, incluindo esta introdução, e um apêndice. No Capítulo 2 será apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre as técnicas de polimerização viva, assim como uma discussão sobre as vantagens e desvantagens de cada técnica. A revisão estende-se ao emprego de reatores tubulares nos processos de polimerização e como estes podem ser empregados no cenário de polimerizações vivas. Além disso, um breve resumo das aplicações de polímeros com estruturas controladas encerra o capítulo.

O Capítulo 3 descreve os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização empregados neste trabalho, assim como a unidade experimental e os equipamentos utilizados para sua realização.

No Capítulo 4 é realizada a apresentação do modelo matemático utilizado no trabalho, usado para descrever a evolução de conversão, composição e massas molares médias ( $M_n$  e  $M_w$ ) para o sistema empregado. Descreve-se ainda como o modelo foi empregado na estimação dos parâmetros cinéticos do sistema de copolimerização de estireno e AMS na presença de nitróxido.

O Capítulo 5 dedica-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos no trabalho. Os resultados foram agrupados da seguinte forma: resultados dos ensaios térmicos, resultados das estimações de parâmetros e resultados dos experimentos para obtenção dos copolímeros.

No Capítulo 6 é apresentada a conclusão e é feita a proposição de trabalhos futuros. Finalmente, as referências estão apresentadas no Capítulo 7.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros são macromoléculas com altas massas molares, obtidas a partir da reação de unidades menores nomeadas meros. Materiais poliméricos são frequentemente classificados como *produtos pelo processo*, pois suas propriedades finais são conseqüências do processo de produção. Este capítulo apresenta uma breve revisão teórica dos principais conceitos empregados em polimerizações e mostra como a polimerização radicalar controlada se insere neste contexto. Descrevem-se as diferentes técnicas de polimerização radicalar controlada, destacando-se a polimerização radicalar mediada por nitróxido. Descreve-se também o uso de reatores tubulares para síntese de polímeros e, por fim, apresentam-se os desafios que motivaram este trabalho e algumas sugestões sobre como estes desafios podem ser superados.

### ***2.1- Mecanismos de polimerização***

Os polímeros podem ser classificados quanto ao mecanismo de polimerização em duas classes fundamentais: polímeros de adição ou condensação (FLORY, 1953). As terminologias adição e condensação foram substituídas recentemente por cadeia e etapas sem perder a classificação mecanicista original. Entre as muitas diferenças entre as duas classes, vale ressaltar a forma como ocorre o crescimento das cadeias de polímero em ambos os mecanismos.

Na polimerização em etapas, que geralmente emprega monômeros funcionais, o crescimento da cadeia ocorre pela reação entre os grupos funcionais dos monômeros e por isso o crescimento da cadeia polimérica ocorre aos saltos, já que cadeias de qualquer tamanho podem reagir entre si por intermédio dos grupamentos funcionais residuais existentes na macromolécula. Exemplos clássicos de policondensação são as reações de formação de poliamidas, poliésteres, dentre outras (ASUA, 2007).

A Figura 2.1 ilustra o caso clássico da polimerização em cadeia do estireno iniciada por peróxido de benzoíla.

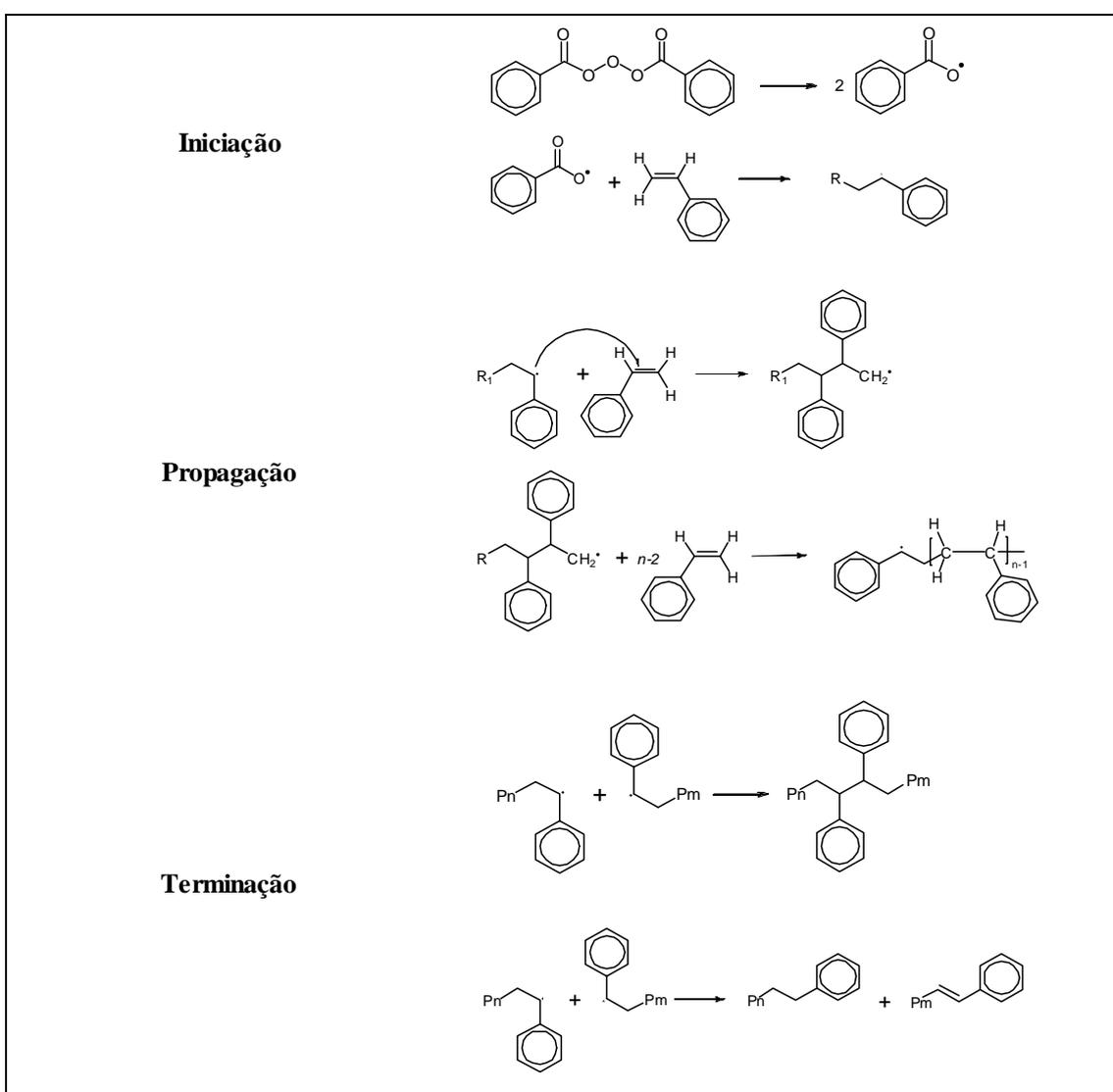


Figura 2.1 : Mecanismo reacional da polimerização em cadeia do estireno iniciada por peróxido de benzoíla.

O mecanismo de polimerização em cadeia conta com pelo menos três etapas: *iniciação, propagação e terminação* (Ver Figura 2.1). Na primeira etapa, um *iniciador* é adicionado ao meio reacional com o papel de reagir com o monômero (ou outra espécie química) e formar um centro ativo. O crescimento da cadeia se dá pela inserção de um monômero de cada vez, a partir do centro ativo. Não ocorre a extinção do centro ativo que é transferido para o mero adicionado. Esse procedimento é então repetido inúmeras vezes, caracterizando assim a etapa de *propagação*. Por isso, é possível obter cadeias poliméricas com alta massa molar mesmo para baixas conversões, contrastando assim com o mecanismo de polimerização em etapas. A extinção do centro ativo, seja por intermédio de reações bimoleculares ou de desativação monomolecular caracterizam a etapa de *terminação*. Esse tipo de mecanismo é mais frequentemente encontrado em sistemas nos quais os monômeros apresentam ligações do tipo vinílica (ODIAN, 2004).

Quanto à composição da cadeia polimérica, os polímeros podem ser classificados como homopolímeros ou copolímeros. Homopolímeros são polímeros nos quais a unidade de repetição é constituída de apenas um tipo de monômero, a exemplo do poliestireno. Copolímeros são polímeros produzidos com o emprego de pelo menos dois tipos de monômeros distintos, sendo que o monômero presente em menor quantidade é usualmente denominado de comonômero.

## ***2.2 - Polimerização radicalar viva***

A polimerização via radicais livres se caracteriza pelo emprego de um iniciador capaz de gerar radicais livres. Sendo assim, o centro ativo presente na etapa de propagação mantém essa natureza radicalar. A técnica de polimerização por radicais livres encontra amplo emprego na indústria de polímeros por apresentar menor sensibilidade a impurezas, gerando processos mais robustos e econômicos. Contudo, a dificuldade em controlar as propriedades finais do polímero mostra-se como fator limitante do processo (ODIAN, 2004). Essa dificuldade no controle das propriedades é devida, em grande parte, ao caráter estocástico da reação, derivado da alta reatividade dos radicais. A técnica de polimerização radicalar viva (ou mais rigorosamente polimerização radicalar controlada) consiste em adicionar um agente químico capaz de ligar-se reversivelmente à cadeia em propagação e, assim controlar o crescimento da

cadeia polimérica (SZWARC, 1956). Desde os primeiros trabalhos de Szwarc (1956), a técnica de polimerização radicalar viva tem sido considerada como uma importante ferramenta para a síntese de cadeias poliméricas com arquitetura controlada. Por exemplo, pode-se sintetizar polímeros de bloco, com formato de estrela, com composição do tipo gradiente, dentre outros (BRAUNECKER & MATYJASZEWSKI, 2007). As polimerizações vivas são muito estudadas porque permitem a produção de cadeias poliméricas com distribuição de massas molares muito estreitas e índices de polidispersão próximos de 1.0. Esses materiais são frequentemente produzidos por intermédio de catalisadores aniônicos ou catiônicos e usados como padrões em um grande número de aplicações. Além disso, o controle das massas molares permite a produção de copolímeros de blocos extremamente regulares, como nos copolímeros de estireno e butadieno (SBS e SBR) produzidos com catalisadores aniônicos (ODIAN, 2004).

Apesar de não extinguir totalmente as reações de terminação, não caracterizando um sistema de polimerização verdadeiramente viva, a denominação de polimerização radicalar viva origina-se da capacidade de reduzir significativamente as taxas das reações de terminação por meio da estabilização do centro ativo. Nas polimerizações vivas verdadeiras o centro ativo não perde a atividade durante o decorrer da reação, enquanto na polimerização radicalar controlada, a despeito das baixas taxas de terminação, a atividade dos centros ativos é eventualmente perdida. Por isso, alguns autores preferem se referir esse tipo de sistema como polimerização radicalar controlada (CUNNINGHAM, 2002; BRAUNECKER, 2007). Ambas as nomenclaturas serão empregadas neste trabalho, porém com o mesmo significado. Uma vantagem significativa da polimerização radicalar controlada é o fato de que pode ser aplicada a vários processos de polimerização, como processos em massa, suspensão, emulsão e miniemulsão (CUNNINGHAM, 2002).

O tempo de vida dos radicais em sistemas radicalares convencionais é muito curto, geralmente menor que um segundo ou, no máximo, alguns segundos, devido à ocorrência freqüente das reações de terminação. Na polimerização radicalar viva, o tempo de vida de uma cadeia de polímero em fase de propagação pode alcançar horas. Isto é obtido por intermédio de modos alternativos da reação de propagação. A adição de uma espécie química radicalar estável, capaz de se ligar ao centro ativo da cadeia em

propagação de forma reversível, transforma a espécie radicalar em crescimento em uma espécie dormente (ODIAN, 2004).

### 2.2.1- Tipos de polimerizações vivas

Os vários tipos de polimerizações vivas diferem um dos outros em função do método de geração do agente de captura (agente de estabilização). Porém, em todos os casos o agente de captura atua no sentido de transformar, reversivelmente, o polímero em crescimento em uma espécie dormente. Os principais tipos de polimerização radicalar controlada são apresentados a seguir.

○ Polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP)

Na *polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP)* ocorre a formação de um haleto orgânico radicalar como espécie dormente. A Figura 2.2 mostra a formação do haleto orgânico radicalar e como este sofre um processo redox reversível, catalisado por um metal de transição (quase sempre o cobre), espécie dormente (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996). As reações do tipo ATRP têm sido muito estudadas porque podem ser conduzidas a temperaturas moderadas, embora a presença do sal de cobre e a precipitação no meio reacional cause problemas operacionais ainda não solucionados.

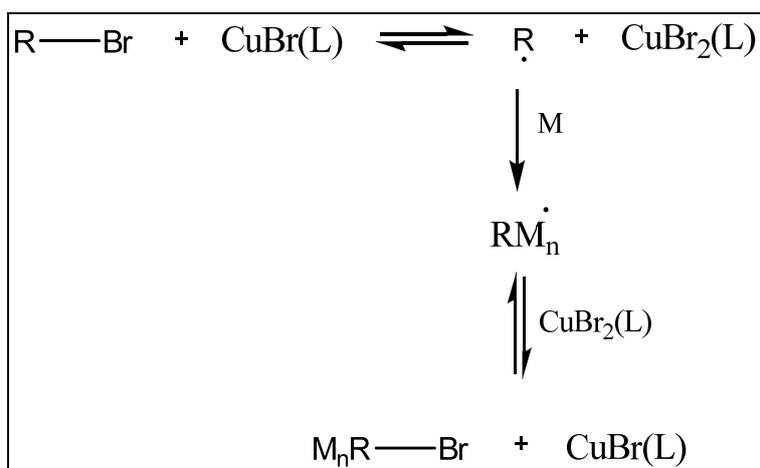


Figura 2.2: Mecanismo de formação do haleto orgânico na ATRP

○ Polimerização por transferência tipo adição-fragmentação (RAFT)

Na *polimerização por transferência tipo adição-fragmentação* (RAFT) o controle de crescimento da cadeia é realizado por uma transferência reversível de cadeia, empregando quase sempre como agente de captura o cumil ditiobenzoato e seus derivados (Figura 2.3). O mecanismo de formação e atuação do agente de captura para esse tipo de polimerização é ilustrado na Figura 2.4 (CUNNINGHAM *et al.*, 2002; MOAD *et al.*, 2002). A polimerização do tipo RAFT depende ainda do desenvolvimento de catalisadores economicamente acessíveis, para que possa ser utilizada industrialmente de forma adequada.

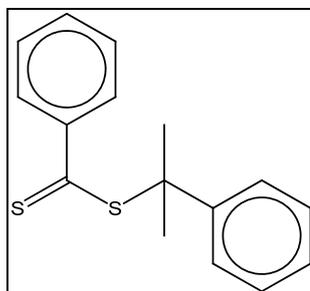


Figura 2.3: Cumil ditiobenzoato (ODIAN, 2004)

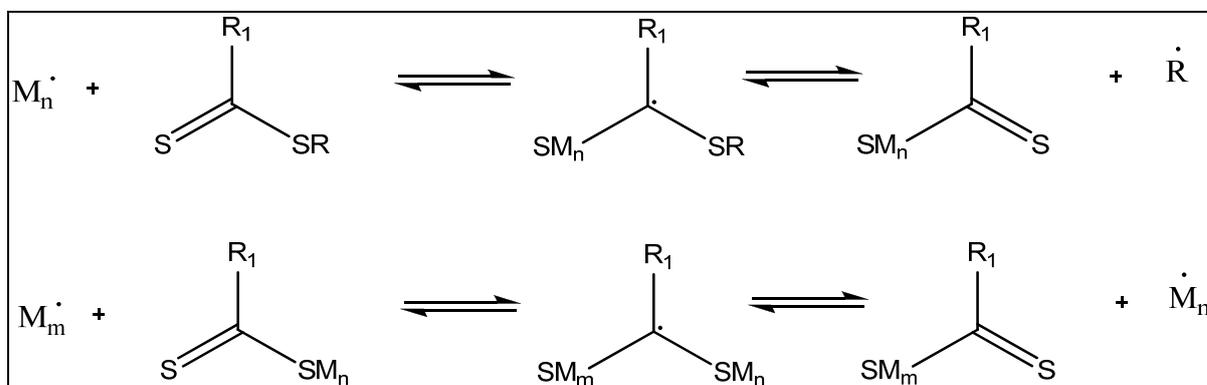


Figura 2.4: Mecanismo de atuação do agente de captura no ATRP (ODIAN, 2004)

○ Polimerização por radical livre estável (SFRP)

Na *polimerização por radical livre estável* (SFRP) o agente de captura é gerado na forma de um radical livre de natureza estável. A *polimerização viva mediada por nitróxido* (NMP) merece uma atenção especial dentro desta família de processos, pois tal agente é capaz de reagir com uma espécie viva, tornando-a reversivelmente em

espécie dormente com grande eficiência (BERTIN *et al.*, 1998; GEORGES, 1993; HAWKER, 1997; HAWKER *et al.*, 2001). A técnica de NMP será mais bem detalhada a seguir.

### ***2.3- Polimerização viva mediada por nitróxido***

Os primeiros trabalhos que usaram nitróxidos em polimerizações radiculares mostraram que, para temperaturas baixas (40 – 60 °C), era grande a estabilidade da cadeia em crescimento capturada pelo nitróxido. Por isso, a baixas temperaturas os nitróxidos atuam como inibidores da polimerização radicalar. Porém, para temperaturas na faixa de 80 – 100 °C ocorria a formação de oligômeros, de maneira que os nitróxidos interagem com as espécies em crescimento (MOAD *et al.*, 1982; SOLOMON *et al.*, 1986).

Pioneiro na apresentação de resultados experimentais empregando nitróxidos como agente de captura, no qual obteve IPD menores que 1.5, GEORGES(1993) confirmou a necessidade de aplicar altas temperaturas (acima de 120 °C) para obter polímero. Em função dos baixos índices de polidispersão, foi constatado o caráter vivo de reação radicalar na presença de nitróxidos. Por ser um produto comercial, fácil aquisição e relativamente baixo custo, o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila (TEMPO) é amplamente utilizado como agente de captura para esse tipo de polimerização. No entanto, MATYJASZEWSKI (1996) reportou a limitação do emprego da polimerização radicalar viva mediada por nitróxido apenas a poucos monômeros, como estireno e seus derivados. Além disso, ressaltou as características baixas taxas de polimerização do processo. Somado a isto, a necessidade de aplicar altas temperaturas para formar o agente de captura pode ser considerada como uma desvantagem da técnica, uma vez que as altas temperaturas provocam gastos energéticos maiores e promovem a degradação acelerada dos materiais poliméricos.

- Aspectos cinéticos

Para que possa ser conduzida de forma eficiente, algumas condições básicas devem ser satisfeitas durante a polimerização mediada por nitróxido. Por exemplo, a iniciação

das cadeias deve ser feita em um curto intervalo de tempo para maximizar a conversão. O aprisionamento das cadeias vivas deve ser reversível, para que este mecanismo não seja equivalente a uma inibição. Além disso, novas cadeias não devem ser geradas pelo nitróxido. Finalmente, reações paralelas que envolvam o desproporcionamento do nitróxido devem ser reduzidas ao máximo (FUKUDA *et al*, 2001, GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996). A Figura 2.5 ilustra a formação das espécies radicalares na presença de TEMPO.

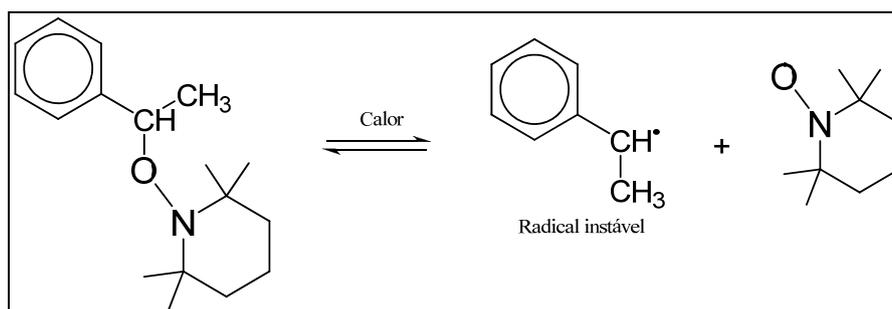


Figura 2.5: Formação das espécies radicalares pelo TEMPO (ODIAN, 2004)

A Figura 2.6 ilustra a atuação do TEMPO na captura e descaptura da espécie com centro ativo radicalar (etapa de propagação). Como anteriormente citado, há uma expressiva redução nas etapas de terminação, pois a maior parte das cadeias se encontra em estado dormente (capturadas). Contudo, a reação de terminação nunca é totalmente extinta.

Nas polimerizações mediadas por nitróxido, as temperaturas altas empregadas fazem com que as reações envolvendo a iniciação térmica do monômero não devam ser desprezadas, pois se mostram como um importante fator de desvio da idealidade (PAN, 2004). Outra importante observação foi reportada por FISCHER (1997) e denominada como *efeito de radical persistente*. O efeito aparece quando, devido às reações de terminação bimoleculares, ocorre um aumento relativo na concentração do radical nitróxido, deslocando assim o equilíbrio da reação no sentido da formação da espécie dormente. Assim, o crescimento das cadeias torna-se desigual, resultando no aumento do índice de polidispersão da resina obtida. O mecanismo ideal para polimerizações mediadas por nitróxido, considerando como desvio da idealidade apenas reações de terminação bimoleculares, foi proposto por FISCHER (2000) em um artigo posterior.

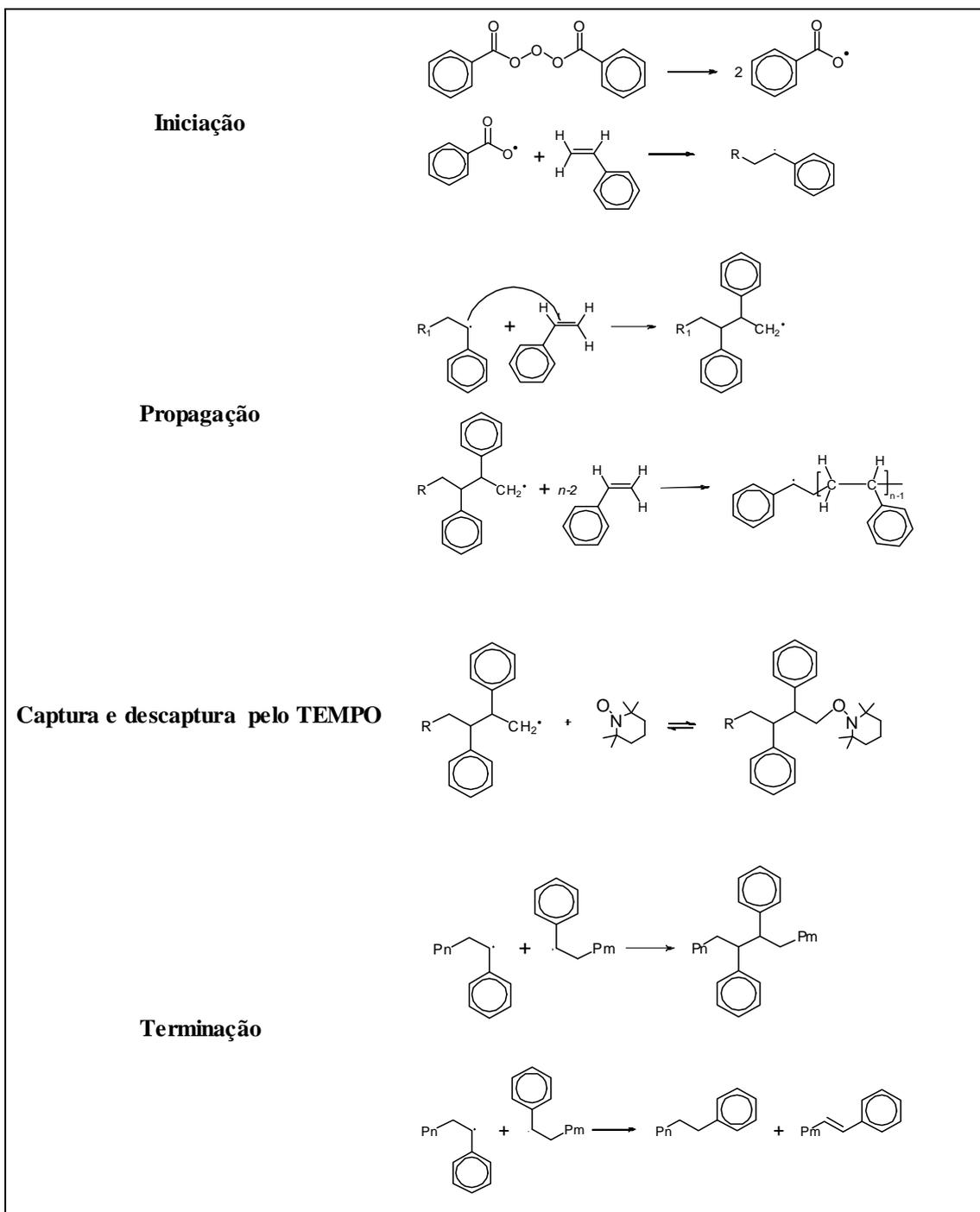


Figura 2.6 : Mecanismo cinético da polimerização radicalar viva mediada por nitróxido (TEMPO) do estireno iniciada por BPO

#### 2.4- Modelagem matemática

A modelagem matemática empregada a sistemas poliméricos tem como objetivo principal descrever as propriedades finais do polímero (por exemplo,  $M_n$ ,  $M_w$ ,

conversão e composição do copolímero) a partir dos dados operacionais, como composição da mistura de alimentação, tipo de reator empregado, etc. Os modelos matemáticos são convencionalmente construídos a partir dos balanços de massa das espécies químicas envolvidas e dos balanços de energia do processo. As expressões de taxa são construídas a partir de uma proposta mecanística para o processo de polimerização.

Um modelo abrangente para a polimerização radicalar viva conduzido em reatores batelada, semi-batelada e tanque contínuo em solução foi desenvolvido por ZHANG & RAY (2001b). Neste trabalho os autores apresentaram pela primeira vez uma validação do modelo para dados experimentais de reações empregando nitróxido em copolimerizações de estireno e acrilato de n-butila. Mostrou-se que a presença do nitróxido influencia na etapa de iniciação térmica. Em particular, foi estudado o efeito das condições de operação e da distribuição do tempo de residência nas propriedades finais do polímero. Na seqüência, ZHANG & RAY (2001a) complementaram o estudo empregando reatores tubulares. Particularmente, mostraram como os números de Peclet, o grau de mistura e as distribuições de tempo de residência influenciam as propriedades dos polímeros.

FU *et al* (2007) apresentaram um modelo determinístico para reações conduzidas a altas temperaturas (138 °C) para reações empregando estireno em reator semi-batelada em solução obtendo um material de baixa molar ( $M_n < 10000$  Dalton). Os autores apresentaram resultados que comprovam a reduzida eficiência de iniciação da reação quando o nitróxido é usado como iniciador.

A descrição das distribuições das massas molares tem sido objeto de muitos estudos. Em função das estreitas distribuições de massas molares dos polímeros obtidos por polimerizações vivas; as distribuições de tempo de residência exercem grande influência sobre as massas molares (TOBITA, 2003). Em outros trabalhos, funções geratrizes foram usadas para obtenção das distribuições de massas molares em reatores tubulares (ASTEASUAIN *et al*, 2008a). A técnica foi posteriormente utilizada para fazer o projeto e a manipulação das distribuições de massas molares de interesse (ASTEASUAIN *et al*, 2008 b). TOBITA(2005) emprega o método de Monte Carlo para

descrever a distribuição de massas molares no processo de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido

Um importante objetivo da modelagem matemática da polimerização radicalar controlada é a capacidade de prever e manipular a estrutura final do polímero a partir das condições operacionais. Porém, o emprego de um modelo matemático completo e robusto esbarra na necessidade de estimar muitas constantes cinéticas (ZHANG & RAY, 2002). Por isso, o estudo de polimerizações radicalares controladas ainda está limitado pela disponibilidade de parâmetros cinéticos. Vale ressaltar que as razões de reatividade podem ser diferentes para polimerizações vivas, quando comparadas ao mecanismo radicalar convencional. Logo, estudos experimentais para a estimação desses parâmetros são de grande valia (GIGMES *et al*, 2009).

Vários estudos têm procurado modelar a polimerização mediada por nitróxido em meios heterogêneos, em particular nas polimerizações em miniemulsão. O estudo desenvolvido por LENZI *et al* (2005) propôs o uso da polimerização viva mediada por nitróxido em miniemulsão como uma ferramenta para obtenção de resinas com distribuição bimodal de massa molar. O estudo completou estudos anteriores que reportam a complexidade da adição de uma fase aquosa como uma vantagem operacional (CUNNINGHAM *et al*, 2002).

A capacidade de manipular a arquitetura da cadeia polimérica se destaca como a mais importante característica das aplicações das polimerizações radicalares vivas. Por exemplo, técnicas para a síntese de polímeros de bloco e polímeros do tipo gradiente têm sido reportadas na literatura (YAGCI *et al*, 2006; SMID *et al*, 2006; SANDOVAL *et al*, 2008; CUNNINGHAM *et al*, 2002 a). Além disso, estudos voltados às aplicações industriais (LEMOINE-NAVA *et al*, 2006; HEDRICK *et al*, 2001) enfatizam o uso de polímeros com estruturas complexas e estreitas faixas de IPD no campo da microeletrônica, demonstrando assim o amplo espectro de aplicações de materiais resultantes da polimerização radicalar viva. E segundo FALIKS *et al* (2001) o emprego de um perfil definido de temperatura ao longo do processo de polimerização radicalar controlada conduzida em reator tubular mostra-se capaz de otimizar a operação e controlar as características do produto final obtido. Porém, consideráveis conversões de monômero só são obtidas com tempos de residência de 40 horas.

## ***2.5 – Reatores de polimerização***

A escolha do tipo de reator para conduzir o processo de polimerização exerce forte influência no polímero final obtido e na viabilidade econômica do processo. Essa influência é amplamente discutida por ZHANG & RAY (2002 a, 2002b), que também apresentam a modelagem para processos do tipo batelada, semi-batelada e contínuo conduzidos em reatores do tipo tanque contínuo e em reator tubulares.

Os reatores tipo tanque agitado dominam os processos contínuos industriais devido à facilidade de concepção e a possibilidade de produção de diversos tipos de polímeros (incluindo aqueles produzidos em meio heterogêneo). Entretanto, algumas dificuldades podem ser apontadas nesses sistemas, as quais podem gerar custos elevados e problemas operacionais na produção. O aumento excessivo da viscosidade, por exemplo, causa o aumento significativo de demanda por energia, para manter o processo em funcionamento. Reações de polimerização são exotérmicas, logo, é preciso retirar calor do meio. Como os materiais poliméricos possuem baixa condutividade térmica, a deposição desses materiais na parede do reator prejudica a retirada de calor desses sistemas e promove a produção de um polímero de qualidade heterogênea. Além disso, a formação de grumos nas paredes do reator pode prejudicar a operação das etapas posteriores de purificação e separação.

Uma alternativa óbvia aos reatores tipo tanque agitado são os reatores tubulares. Estes reatores são mais simples, por não possuírem partes móveis. Contudo, a sua principal vantagem é a grande área de troca térmica. Apesar disso, esses reatores não têm sido muito utilizados em escala industrial devido ao grave problema de deposição de polímeros sobre a parede do reator ocasionado pelo aumento da viscosidade. Esse fenômeno gera uma distribuição de tempos de residência e pode inclusive levar ao entupimento do reator. A fim de viabilizar o uso de reatores tubulares de polimerização, diversos trabalhos têm sido realizados. Alguns desses trabalhos propõem o uso de misturadores estáticos para homogeneizar o fluxo, visando a eliminar ou minimizar o problema de deposição de polímeros nas paredes internas do reator.

Visando ao desenvolvimento de processos contínuos de polimerização em reatores tubulares, o Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP)

do PEQ/COPPE/UFRJ desenvolveu uma série de trabalhos (OLIVEIRA Jr, 1995; VEGA, 1997; VEGA *et al.*, 2000; CABRAL *et al.*, 2003; VIANNA Jr, 2003; VIANNA Jr. *et al.*, 2006, 2007) que apresentam estudos de modelagem e avaliação fluidodinâmica de um reator tubular de polimerização. Os estudos foram desenvolvidos na mesma unidade experimental empregada neste trabalho e mostraram que os perfis fluidodinâmicos no interior do reator são muito distorcidos, com largas distribuições de tempo de residência. Apresentaram também que a simples introdução de misturadores estáticos no reator não leva necessariamente à redução dessas heterogeneidades.

O emprego de reatores tubulares é particularmente atrativo para sistemas poliméricos por causa das suas muitas vantagens operacionais, como baixo efeito de mistura e eficiente troca térmica, aliados ao baixo custo de operação, como já discutido (COSTA *et al.*, 2003; CHEN & NAUMAN, 1989). Além disso, existem grandes vantagens para o emprego de uma linha de reciclo neste tipo de reator, (MELO, 2000; MELO *et al.*, 2001a, 2001b). Por exemplo, a linha de reciclo aumenta as velocidades de escoamento no interior dos tubos, resultando em aumento dos coeficientes de troca de calor e melhorando a homogeneidade dos perfis radiais de temperatura e concentração nos tubos. Finalmente, o uso de linhas de reciclo permite controlar o nível de mistura no sistema aumentando a flexibilidade do processo e o número de grades que podem ser produzidos.

O emprego de reatores tubulares para conduzir polimerizações vivas apresenta vantagens frente a outros reatores (RUSSUM *et al.*, 2005), devido à flexibilidade operacional desse tipo de reator. Estudos apresentem soluções numéricas e otimizações na polimerização de importantes monômeros como estireno em reatores tubulares e mostram-se eficientes na obtenção de resinas com distribuição de massas molares definidas (ASTESUAIN *et al.*, 2007 b; COSTA *et al.*, 2003). Particularmente, como reatores tubulares sem dispersão axial mimetizam as operações em batelada, as operações em reator tubular permitem maximizar a eficiência do processo de polimerização viva, reduzindo os modos de mistura e, conseqüentemente, tornando menos largas as distribuições de massas molares e de composição em problemas de polimerização. Por isso, verifica-se enorme interesse pelo desenvolvimento de tecnologias tubulares para polimerizações vivas.

## ***2.6- Comentários Finais***

Uma série de trabalhos publicados apresenta comparações entre a polimerização radicalar convencional e a polimerização radicalar controlada, ressaltando as aplicações e vantagens de cada método (MADRUGA, 2002). Contudo, questões fundamentais ainda não estão completamente compreendidas na polimerização viva radicalar, abrindo assim espaço para que outros estudos investiguem a influência dos tipos de reagente e dos tipos de reatores sobre a operação destes sistemas (ZHANG & RAY, 2002). Além da questão relacionada às razões de reatividade no caso de copolimerizações (MADRUGA, 2002), a estimativa de constantes cinéticas específicas para os sistemas de polimerização radicalar controlada ainda não foi reportada de forma apropriada na literatura. Além disso, não existem muitos modelos matemáticos que descrevam a microestrutura do polímero final neste sistema.

# CAPÍTULO 3

## MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais empregados e os procedimentos adotados neste trabalho para realizar os ensaios térmicos e as reações de copolimerização. Finaliza-se a apresentação com a descrição dos métodos analíticos utilizados para caracterização do copolímero obtido.

### *3.1- Materiais*

A Figura 3.1 apresenta um esquema da unidade experimental empregada neste trabalho. Na Figura 3.1 podem ser identificados os seguintes componentes:

- 1- Vaso de alimentação principal, que contém a mistura de alimentação, feita em vidro fosco e com capacidade de 5L;
- 2- Bomba dosadora (Prominent, modelo GALA1000SST200UA002100) com cabeça de bombeamento de aço inox, usada para alimentar a mistura reacional;
- 3- Linha de reciclo do meio reacional;
- 4- Bomba de recirculação para recirculação dos efluentes do reator;
- 5- Reator tubular de aço inoxidável 316, sem costura, com 12 m de comprimento e diâmetro nominal de  $\frac{1}{4}$  de polegada;

- 6- Vaso coletor de rejeito em vidro fosco e com capacidade de 10L;
- 7- Computador com software de controle e aquisição de dados desenvolvida em DELPHI, equipado com placa interna de aquisição de dados: placa de entrada analógica (PCI-1002H) e placa de saída analógica (ADVANTECH PCI-1017 ).

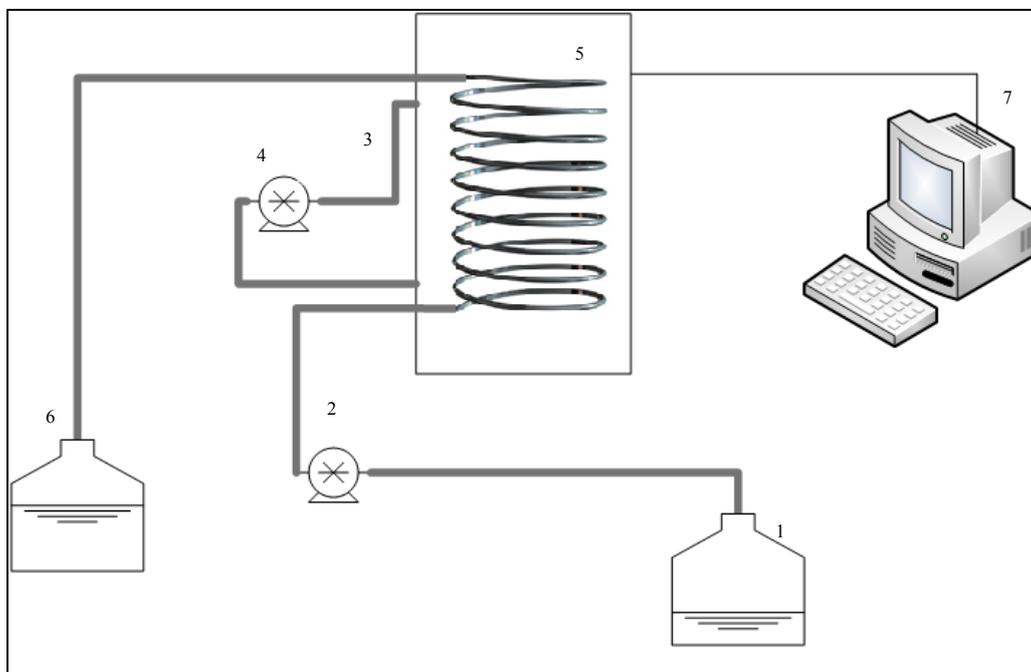


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental.

Os reagentes empregados neste trabalho foram:

1. Estireno: fornecido pela Nitriflex Resinas S/A (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9%, usado como monômero nas reações de polimerização;
2. Alfa metilestireno (AMS): fornecido pela Aldrich (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9%, usado como comonômero nas reações de polimerização;
3. Metilacrilato de Metila (MMA): fornecido pela Aldrich (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9%, usado como monômero nas reações de polimerização;
4. 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila (TEMPO): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com 97% de pureza mínima, usado como agente de captura na polimerização;
5. Peróxido de benzoíla (BPO): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 97% e hidratado com 25% de água, usado como iniciador na polimerização;

6. Hidroquinona: fornecida pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com 99% de pureza mínima, usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionada às alíquotas retiradas durante reação;
7. Tolueno: fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com 99.5% de pureza mínima, usada na limpeza do reator e nos ensaios térmicos;
8. Clorofórmio deuterado (CID): fornecido por Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Londres, Inglaterra) com pureza mínima de 99,80%, empregado na solubilização de amostras para as análises de RMN.

A Figura 3.2 ilustra detalhadamente o reator tubular, constituído de aço 316 sem costura, com diâmetro nominal de  $\frac{1}{4}$  de polegada e comprimento de 12 m. O reator se encontra dentro de uma câmara constituída de material isolante, para minimizar as perdas de calor para o ambiente. Uma resistência elétrica suspensa no centro da câmara aquece o ar, gerando uma corrente de convecção natural responsável pelo aquecimento do reator.

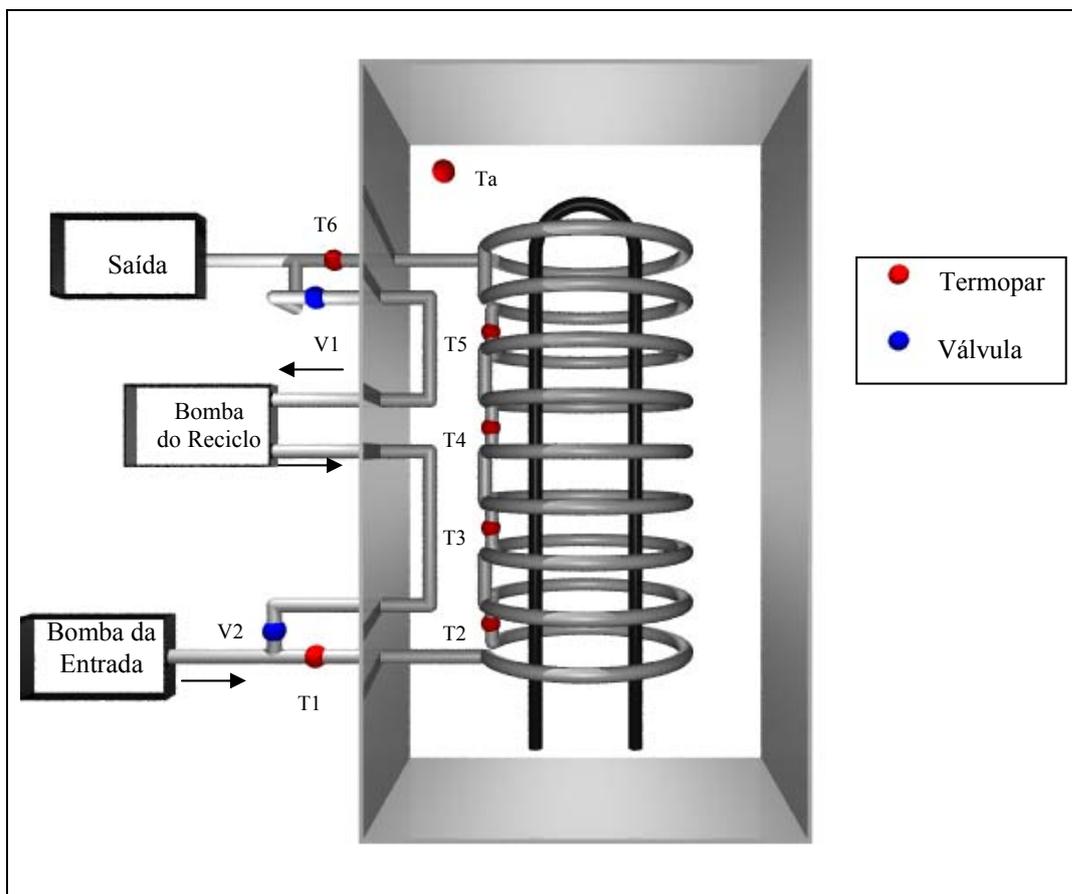


Figura 3.2: Reator tubular

Na Figura 3.2 a linha de reciclo do reator também é constituída de aço 316 sem costura, com diâmetro nominal de ¼ de polegada e com 2 m de comprimento, situada na maior parte no interior da câmara de aquecimento. A linha de reciclo possui a opção de ser empregada ou não a partir da abertura das válvulas V<sub>1</sub> e V<sub>2</sub>. Os termopares são do tipo J sendo empregados para a medição da temperatura em diferentes pontos no interior do reator (T1, T2, T3, T4, T5, T6) e no interior da câmara de aquecimento (Ta). A Tabela 3.1 mostra a posição e o tempo característico de cada termopar no reator além do cálculo da temperatura média do reator.

Tabela 3.1 : Posição dos termopares e cálculo da temperatura média

<b>Termopar</b>	<b>Posição (cm)</b>	<b>Tempo (min)</b>
T1	0	0
T2	118	4,4
T3	354	13,3
T4	590	22,1
T5	826	30,9
T6	Saída do reator	45
TM (Temperatura Média)	$\frac{(T2+T3+T4+T5)}{4}$	

O controle da temperatura é realizado pelo controlador TRCS (SOARES, 2003). O TRCS emprega como variável controlada a temperatura média no interior do reator, calculada a partir da média aritmética entre as temperaturas dos termopares T2, T3, T4, T5, e atua sobre a intensidade da voltagem enviada à resistência com um controlador de ação proporcional-integral. A Figura 3.3 mostra a interface gráfica do TRCS e como a interface permite acompanhar em tempo real as temperaturas no interior do reator tubular e da câmara de aquecimento.

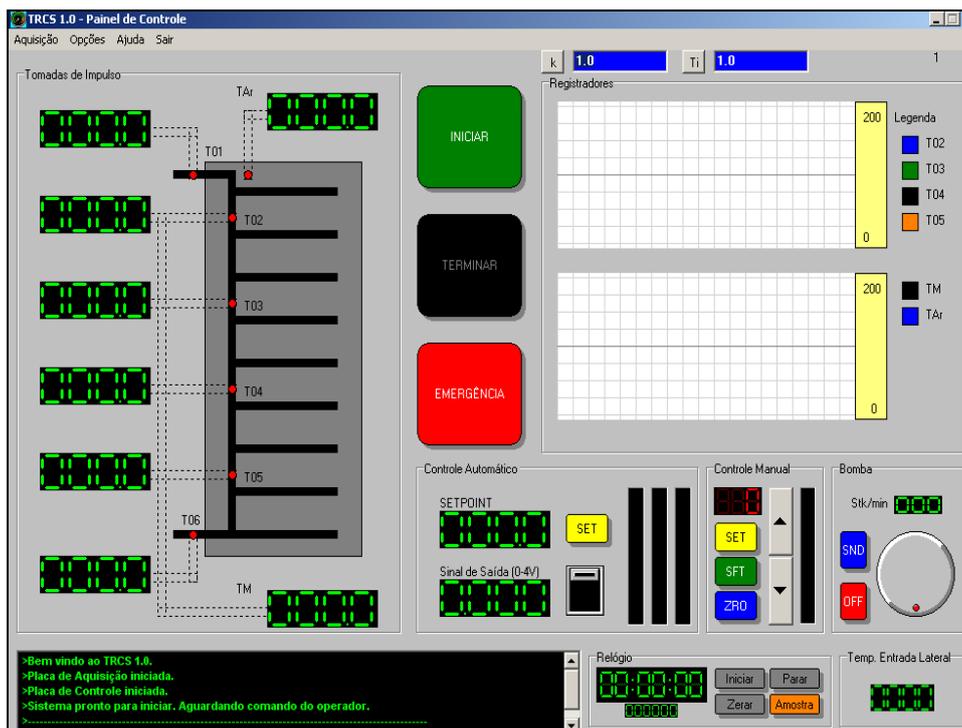


Figura 3.3: Interface do TRCS

### 3.2- Modos de operação do reator

O conjunto de condições operacionais adotadas para um dado experimento constitui o modo de operação do reator. Neste trabalho foram adotados 3 modos fundamentais de operação do reator. Em todos os experimentos a limpeza interna do reator foi realizada por intermédio de bombeamento de tolueno. O reator era sempre mantido cheio de tolueno, para evitar problemas com incrustação de polímero. A discussão sobre as principais características de cada modo de operação será apresentada a seguir.

#### 3.2.1- Modo reator tubular

Quando as válvulas V1 e V2 se encontram fechadas, a bomba de reciclo (Figura 3.2) permanece desligada, impedindo assim o seu funcionamento. Neste modo, o reator é alimentado continuamente com uma mesma mistura reacional, que flui diretamente do ponto de alimentação para o ponto de coleta de amostra, na saída do reator.

### **3.2.2- Modo reator tubular com reciclo**

No modo de operação tubular com reciclo, as válvulas V1 e V2 permanecem abertas para que parte da corrente de saída do reator retorne à linha de alimentação com o auxílio da bomba de reciclo. O trajeto percorrido pela linha de reciclo passa pelo interior da câmara de aquecimento, sendo possível a ocorrência de reação de polimerização no seu interior.

### **3.2.3- Modo reator tubular com reciclo e transição de fase**

Neste modo de operação emprega-se a linha de reciclo, como anteriormente descrito, e ainda se impõe uma mudança na alimentação do reator. Primeiramente, alimenta-se o reator com uma mistura reacional composta de monômero, comonômero, BPO e TEMPO. Quando toda a mistura é consumida, uma nova mistura reacional é adicionada ao vaso de alimentação. Esta é composta dos mesmos reagentes, embora com concentrações diferentes.

## **3.3. – Procedimentos**

São detalhados a seguir os procedimentos adotados para limpeza do reator, para realização dos ensaios térmicos e para condução das reações de copolimerização:

### **3.3.1- Preparo do reator**

Antes de cada reação, bombeia-se tolueno para o interior do reator, por no mínimo 1h. Esse procedimento contribui para a limpeza interna do reator, além de permitir a certificação de ausência de pontos de vazamento. Adota-se como procedimento padrão nunca esvaziar o reator. Dessa forma, ao fim de cada reação volta-se a bombear solvente para a sua limpeza interna por no mínimo 2h, encerrando-se a operação com o reator cheio de solvente. O procedimento também garante que não ocorre o acúmulo de polímero na linha de reciclo nos casos de operação em modo reator tubular com reciclo.

### 3.3.2- Ensaio térmico

O principal objetivo deste ensaio é obter o perfil axial de temperaturas ao longo do comprimento do reator. Para isso, com o reator totalmente preenchido de tolueno, a bomba de alimentação é usada para bombear tolueno continuamente numa vazão especificada. Tanto o modo reator tubular quanto o modo reator tubular com reciclo foram empregados para estes ensaios. É necessário definir os seguintes parâmetros para a operação do TRCS:

- Tempo de amostragem: caso não seja selecionado pelo usuário, o tempo de amostragem adotado pelo TRCS é de 1 s. Porém, nessa condição o conjunto de dados gerados torna-se muito grande, dificultando o processamento posterior em planilhas eletrônicas. Por isso, a não ser que referência em contrário seja feita, o tempo de amostragem aqui adotado é de 40s.
- Ajuste manual: caso seja escolhido esse modo de operação, o sistema não aplica a ação de controle do TRCS. Torna-se então necessário o ajuste manual da corrente elétrica a ser enviada à resistência no interior da câmara, não sendo possível executar o controle automático da unidade.
- Controle automático: neste caso é escolhido um *set point* (temperatura axial média) e o TRCS envia uma ação de controle que ajusta a voltagem enviada à resistência elétrica no interior da câmara de aquecimento .

Durante o ensaio térmico, as temperaturas são monitoradas e armazenadas continuamente nos arquivos de saída especificados. Esses dados são usados posteriormente para a modelagem das trocas de calor.

### 3.3.3- Reação de copolimerização

O objetivo das reações de copolimerização é sintetizar um copolímero de estireno, empregando como comonômero AMS ou MMA. Cada reação realizada procura atingir um objetivo específico, que será posteriormente discutido com apresentação dos

resultados. Deseja-se investigar em particular a influência das mudanças nas condições de operação do reator na qualidade do material polimérico obtido, descrito em termos de composição e das massas molares médias. A Tabela 3.2 apresenta um resumo das condições operacionais adotada em cada reação realizada.

As reações RC1, RC2 e RC3 tinham como objetivo realizar testes preliminares na unidade os quais mostrassem a influência, principalmente do perfil térmico, sob as propriedades finais do polímero produzido. Em seguida, a reação RC4, avaliava a influência o uso da linha de reciclo nas propriedades finais do polímero, principalmente quanto à capacidade de inserção de comonômero na estrutura do copolímero sem a necessidade de utilizar altas razões molares estireno/comonômero. Para isso, foi utilizado o mesmo comonômero empregado nas reações RC1, RC2 e RC3, porém a uma razão molar estireno/MMA menor, próxima de 2, e para esta reação uma parte foi realizada sem a utilização de reciclo e outra empregando reciclo, para que as composições dos polímeros obtidos em ambos os intervalos fossem comparadas.

A reação RC5 compartilhava do mesmo objetivo da reação RC4, porém somado a intenção de verificar a influência do caráter vivo na capacidade de adicionar mais ou menos comonômero à cadeia polimérica. Sendo o caráter vivo atribuído a adição do TEMPO ao meio reacional, a razão molar TEMPO /BPO foi reduzida para 2/3 e a razão molar estireno/comonômero foi aumentada, porém não muito, em relação à reação RC4.

As reações RC6 e RC7 foram planejadas para avaliar a capacidade de inserir comonômero à polimerização de estireno a partir: do uso da linha de reciclo e do aumento contínuo da concentração de comonômero. Dessa forma, para reação RC6 em um primeiro intervalo de tempo foi adotado o modo reator tubular, em um segundo intervalo de tempo a linha de reciclo foi ligada operando assim em modo reator tubular com reciclo. Em um terceiro intervalo de tempo, ainda com o reciclo ligado, quando finalizada a mistura reacional inicialmente colocada no vaso de alimentação, foi adicionada ao vaso de alimentação uma nova mistura reacional que não continha estireno. Sendo assim possível avaliar a influência do aumento contínuo da concentração de comonômero na estrutura final do polímero.

A diferença entre as reações RC6 e RC7 está na mistura reacional adicionada na transição de fase, para a RC6 foi preparada uma mistura reacional de comonômero, para a transição de fase, com a mesma concentração de BPO e TEMPO que a mistura reacional inicialmente colocada no vaso reacional. Já na reação RC7 a mistura reacional da transição de fase era composta apenas de comonômero. Com esse procedimento era possível verificar se ocorria a iniciação de novas cadeias poliméricas, além de analisar se as mudanças nas estruturas finais dos polímeros obtidos e mudanças no comportamento da reação, como por exemplo redução da conversão, eram atribuídos ao aumento na concentração de comonômero ou à redução na concentração de BPO e TEMPO ao longo da reação.

Tabela 3.2: Resumo das reações de copolimerização

Reagente	Unidade	Reação RC1	Reação RC2	Reação RC3	Reação RC4	Reação RC5	Reação RC6	Reação RC7
Estireno	mol/L	6,38	6,38	7,73	5,57	6,43	6,56	6,59
MMA	mol/L	2,52	2,52	1,05	3,40	2,46	*	*
AMS	mol/L	*	*	*	*	*	1,90	1,87
BPO	mol/L	0,0031	0,0031	0,0016	0,0073	0,0079	0,0079	0,0088
TEMPO	mol/L	0,0039	0,0039	0,0031	0,0084	0,0053	0,0079	0,0089
Volume Total	L	0,75	0,75	1,80	1,25	2,03	2,03	1,65
<b>Condições</b>								
Razão molar Estireno/Comonômero		2,53	2,53	7,37	1,64	2,61	3,46	3,53
Razão molar TEMPO/BPO		1,25	1,25	1,92	1,15	0,67	1,00	1,01
Vazão de entrada	mL/h	200	200	200	200	200	200	200
Vazão de reciclo	L/h	*	*	*	3,86	3,86	5,84	5,84
Início de operação do reciclo	h	*	*	*	6,14	11:20	7:30	0
Início da transição de fase	h	*	*	*	*	*	14:05	15:11
Temperatura média	°C	145	135	135	135	135	135	135
<b>Transição de fase</b>								
MMA	mol/L	*	*	*	*	*	*	*
AMS	mol/L	*	*	*	*	*	7,70	7,70
BPO	mol/L	*	*	*	*	*	*	0,0090
TEMPO	mol/L	*	*	*	*	*	*	0,0089
<b>Métodos de operação utilizados</b>		1	1	1	1, 2	1, 2	1, 2, 3	2, 3
		1- Modo reator tubular		2- Reator tubular conectado		3- Transição de fase		

\* Não foi utilizado para esta reação

### 3.4. Caracterização

#### 3.4.1- Gravimetria

A análise gravimétrica consiste em determinar a massa de polímero contida na amostra para um posterior cálculo da conversão. Para isso, pesa-se inicialmente o frasco de coleta vazio ( $m_0$ ), contendo uma pequena quantidade de hidroquinona. Após a coleta da amostra, pesa-se novamente o conjunto que contém o frasco e a alíquota ( $m_1$ ). Esse conjunto é posto em uma estufa de recirculação a uma temperatura de 40 °C por 15h para a remoção da maior parte do solvente. Em seguida, segue para uma estufa à vácuo sob temperatura ambiente por aproximadamente 10h. Após este procedimento de secagem o conjunto que contém o frasco e a amostra sólida é pesado novamente na mesma balança ( $m_2$ ). A Equação 3.1 mostra o cálculo da conversão ( $conv$ ) a partir dos dados obtidos nesta técnica:

$$conv = \left( \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \right) \quad (3.1)$$

#### 3.4.2- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC )

A determinação da distribuição de massa molar do polímero pode fornecer informações em relação à influência de componentes da formulação sobre o processo de polimerização, sobre a ocorrência de reações químicas entre as cargas e o polímero e, ainda, sobre a degradação do polímero como função do tempo. A técnica empregada nesse trabalho, para a determinação da distribuição de massa molar do polímero, é a cromatografia de permeação em gel. A análise de distribuição de peso molecular foi realizada em equipamento da marca Viscotek modelo VE2001. Nessa técnica, a separação ocorre exclusivamente por tamanho molecular (LUCAS *et al.*, 2001; MEEHAN *et al.*, 2003).

As análises cromatográficas foram realizadas em tetrahidrofurano e a uma vazão de 1mL/min. Amostras de 100 µL foram injetadas para as análises. Foram utilizados um detector de índice de refração (Viscotek VE 3580) e 4 colunas Phenomenex com

tamanho de poros de  $5 \times 10^2$  Å,  $10^4$  Å,  $10^5$  Å e  $10^6$  Å. As amostras foram analisadas a 40 °C. As amostras foram preparadas pesando-se em torno de 10 mg de amostra para balão volumétrico de 10 mL, sendo a concentração final de 0,1% em massa. Para estas análises foram preparadas quatro soluções padrão de estireno com as seguintes massas molares: solução 1, 1.850.000, 226.000, 23.000 Daltons; solução 2, 1.000.000, 100.000, 12.600 Daltons; solução 3, 65.000, 520.000, 2.340 Daltons; e a solução 4:, 335.000, 43.500 Daltons.

### **3.4.3- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-<sup>13</sup>C)**

A técnica de ressonância magnética nuclear emprega o momento magnético de alguns núcleos (por consequência, com “spin” não nulo) para obtenção de informações sobre a estrutura de cadeias poliméricas e sua composição, para o caso de copolímeros. A técnica explora a influência que um campo magnético oscilatório externo exerce sobre a frequência de oscilação dos núcleos atômicos (BRANDOLINI & HILLS, 2000; CANEVAROLO, 2004).

Os picos observados no espectro de RMN fornecem informações sobre a estrutura molecular porque o comportamento magnético dos átomos depende do campo eletrônico que os circunda. A técnica pode ser empregada tanto para amostras em solução quanto para amostras em estado sólido. Os picos são gerados como resposta à submissão das amostras a um campo magnético, que leva os núcleos atômicos a um estado excitado, cujo retorno ao estado fundamental fornece uma energia na faixa de radiofrequência (4-900 MHz). A frequência emitida é específica e por isso torna possível a inferência estrutural da molécula, sendo o resultado muitas vezes essencial para a escolha do modelo cinético e a interpretação de composição de copolímeros. (BOVEY & MIRAU, 1996; TONELLI, 1989).

As amostras deste trabalho foram solubilizadas em solvente (CID) e analisados sob uma frequência de 74.5 MHz com intervalo de 1s, pulso de 90° e a 90 °C em um equipamento VARIAN Mercury DX 300 (Varian Analytical Instruments, California, USA).

### **3.4.4- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Esta técnica pode ser utilizada para determinar as transições térmicas de materiais poliméricos, refletindo a mudança na capacidade calorífica de uma amostra em função da temperatura, através da medida do fluxo de calor necessário para manter uma temperatura diferencial nula entre um material inerte usado como referência e a amostra polimérica (ODIAN, 2004).

O ponto de fusão de um polímero corresponde a uma mudança de estado, do sólido para o líquido, dando origem a um pico endotérmico na curva de DSC. Dentre as diversas mudanças físicas, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma das mais importantes, pois é capaz de fornecer informações sobre a cristalinidade e estrutura do polímero.

Para realização da análise foram pesados aproximadamente 10 mg do polímero em uma cápsula, em seguida este conjunto foi prensado para selagem da cápsula. Para determinação da  $T_g$  foi utilizado um calorímetro DSC7 (Perkin Elmer, California, USA) com aquecimento de 0°C até 200°C sob taxa 10°C/min. A primeira rampa de aquecimento e resfriamento foi descartada, para eliminar a história térmica do polímero. Os dados analisados são aqueles referentes à segunda rampa de aquecimento e resfriamento, com sendo aplicada uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

### **3.4.5- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia de infravermelho pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Consiste na medição da fração da energia absorvida por uma molécula orgânica e convertida em energia de vibração molecular. A técnica é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia diferentes, chamados de níveis vibracionais. Tais frequências, com comprimentos de onda localizados usualmente entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

A amostras foram analisadas no espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) com detector MCT/B Smart Orbit, resolução 4 e 128 varreduras (64 varreduras de fundo). A partir da intensidade de bandas específicas, é possível identificar a estrutura do polímero formado e mudanças na sua composição.

# CAPÍTULO 4

## MODELAGEM MATEMÁTICA

Este capítulo se propõe a apresentar o modelo matemático empregado neste trabalho para interpretar a reação de polimerização mediada por nitróxido no reator tubular. Também são descritos procedimentos de estimação de parâmetros utilizados no trabalho.

### *4.1-Modelo matemático*

Para descrever as reações de polimerização, o modelo matemático proposto emprega equações de balanço de massa das espécies químicas envolvidas. A reação de propagação de uma cadeia polimérica de tamanho  $i$  ( $P_i$ ) em uma polimerização em cadeia é usualmente representada na forma



onde a taxa de formação da espécie  $P_{i+1}$  é descrita, em geral, pela equação

$$r_{p,i} = k_{p,i} P_i M \quad (4.2)$$

onde  $r_{p,i}$  é a taxa de reação,  $k_{p,i}$  é a constante cinética para a propagação e  $M$  é a concentração de monômero e  $P_i$  é a concentração de cadeias poliméricas de tamanho  $i$ .

A representação da taxa da reação em termos do modelo usual de “ação das massas” obteve seu maior êxito na predição de dados de reação de sistemas de gases diluídos. Porém, sua representação matemática teve que ser modificada para descrever acuradamente os complexos mecanismos de polimerização. Apesar disso, a partir do ajuste dos parâmetros e de dados experimentais disponíveis, este modelo pode ser utilizado como correlação empírica para descrever a taxa da reação de polimerização (OSTER *et al*, 1974; HILL JR, 1977).

Em reações de copolimerização, a presença de pelo menos dois monômeros gera um número maior de possíveis reações entre as espécies. Para a etapa de propagação, por exemplo, admitindo-se a validade do modelo terminal, que considera que as espécies  $P_{i,j}$  (polímero vivo com mero 1 no final da cadeia, constituído de  $i$  meros do tipo 1 e  $j$  meros do tipo 2),  $Q_{i,j}$  (polímero vivo com monômero 2 no final da cadeia, constituído de  $i$  meros do tipo 1 e  $j$  meros do tipo 2),  $M_1$  (monômero 1) e  $M_2$  (monômero 2), tem-se pelo menos as seguintes reações



Por isso, a modelagem matemática de reações de copolimerização envolve um número muito maior de equações de balanço. O tamanho de cadeia do polímero, teoricamente, pode variar de 1 até infinito, envolvendo a necessidade de gerar um número impraticável de equações de balanço. Por isso, com o objetivo de viabilizar o tratamento computacional das equações que descrevem os balanços de massa das espécies, é usualmente adotada que a reatividade das cadeias poliméricas quimicamente semelhantes é função somente da natureza da sua extremidade, e não possui dependência com o tamanho da cadeia. O emprego dessa hipótese implica necessariamente que a constante cinética da expressão de taxa não possui dependência com o tamanho da cadeia.

Neste trabalho é apresentado um modelo matemático capaz de descrever propriedades importantes do polímero, como a massa molar média em número ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ), a conversão e a composição do copolímero a partir dos balanços das espécies. Para isso, foi considerado o mecanismo reacional apresentado na Tabela 4.1 e proposto para a polimerização viva mediada por nitróxido (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996). Este mecanismo é uma simplificação das muitas reações que de fato podem ocorrer na polimerização radicalar viva mediada por nitróxido. Por exemplo, são desprezadas outras reações de transferência de cadeia, a etapa de terminação espontânea, a etapa de terminação por desproporcionamento, a etapa de desativação do nitróxido, entre outras. A discussão apresentada no Capítulo 2 mostra que adição do nitróxido ao meio reacional diminui expressivamente a concentração de cadeias em crescimento no meio; conseqüentemente, quase não ocorrem reações de terminação. Por isso, as simplificações adotadas não representam um afastamento muito importante do sistema real. Será considerada apenas a atuação do nitróxido sobre a cadeia em crescimento; outras reações secundárias, como a possível desativação, não serão consideradas nesse trabalho.

Tabela 4.1 - Mecanismo cinético da copolimerização viva mediada por nitróxido.

Etapa	Mecanismo Cinético	
Iniciação	$I \xrightarrow{k_D} 2R$ $R + M_1 \xrightarrow{k_1} P_{1,0}$ $R + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}$	(4.7)
Propagação	$P_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{q1}} P_{i+1,j}$ $P_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{q2}} Q_{i,j+1}$ $Q_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{i+1,j}$ $Q_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} Q_{i,j+1}$	(4.8)
Terminação	$P_{i,j} + P_{n,m} \xrightarrow{K_{t11}} T_{i+n,j+m}$ $P_{i,j} + Q_{n,m} \xrightarrow{K_{t12}} T_{i+n,j+m}$ $Q_{i,j} + Q_{n,m} \xrightarrow{K_{t22}} T_{i+n,j+m}$	(4.9)
Captura e descaptura	$P_{i,j} + X \xrightleftharpoons[K_{uncap1}]{K_{cap1}} Z_{i,j}$ $Q_{i,j} + X \xrightleftharpoons[K_{uncap2}]{K_{cap2}} W_{i,j}$	(4.10)

As equações apresentadas a seguir mostram o modelo matemático fenomenológico, baseado nos balanços de massa das espécies descritos no mecanismo cinético da Tabela 4.1. Admite-se que o reator opera como um reator tubular de fluxo empistonado em estado estacionário, como já analisado em trabalhos anteriores (GUIDOLINI, 2009).

O balanço de iniciador pode ser dado na forma

$$\frac{dI}{dt} = -K_d I \quad (4.11)$$

O balanço de radicais pode escrito como

$$\frac{dR}{dt} = 2f K_d I - K_{r1} R M_1 - K_{r2} R M_2 \quad (4.12)$$

O balanço de monômero do tipo 1 (estireno) pode ser dado na forma

$$\frac{dM_1}{dt} = -K_{p11} M_1 K_{t11} P_{i,j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} P_{k,l} - K_{p21} M_1 K_{t12} P_{i,j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Q_{k,l} - K_{r1} R M_1 \quad (4.13)$$

enquanto o balanço de monômero do tipo 2 (AMS ou MMA) pode ser dado na forma

$$\frac{dM_2}{dt} = -K_{p12} M_2 K_{t11} P_{i,j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} P_{k,l} - K_{p22} M_2 K_{t12} P_{i,j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Q_{k,l} - K_{r2} R M_2 \quad (4.14)$$

O balanço de espécie nitróxido (TEMPO) pode ser escrito como

$$\frac{dX}{dt} = -K_{cap1} X K_{t11} P_{i,j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} P_{k,l} + K_{uncap1} Z_{00} - K_{cap2} X K_{t12} P_{i,j} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Q_{k,l} + K_{uncap2} \Omega_{00} \quad (4.15)$$

$$\text{onde } K_{p12} = \frac{K_{p11}}{r_1} \text{ e } K_{p21} = \frac{K_{p22}}{r_2}$$

Nas Equações (4.11 – 4.15), t representa o tempo de escoamento, após atingir o estado estacionário do sistema, relacionado à posição axial ao longo do reator (z) na forma

$$z = \int_0^t v \, d\tau \quad (4.16)$$

onde  $v$  é a velocidade do escoamento.

#### 4.1.1-Método dos momentos

A caracterização do polímero produzido, em geral, é feita a partir dos valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD. Embora não caracterize por completo a distribuição dos tamanhos de cadeia,  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD podem ser facilmente calculados com auxílio do método dos momentos, aplicado às equações de balanço de massa das espécies macromoleculares (LAURENCE *et al*, 1994; RAY, 1972). A técnica de momentos se propõe a resolver um número finito de equações de balanço, ao invés de todas as equações de balanço das espécies macromoleculares. A seguinte expressão define o *momento de ordem k* de uma função distribuição discreta (MONTGOMERY, 2009).

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (4.17)$$

ou ainda uma função distribuição contínua  $P(i)$

$$\lambda_k = \int_1^{\infty} i^k P(i) di \quad (4.18)$$

onde  $k$  é um número inteiro e define a ordem do momento para o cálculo de  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD,  $P_i$  é a quantidade em mols por volume de cadeias poliméricas com tamanho  $i$ . Dessa forma, os momentos de ordem 0 ( $\lambda_0$ ) e ordem 1 ( $\lambda_1$ ) representam, respectivamente, o número total de mols de polímeros por volume e a quantidade total de mols por volume no polímero (GUPTA & KUMAR, 1987; LAURENCE *et al*, 1994). Os momentos de ordem superior não tem significação física imediata. O tamanho de cadeia médio em número ( $\bar{i}_n$ ), o tamanho de cadeia médio em massa ( $\bar{i}_w$ ) e o índice de polidispersão (IPD) podem ser obtidos a partir dos momentos de ordem 0, 1 e 2 (GUPTA & KUMAR, 1987; RAY, 1972). As seguintes expressões podem ser utilizadas para o cálculo de  $\bar{i}_n$ ,  $\bar{i}_w$  e IPD:

$$\lambda_0 = \sum_{i=1}^{\infty} P_i, \quad (4.19)$$

$$\lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} iP_i, \quad (4.20)$$

$$\lambda_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i, \quad (4.21)$$

$$\bar{i}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad (4.22)$$

$$M_n = \bar{i}_n \times MMol \quad (4.23)$$

$$\bar{i}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (4.24)$$

$$M_w = \bar{i}_w \times MMol \quad (4.25)$$

$$IPD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{i}_w}{\bar{i}_n} = \frac{\lambda_2 \lambda_0}{\lambda_1^2}. \quad (4.26)$$

A técnica de momentos pode ser estendida a problemas de copolimerização (distribuição bivariadas) na forma (MONTGOMERY, 2009):

$$\lambda_{kl} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l P_{ij} \quad (4.27)$$

onde  $\lambda_{kl}$  é o momento bivariado de ordens k e l e  $P_{ij}$  é a concentração molar de cadeias contendo i meros do tipo 1 e j meros do tipo 2.

Definindo-se  $Z_{ij}$  como o momento de ordem  $ij$  das cadeias dormentes com estireno terminal;  $\Omega_{ij}$  como o momento de ordem  $ij$  das cadeias dormentes com comonômero terminal;  $\pi_{ij}$  como o momento de ordem  $ij$  das cadeias vivas com estireno terminal;  $\theta_{ij}$  como o momento de ordem  $ij$  das cadeias vivas com comonômero terminal e  $\lambda_{ij}$  como o momento de ordem  $ij$  das cadeias mortas, as equações de balanço das espécies macromoleculares podem ser escritas na forma (ver Tabela 4.1):

$$\begin{aligned} \frac{d\pi_{mn}}{dt} = & K_{p11} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n P_{i-1,j} + K_{p21} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} - K_{p11} M_1 \pi_{mn} \\ & - K_{p12} M_2 \pi_{mn} - K_{cap1} X \pi_{mn} + K_{uncap1} Z_{i,j} - K_{t11} \pi_{mn} \pi_{00} - K_{t12} \pi_{mn} \theta_{00} \end{aligned} \quad (4.28)$$

onde

$$\begin{aligned} & K_{p11} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n P_{i-1,j} : \\ & = K_1 R M_1 + K_{p11} M_1 \pi_{0n} \quad ; m = 0, n \forall \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$= K_1 R M_1 + K_{p11} M_1 (\pi_{1n} + \pi_{0n}) \quad ; m = 1, n \forall \quad (4.30)$$

$$= K_1 R M_1 + K_{p11} M_1 (\pi_{2n} + 2\pi_{1n} + \pi_{0n}) \quad ; m = 2, n \forall \quad (4.31)$$

e

$$\begin{aligned} & K_{p21} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} : \\ & = K_2 R M_1 + K_{p21} M_1 \theta_{0n} \quad ; m = 0, n \forall \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$= K_2 R M_1 + K_{p21} M_1 (\theta_{1n} + \theta_{0n}) \quad ; m = 1, n \forall \quad (4.33)$$

$$= K_2 R M_1 + K_{p21} M_1 (\theta_{2n} + 2\pi_{1n} + \theta_{0n}) \quad ; m = 2, n \forall \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{mn}}{dt} = & K_{p12} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} + K_{p22} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} - K_{p22} M_2 \theta_{mn} \\ & - K_{p12} M_2 \theta_{mn} - K_{cap2} X \theta_{mn} + K_{uncap2} \Omega_{i,j} - K_{t22} \theta_{mn} \theta_{00} - K_{t12} \theta_{mn} \pi_{00} \end{aligned} \quad (4.35)$$

onde

$$K_{p12} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i,j-1} :$$

$$= K_2 R M_2 + K_{p12} M_2 \pi_{m0} \quad ; m \forall, n = 0 \quad (4.36)$$

$$= K_1 R M_2 + K_{p12} M_2 (\pi_{m1} + \pi_{m0}) \quad ; m \forall, n = 1 \quad (4.37)$$

$$= K_1 R M_2 + K_{p11} M_1 (\pi_{m2} + 2\pi_{m1} + \pi_{m0}) \quad ; m \forall, n = 2 \quad (4.38)$$

e

$$K_{p22} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i,j-1} :$$

$$= K_2 R M_2 + K_{p22} M_2 \theta_{m0} \quad ; m \forall, n = 0 \quad (4.39)$$

$$= K_2 R M_2 + K_{p22} M_2 (\theta_{m1} + \theta_{m0}) \quad ; m \forall, n = 1 \quad (4.40)$$

$$= K_2 R M_2 + K_{p22} M_2 (\theta_{m2} + 2\theta_{m1} + \theta_{m0}) \quad ; m \forall, n = 2 \quad (4.41)$$

$$\frac{dZ_{mn}}{dt} = K_{cap1} X \pi_{mn} - K_{uncap1} Z_{mn} \quad (4.42)$$

$$\frac{d\Omega_{mn}}{dt} = K_{cap2} X \theta_{mn} - K_{uncap2} \Omega_{mn} \quad (4.43)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \frac{dT_{ij}}{dt} = \frac{K_{t11}}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \sum_{k=1}^i \sum_{l=1}^j P_{k,t} P_{i-k,k-l} + \frac{K_{t22}}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \sum_{k=1}^i \sum_{l=1}^j Q_{k,l} Q_{i-k,k-l} \quad (4.44)$$

$$\frac{d\lambda_{mn}}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \frac{dT_{ij}}{dt} \quad (4.45)$$

$$\frac{d\lambda_{00}}{dt} = \frac{K_{t11}}{2} \pi^2_{00} + K_{t12} \pi_{00} \theta_{00} + \frac{K_{t22}}{2} \theta^2_{00} \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{10}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2} (\pi_{10} \pi_{00} + \pi_{00} \pi_{10}) \\ &+ K_{t12} (\pi_{10} \theta_{00} + \pi_{00} \theta_{10}) \\ &+ \frac{K_{t22}}{2} (\theta_{10} \theta_{00} + \theta_{00} \theta_{10}) \end{aligned} \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{01}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2}(\pi_{01} \pi_{00} + \pi_{00} \pi_{01}) \\
&+ K_{t12}(\pi_{01} \theta_{00} + \pi_{00} \theta_{01}) \\
&+ \frac{K_{t22}}{2}(\theta_{01} \theta_{00} + \theta_{00} \theta_{01})
\end{aligned} \tag{4.48}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{20}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2}(\pi_{20} \pi_{00} + 2 \pi_{10} \pi_{10} + \pi_{00} \pi_{20}) \\
&+ K_{t12}(\pi_{20} \theta_{00} + 2\pi_{10} \theta_{10} + \pi_{00} \theta_{20}) \\
&+ \frac{K_{t22}}{2}(\theta_{20} \theta_{00} + 2 \theta_{10} \theta_{10} + \theta_{00} \theta_{20})
\end{aligned} \tag{4.49}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{11}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2}(\pi_{11} \pi_{00} + \pi_{10} \pi_{01} + \pi_{01} \pi_{10} + \pi_{00} \pi_{11}) \\
&+ K_{t12}(\pi_{11} \theta_{00} + \pi_{10} \theta_{01} + \pi_{01} \theta_{10} + \pi_{00} \theta_{11}) \\
&+ \frac{K_{t22}}{2}(\theta_{11} \theta_{00} + \theta_{10} \theta_{01} + \theta_{01} \theta_{10} + \theta_{00} \theta_{11})
\end{aligned} \tag{4.50}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_{02}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2}(\pi_{02} \pi_{00} + 2 \pi_{01} \pi_{01} + \pi_{00} \pi_{02}) \\
&+ K_{t12}(\pi_{02} \theta_{00} + 2 \pi_{01} \theta_{01} + \pi_{00} \theta_{02}) \\
&+ \frac{K_{t22}}{2}(\theta_{02} \theta_{00} + 2 \theta_{01} \theta_{01} + \theta_{00} \theta_{02})
\end{aligned} \tag{4.51}$$

A partir dos momentos da distribuição, o cálculo de Mn, Mw e IPD pode ser feito com auxílio das seguintes expressões:

$$\overline{M}_w = \frac{\left( \begin{aligned} &MMol_1^2 (\pi_{20} + \theta_{20} + Z_{20} + \Omega_{20} + \lambda_{20}) \\ &+ 2 MMol_1 MMol_2 (\pi_{11} + \theta_{11} + Z_{11} + \Omega_{11} + \lambda_{11}) \\ &+ MMol_2^2 (\pi_{02} + \theta_{02} + Z_{02} + \Omega_{02} + \lambda_{02}) \end{aligned} \right)}{i_1 MMol_1 + i_2 MMol_2} \tag{4.52}$$

$$\overline{M}_n = \frac{i_1 MMol_1 + i_2 MMol_2}{\pi_{00} + \theta_{00} + Z_{00} + \Omega_{00} + \lambda_{00}} \quad \begin{aligned} i_1 &= \pi_{10} + \theta_{10} + Z_{10} + \Omega_{10} + \lambda_{10} \\ i_2 &= \pi_{01} + \theta_{01} + Z_{01} + \Omega_{01} + \lambda_{01} \end{aligned} \tag{4.53}$$

$$IPD = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (4.54)$$

A fração de estireno (comonômero 1) na composição do copolímero pode ser calculado a partir da seguinte expressão

$$c = \frac{i_1}{i_1 + i_2} \quad (4.55)$$

#### 4.1.2-Implementação do modelo matemático

O principal objetivo do modelo matemático construído neste trabalho é descrever o perfil axial das propriedades do polímero produzido ao longo do reator tubular sem reciclo. Particularmente, o objetivo principal é identificar  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $IPD$ ,  $conv$  e  $c$  na saída do reator, para comparar com dados experimentais. Trabalhos mostram como uma boa aproximação admitir o escoamento como empistonado, desprezando-se as mudanças das propriedades ( $M_n$ ,  $M_w$ , conversão, composição e temperatura) no sentido radial do tubo (ASTEASUAIN *et al*, 2007, 2008; GUIDOLINI, 2009).

O conjunto de equações diferenciais apresentado foi implementado em plataforma FORTRAN, empregando método DASSL como integrador para a obtenção do perfil das propriedades ao longo do reator. A rotina DASSL usa uma técnica BDF (Backward Differentiation Formula) para integrar sistemas de equações diferenciais algébricas. Foi adotado como tempo final de integração o tempo de residência da mistura reacional no reator e 1s como intervalo padrão de integração, mantendo-se a precisão de integração sempre melhor do que  $1.0 \times 10^{-8}$ .

A Tabela 4.2 mostra o conjunto de constantes cinéticas empregadas aqui para resolução do modelo matemático e discutidas no Capítulo 5. Não há registro na literatura das constantes de captura e descaptura para o AMS ( $K_{cap2}$  e  $K_{uncap2}$ ). Por isso, foram consideradas apenas para a resolução do modelo as constantes de captura e descaptura do estireno ( $K_{cap1}$  e  $K_{uncap1}$ ).

Tabela 4.2 – Dados utilizados no modelo matemático.

Valores das constantes cinéticas	Ref	
$K_{thermal1}$	$2,19 \cdot 10^5 \exp(-13810 / T)$	a
$K_d$	$1,7 \cdot 10^{15} \exp(-30000 / 1,987 T)$	a
$K_{p11}$	$4,266 \cdot 10^7 \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	a
$K_{t11}$	$(k_{p11})^2 \cdot 3,05 \cdot 10^{-9} \exp(12452,2 / 1,987 T)$	a
$K_{uncap1}$	$2 \cdot 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	a
$K_{cap1}$	$5,03 \cdot 10^9 \exp(-3722 / 1,987 T)$	a
$r_1$	1,4377	b
$r_2$	0,203	b
$f$	0,620	
$K_{p22}$	$10^{6,17} \exp(36700 / 8,2 T)$	b
$K_{t22}$	0,01422	b
$K_{uncap2}$	$2 \cdot 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	c
$K_{cap2}$	$5,03 \cdot 10^9 \exp(-3722 / 1,987 T)$	c

a)ZHANG & RAY (2002) b) RITA (2000) c) Adotados como iguais as constantes do estireno

Condições de alimentação		Unidade
Estireno	7,12	mol/L
AMS.	1,54	mol/L
BPO	0,0017	mol/L
TEMPO	0,0022	mol/L
Temperatura	135	°C

As Figuras 4.1 a 4.5 ilustram os perfis de conversão,  $M_n$ ,  $M_w$ , IPD, e composição do copolímero ao longo do reator calculado a partir do modelo anteriormente discutido, usando as condições de operação e parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 4.2.

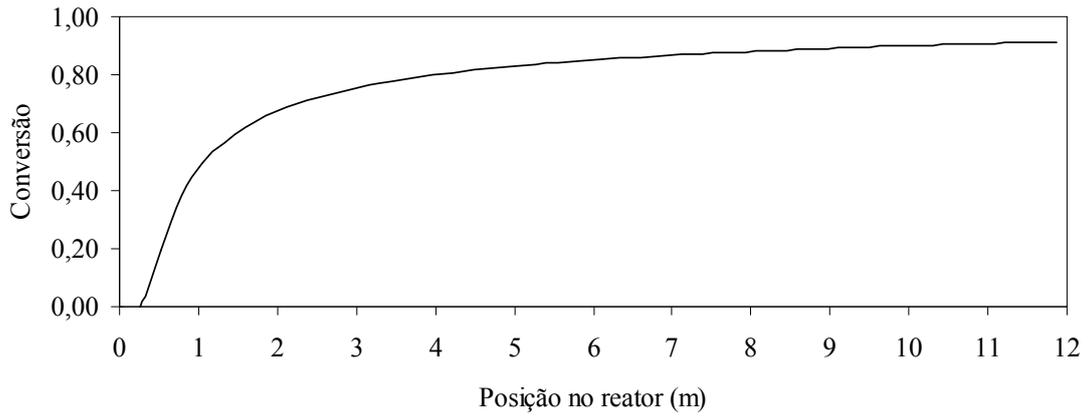


Figura 4.1: Perfil de conversão ao longo do reator.

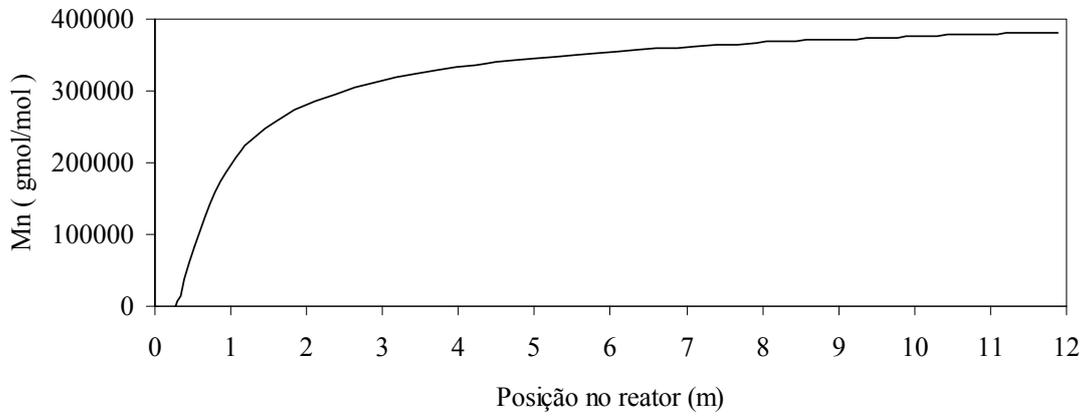


Figura 4.2: Perfil de Mn ao longo do reator.

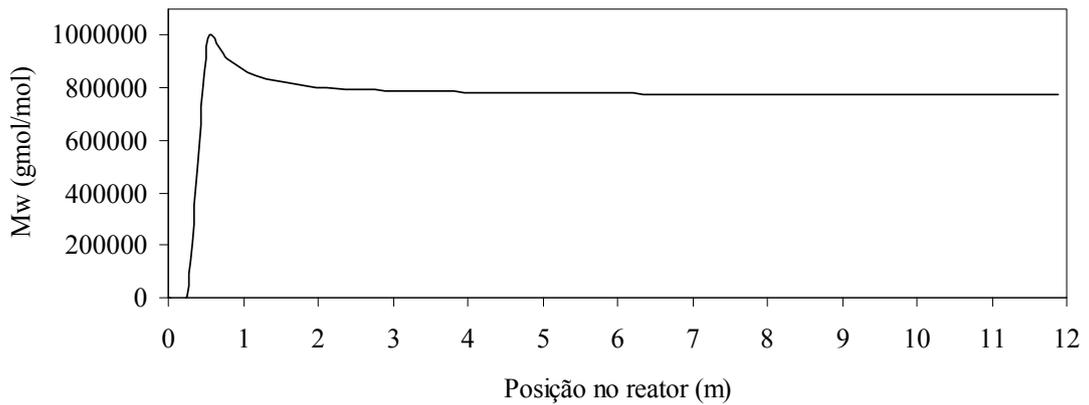


Figura 4.3: Perfil de Mw ao longo do reator.

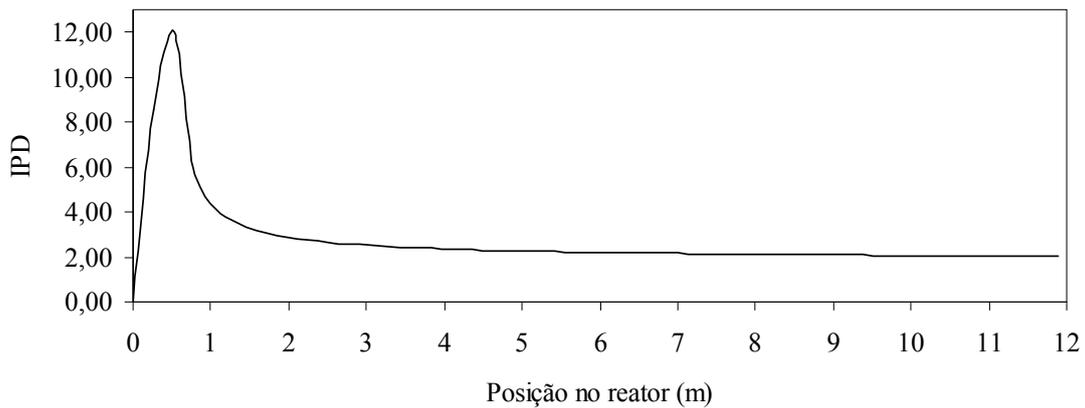


Figura 4.4: Perfil do IPD ao longo do reator

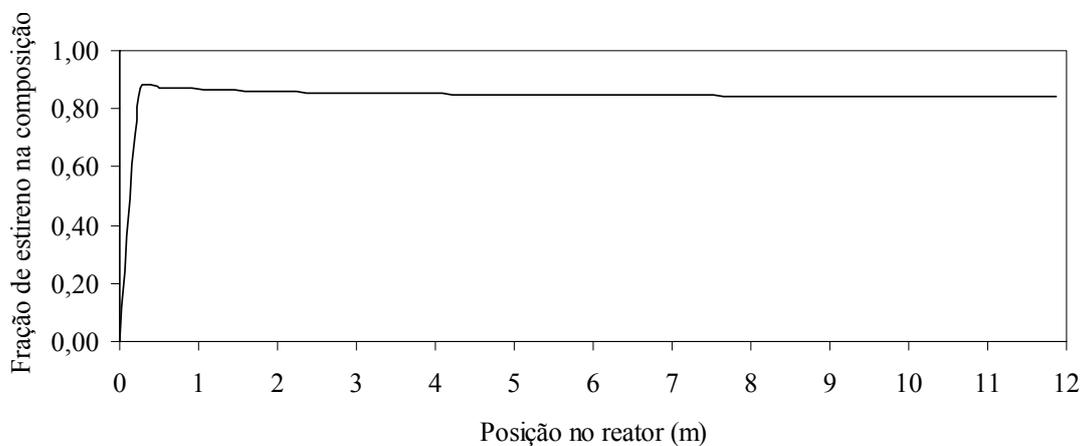


Figura 4.5: Perfil da composição do polímero ao longo do reator

As Figuras 4.1 a 4.5 mostram que não é possível, a partir das constantes cinéticas da Tabela 4.2, representar os dados experimentais usualmente reportados na literatura para esses sistemas (baixas conversões ao redor de 20% e massas molares baixas ao redor de  $30 \times 10^3$  Da). Como visto, as conversões calculadas são excessivamente elevadas, assim como as massas molares médias e os índices de polidispersão, indicando a pouca influência do TEMPO sobre a reação na forma simulada. Os dados mostram ainda o consumo preferencial e quase completo do estireno, resultando em copolímeros ricos nesse monômero. Vê-se assim que há necessidade de estimar as constantes cinéticas para a polimerização viva mediada por nitróxido (TEMPO) utilizando estireno e AMS, e por isso alguns dos parâmetros foram re-estimados no desenvolvimento desse trabalho para a descrição dos dados experimentais disponíveis.

#### 4.2 - Estimação das constantes cinéticas

A literatura não apresenta os valores das constantes  $K_{\text{cap}}$  e  $K_{\text{uncap}}$  para vários monômeros, entre eles o AMS e ainda mostra que na copolimerização há uma queda na reatividade, quando comparada com homopolimerizações. Além disso, outros pontos importantes relacionados a adição de um comonômero alterar o comportamento das espécies químicas no meio reacional e ao comportamento da etapa de iniciação térmica em polimerizações radicalares controladas ainda necessitam de investigação. Reafirmando a necessidade de realizarr a estimação das constantes cinéticas para a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido (TEMPO) em presença de estireno (monômero) e AMS (comonômero).

Foi empregado para a estimação dos parâmetros o método de Enxame de Partículas (KENNEDY & EBERHART, 1995). A técnica está baseada em um algoritmo de otimização heurística e consiste em otimizar uma função objetivo através da troca de informações entre os elementos ou partículas de um grupo (estimativas dos parâmetros). A cada etapa do algoritmo, a função objetivo é avaliada para um conjunto arbitrário de partículas (estimativas), sendo selecionado o melhor valor do conjunto. As partículas são então atualizadas como combinação lineares entre o valor atual da partícula, um sinal aleatório (para manter o caráter estocástico do procedimento) e o vetor que conecta o valor atual da partícula ao melhor candidato a ótimo. Trata-se de um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação computacional (PINTO & SCHWAAB, 2007). A técnica tem caráter de busca global por causa do componente estocástico do procedimento. Na implementação aqui proposta, a função objetivo  $F$  tem a forma de função de máxima verossimilhança, definida abaixo:

$$F = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i^e - y_i^c)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.56)$$

onde  $y_i^e$  representa a medida experimental,  $y_i^c$  representa o valor calculado pelo modelo e  $\sigma_i^2$  é uma estimativa de variância experimental da medida  $y_i^e$  e  $NE$  sendo número de experimentos.

A Tabela 4.3 mostra a expressão adotada para a estimação dos parâmetros. A expressão foi empregada com objetivo de amplificar a região de estimação, *a priori* desconhecida. Esta expressão também é capaz de mostrar uma comparação direta entre os valores estimados para as constantes cinéticas e aqueles reportados na literatura.

Tabela 4.3: Expressão da constante cinética empregada na estimação dos parâmetros

Constante cinética (literatura)	Expressão na estimação
$K_{\text{cinético}} = A \exp(B / T)$	$K_{\text{cinético}} = 10^{\text{Parâmetro}} A \exp(B / T)$
A, B = parâmetros da expressão de Arrhenius T= temperatura	

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura sob a estimação das constantes cinéticas, todas as estimações foram realizadas empregando dois cenários térmicos. No primeiro foi admitido um sistema isotérmico com temperatura igual a temperatura média do reator. No segundo foi adotado um perfil de temperatura baseado nos ensaios térmicos realizados na unidade. O Apêndice B apresenta um quadro geral com todos os valores de função objetivo em cada estimação.

A metodologia empregada para a estimação dos parâmetros consistiu em identificar o conjunto de n parâmetros para alcançar o menor valor para a função objetivo. Em seguida, fazia-se a análise com n-1 parâmetros dentre os n anteriormente estimados. O procedimento era repetido até o número mínimo de parâmetros capaz de reproduzir de forma satisfatória os dados experimentais. Na forma proposta, há uma redução gradativa do número de parâmetros a serem estimados. Primeiramente foram estimados 8 parâmetros. A partir do melhor resultado obtido, foram estimados 7 parâmetros e assim sucessivamente. Este procedimento foi repetido até o conhecimento do número mínimo de parâmetros que devem ser estimados, baseado no menor valor da função objetivo.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

Este capítulo é dedicado à apresentação dos principais resultados obtidos neste trabalho. A apresentação do conjunto de resultados foi dividido em três partes: ensaios térmicos, resultados das estimações de parâmetros e resultados das reações de copolimerização.

O conjunto de dados gerados nos ensaios térmicos subsidiaram a construção de um modelo matemático capaz de descrever o perfil térmico do sistema além de verificar a contribuição dos calores de reação sob o perfil térmico. Em seguida, este modelo matemático foi empregado na estimativa das constantes cinéticas. As estimativas foram realizadas adotando tanto um cenário isotérmico quanto um perfil de temperatura estimado a partir dos ensaios térmicos, dessa forma foi possível analisar a influência da temperatura sob as estimativas. As reações de copolimerização complementaram este trabalho verificando experimentalmente a influência das condições de operação, como temperatura, emprego da linha de reciclo e aumento da concentração de comonômero no meio reacional, no polímero final obtido.

### *5.1- Ensaios térmicos*

A temperatura é uma das condições de processo mais importantes para a polimerização controlada mediada por nitróxido. É importante destacar que a baixas

temperaturas o TEMPO atua como inibidor da reação de polimerização e a temperaturas altas, a atuação do TEMPO é comprometida, favorecendo o mecanismo de polimerização radicalar convencional. Por isso, a faixa de temperaturas reportada como ideal para esse tipo de sistema é de 120 a 145 °C (GEORGES *et al*, 1993). Ensaios térmicos preliminares, utilizando uma vazão de alimentação de 200 mL/h de tolueno, foram realizados com o objetivo de investigar o perfil térmico do reator e analisar a adequação do perfil a esse tipo de polimerização. A Figura 5.1 mostra o perfil de temperatura no interior do reator nos primeiros testes realizados no início deste trabalho. Observa-se que o gradiente de temperaturas existente entre T2 e T5 é de aproximadamente 50 °C e 65 °C, quando os *set points* são iguais a 110 °C e 130 °C respectivamente. Por várias razões, a existência desse gradiente de temperatura é inadequada. Em primeiro lugar não é possível interpretar os dados cinéticos de reação sem que se leve em conta tamanha diferença de temperatura ao longo do reator. Em segundo lugar, o comprimento efetivo do reator fica bastante reduzido, já que o TEMPO atua como inibidor nas baixas temperaturas. Portanto, medidas para reduzir o gradiente de temperaturas e para introduzir essa informação no modelo do processo devem ser tomadas.

A Figura 5.1 mostra o perfil de temperaturas no interior do reator empregando solvente a uma vazão de 200mL/h. Este perfil mostra o gradiente de temperaturas no interior do reator antes das modificações no isolamento da unidade e o intervalo destacado mostra o controlador desligado, ou seja, o sistema estava sob ajuste manual.

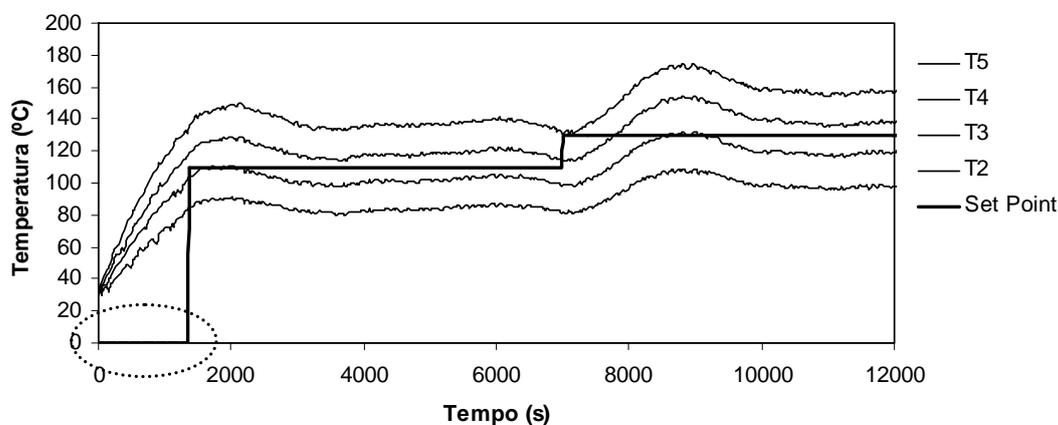


Figura 5.1: Perfil inicial de temperatura no interior do reator sob ação do controlador TRCS

As reações RC1, RC2 e RC3, cada qual sob suas respectivas condições (ver Tabela 3.2), foram realizadas antes das modificações do sistema de isolamento e por isso seus perfis de temperaturas sofreram influência do amplo gradiente de temperaturas apersentado na Figura 5.1. A temperatura cresce no sentido da corrente de alimentação, como já poderia ser esperado, dado que a carga é fria e seu aquecimento ocorre ao longo da sua passagem pelo interior do reator.

A Figura 5.2 mostra o perfil de temperatura no interior do reator para a reação RC2. A mistura reacional no vaso de alimentação encontra-se em temperatura ambiente. T2 representa o termopar com a menor temperatura, situado na parte inferior no reator, enquanto T5 representa o termopar com maior temperatura, situado na parte superior do reator.

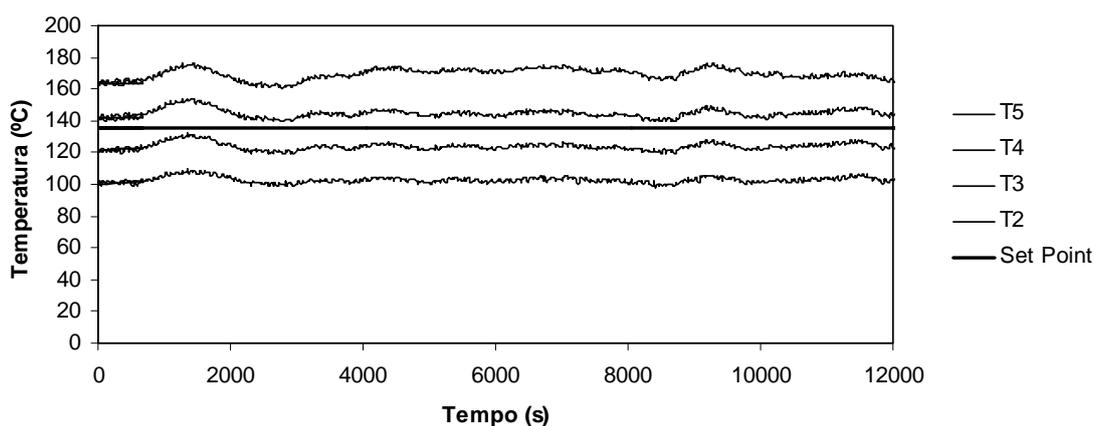


Figura 5.2: Perfil de temperatura no interior do reator na reação RC2

A Figura 5.3 ressalta, para a mesma reação RC2, a diferença existente entre a temperatura na câmara e a temperatura média do reator, ilustrando a alta demanda de energia requerida para aquecimento do sistema. Apesar da exotermicidade da reação, a câmara deve estar bem mais quente que o reator, por causa do pequeno volume do reator e das inevitáveis perdas de calor.

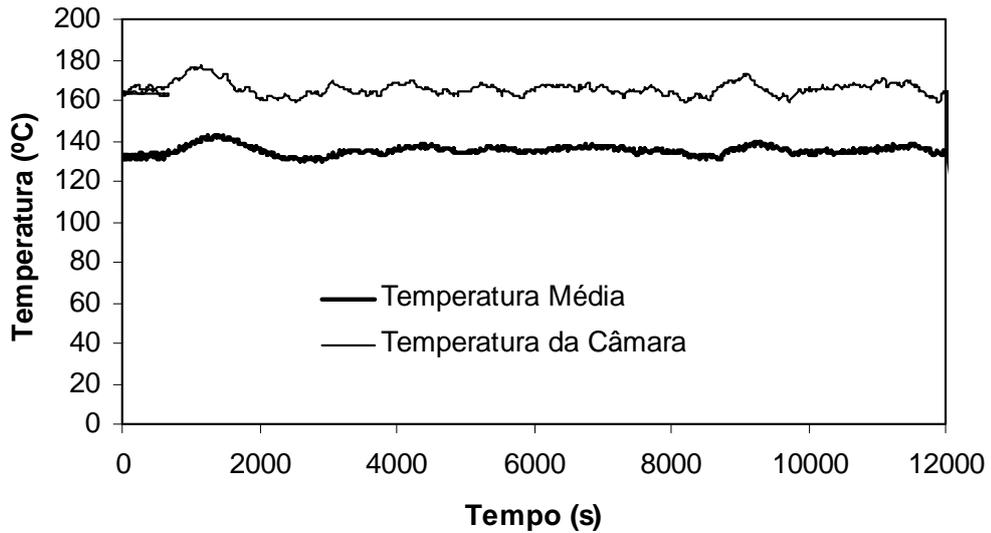


Figura 5.3: Perfil de temperatura na reação RC2

Para reduzir o gradiente de temperaturas, entre T2 e T5, uma série de modificações foi realizada no isolamento térmico do reator. Foi fechada a circulação superior de ar e reforçado o recobrimento com isolante da câmara de reação. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram o perfil de temperaturas após as modificações do sistema de isolamento do reator utilizando uma vazão de alimentação de 200 mL/h. Observa-se a redução do gradiente térmico para cerca de 20 °C de diferença entre T2 e T5. Originalmente a diferença entre a temperatura da câmara e a temperatura do reator era de aproximadamente 35 °C.

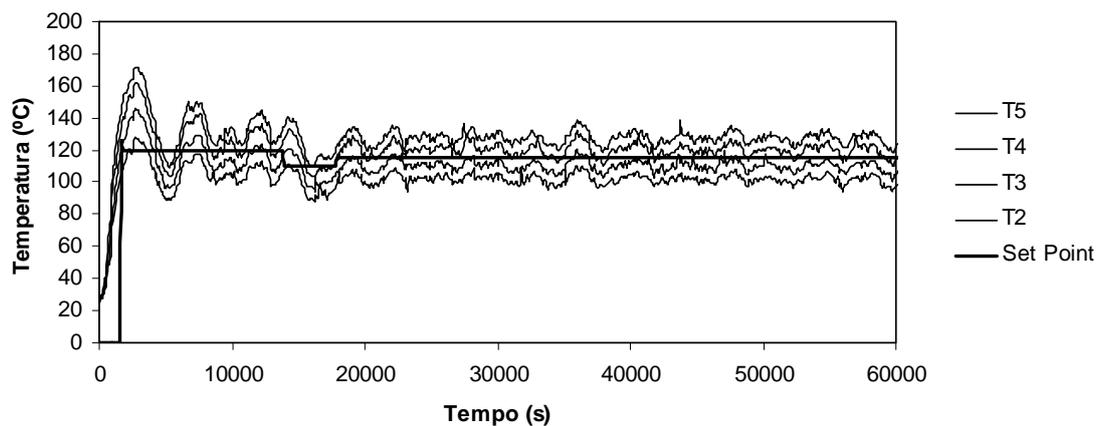


Figura 5.4: Perfil de temperatura no interior do reator após modificações no isolamento térmico sob ação do controlador TRCS

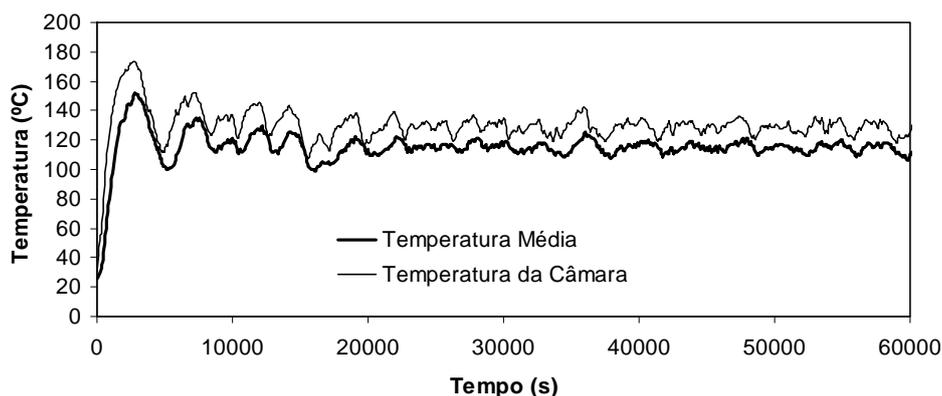


Figura 5.5: Perfil da temperatura média do reator e da temperatura no interior da câmara após modificações no isolamento térmico

Em seguida, uma série de ensaios térmicos foi realizada para definir o perfil de temperaturas quando diferentes vazões de alimentação são empregadas. A Figura 5.6 apresenta o perfil de temperatura obtido com uma a uma potência de 1200 W e uma vazão de 200 mL/h de tolueno.

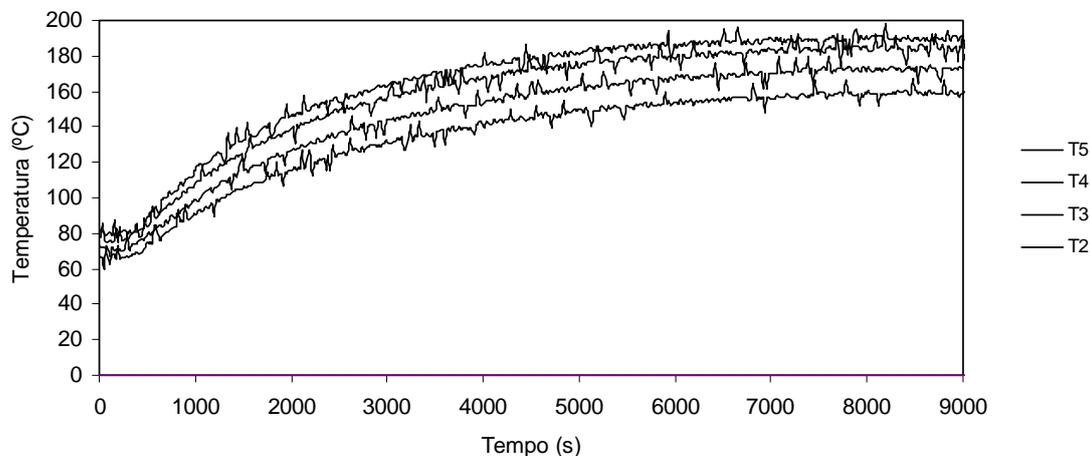


Figura 5.6: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1200 W e vazão de 200 mL/h de tolueno.

Na Figura 5.7 observa-se que a temperatura média do reator estabiliza após cerca de 5000s, atingindo um patamar de 175 °C, enquanto a temperatura da câmara atinge aproximadamente 190°C. A diferença de temperaturas entre T2 e T5 nessa condição atinge cerca de 30 °C (ver Figura 5.6), ainda inferiores aos valores originais, a despeito das temperaturas mais altas.

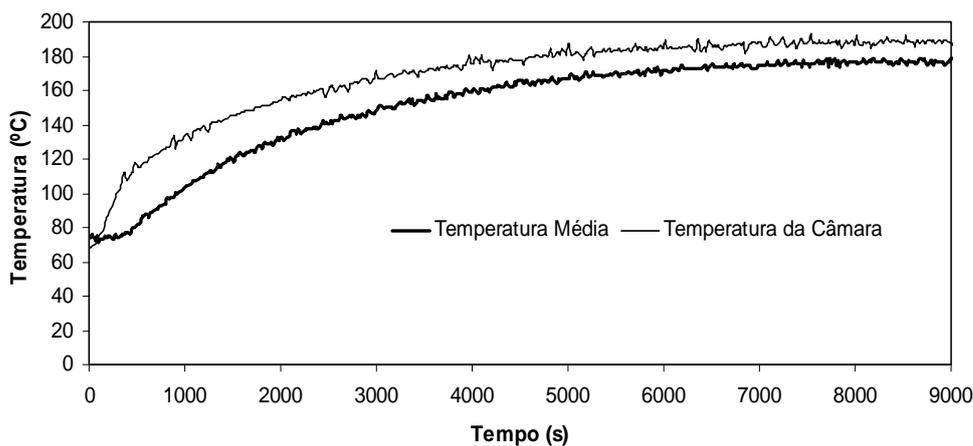


Figura 5.7: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1200 W e vazão de 200 mL/h

A Figura 5.8 mostra o perfil de temperaturas quando a potência usada é igual a 1200 W, a uma vazão de 400 mL/h de tolueno. A Figura 5.9 mostra que a temperatura média alcançada para esta condição também foi igual a 175 °C após aproximadamente 5000s, sendo que a câmara atingiu a mesma temperatura de 190 °C. Isso mostra que a vazão de tolueno não altera o balanço térmico da unidade, confirmando que os perfis de temperatura são pouco dependentes das condições de escoamento.

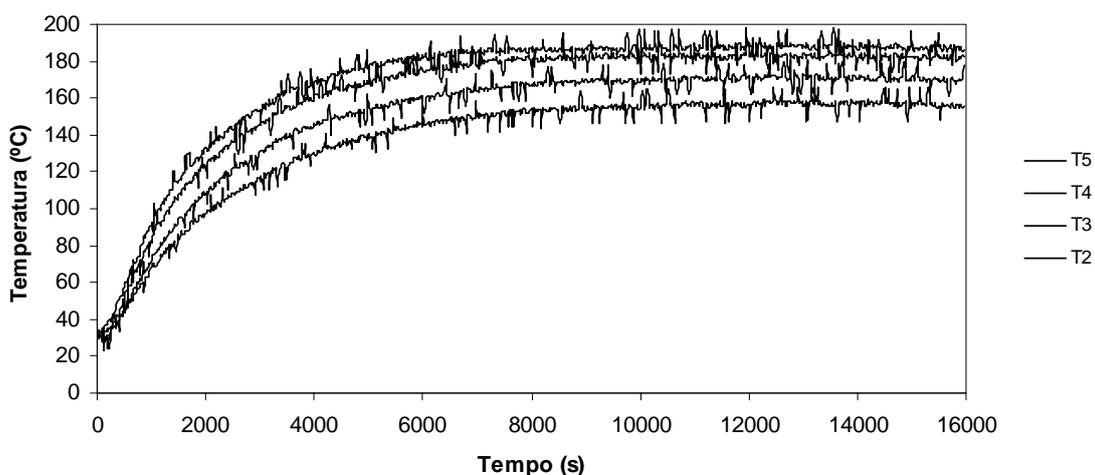


Figura 5.8: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1200 W e vazão de 400 mL/h de tolueno.

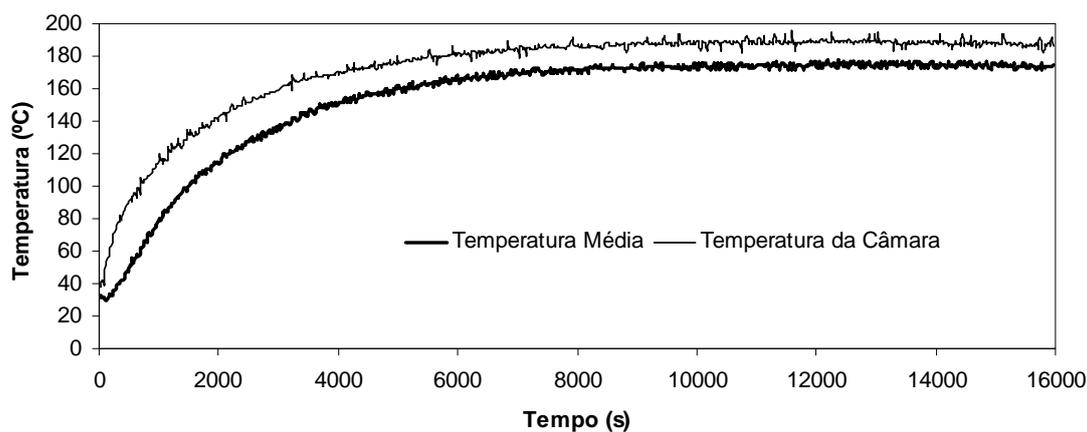


Figura 5.9: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1200 W e vazão de 400 mL/h

As Figuras 5.10 a 5.15 apresentam os perfis da temperatura em diferentes vazões e com uma potência de 1050 W. As Figuras 5.11, 5.13 e 5.15 mostram que na condição de uma potência de 1050 W, a temperatura média do reator e da camisa são iguais a 135 °C e 150 °C, indicando uma forte sensibilidade da temperatura à corrente elétrica enviada a resistência. Essa informação é muito importante porque indica que o controle da temperatura média pode ser feito com eficiência através da manipulação da carga elétrica fornecida à resistência.

As Figuras 5.10, 5.12, 5.14 mostram que, para diferentes vazões, a uma potência de 1050 W, a temperatura média é aproximadamente igual a 135°C. Nesses casos, o perfil de temperaturas no interior do reator está entre 110 °C em T2 e 145 °C em T5, o que confere uma condição de temperatura bem próxima da ideal para a polimerização viva mediada por nitróxido. Esses dados reforçam uma vez mais a baixíssima influência que as condições de escoamento exercem sobre o perfil térmico do reator, controlado pelas trocas de calor entre a camisa e a parede do reator.

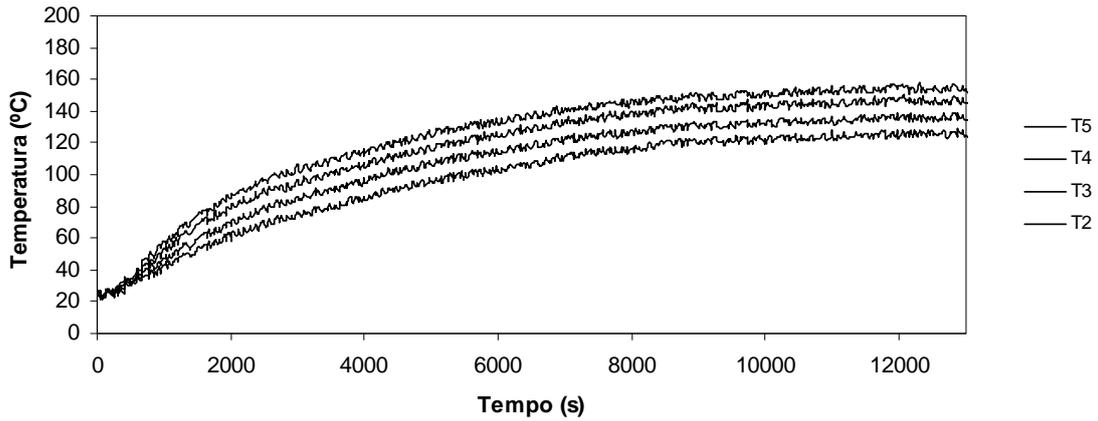


Figura 5.10: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1050 W e vazão de 100 mL/h

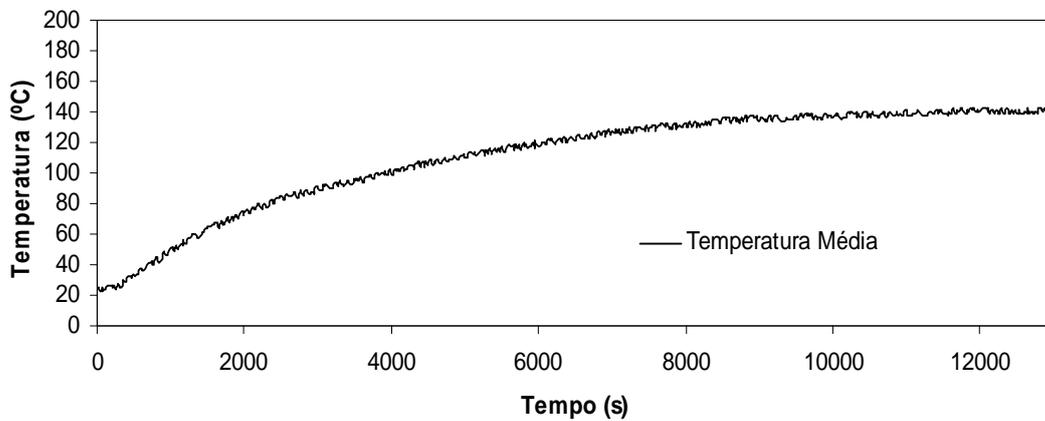


Figura 5.11: Perfil de temperatura da média a uma potência de 1050 W e vazão de 100 mL/h

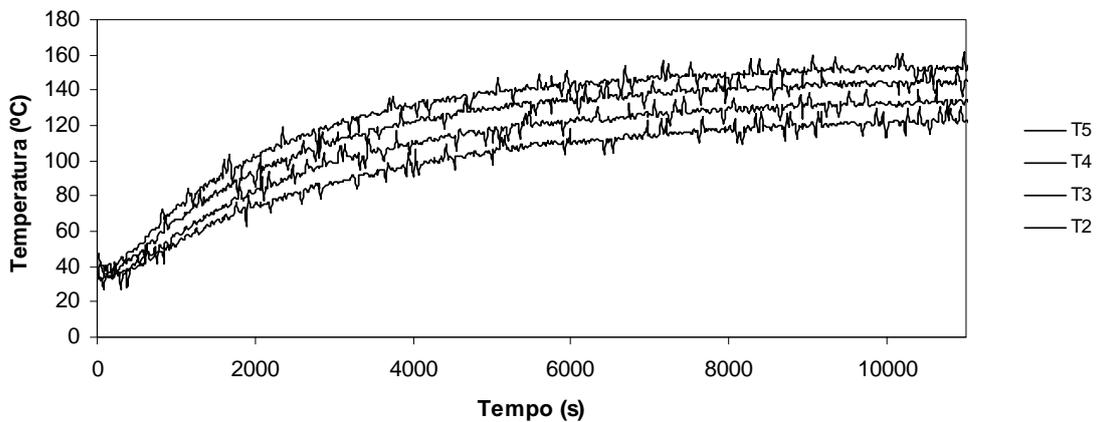


Figura 5.12: Perfil de temperatura no interior do reator uma potência de 1050 W e vazão de 200 mL/h

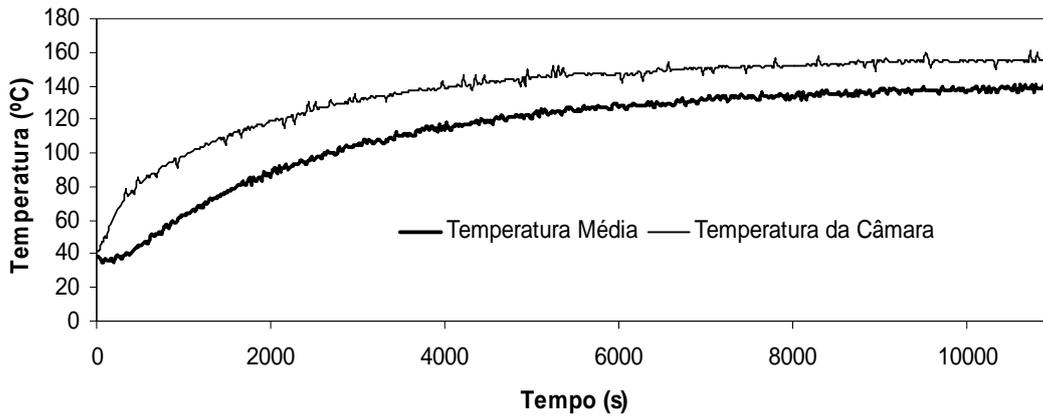


Figura 5.13: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1050 W e vazão de 200 mL/h

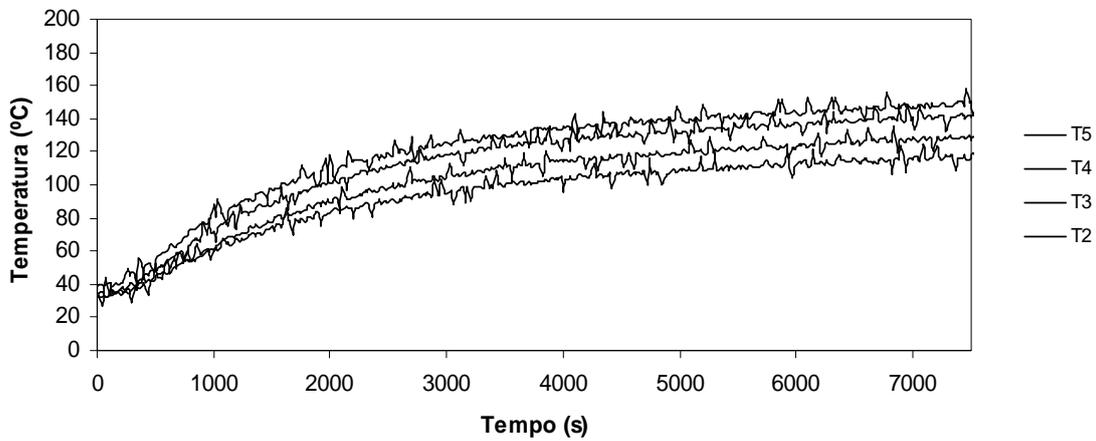


Figura 5.14: Perfil de temperatura no interior do reator a uma potência de 1050 W e vazão de 400 mL/h

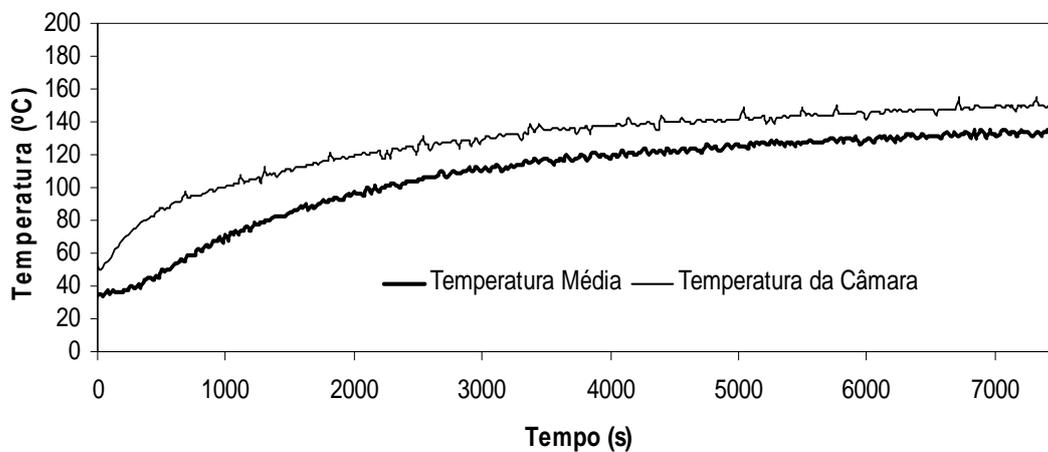


Figura 5.15: Perfil de temperatura da média e da temperatura da câmara a uma potência de 1050 W e vazão de 400 mL/h

Com base nos perfis de temperatura apresentados e com o objetivo de operar o reator com um tempo de residência de aproximadamente 45 minutos, a vazão de alimentação escolhida para as reações foi de 200 mL/h. A escolha da temperatura média para o *set point* deve estar fundamentada em estudos que avaliem a influência, do calor da reação de polimerização e o sistema de controle no perfil de temperaturas. A Figura 5.16 mostra o comportamento da temperatura média do reator sob a ação do controlador com uma vazão de 200mL/h de solvente e *set point* de 125 °C. Embora a temperatura média apresente uma oscilação de aproximadamente 10°C, esse efeito é ainda mais expressivo para as temperaturas no interior do reator como observado na Figura 5.17. Esse comportamento é devido à excessiva sensibilidade do sistema a mudança de carga elétrica e ao comportamento exotérmico do sistema reacional. Por isso, são necessários cerca de 3h de operação para a estabilização do processo.

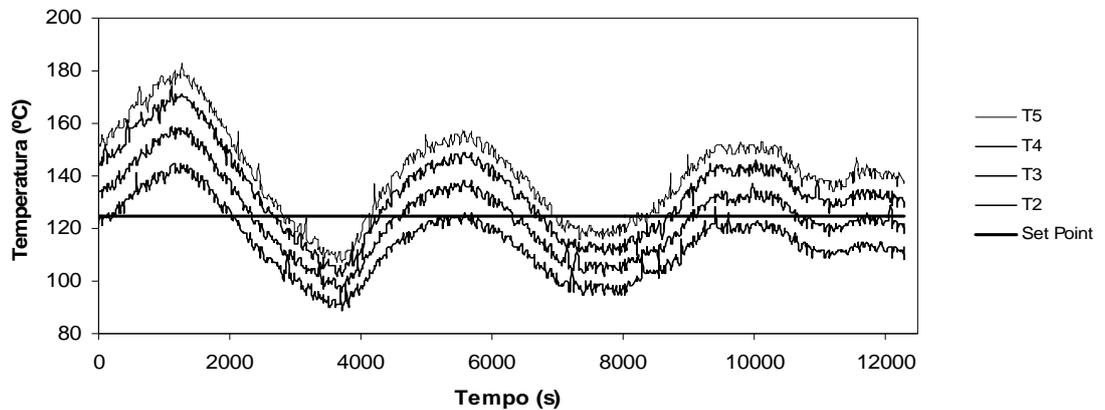


Figura 5.16: Perfil de temperatura no interior do reator sob ação do controlador TRCS e *set point* de 125 °C

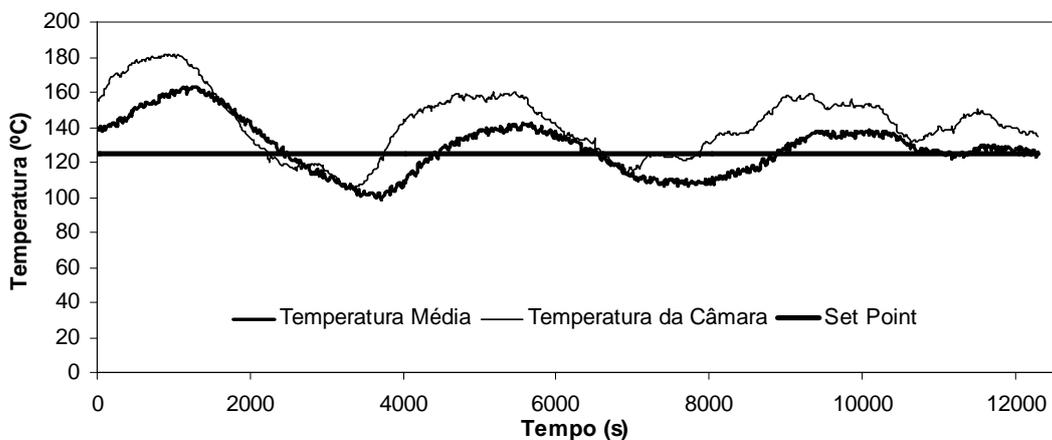


Figura 5.17: Perfil de temperatura média e da temperatura da câmara sob ação do controlador TRCS e *set point* de 125 °C

As Figuras 5.18 a 5.19b mostram os perfis dinâmicos de temperatura nas condições da reação RC4 (Tabela 3.2), ilustrando como o emprego da linha de reciclo minimiza as flutuações de controle. Claramente as flutuações para o intervalo em modo tubular são muito maiores do que para o intervalo em modo reator tubular com o reciclo. A maior estabilidade do sistema é devida às condições muito mais favoráveis à troca de calor no modo de reciclo, dado que as vazões no reator são cerca de 20 vezes maiores que no modo de operação tubular. Esse comportamento também mostra que as trocas de calor parecem ser também limitadas pelas baixíssimas velocidades de escoamento no modo tubular.

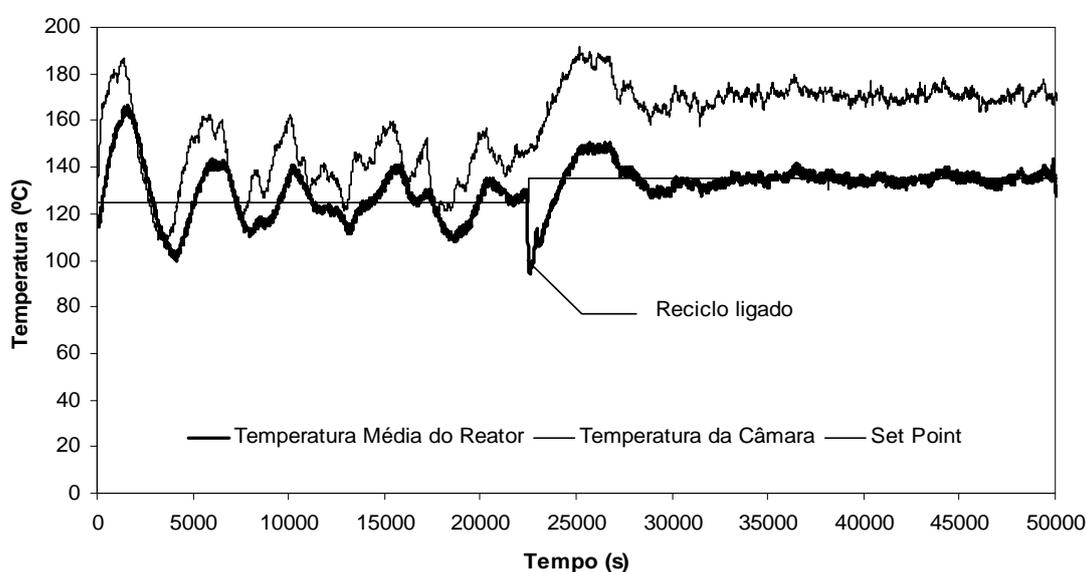


Figura 5.18: Perfil de temperatura média e da temperatura da câmara na reação RC4.

A Figura 5.19 mostra o perfil completo de temperaturas nas condições da reação RC4 (Tabela 3.2). Como apresentado na Figura 5.19a, na presença de reação de copolimerização, a diferença de temperatura entre os termopares T2 e T5 é de aproximadamente 30 °C para o *set point* de 125 °C durante todo intervalo de operação em modo reator tubular. O mesmo comportamento foi observado na Figura 5.16, no qual é realizada a alimentação de solvente nas mesmas condições operacionais. Isso comprova que para a condição de operação modo reator tubular, os calores de reação podem ser desprezados para compreensão dos perfis térmicos que se desenvolvem no sistema. A Figura 5.19a mostra ainda que o gradiente de temperaturas no reator parece

aumentar com o passar do tempo, à medida que a reação avança. Como discutido a seguir, esse comportamento parece estar relacionado a questões fluidodinâmicas.

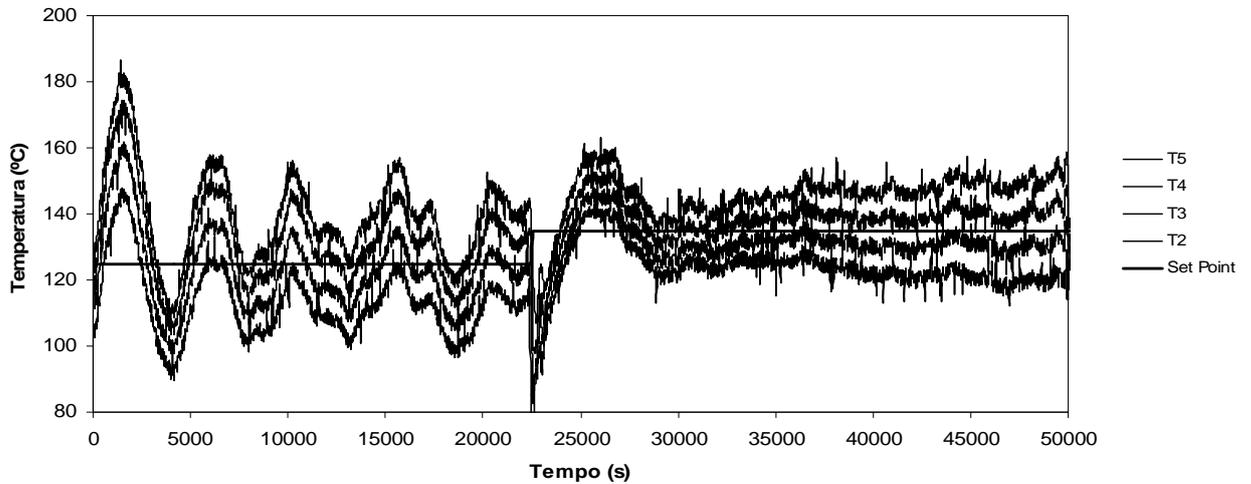


Figura 5.19: Perfil completo de temperatura no interior do reator na reação RC4

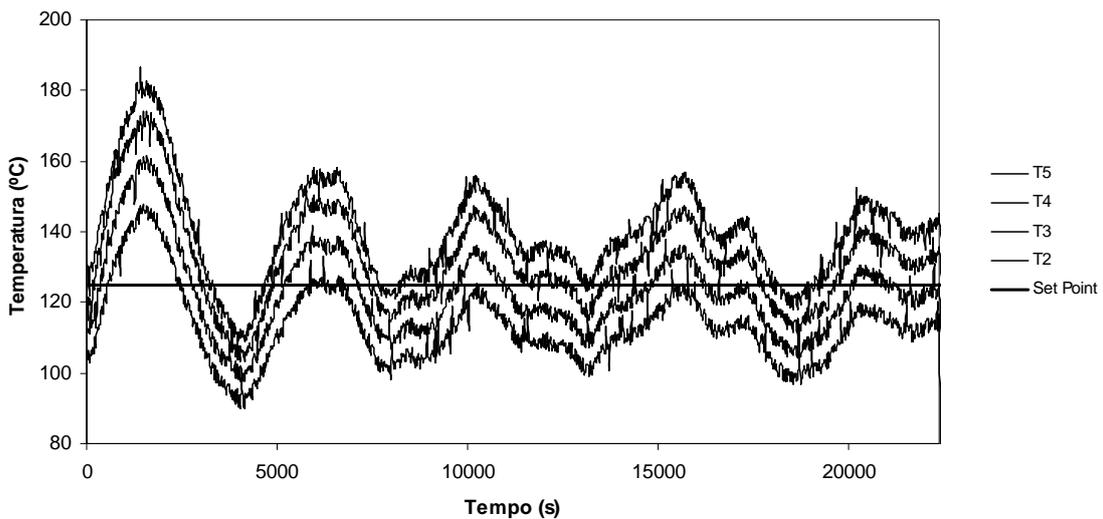


Figura 5.19a: Perfil de temperatura no interior reator na reação RC4 no intervalo de 0 a 22600 s no qual opera em modo reator tubular.

A Figura 5.19b mostra que, a partir do início da operação em modo reator tubular com reciclo, o gradiente de temperaturas se mostrou cada vez mais acentuado ao longo da reação. Este fato pode evidenciar um efeito fluidodinâmico causado pelo depósito de polímero na parede do reator; porém, tal efeito não é esperado em reações com baixas conversões como nas polimerizações radiculares controladas. Além disso, o gradiente de temperaturas pode ser consequência do aumento da liberação de calor da

reação, já que a reação aumenta a conversão após o início de operação da linha de reciclo, como documentado adiante. De qualquer forma, parece haver diferenças marcantes entre a dinâmica observada em modo tubular e em modo tubular com reciclo no sistema experimental.

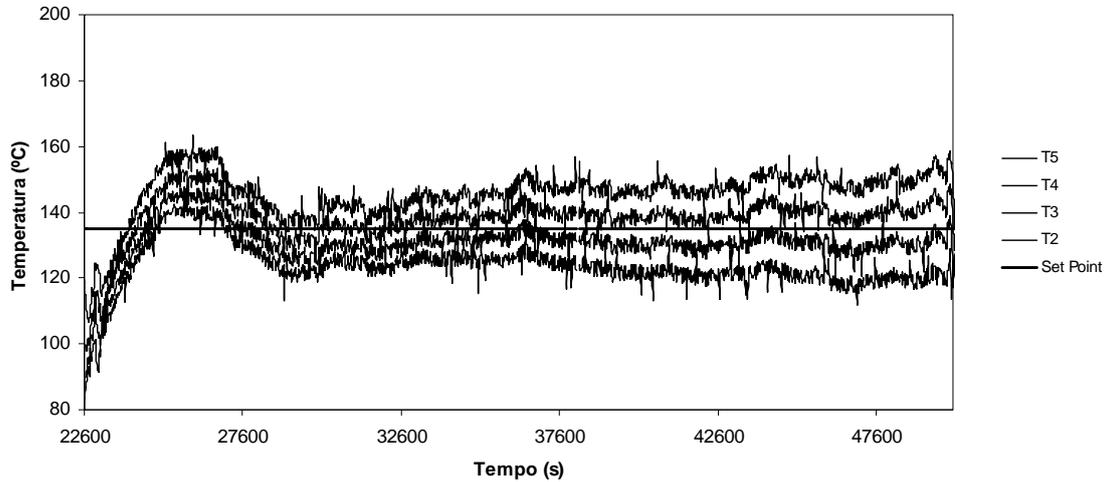


Figura 5.19b: Perfil de temperatura no interior reator na reação RC4 no intervalo de 22600 a 50000 s no qual opera em modo reator tubular com reciclo.

A Figura 5.20 reforça o comportamento e os comentários feitos para a reação RC4, repetindo-se o aumento do gradiente de temperaturas após o início de operação da linha de reciclo. Com o objetivo de investigar se tal comportamento era consequência da reação, foi adicionado a partir de 40000 s solvente puro ao vaso de alimentação, sem que qualquer outra condição de operação.

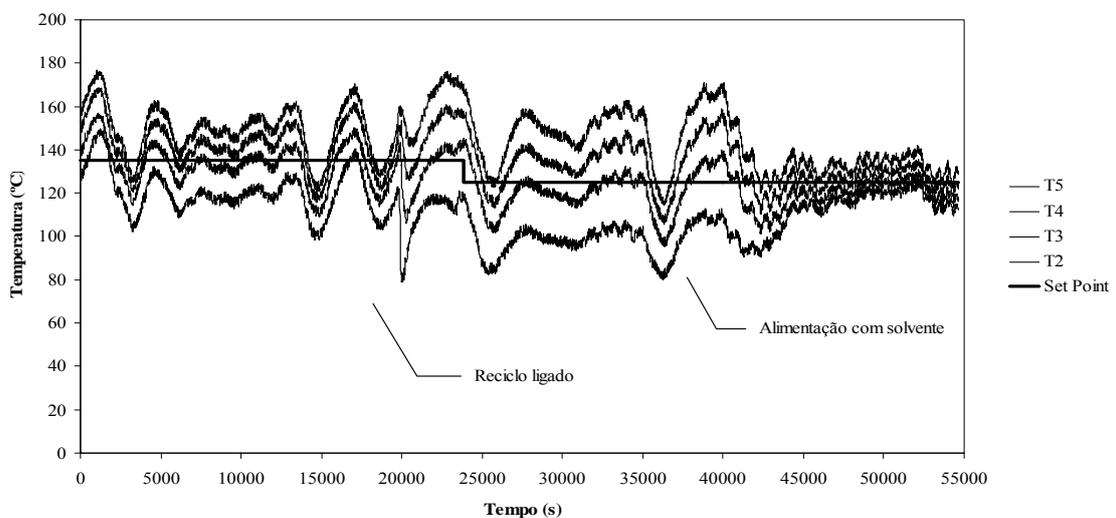


Figura 5.20: Perfil completo de temperatura do reator na reação RC5.

Observou que, a partir da alimentação do solvente, ocorreu redução expressiva do gradiente de temperaturas voltou a apresentar o comportamento usual. Assim, pode-se talvez afirmar que as reações RC4 e RC5 apresentam um efeito fluidodinâmico causado pelo depósito de polímero na parede interna do reator. A literatura mostra que esse efeito é esperado em reatores tubulares, sendo responsável pela redução na eficiência de troca térmica e pela modificação das propriedades finais do polimérico obtido. A combinação de altas razões de reciclo com misturadores estáticos pode ser eficiente para contornar esse tipo de comportamento (GUIDOLINI, 2009). No modo tubular, as concentrações de polímero aumentam lentamente ao longo do reator, enquanto no reator tubular com reciclo as concentrações de polímero são elevadas ao longo de todo o reator.

Na reação RC6, foi empregada uma razão de reciclo maior, com o objetivo de minimizar os efeitos evidenciados nas reações RC4 e RC5. Na Figura 5.21 observa-se que, após ligado o reciclo, a temperatura no interior do reator apresenta uma maior uniformidade, como poderia ser esperado. Além disso, as flutuações decorrentes da ação de controle em torno do *set point* ficam expressivamente menores.

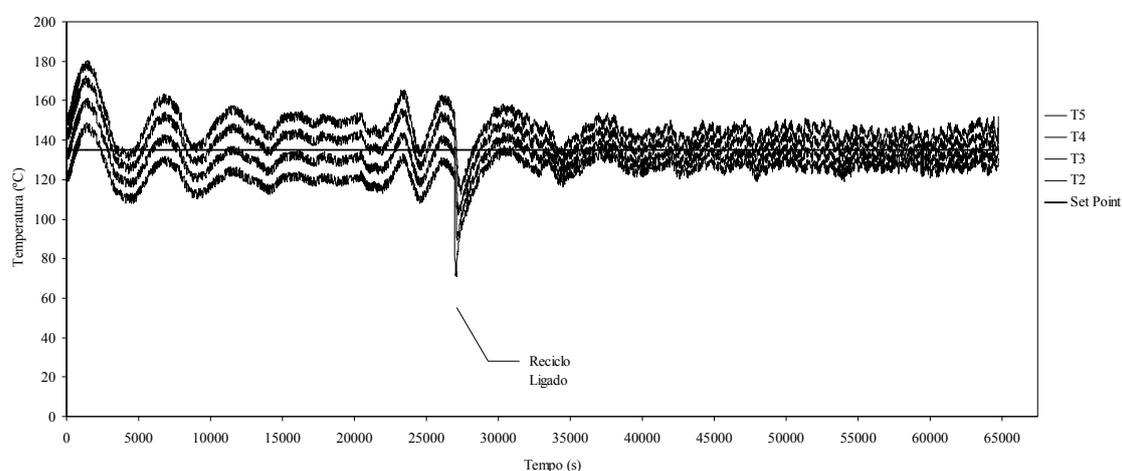


Figura 5.21: Perfil de temperatura do reator na reação RC6.

O perfil de temperaturas da reação RC7 é apresentado na Figura 5.22, que mostra que manter o reciclo ligado desde o início da reação resultam em flutuações menores na temperatura do sistema, confirmando a análise proposta anteriormente.

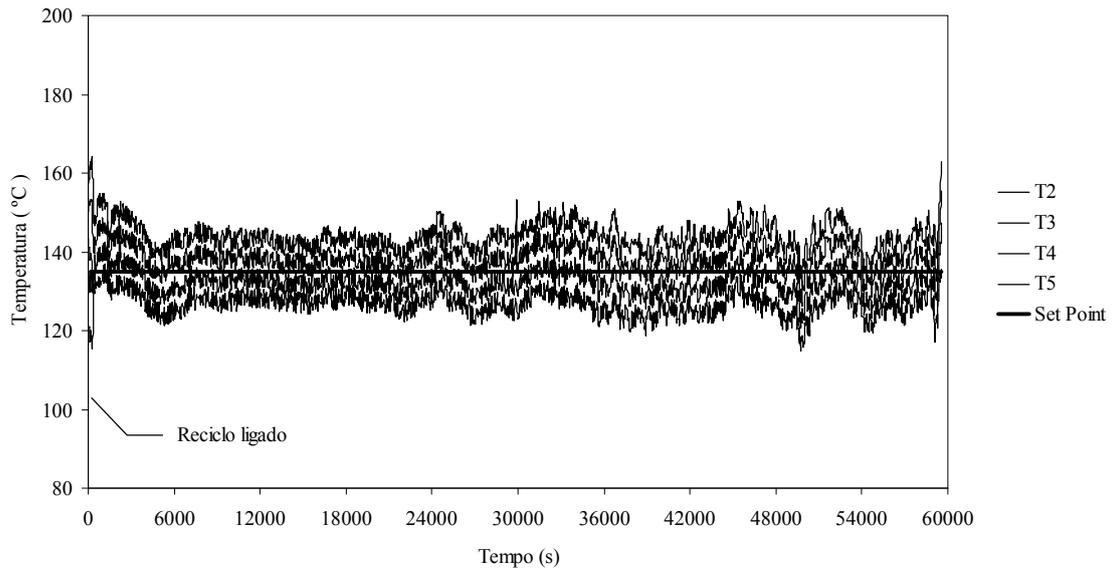


Figura 5.22: Perfil de temperatura do reator na reação RC7.

Sendo a faixa de temperatura um importante (125-145 °C), observou-se que as modificações impostas ao sistema de isolamento da unidade reduziram bastante as diferenças de temperatura ao longo do reator. Finalmente, foi observado que o calor de reação não parece exercer influência significativa sobre o comportamento térmico do sistema, que, no entanto é muito afetado pelo perfil da concentração de polímeros ao longo do reator notadamente quando os modos tubular e tubular com reciclo são comparados.

### 5.2- *Estimação dos parâmetros*

Como os dados de temperatura obtidos nos ensaios térmicos foi utilizado o programa Statistica 6.0 para estimar os parâmetros de um modelo de temperatura exponencial empírico capaz de descrever o perfil térmico no interior do reator tubular. Por exemplo, a Tabela 5.1 mostra a relação entre a posição de cada termopar e o tempo característico de escoamento entre o ponto de alimentação e o termopar, quando a vazão é igual a 200mL/h.

Tabela 5.1: Posição dos termopares no reator e tempos característicos de escoamento para a vazão de 200 mL/h

Termopar	Posição (cm)	Tempo (min)
T1	0	0
T2	118	4,4
T3	354	13,3
T4	590	22,1
T5	826	30,9
T6	Saída do reator	45

A Figura 5.23 ilustra a qualidade do ajuste obtido. A Equação 5.1 mostra o modelo empírico de temperatura estimado. O modelo exponencial é obtido como solução teórica do problema de troca de calor em um escoamento não reativo empistonado.

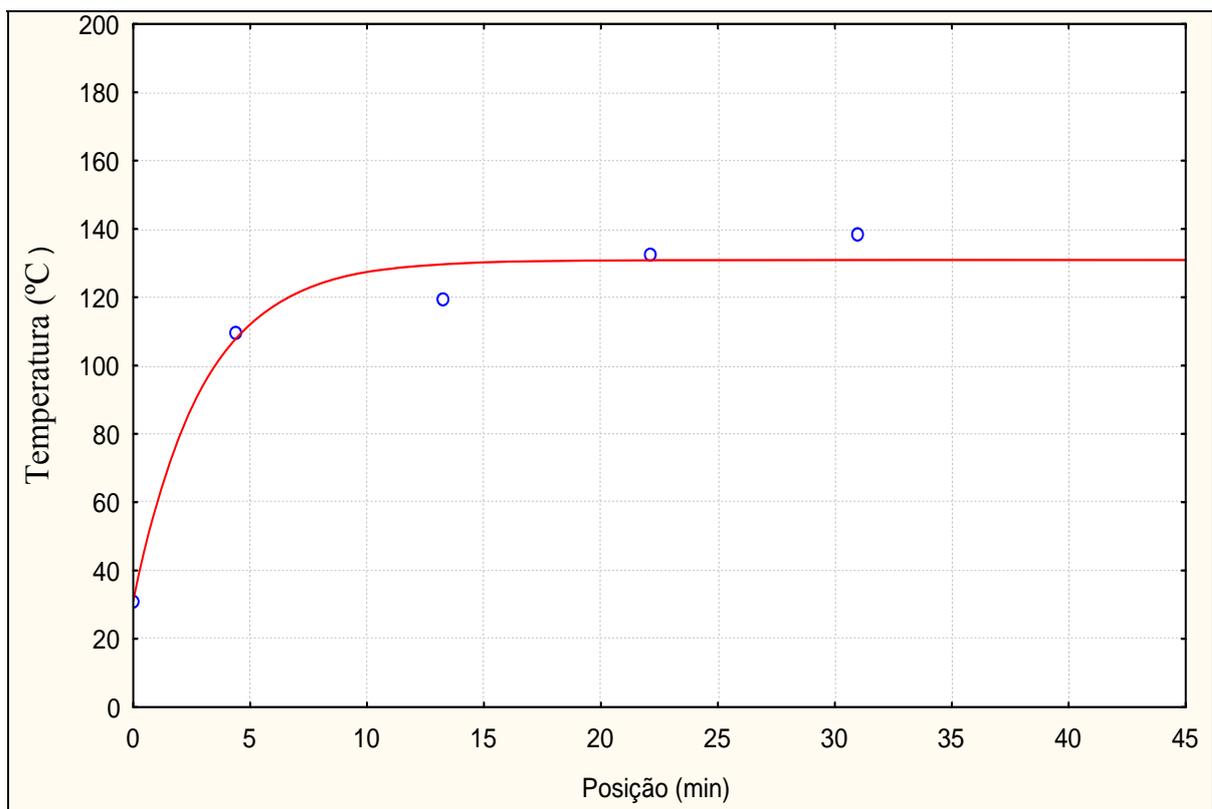


Figura 5.23: Modelo empírico exponencial para temperatura e os dados de temperatura dos termopares.

$$T(t) = T_{\text{câmara}} - (T_{\text{câmara}} - T_1) \exp(-14,2577 t / \tau) \quad (5.1)$$

onde  $T(t)$  é a temperatura estacionária do termopar posicionado na posição equivalente ao tempo de operação  $t$  (Tabela 5.1),  $T_{\text{câmara}}$  é a temperatura da câmara de aquecimento,  $T_1$  é a temperatura da mistura reacional na entrada do reator e  $\tau$  é o tempo de residência do reator.

SOARES *et al.*(2007) realizaram um conjunto de reações de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido de estireno empregando MMA e AMS como comonômeros, sendo a unidade experimental a mesma descrita neste trabalho. A Tabela 5.2 resume as condições operacionais de cada reação realizada por SOARES *et al.*(2007).

Tabela 5.2: Reações anteriores

Reagente	Unidade	Reação RM1	Reação RM2	Reação RM3	Reação RM4	Reação RM5	Reação RM6	Reação RM7
Estireno	mol/L	8,70	8,70	6,48	7,71	8,14	7,12	4,45
MMA	mol/L	*	*	2,40	1,07	0,61	*	*
AMS	mol/L	*	*	*	*	*	1,54	3,85
BPO	mol/L	0,0056	0,0057	0,0031	0,0018	0,0021	0,0017	0,0017
TEMPO	mol/L	0,0069	0,0067	0,0039	0,0022	0,0026	0,0022	0,0021
<b>Condições</b>								
Vazão de entrada	ml/h	200	200	200	200	200	200	200
Modo de operação do reator		1	1	1, 2	2	2	1	1
Início do reciclo	min	*	*	150	0	0	*	*
Temperatura média	°C	135	135	135	135	135	135	135

\* Não foi utilizado para esta reação      1- Modo reator tubular      2- Modo reator tubular com reciclo

O conjunto de dados ( $M_n$ ,  $M_w$ , conversão e fração de estireno) gerado por SOARES *et al.*(2007) foi empregado como os dados experimentais para as estimações das constantes cinéticas. As estimações das constantes cinéticas utilizavam um modelo matemático que não descrevia o uso de reciclo, por isso a Tabela 5.3 apresenta o conjunto de dados experimentais das reações que se adequem a estas condições de operação para que pudessem ser utilizadas nas estimações como dados experimentais.

Tabela 5.3: Resultado das reações anteriores utilizados nas estimações de parâmetros

	Unidade	Reação RM1				Reação RM6			Reação RM7			
Estireno	ml	400	400	400	720	720	720	720	450	450	450	450
AMS	ml	0	0	0	180	180	180	180	450	450	450	450
BPO	g	0,5397	0,5397	0,5525	0,37	0,37	0,37	0,37	0,3719	0,3719	0,3719	0,3719
TEMPO	g	0,4315	0,4315	0,4175	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3008	0,3008	0,3008	0,3008
<b>Resultados</b>												
$M_n$	gmol/mol	12364	12454	20238	48889	40368	43082	54221	30001	33264	34622	33359
$M_w$	gmol/mol	22318	22749	26267	67001	58367	65249	72063	42534	45782	46535	47086
Conversão		0,192	0,225	0,298	0,34	0,511	0,472	0,335	0,095	0,099	0,099	0,105
Fração de estireno na composição		1	1	1	0,78	0,759	0,811	0,78	0,681	0,58	0,489	0,58

O Apêndice B apresenta um quadro geral com os valores mínimos da função objetivo calculada em cada estimação e os menores valores, em função do número de parâmetros estimados. Alguns desses valores estão ressaltados na Tabela 5.4. A metodologia empregada para na estimação foi descrita anteriormente, e a ordem de grandeza da função objetivo foi sempre preservada durante o processo de redução gradativa do número de parâmetros estimados, tendo sido sempre observado um aumento muito expressivo do valor da função objetivo quando 4 parâmetros eram adotados para a estimação (Apêndice B). Isso parece mostrar que 5 é o número mínimo de parâmetros capaz de reproduzir de forma satisfatória o conjunto de dados experimentais. A Tabela 5.4 mostra claramente que a redução do número de parâmetros do problema não causa qualquer influência significativa sobre a função objetivo até o número de 5. Os parâmetros escolhidos para a estimação foram aqueles associados à atividade do sistema e ao efeito do TEMPO, uma vez que não dados disponíveis na literatura sobre a polimerização mediada por nitróxido na presença de AMS. A Tabela 5.4 também mostra que, a despeito de todos os esforços feitos para caracterizar a evolução dos perfis de temperatura no meio reacional, não foram identificadas quaisquer diferenças significativas entre as estimações feitas com o perfil térmico constante (reação isotérmico a 135°C, a temperatura média do reator) e aquele oriundo do uso da Equação (5.1). Isso mostra que eventuais desigualdades de modelagem não parecem estar associadas aos perfis de temperatura do meio reacional.

Tabela 5.4: Resultado das funções objetivo calculadas nas estimações

Número de parâmetros estimados	Constantes cinéticas												Função objetivo	
	$K_d$	$K_{thermal}$	$K_{p11}$	$K_{t11}$	$K_{uncap1}$	$K_{cap1}$	$r_1$	$r_2$	$K_{p22}$	$K_{t22}$	$K_{uncap2}$	$K_{cap2}$	Modelo isotérmico	Modelo exponencial
8	x	x	x	x		x	x	x	x			x	74	63
7		x	x	x		x	x		x			x	67	68
6		x	x	x	x1	x1	x			x2		x2	67	68
5		x	x			x	x					x	67	68

x - parâmetro estimado

x1, x2- estimado com um parêmetro ambas constantes cinéticas

Um estudo inicial da sensibilidade do modelo matemático à variação nos valores das constantes cinéticas mostra que a partir de variações de 10% no valor de cada constante cinética as variações nos valores das propriedades ( $M_n$ ,  $M_w$ , IPD, conversão e fração de estireno) calculadas pelo modelo matemático não são expressivas e a Tabela 5.5 mostra esses resultados.

Tabela 5.5 – Resultados das análises de sensibilidade do modelo matemático

Constante variada de 10%	Conversão	Mn (gmol/mol)	Mw (gmol/mol)	IPD	Fração de estireno na composição do composição
<b>Modelo</b>	0,90	373176	934101	2,50	0,84
<b>K<sub>d</sub></b>	0,90	374669	864650	2,31	0,84
<b>K<sub>thermal 1</sub></b>	0,90	374829	1159630	3,09	0,84
<b>K<sub>pl1</sub></b>	0,90	375015	863608	2,30	0,84
<b>K<sub>t11</sub></b>	0,89	372719	841555	2,26	0,84
<b>K<sub>uncap1</sub></b>	0,90	375130	821928	2,19	0,84
<b>K<sub>cap1</sub></b>	0,90	374206	862845	2,31	0,84
<b>r<sub>1</sub></b>	0,89	372149	848814	2,28	0,85
<b>r<sub>2</sub></b>	0,90	374745	863401	2,30	0,84
<b>K<sub>p22</sub></b>	0,90	374591	861685	2,30	0,84
<b>K<sub>t22</sub></b>	0,90	374637	863368	2,30	0,84
<b>K<sub>uncap2</sub></b>	0,90	374532	858410	2,29	0,84
<b>K<sub>cap2</sub></b>	0,88	348642	740125	2,12	0,84

As Figuras 5.24 a 5.39 comparam os dados experimentais de Mn, Mw, conversão e composição do copolímero com aqueles obtidos após a estimação de parâmetros. Os dados explicitados nas Figuras 5.24 a 5.39 estão apresentados no formato de tabela no Apêndice B.

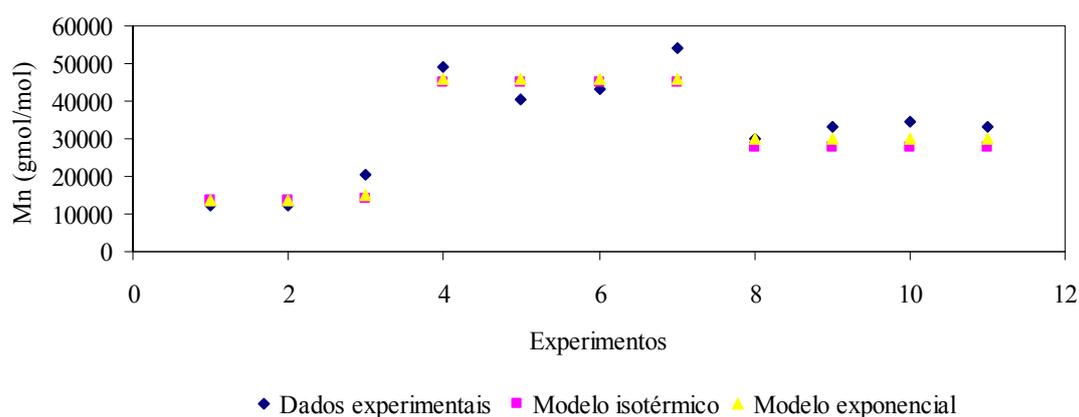


Figura 5.24: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 8 parâmetros

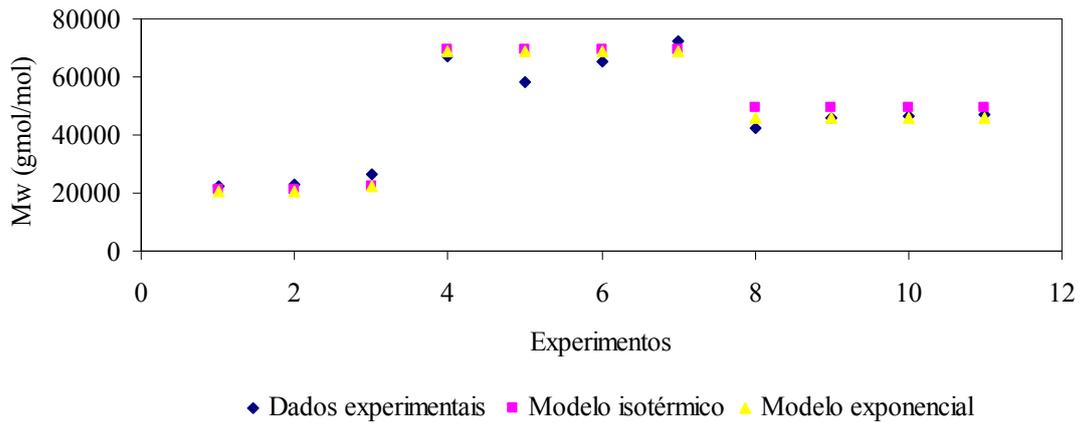


Figura 5.25: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 8 parâmetros

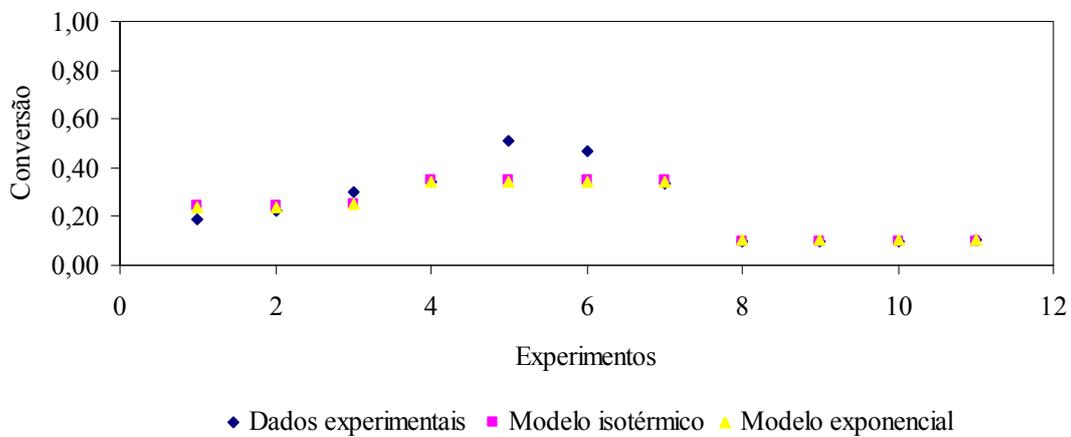


Figura 5.26: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 8 parâmetros

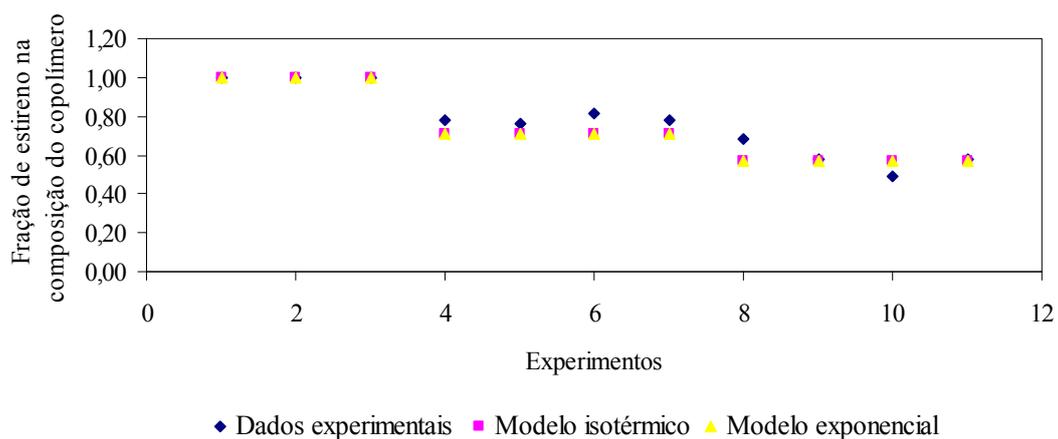


Figura 5.27: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 8 parâmetros

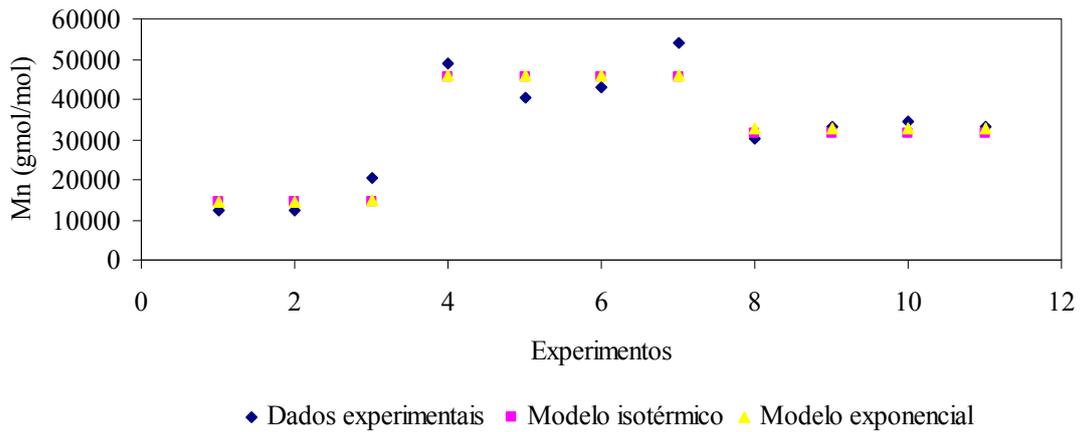


Figura 5.28: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 7 parâmetros

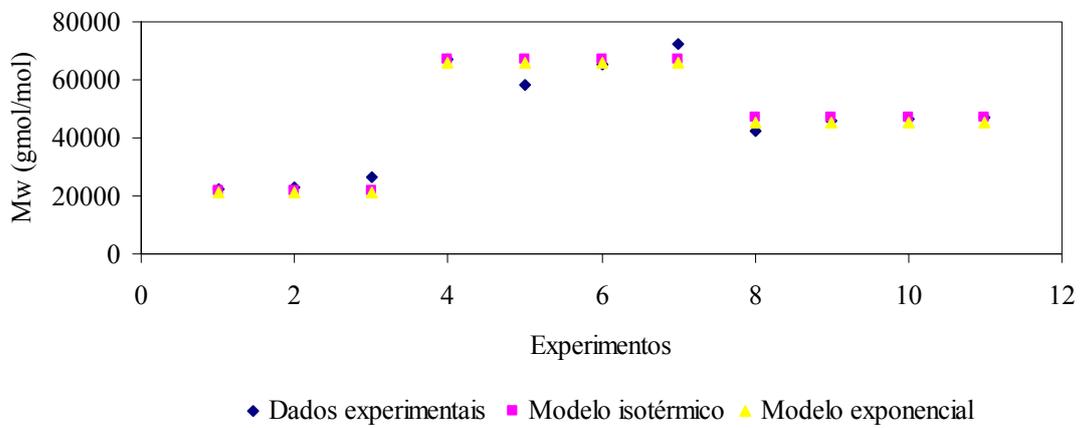


Figura 5.29: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 7 parâmetros

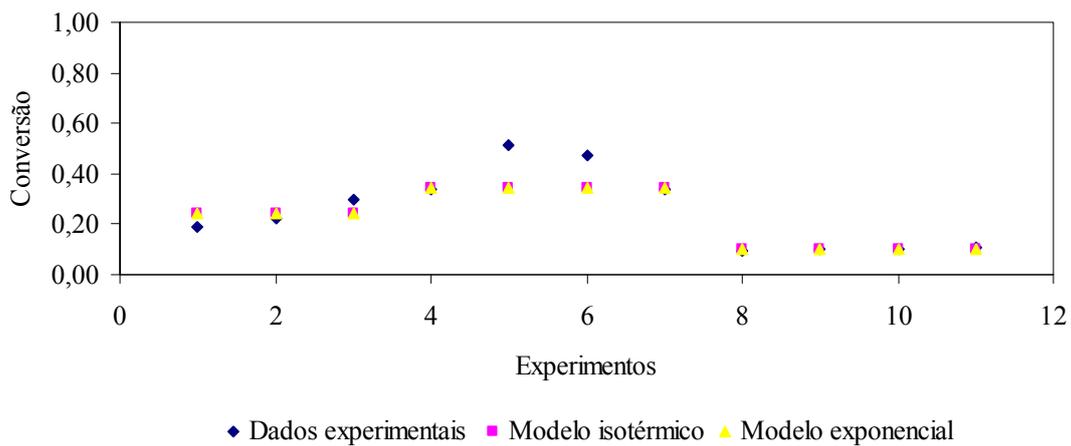


Figura 5.30: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 7 parâmetros

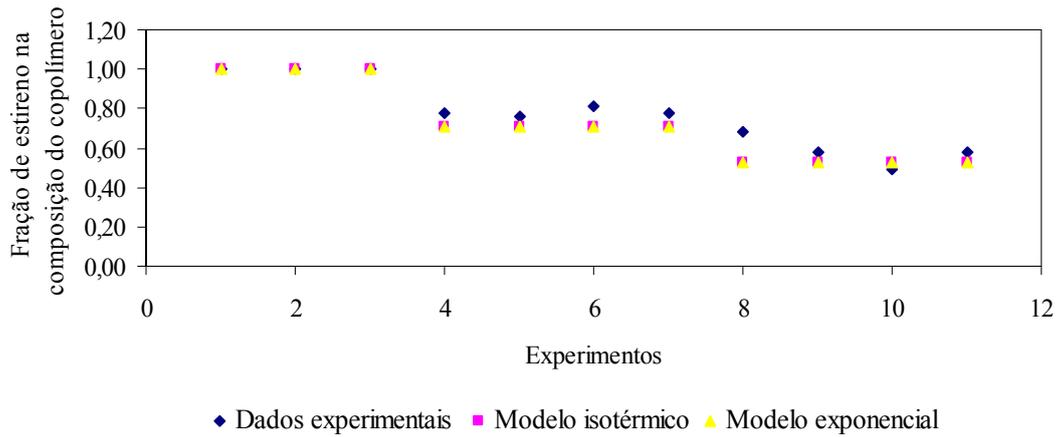


Figura 5.31: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 7 parâmetros

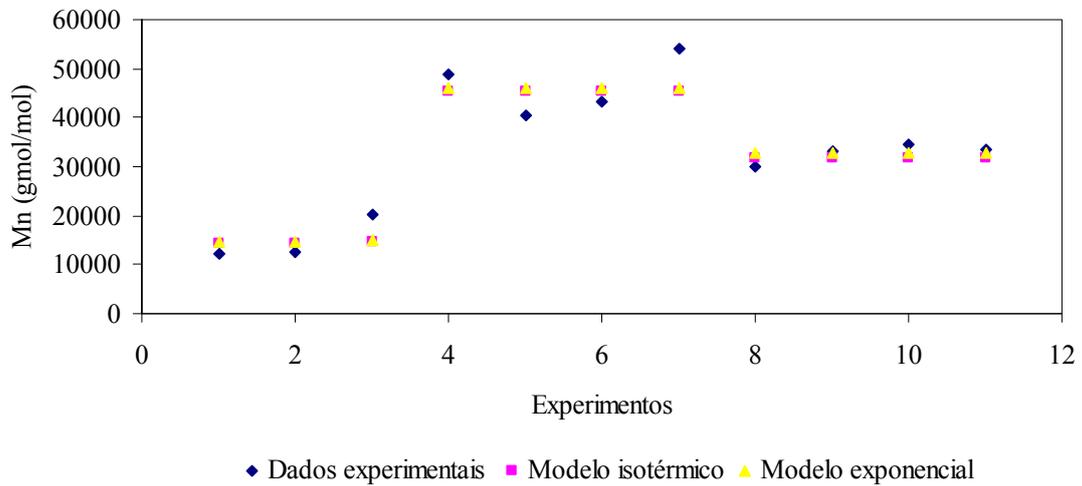


Figura 5.32: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 6 parâmetros

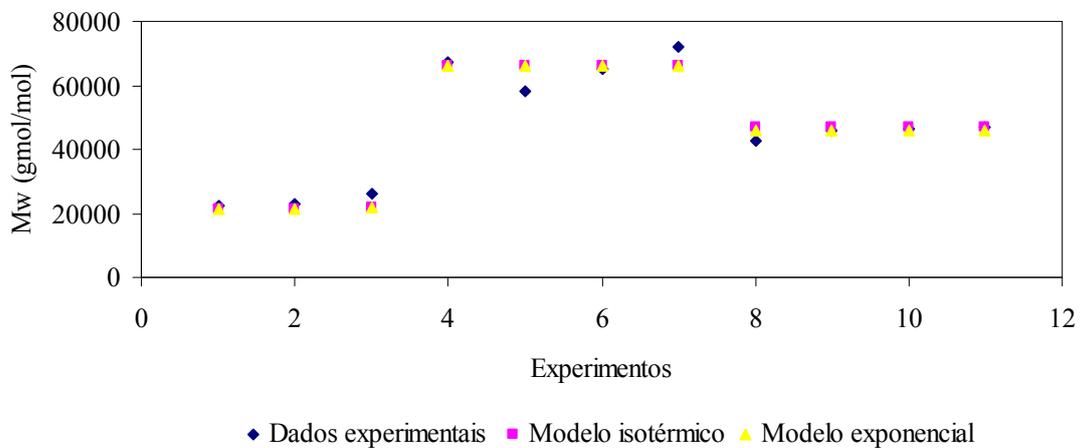


Figura 5.33: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 6 parâmetros

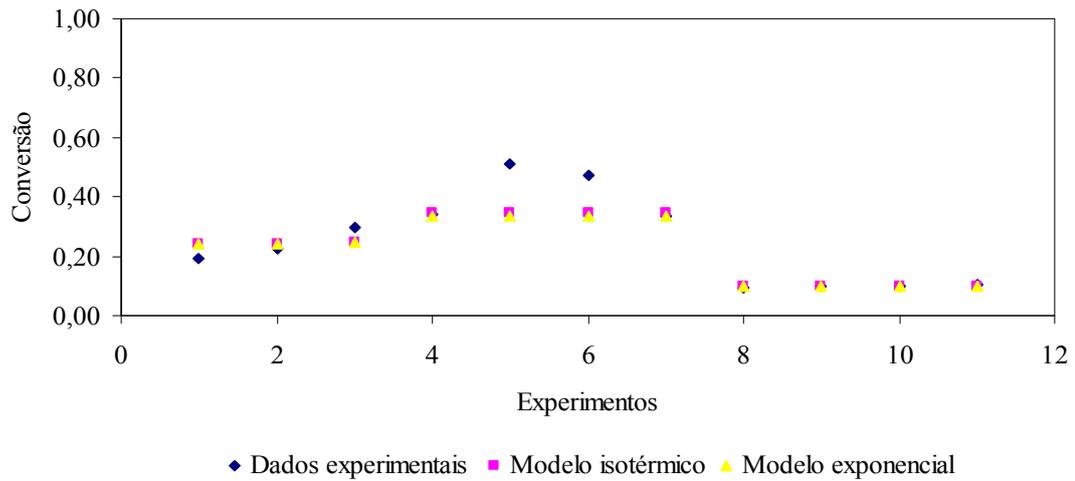


Figura 5.34: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 6 parâmetros

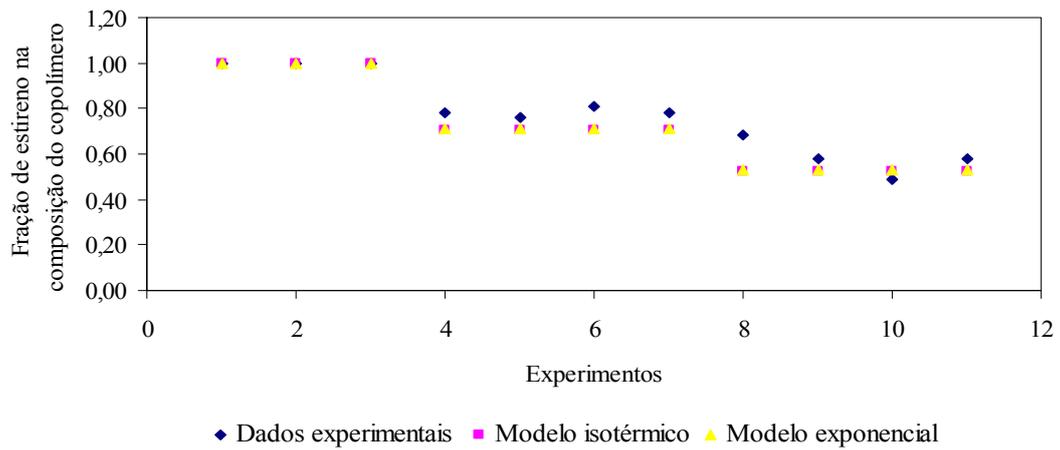


Figura 5.35: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 6 parâmetros

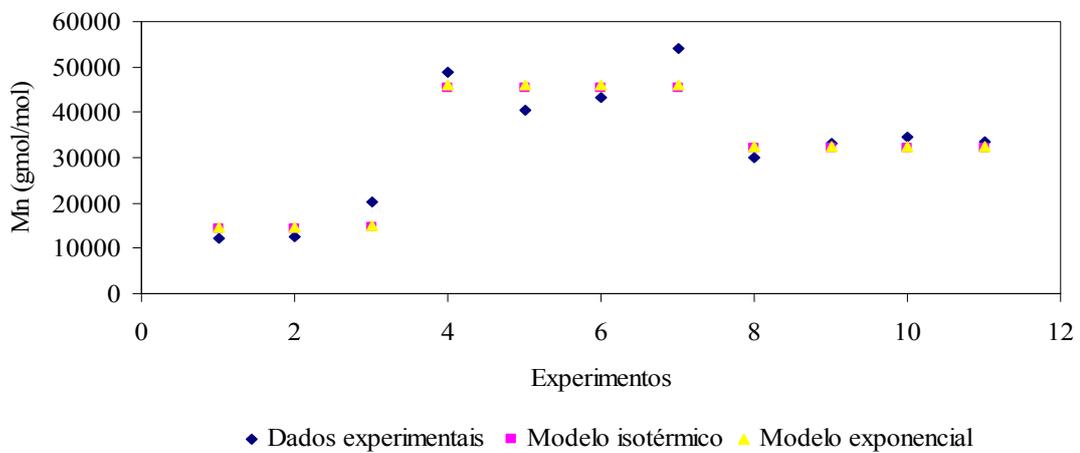


Figura 5.36: Comparação dos valores de Mn calculados empregando 5 parâmetros

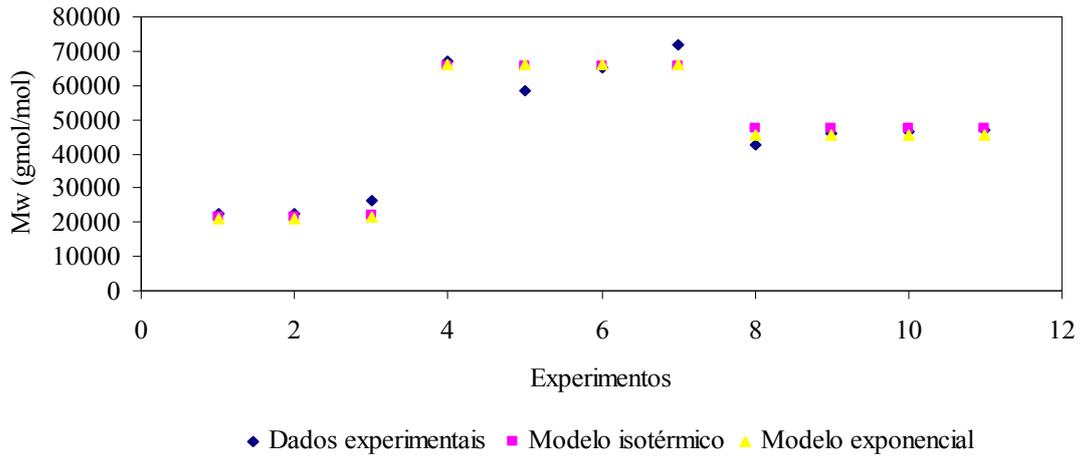


Figura 5.37: Comparação dos valores de Mw calculados empregando 5 parâmetros

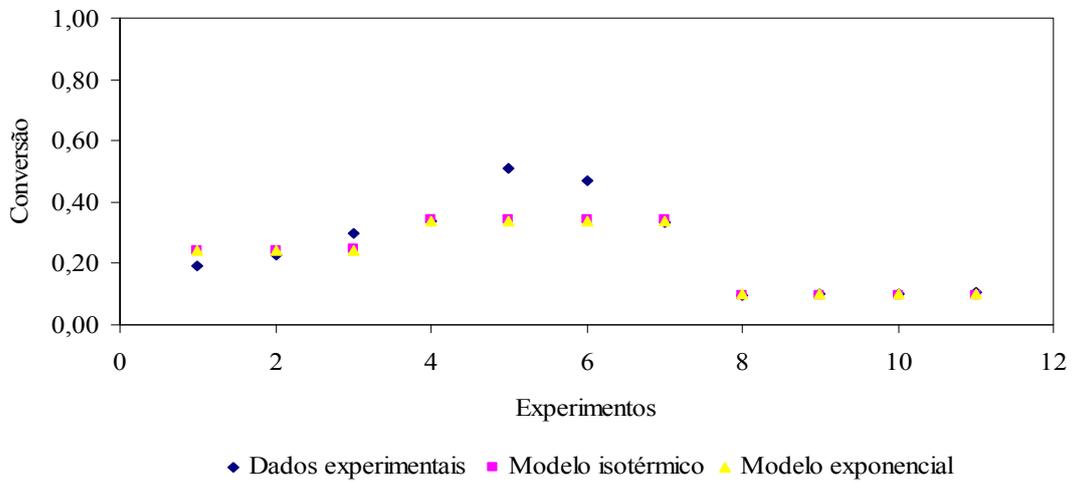


Figura 5.38: Comparação dos valores de conversão calculados empregando 5 parâmetros

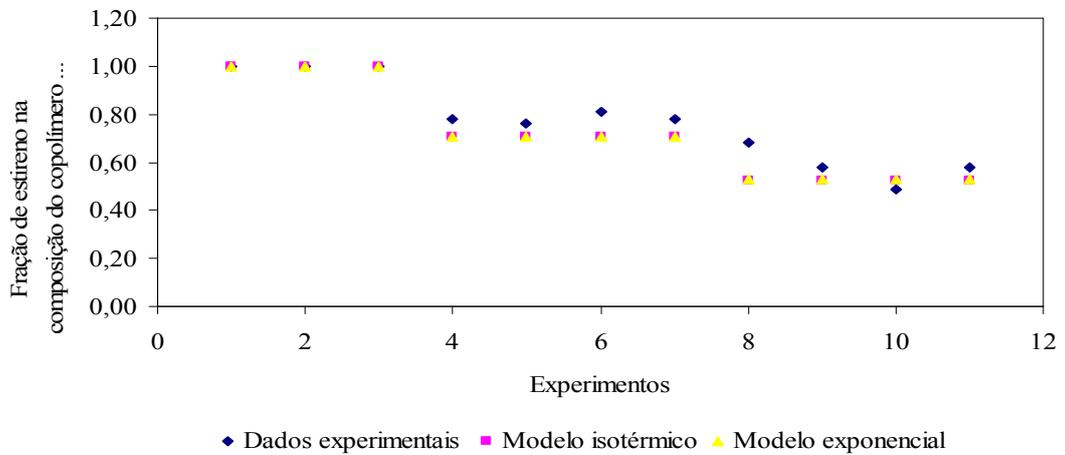


Figura 5.39: Comparação dos valores da fração molar de estireno no polímero calculados empregando 5 parâmetros

A Tabela 5.6 mostra os valores dos parâmetros estimados, em relação àqueles reportados na literatura para sistemas de reação em solução, quando 5 parâmetros são estimados. Verifica-se que são necessárias grandes mudanças das constantes cinéticas de propagação e terminação para que seja possível explicar os dados experimentais. Para explicar os dados obtidos é necessário admitir que o estireno é muito menos reativo e que o AMS é muito mais reativo na presença de TEMPO que quando observada reação em solução. De fato, como a temperatura teto é baixa, é difícil incorporar AMS no copolímero a altas temperaturas. Surpreendentemente, no entanto, copolímeros com até 40 % de AMS foram obtidos na presença de TEMPO, o que justifica os resultados de simulação. Não está claro que fatores químicos podem explicar tais resultados. Esses resultados justificam plenamente a necessidade de avaliar as reações de estireno e AMS na presença de TEMPO.

Os valores das funções objetivos apresentados no Apêndice B confirmam que os resultados da Tabela 5.6 configuram o melhor conjunto de parâmetros a ser estimados para o sistema estudado, não sendo foi possível retirar da estimação constantes cinéticas que apresentavam valores muito diferentes dos reportados na literatura, a exemplo de  $K_{t22}$ ,  $K_{uncap2}$  e  $K_{cap2}$  sem que a função objetivo aumentasse expressivamente. Porém, essa diferença expressiva encontrada na estimação somada aos resultados da Tabela 5.5, que mostram uma baixa sensibilidade do modelo matemático a variações nas constantes cinéticas para as condições operacionais adotadas, apontam para a necessidade de realizar um planejamento experimental específico, o qual as condições de operação possam minimizar essa interdependência matemática dos parâmetros cinéticos, dessa forma seria possível estimar as constantes cinéticas de forma mais desacoplada.

Tabela 5.6: Resultado das estimações das constantes cinéticas

	Expressão matemática estimada			Ref
	Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Expressão da literatura	
$K_{thermal1}$	$10^{1.21} 2,19 10^5 \exp(-13810 / T)$	$10^{1.08} 2,19 10^5 \exp(-13810 / T)$	$2,19 10^5 \exp(-13810 / T)$	a
$K_d$	$1,7 10^{15} \exp(-30000 / 1,987 T)$	$1,7 10^{15} \exp(-30000 / 1,987 T)$	$1,7 10^{15} \exp(-30000 / 1,987 T)$	a
$K_{pl1}$	$10^{-4.89} 4,266 10^7 \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	$10^{-4.82} 4,266 10^7 \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	$4,266 10^7 \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	a
$K_{d11}$	$10^{4.18} (kp_{11})^2 3,05 10^{-9} \exp(12452,2 / 1,987 T)$	$10^{4.23} (kp_{11})^2 3,05 10^{-9} \exp(12452,2 / 1,987 T)$	$(kp_{11})^2 3,05 10^{-9} \exp(12452,2 / 1,987 T)$	a
$K_{uncap1}$	$2 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	$2 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	$2 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	a
$K_{cap1}$	$10^{4.18} K_{uncap1}$	$10^{4.23} K_{uncap1}$	$5,03 10^9 \exp(-3722 / 1,987 T)$	a
$r_1$	$10^{-0.74} 1,4377$	$10^{-0.73} 1,4377$	1,4377	b
$r_2$	0,203	0,203	0,203	b
$f$	0,620	0,620	0,620	
$K_{p22}$	$10^{6.17} \exp(36700 / 8,2 T)$	$10^{6.17} \exp(36700 / 8,2 T)$	$10^{6.17} \exp(36700 / 8,2 T)$	b
$K_{d22}$	$10^{-3.04} 0,01422$	$10^{-9.73} 0,01422$	0,01422	b
$K_{uncap2}$	$2 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	$2 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	$2 10^{13} \exp(-29683 / 1,987 T)$	c
$K_{cap2}$	$10^{-3.04} K_{uncap2}$	$10^{-9.73} K_{uncap2}$	$5,03 10^9 \exp(-3722 / 1,987 T)$	c
	a)ZHANG & RAY (2002 b)	b) RITA (2000)	c) Adotado com o mesmo valor do estireno	

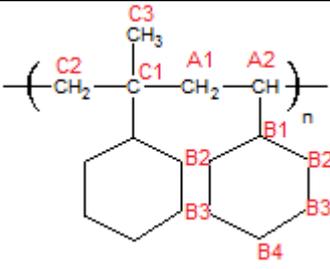
### 5.3- Reações de copolimerização

#### 5.3.1- Resultados anteriores

Reações de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido foram realizadas por SOARES *et al.*(2007) e mostradas na Tabela 5.2, resultando em homopolímeros de estireno e copolímeros de estireno com AMS e MMA. Os resultados obtidos e mostrados na Tabela 5.3 sempre resultaram em valores baixos de IPD (inferiores a 1,5) comprovando o caráter vivo da reação.

A Tabela 5.7 mostra a faixa de detecção esperada para cada sinal de ressonância magnética, baseado nos espectros de RMN-<sup>13</sup>C.

Tabela 5.7: Caracterização do poli(estireno / alfa-metilestireno) (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A1	CH <sub>2</sub>	43.7
A2	CH	40.5
B1	CH	145.4
B2 / B3	CH <sub>2</sub>	128.0
B4	CH <sub>2</sub>	125.7
C1	C	54-64
C2	CH <sub>2</sub>	40-45
C3	CH <sub>3</sub>	24-34

As Figuras 5.40 e 5.43 mostram espectros de RMN-<sup>13</sup>C de amostras de polímero produzidos nas reações RM6 e RM7(Tabela 5.2) e comprovam a síntese de copolímero poli(estireno / alfa-metil-estireno). Observa-se que os espectros são muito parecidos (reforçando a boa reprodutibilidade).

De acordo com a Tabela 5.7, para o poliestireno padrão, os picos referentes aos CH<sub>2</sub> (B2, B3 e B4) do anel aromático podem ser encontrados em 125,7 e 128 ppm, enquanto o sinal do CH (B1) encontra-se em torno de 145,4 ppm. Para a porção de poli(alfa-metilestireno) podem existir picos na região de 40-45 ppm para o CH<sub>2</sub> (C2). Estes sinais se sobrepõem aos sinais do CH (A2) e CH<sub>2</sub> (A1) livres do poliestireno. Desta forma, o sinal que diferencia os monômeros utilizados nas reações da Tabela 5.2 é o que se refere ao carbono da metila (C3) do alfa-metilestireno. A região do espectro que caracteriza o solvente clorofórmio deuterado é 77 ppm (BRANDOLINI & HILLS, 2000).

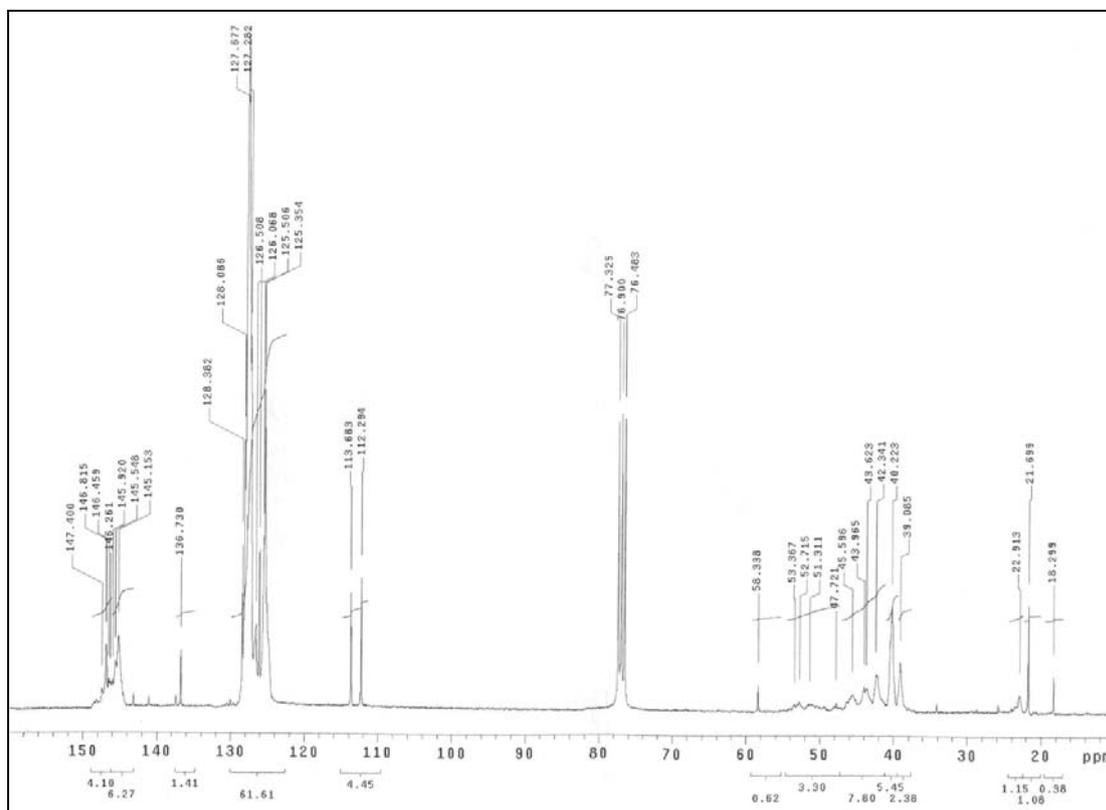


Figura 5.40: Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 1 da reação RM6.

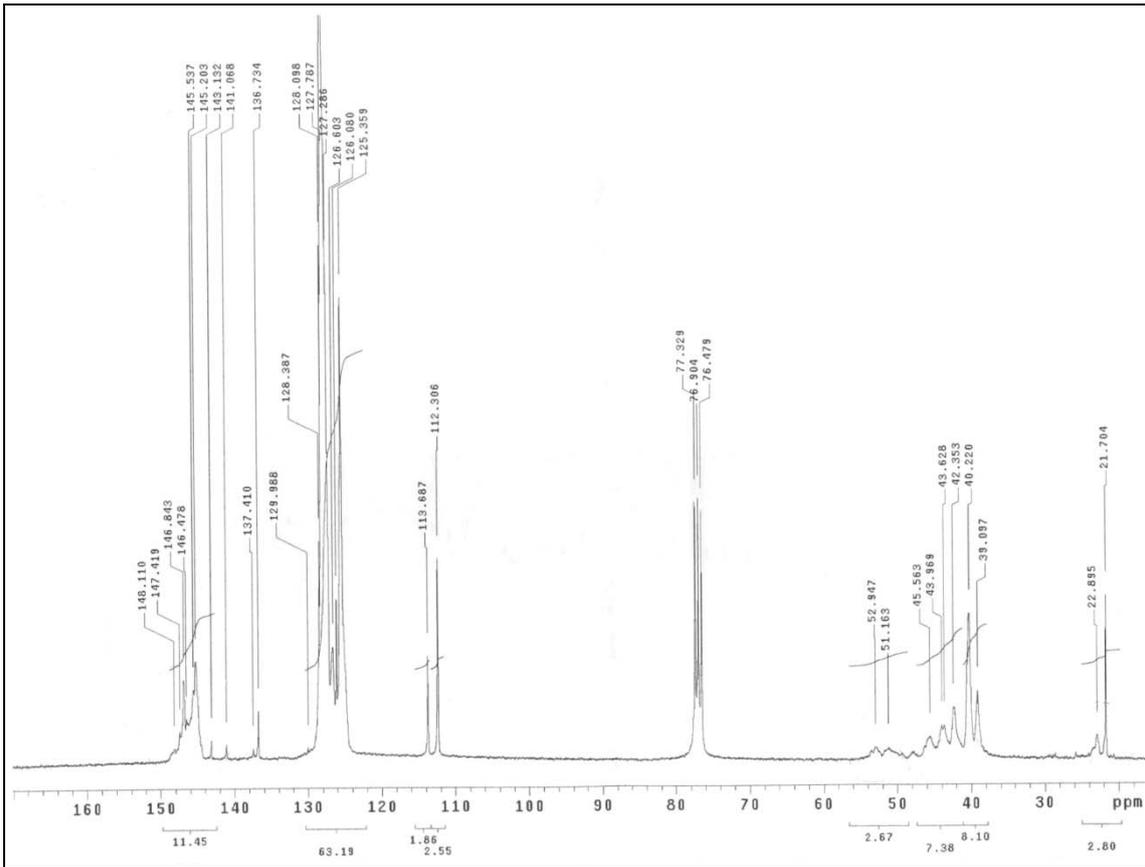


Figura 5.41: Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 2 da reação RM6

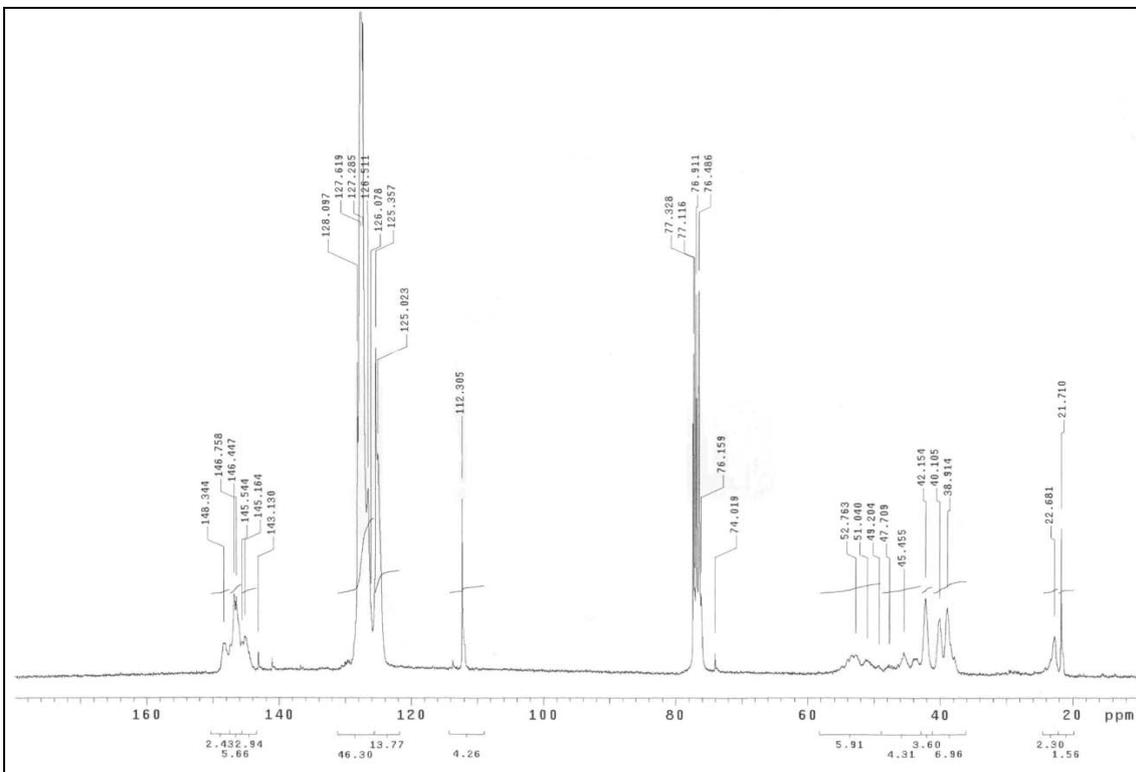


Figura 5.42: Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 1 da reação RM7

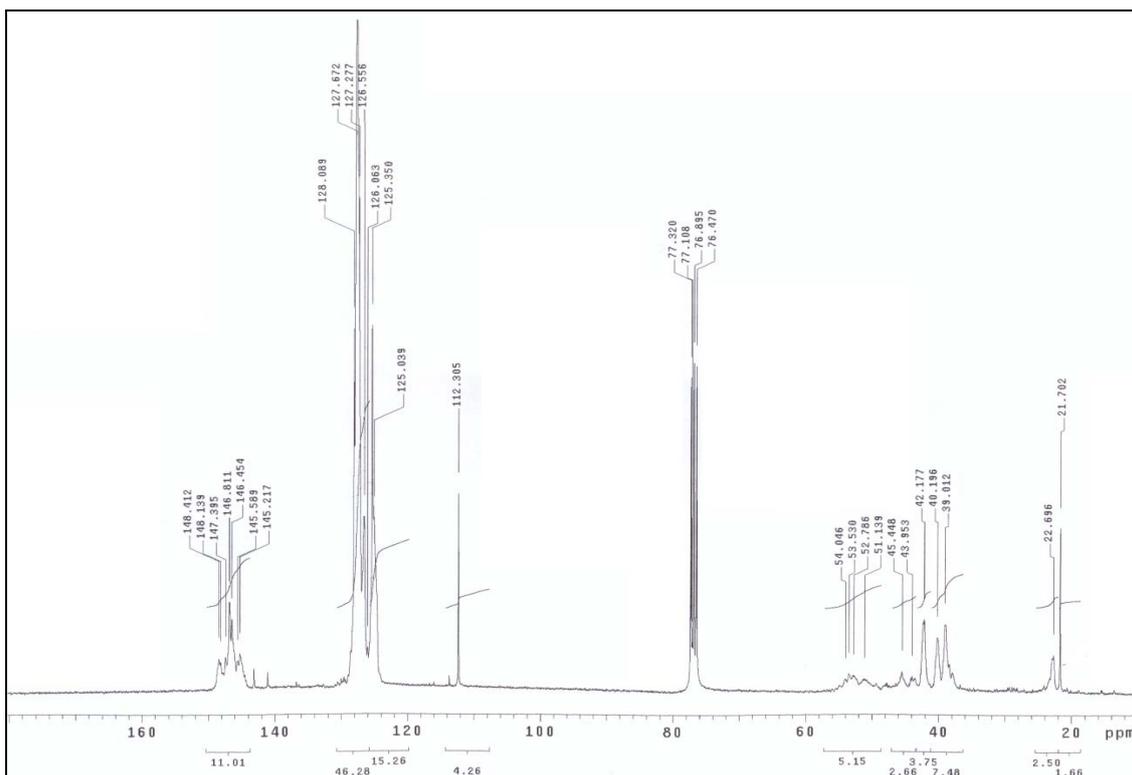
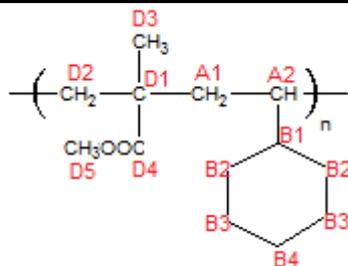


Figura 5.43: Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Poli(estireno / alfa-metil-estireno) amostra 2 da reação RM7

A microestrutura dos copolímeros de poliestireno / alfa-metilestireno produzido via radicais livres, em massa, utilizando como iniciador peróxido de benzoíla foi analisada por RMN-<sup>13</sup>C. Nas Figuras 5.40 e 5.43 os sinais referentes aos carbonos metilênicos do anel aromático (B2, B3 e B4) se localizam na região de 125 a 128 ppm, os picos que identificam o carbono CH do anel (B1) se encontra em torno de 145 ppm. A incorporação do comonômero alfa-metilestireno pode ser comprovada pela presença de sinais em 21 / 22 ppm relativos à metila (C3). Observa-se que os espectros das três amostras são muito parecidos, reforçando a boa reprodutibilidade, e confirmam o alto conteúdo de AMS, por causa dos picos situados na região de 22 ppm (NOGUEIRA & TAVARES, 2001).

Na Tabela 5.8 são relacionados os picos característicos da fração de poli(metacrilato de metila) do copolímero de estireno. Com destaque para a metila (D3), que apresenta sinal em 18.1 e 16.4, e para a carbonila, com picos na região de 177.5 ppm, o comonômero metacrilato de metila é facilmente localizado nos espectros de RMN-<sup>13</sup>C.

Tabela 5.8: Caracterização do poli(estireno / metacrilato de metila) (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A1	CH <sub>2</sub>	43.7
A2	CH	40.5
B1	CH	145.4
B2 / B3	CH <sub>2</sub>	128.0
B4	CH <sub>2</sub>	125.7
D1	C	54.6
D2	CH <sub>2</sub>	44.5
D3	CH <sub>3</sub>	18.1 / 16.4
D4	C=O	177.5
D5	O-CH <sub>3</sub>	51.4

As Figuras 5.44 e 5.45 exibem espectros de copolímeros de estireno / metacrilato de metila e mostram a baixa incorporação de MMA na amostra. Os picos que caracterizam a incorporação do comonômero estão situados em 177 ppm e 20 ppm, que se referem à carbonila e à metila do metacrilato de metila, respectivamente. De forma comparativa, observa-se claramente que as estruturas moleculares sugeridas pelos espectros de RMN são similares no que diz respeito à fração do monômero principal.

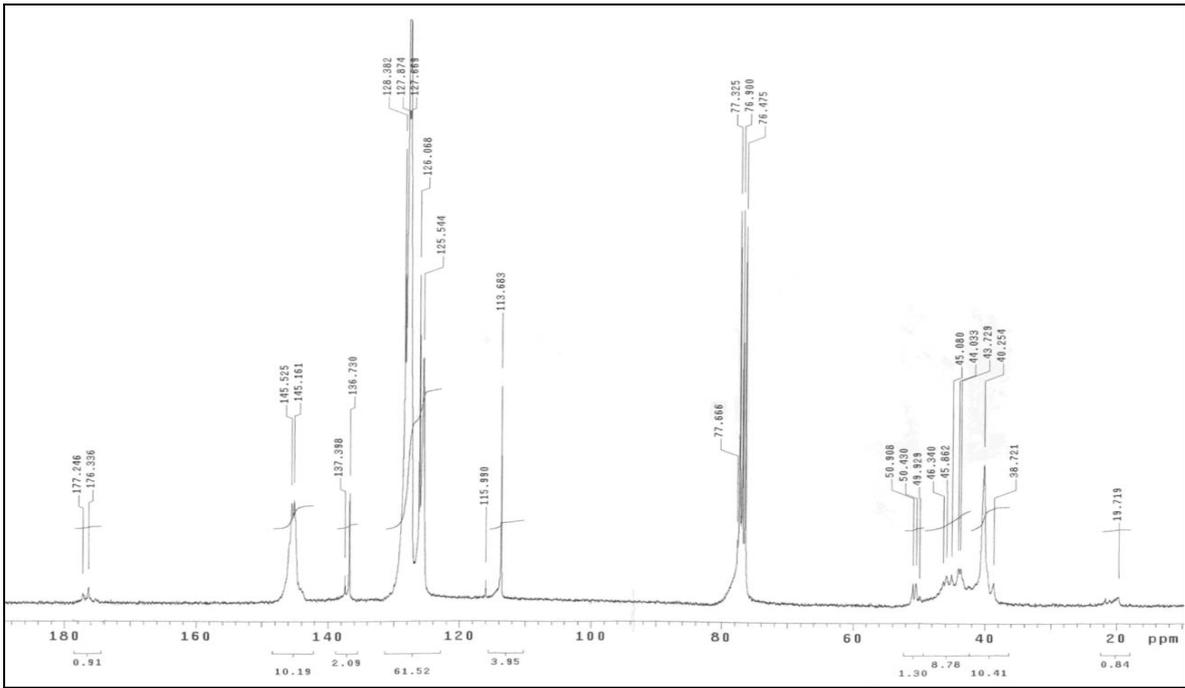


Figura 5.44: Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Poli(estireno / metil metacrilato de metila)  
amostra 1 da reação 5

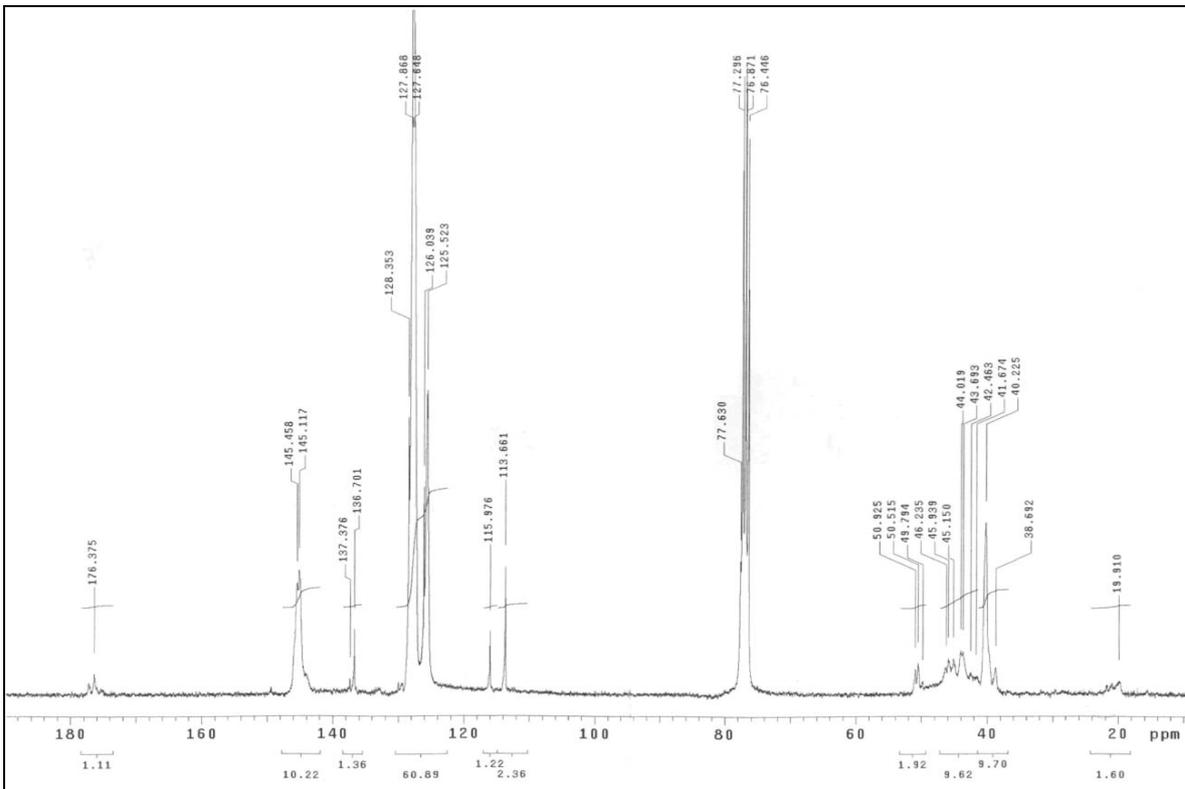


Figura 5.45: Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de Poli(estireno / metil metacrilato de metila)  
amostra 2 da reação 5

### 5.3.2- Resultados das reações de copolimerização

Os resultados das reações de copolimerização realizadas neste trabalho e mostradas na Tabela 3.2, são discutidos a seguir. Como anteriormente citado, as reações RC1, RC2 e RC3 foram realizadas antes das modificações de isolamento térmico realizadas no reator e, por isso, apresentam o perfil térmico com maior gradiente de temperatura entre o início e o final do reator tubular. As Figuras 5.46 e 5.47 mostram a estabilização de reação após 100 minutos de operação, atingindo-se altas conversões de massas molares entre 30 000 e 50 000 Da. Como o índice de polidispersão obtido de 1,60, pode-se concluir que o caráter vivo dessa reação foi comprometido pelo modo operacional e/ou pela receita. As Figuras 5.48 e 5.49, obtidas para a reação RC2, confirmam os resultados da reação RC1, com menores conversões e maiores massas molares por causa da menor temperatura média. É importante salientar nos dois casos as altas conversões obtidas na presença MMA (infelizmente, por problemas operacionais, não foi possível apresentar os resultados de RMN dessas amostras no tempo dessa dissertação).

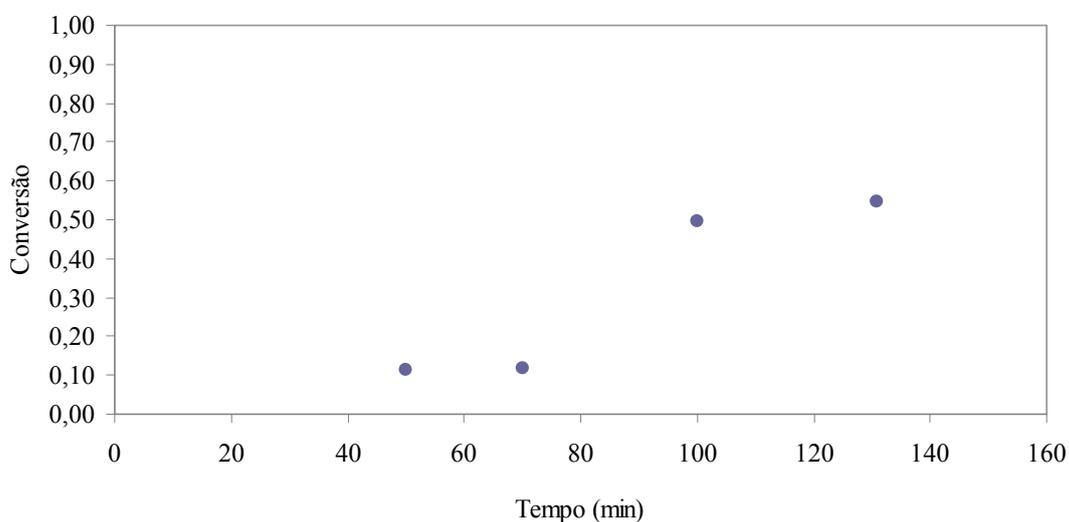


Figura 5.46: Resultados das análises gravimétricas – amostras da reação RC1.

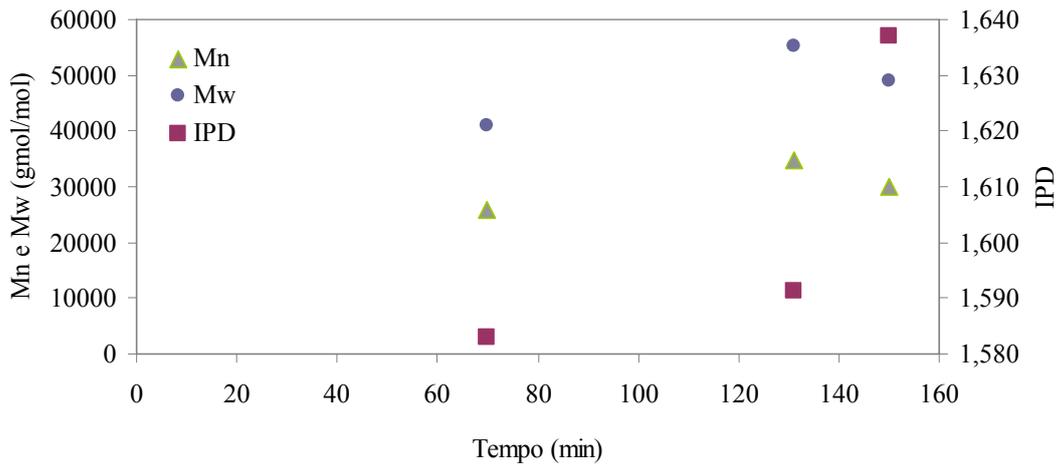


Figura 5.47: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC1.

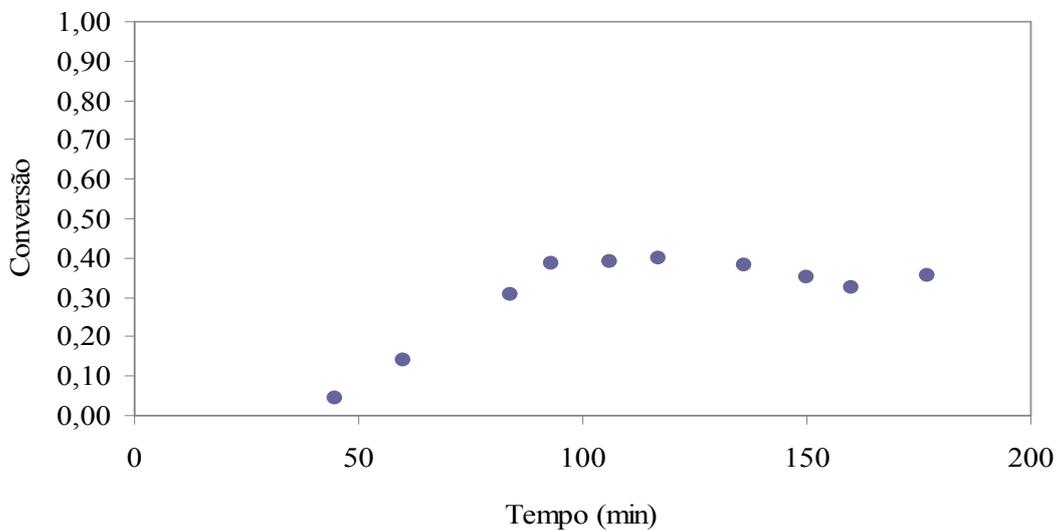


Figura 5.48: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC2.

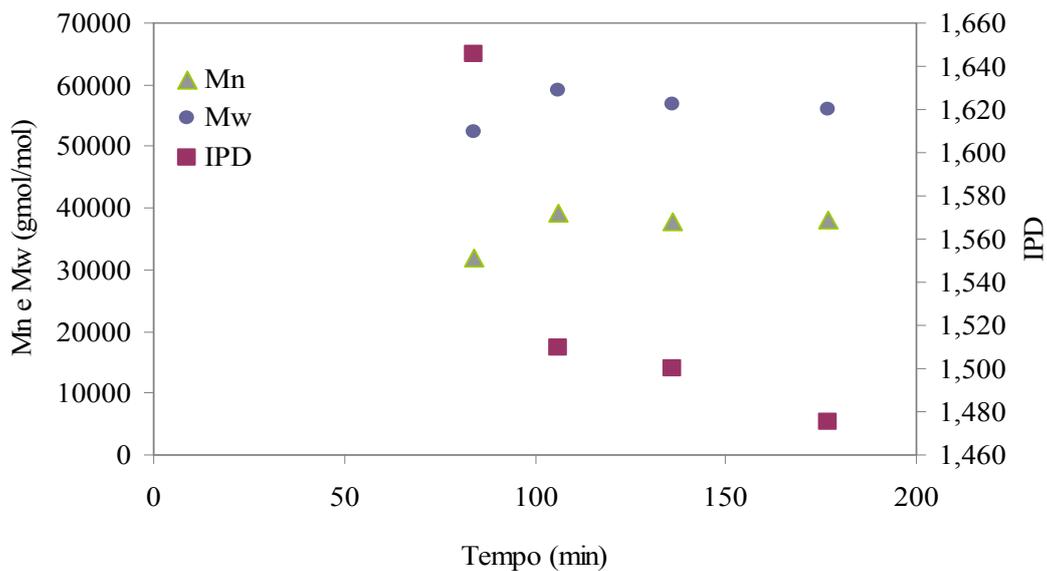


Figura 5.49: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC2.

Em função dos resultados anteriores, a reação RC3 foi realizada numa temperatura média de 135 °C (inferior as anteriormente praticadas) e com uma menor razão mássica de comonômero (MMA). É possível notar que a redução do teor de MMA na alimentação causa simultaneamente a redução de conversão e a redução das massas molares. Isso pode indicar que o MMA está sendo convertido a PMMA por polimerização em solução de estireno, por causa das altas temperaturas. Isso pode indicar que uma significativa fração de polímero está sendo produzida por polimerização convencional, o que justificaria também os altos índices de polispersão.

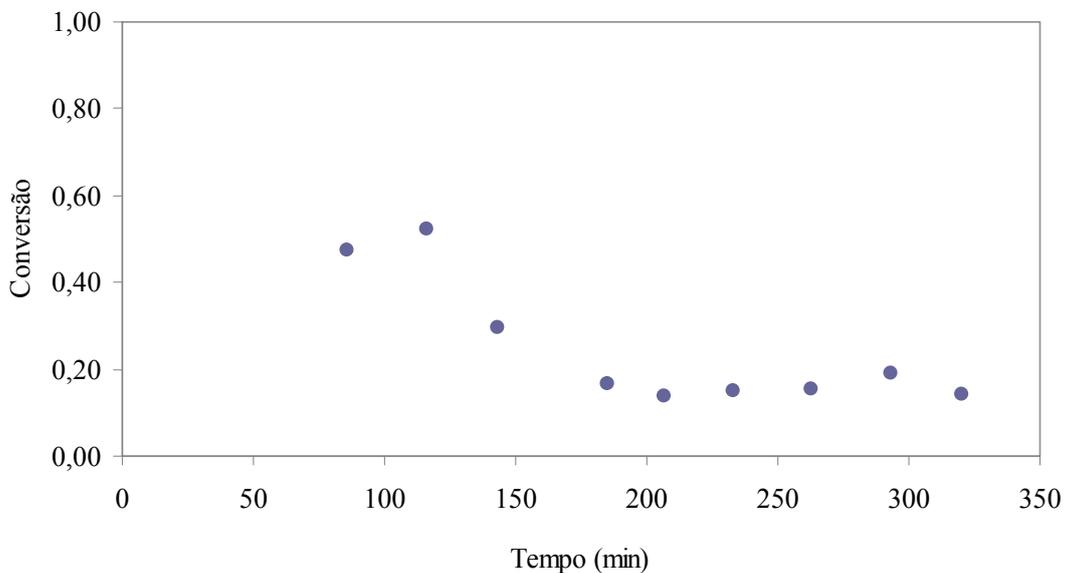


Figura 5.50: Resultados das análises gravimétricas – amostras da reação RC3.

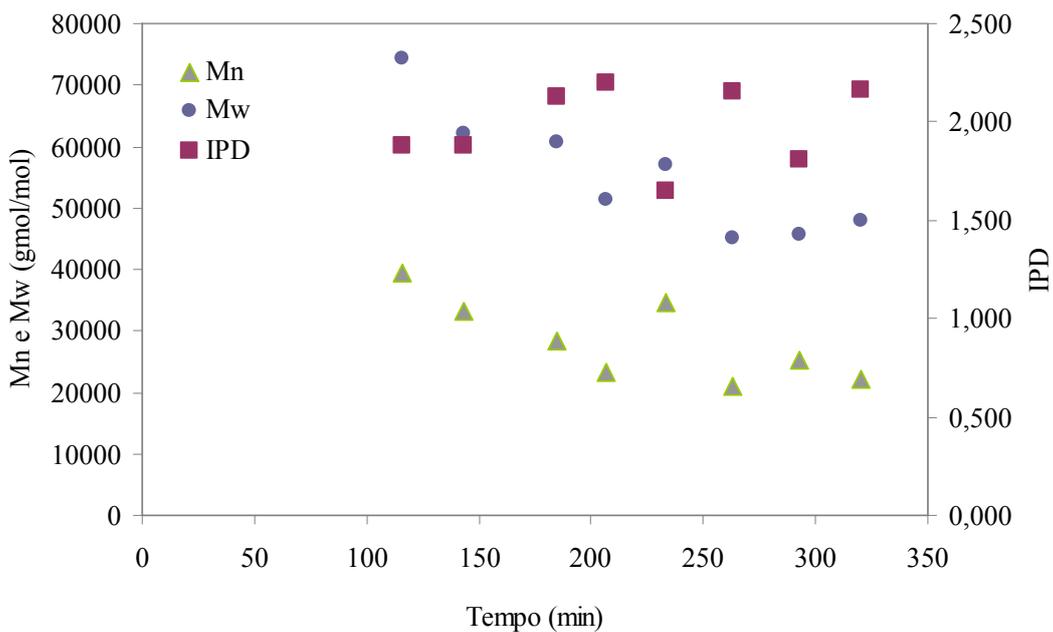


Figura 5.51: Resultados das análises de GPC – amostras da reação RC3.

Na Figura 5.52 é possível verificar que o reciclo, ligado após 394 minutos de reação, promove aumento considerável aumento da conversão como poderia ser esperado. A introdução da linha de reciclo também provocou um pequeno aumento das massas molares e do índice de polidispersão. (Figura 5.53). Esse efeito pode ser decorrente tanto do caráter vivo da reação como do aumento das taxas de reação como do efeito gel, que promove simultâneo aumento da conversão e da massa molar em polimerizações em solução.

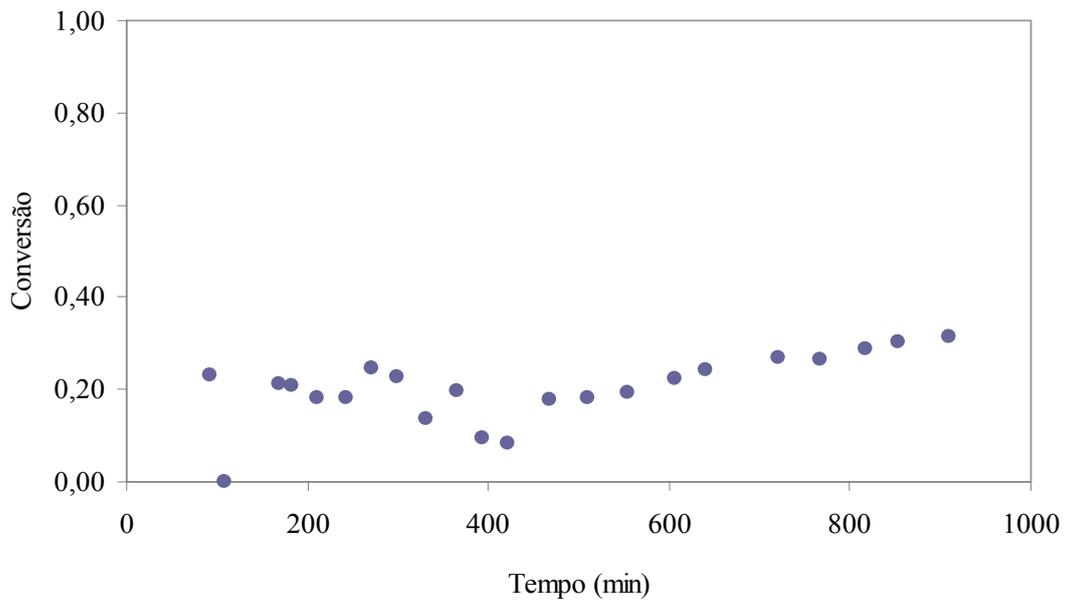


Figura 5.52: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC4.

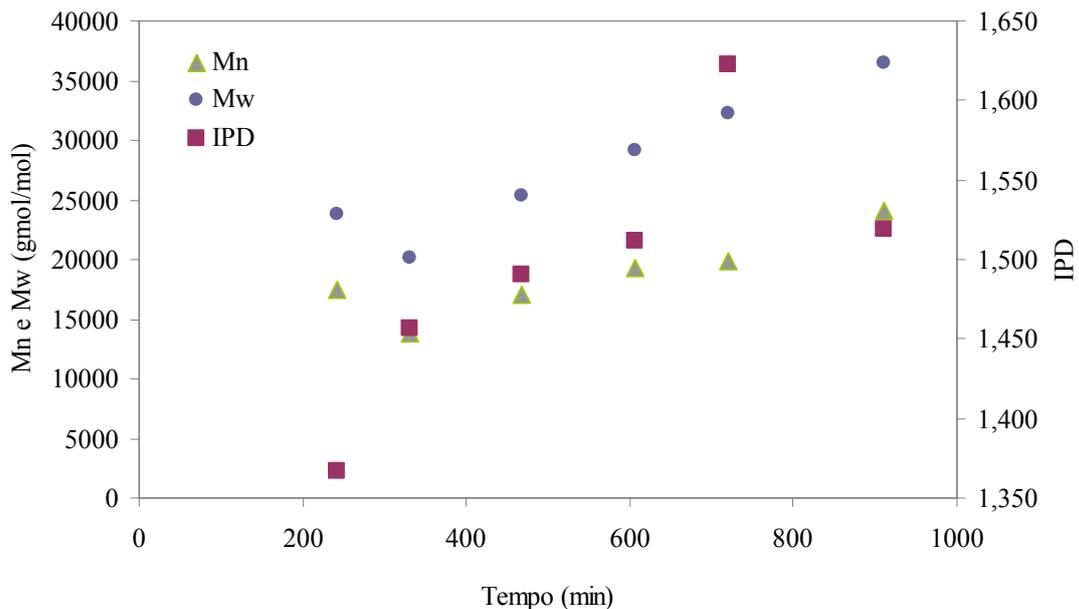


Figura 5.53: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC4.

A razão molar de BPO/TEMPO usada na reação RC4 foi de 1:1 e foi modificada na reação RC5 para 3:2. As Figuras 5.54 e 5.55 mostram os já esperados aumentos de conversão, massas molares médias e índice de polidispersão, quando se reduziu ainda mais o caráter vivo da reação. De qualquer forma, vê-se que a presença do TEMPO altera a história da reação nas condições analisadas.

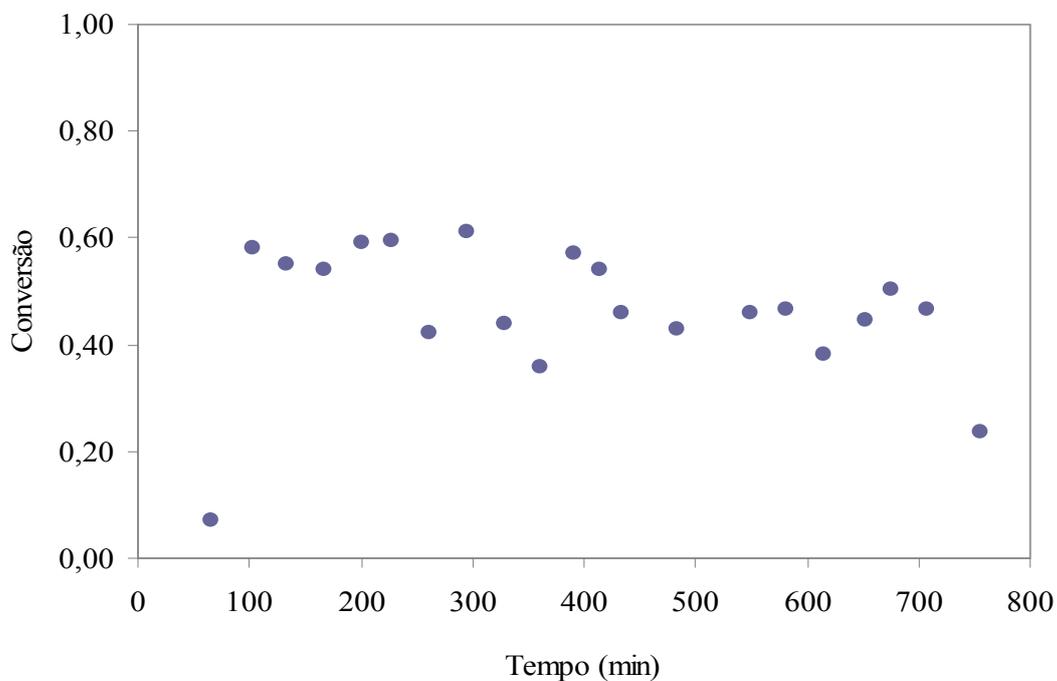


Figura 5.54: Resultados das análises gravimétricas – amostras da reação RC5.

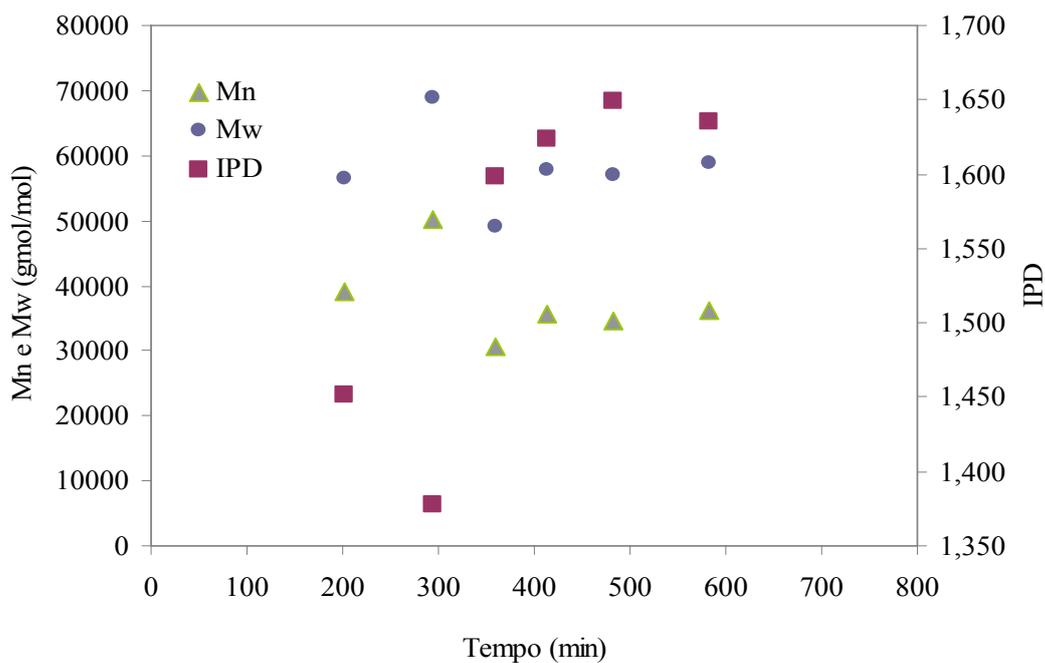


Figura 5.55: Resultados das análises de GPC – amostras da reação RC5.

Na reação RC6, a alimentação de AMS puro foi iniciada a partir de 845 min. A Figura 5.56 mostra uma clara influência da concentração de comonômero no rendimento da reação. A figura 5.57 mostra que as massas molares do polímero produzidos não foram afetadas pela alimentação do AMS puro. Os resultados das Figuras 5.56 e 5.57 mostram que a alimentação de AMS puro simplesmente interrompe o andamento da reação; logo, AMS não tem como iniciar espontaneamente a reação a altas temperaturas. Apesar disso deve-se salientar que as conversões iniciais são relativamente expressivas, confirmando os dados anteriores sobre a reação de polimerização do estireno na presença de TEMPO e AMS. Como mostrado posteriormente, o AMS é incorporado em quantidades que afetam as propriedades térmicas do estireno. Comportamento similar foi observado reação RC7 (figuras 5.58 e 5.59) mostrando que a adição de BPO e TEMPO ao AMS, realizado na transição de fase da reação RC6, ou somente de AMS, na transição de fase da reação RC7, resulta em comportamentos similares. Portanto, a reação de AMS não é iniciada também com a adição de BPO. Para que a reação avance, é necessária a presença de estireno.

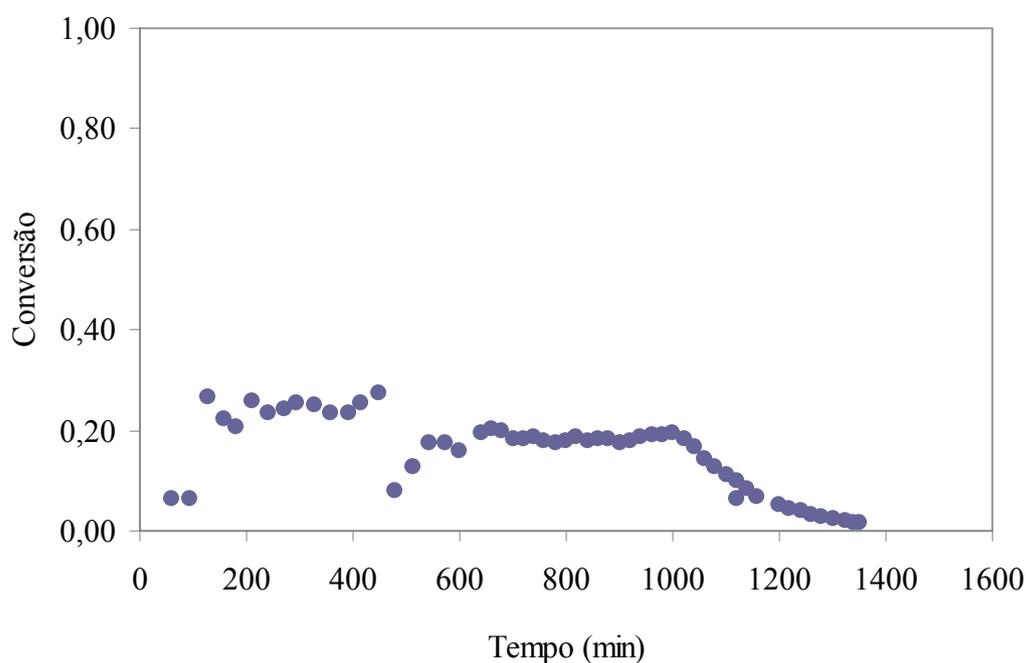


Figura 5.56: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC6.

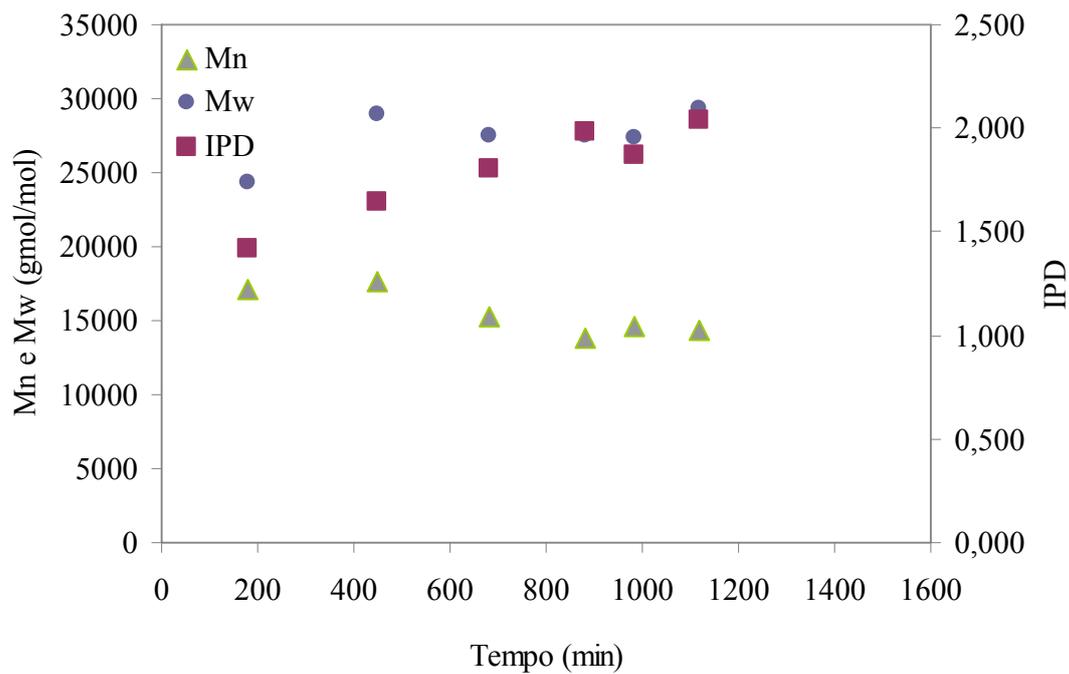


Figura 5.57: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC6.

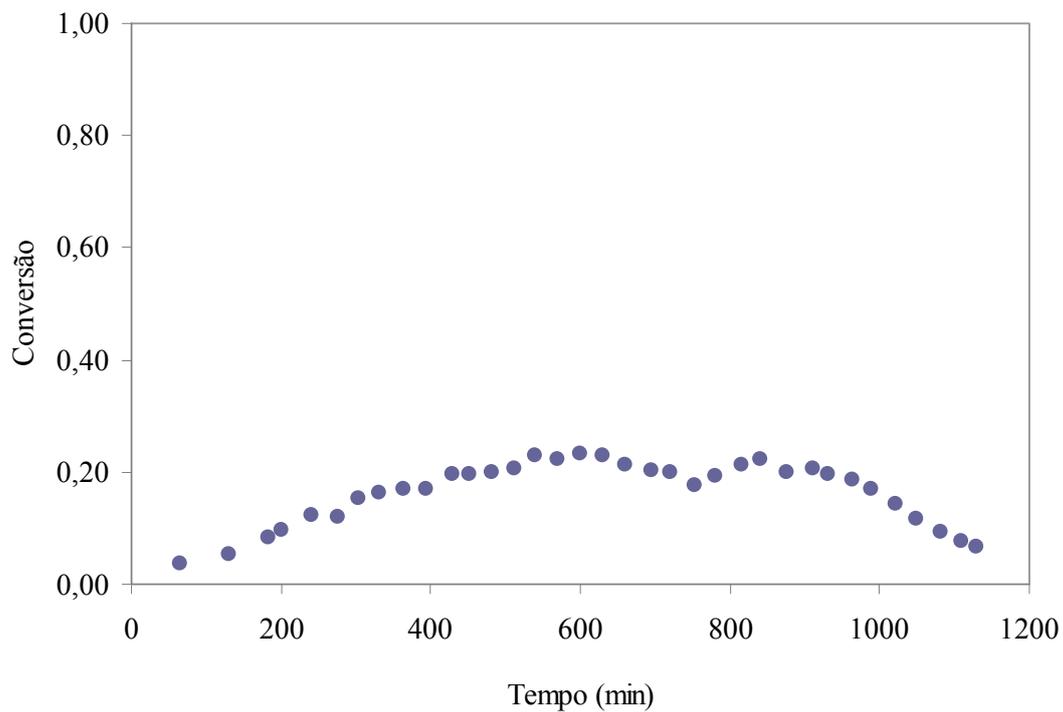


Figura 5.58: Resultados das análises gravimétricas – amostras da Reação RC7.

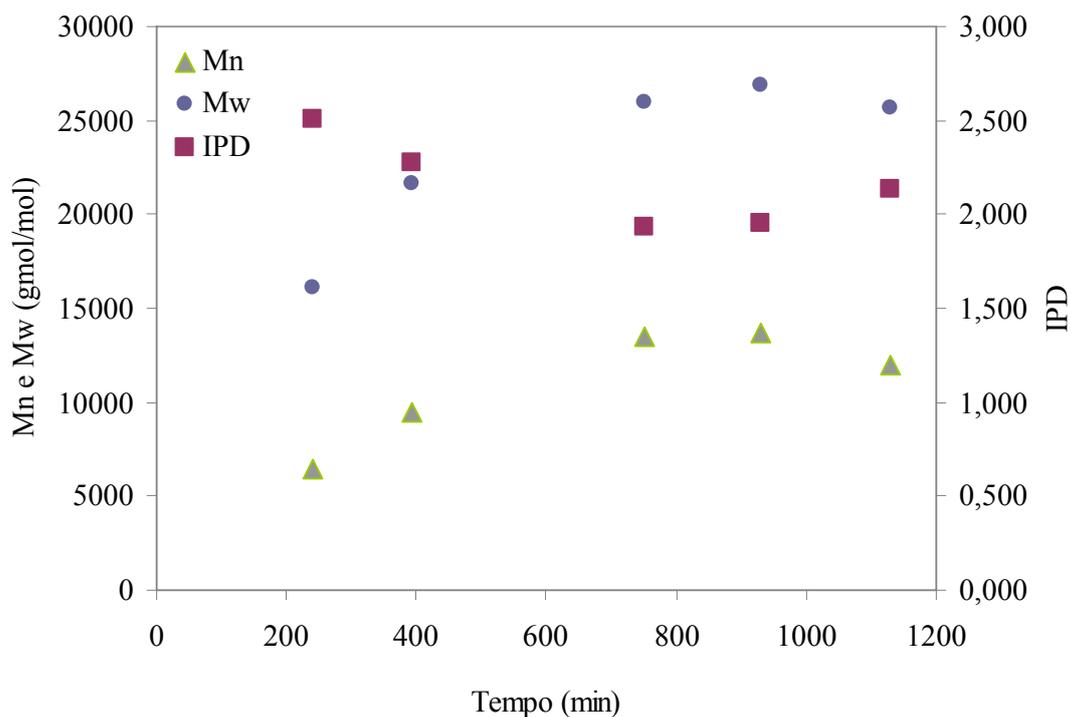


Figura 5.59: Resultados das análises de GPC – amostras da Reação RC7.

A Figura 5.60 ilustra a redução da  $T_g$  para as amostras de copolímero de estireno e MMA tomadas em diferentes tempos de reação. Os resultados comprovam a formação do copolímero, já é uma única transição térmica pode ser detectada a temperaturas bastante inferiores às da  $T_g$  do poliestireno (ver diagramas de DSC no Apêndice A). O mesmo comportamento de redução da  $T_g$  foi observado para as amostra retiradas das reações RC6 (Figura 5.61) e RC7 (Figura 5.62) para AMS. A diferença entre a  $T_g$  da amostra e o padrão (poliestireno) aumenta com o passar do tempo, mostrando uma maior modificação da cadeia polimérica depois do início do reciclo. Portanto, a incorporação de comonômero aumenta com o aumento da conversão proporcionada pelo reciclo. Os resultados de DSC confirmam a incorporação de grandes quantidades de AMS no copolímero, como identificado nas análises de RMN. Deve-se salientar que as massas molares das amostras analisadas são essencialmente as mesmas.

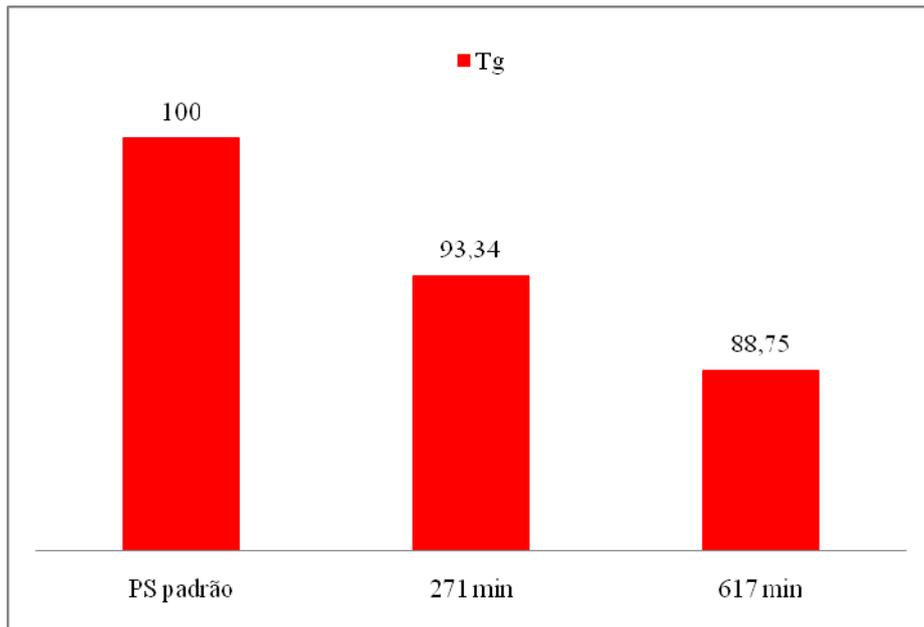


Figura 5.60: Comportamento térmico das amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos da reação RC4.

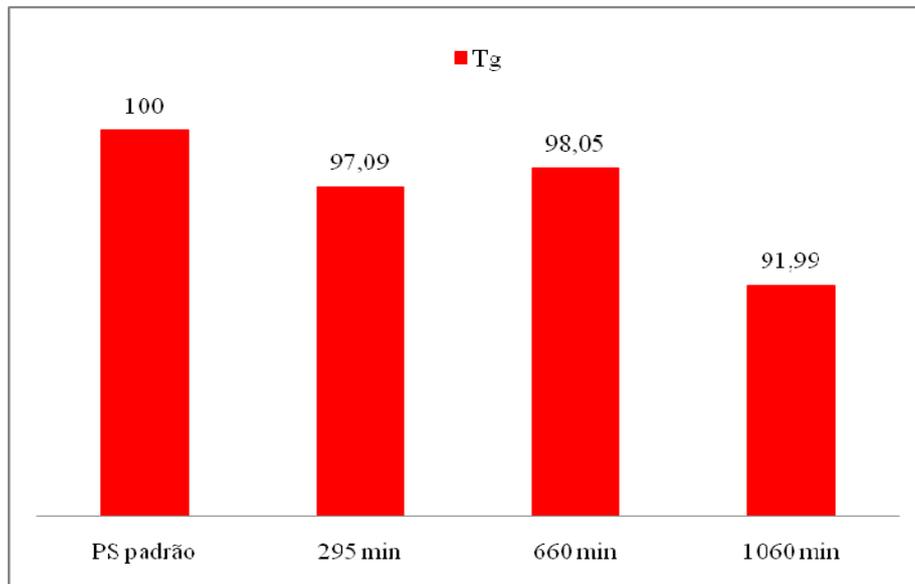


Figura 5.61: Comportamento térmico das amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos da reação RC6.

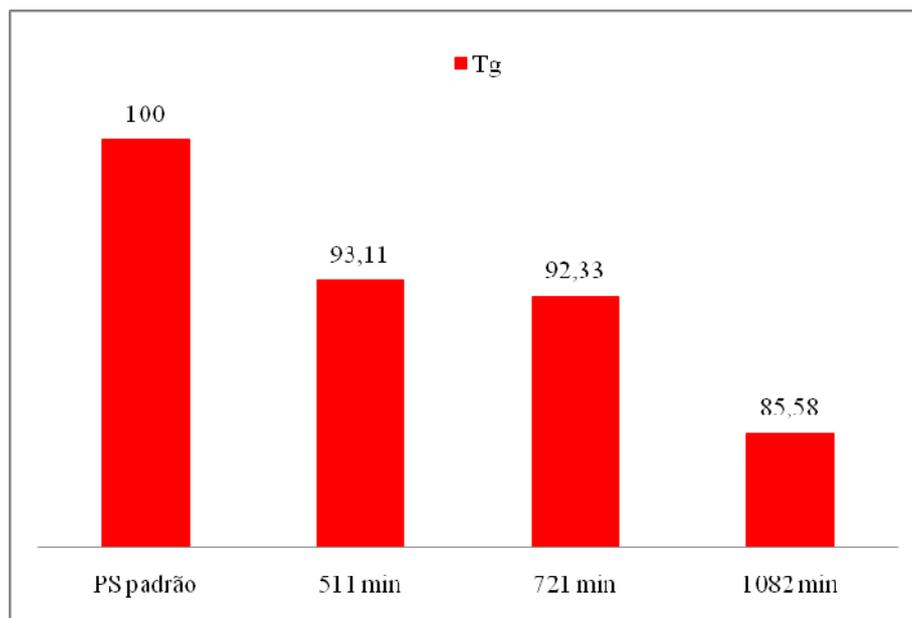


Figura 5.62: Comportamento térmico das amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos da reação RC7.

As Figuras 5.63, 5.64 e 5.65 referem-se às amostras retiradas das reações RC3, RC4 e RC5, respectivamente, em tempos diferentes. Todas as figuras apresentaram as bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no poliestireno que se localizam entre 2948 e 3024  $\text{cm}^{-1}$ . A deformação angular simétrica e antissimétrica das metilas são encontradas na região de 1385 e 1453  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, a deformação angular referente aos metilenos se localizam em 1484  $\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 5.65 são apresentados os espectros de infravermelho de copolímeros de estireno / metacrilato de metila mostram o estiramento da ligação C-O e a deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático se encontram em 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 701  $\text{cm}^{-1}$ . A presença destas bandas caracterizam a presença do estireno na cadeia polimérica. Através da técnica de FT-IR, a incorporação do metacrilato de metila ao poliestireno pode ser observada pela presença de sinais característicos do estiramento da carbonila em 1760 / 1677  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas na região de 1000 a 1260  $\text{cm}^{-1}$  podem ser explicadas pelo estiramento da ligação C-O do éster. Amostras coletadas em diferentes tempos de reação mostram que a incorporação do comonômero é maior em tempos maiores, já que as bandas referentes às estruturas que identificam a presença do metacrilato de metila aumentam de intensidade (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al*, 2004, BLAMURUGAN *et al*, 2004).

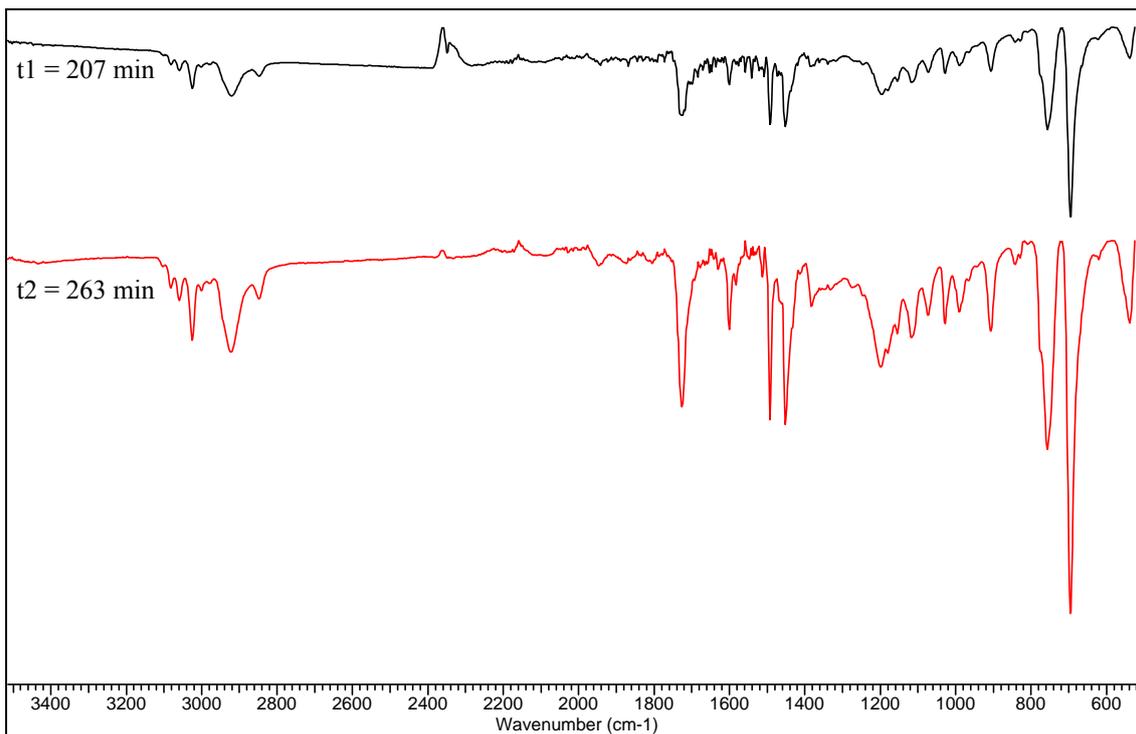


Figura 5.63: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos da Reação RC3.

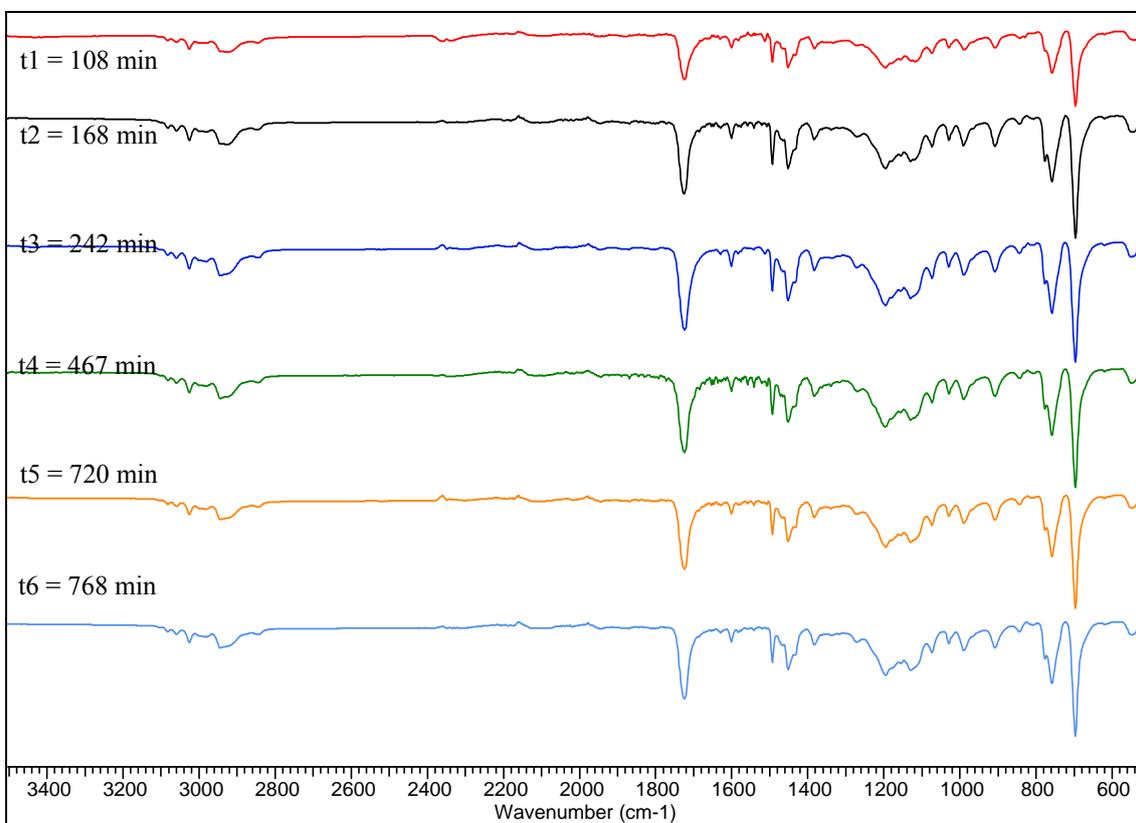


Figura 5.64: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos de reação RC4.

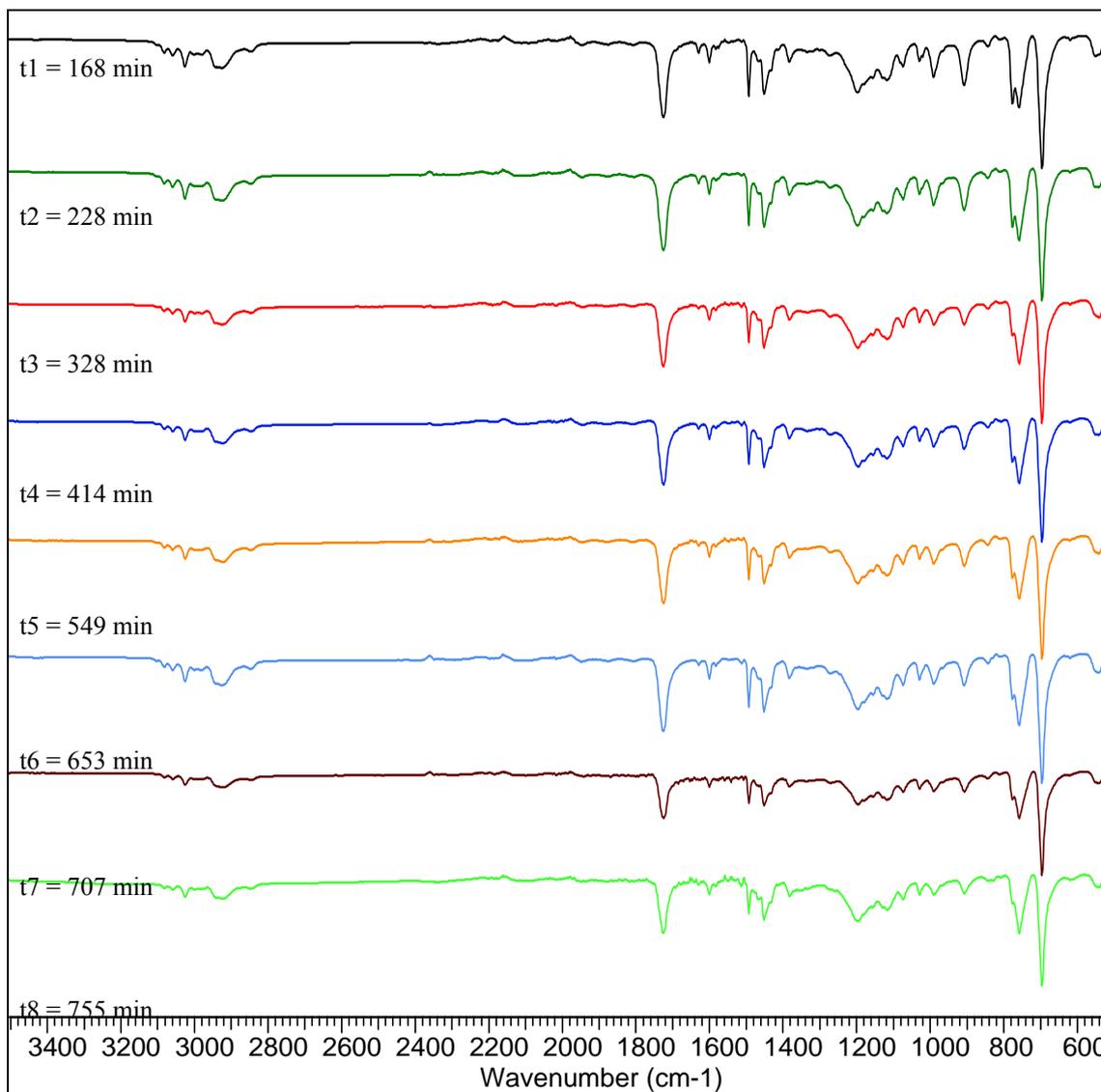


Figura 5.65: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / metacrilato de metila) tomadas em diferentes tempos de reação RC5.

O aumento na intensidade em  $1601\text{ cm}^{-1}$  e  $701\text{ cm}^{-1}$ , característico na deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático, aponta para a incorporação de aromáticos. Somente a análise do FT-IR não nos permitiria, atribuir este aumento ao estireno ou ao AMS. Porém, somado ao resultado de comportamento da Tg (figura 5.61) que comprova uma modificação da cadeia polimérica pode-se afirmar um aumento da inserção de AMS à cadeia.

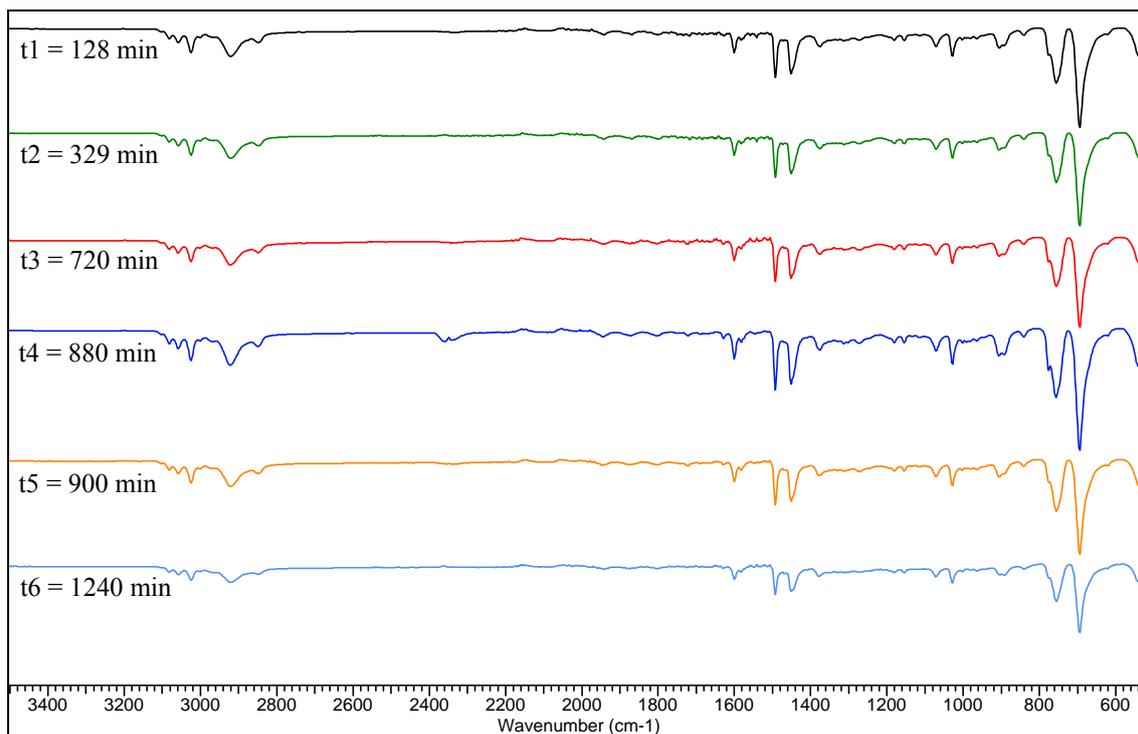


Figura 5.66: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos de reação RC6.

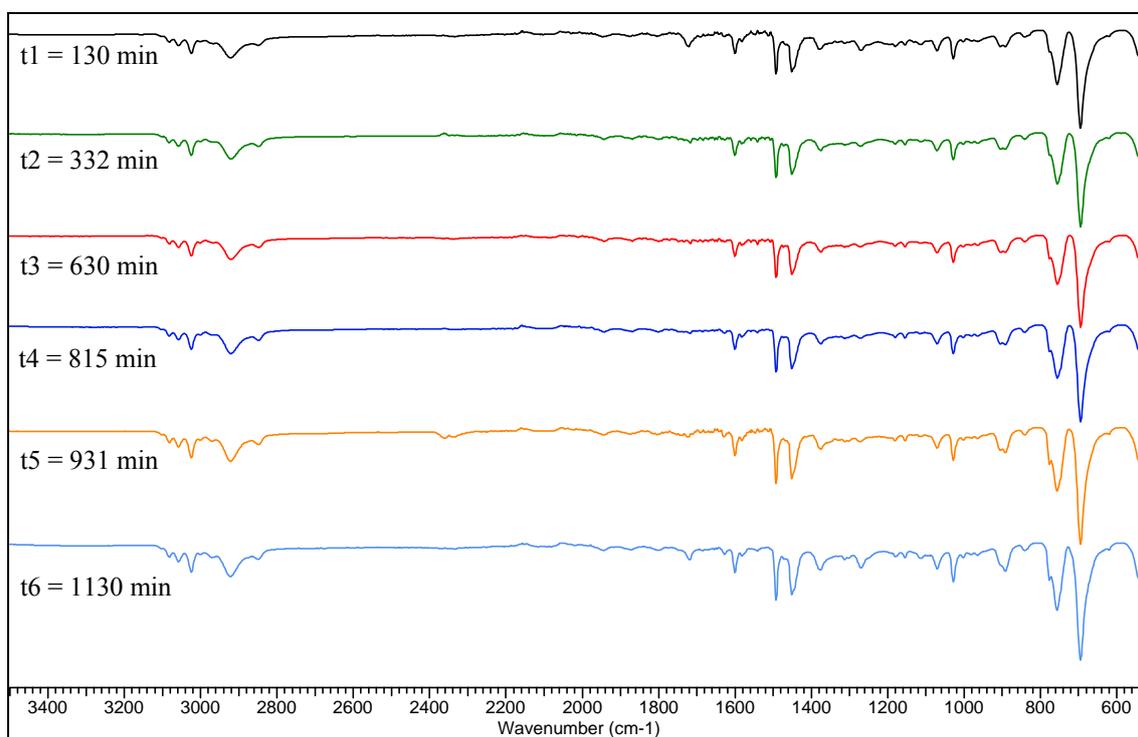


Figura 5.67: Espectro de FT-IR de amostras de poli(estireno / alfa-metil-estireno) tomadas em diferentes tempos de reação RC7.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados apresentados mostraram que a alimentação de nitróxido causa uma redução expressiva da reatividade, como já poderia ser esperado. No entanto, todas as análises propostas confirmaram uma incorporação significativa de comonômero (MMA, AMS) a partir dos resultados de DSC e FT-IR. Essa incorporação chega a até 40% na polimerização do estireno comprovada pelas análises de RMN das reações RM5 a RM7.

Aparentemente ocorrem mudanças significativas das constantes cinéticas das copolimerizações de estireno e alfa-metil-estireno e de estireno e metacrilato de metila na presença de nitróxido. Isso mostra que a inserção de um comonômero à polimerização radicalar controlada por nitróxido altera expressivamente o cenário da reação química. A literatura referente à polimerização radicalar controlada por nitróxidos ressalta a influência das altas temperaturas na reação de polimerização, pois isto contribuiria com a modificação das reações da etapa de iniciação térmica do monômero; no entanto, a análise dos perfis de temperatura das reações mostrou que a consideração do perfil axial de temperaturas não influenciou a interpretação quantitativa dos dados disponíveis de forma significativa. As estimações das constantes cinéticas realizadas para o cenário isotérmico e utilizando um modelo empírico exponencial que representava o gradiente das temperaturas no reator levaram essencialmente os mesmos resultados.

O uso de uma linha de reciclo permitiu o aumento da conversão sem aumento expressivo do IPD. Esse efeito foi observado mesmo a baixas conversões, estando provavelmente associado à fluidodinâmica do sistema e menor acúmulo de polímero nas paredes do reator nas altas velocidades de escoamento.

As análises de FT-IR e DSC dos polímeros obtidos nas reações de copolimerização de AMS e MMA com estireno na presença de TEMPO mostraram que é possível produzir copolímeros com composições elevadas, a depender das condições de operação, a despeito das altas temperaturas empregadas. Esses resultados foram confirmados por análises independentes de ressonância magnética de outras amostras de copolímero que obtiveram até 40% em base molar utilizando os mesmos comonômeros para a copolimerização do estireno.

### ***6.1- Sugestões para trabalhos futuros***

Sugere-se que trabalhos posteriores concluam as análises de RMN das amostras de polímeros produzidos nas reações de copolimerizações de AMS e MMA em presença de estireno mediado por nitróxido, produzidas nesse trabalho. Pretende-se, nesse caso, investigar como a fração molar de comonômero no copolímero muda com as condições de operação, permitindo quantificar com maior precisão a incorporação do comonômero às cadeias poliméricas.

O caráter vivo das condições de reação empregadas neste trabalhos devem ser investigados. Essa investigação pode ser feita operando o reator a diferentes tempos de residência e checando a resposta do Mn e Mw a essas mudanças do tempo característico de reação.

Uma importante extensão do estudo de modelagem matemática para o tipo de sistema utilizado é a adição ao modelo da linha de reciclo. Essa pequena modificação permitirá a investigação de efeitos cinéticos e operacionais trazidos ao sistema pela utilização da linha de reciclo.

Este trabalho realizou a estimacão das constantes cinéticas da copolimerizao do AMS com estireno na presença de nitrxido. Este estudo deve ser estendido para outros comonmeros, como o MMA, pois a literatura reporta muito pouco dessas constantes cinéticas para copolimerizaes realizadas na presença de nitrxidos.

# CAPÍTULO 7

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPELT, M., SCHMIDT-NAAKE, G., 2004, “*Stable Free-Radical Copolymerization of Styrene with Acrylates Using OH-TEMPO*”, **Macromolecules Chemistry and Physics**, v. 205, p. 637-644.

ASUA, J. M., *Polymer Reaction Engineering*. Chennai, Blackwell Publishing Ltd., 2007.

ASTEASUAIN, M., SOARES, M., LENZI, M. K., HUTCHINSON, R. A., CUNNINGHAM, M., BRANDOLIN, A., PINTO, J. C., SARMORIA, C., 2008, “*Living Radical Polymerization in Tubular Reactors, 2 – Process Optimization for Tailor-Made Molecular Weight Distributions*”, **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, p. 414-421.

ASTEASUAIN, M., SOARES, M., LENZI, M. K., CUNNINGHAM, M., SARMORIA, C., PINTO, J. C., BRANDOLIN, A., 2007, “*Living Free Radical Polymerization in Tubular Reactors. I. Modeling of the Complete Molecular Weight Distribution Using Probability Generating Functions*”, **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 1, p. 622-634.

BERTIN, D. M., DESTARAC, M., BOUTEVIN, B., 1998, “*Controlled Radical Polymerization with Nitroxyl Stable Radical*”, **Polymers and Surfaces**, p. 47–78 in.

BLAMURUGAN, A., KANNAN, S., SELVARAJ, V., RAJESWARI, S., 2004, “*Development and Spectral Characterization of Poly(Methyl Methacrylate)*

- /Hydroxyapatite Composite for Biomedical Applications”, **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 18, n. 1, p. 41-45.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*. New York, Marcel Dekker Inc., 2000.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., BLOCH, D., *Polymer Handbook*. 4<sup>o</sup> ed., New York, New Technical Books, 1999.
- BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K., “Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives”, **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 93-146.
- BOVEY, F. A., MIRAU, P. A., *NMR of Polymers*. San Diego, Academic Press, 1996.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*. New York, Marcel Dekker Inc., 2000.
- CABRAL, P.A., MELO, P.A., BISCAIA JR., E.C., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 2003, “Free-Radical Solution Polmerization of Styrene in Tubular Reactor – Effects of Recycling”, **Polym. Eng. Sci.**, vol. 43, no. 6, pp. 1163-1179.
- CANEVAROLO, S. V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, São Paulo, Brasil, 2004.
- CHEN, C. C., NAUMAN, E. B., 1989, “Verification of a Complex Variable Viscosity Mdel for a Tubular Polymerization Reactor”, **Chemical Engineering Science**, v. 44, p. 179-188.
- COSTA, JR., E.F., LAGE, P.L.C., BISCAIA, JR., E.C., 2003, “On the Numerical Solution and Optimization of Styrene Polymerization in Tubular Reactors”, **Computers and Chemical Engineering**, v. 27, p. 1591-1604.

- CUNNINGHAM, M. F., TORTOSA, K., MA, J. W., McAULEY, K. B., 2002, “*Nitroxid Mediated Living Radical Polymerization in Miniemulsion*”, **Macromol. Symp**, v. 182, p. 273–282.
- CUNNINGHAM, M. F., 2002, “*Living/Controlled Radical Polymerizations in Dispersed Phase Systems*”, **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 6, p. 1039-1067.
- FALIKS, A., YETTER, R. A., FLOUDAS, C. A., WEI, Y., RABITZ, H., 2001, “*Optimization of Living Radical Polymerization Through Distributed Control Energy*”, **Macromolecules Chemistry and Physics**, v. 202, n. 13, p. 2792-2801.
- FAN, S., GRETTON-WATSON, S. P., STEINKE, J. H. G., ALPAY, E., 2003, “*Polymerisation of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: modelling and experimental studies*”, **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 2479 – 2490.
- FISCHER, H., 1997, “*The Persistent Radical Effect in ‘Living’ Radical Polymerization*”, **Macromolecules**, v. 30, p. 5666-5672.
- FISCHER, H., 2001, “*The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical of Polymerization*”, **Chemical Reviews**, v. 101, p. 3851-3610.
- FLORY, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, Cornell University Press, 1953.
- FUKUDA, T., GOTO, A., OHNO, K., 2001, “*Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerizations*”, **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, p. 151-165.
- FU, Y., CUNNINGHAM, M. F., HUTCHINSON, R. A., 2007, “*Modeling of Nitroxide-Mediated Semibatch Radical Polymerization*”, **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 1, p. 243–252.

- GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K., 1993, “*Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process*”, **Macromolecules**, v. 26, p. 2987-2988.
- GIGMES, D., BERTIN, D., LEFAY, C., GUILLANEUF, Y., 2009, “*Kinetic Modeling of Nitroxide-Mediated Polymerization: Conditions for Living and Controlled Polymerization*”, **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 18, p. 402-419.
- GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., 1996, “*Mechanism of Controlled 'Living' Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations*”, **Macromolecules**, v. 29, p. 7661-7670.
- GUIDOLINI, I. P., *Estáticos em um Reator Tubular de Polimerização usando Ferramentas de CFD*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- GUPTA, S. K., KUMAR, A., *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, New York, Plenum Press, 1987.
- HAWKER, C. J., 1994, “*Molecular Weight Control by a Living Free-Radical Polymerization Process*”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, p. 1158-1186.
- HAWKER, C. J., BOSMAN, A. W., HARTH, E., 2001, “*New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization*”, **Chemical Reviews**, v. 101, p. 3661-3688.
- HÄFELE, M., KIENLE, A., BOLL, SCHMIDT, C. U., 2006, “*Modeling and Analysis of a Plant for the Production of Low Density Polyethylene*”, **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, p. 51–65.
- HEDRICK, J. L., MAGBITANG, T., CONNOR, E. F., GLAUSER, T., VOLKSEN, W., HAWKER, C. J., LEE, V. Y., MILLER, R. D., 2002, “*Application of Complex*

- Macromolecular Architectures for Advanced Microelectronic Materials*”, **Chemistry European Journal**, v. 8, n. 15, p. 3308-3319.
- HILL JR., C. G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, New York, John Wiley & Sons, 1977.
- IMHOF, A., 2001, “*Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells*”, **Langmuir**, v. 17, n.12, p. 3679-3585
- KENNEDY J., EBERHART, R., 1995. Particle swarm optimization. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, 4, 1942–1948.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRRELL, M. V., 1994, “*Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics*”, In : McGreavy, C. (ed.), *Polymer Reactor Engineering*, Capítulo 3, Glasgow, Blackie Academic & Professional.
- LEMOINE-NAVA, R., FLORES-TLACUAHUACB, A., SALDÍVAR-GUERRA, E., 2006, “*Non-linear Bifurcation Analysis of the Living Nitroxide Mediated Radical Polymerization of Styrene in a CSTR*”, **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 370-387.
- LENZI, M. K., *Métodos Alternativos para a Produção de Resinas Poliméricas Bimodais*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- LENZI, M. K., CUNNINGHAM, M. F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2005, “*Producing Bimodal Molecular Weight Distribution Polymer Resins Using Living and Conventional Free-Radical Polymerization*”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 2568-2578.
- LOPEZ, R. G., D’AGOSTO, F., BOISSON, C., 2007, “*Synthesis of Well-Defined Polymer Architectures by Successive Catalytic Olefin Polymerization and Living/Controlled Polymerization Reactions*”, **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 419-454.

- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro, E-papers, p. 57-207, 2001.
- LUTZ, J. F., LACROIX-DESMAZES, P., BOUTEVIN, B., 2001, “*The Persistent Radical Effect in Nitroxide Mediated Polymerization: Experimental Validity*”, **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 3, p. 189-193.
- MA, J. W., CUNNINGHAM, M. F., McAULEY, K. B., KEOSCHKERIAN, B., GEORGES, M., 2003, “*Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion Modelling Persulfate Initiated Systems*”, **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 7, p. 1177-1190.
- MADRUGA, E. L., 2002, “*From Classical to Living/controlled Statistical Free-radical Copolymerization*”, **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1879-1924.
- MARK, J. E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., 1999.
- MATAR, S., HATCH, L. F., *Chemistry of Petrochemical Processes*, Houston, Gulf Publishing Company, 1994.
- MEEHAN, E., SAUNDERS, G., TRIBE, K., *High Performance GPC Analysis for Reliable Polymer Characterization*. The Applications Books, p. 1-2, 2003.
- MELO JR., P. A., *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- MELO, P.A., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., 2001, “*Characterization of the Residence Time Distribution in Loop Reactors*” ,**Chem. Eng. Sci.**, 56, 8, 2703-2713
- MELO, P.A., BISCAIA JR. E.C., PINTO, J.C. 2001, “*Thermal Effects in Loop Polymerization Reactors*” **Chem. Eng. Sci.**, 56, 23, 6793-6800

- MOAD, G., RIZZARDO, E., SOLOMON, D. H., 1982, “*Selectivity of the Reaction of Free Radicals with Styrene*”, **Macromolecules**, v. 15, p. 909-914.
- MONTGOMERY, Douglas C. e RUNGER, George C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- NOGUEIRA, R. F., TAVARES, M. I. B., 2001, “*Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Styrene/Alpha-Methylstyrene Copolymers*”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 261-266.
- NOGUEIRA, R. F., TAVARES, M. I. B., 2003, “*High-Resolution Carbon Nuclear Magnetic Resonance Study of Styrene/Alpha-Methylstyrene/Acrylonitrile Terpolymers*”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 1004-1009.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*. 4° ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- OLIVEIRA JR., A.M., “*Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos*”, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995
- ORÉFICE, R. L., VASCONCELOS, W. L., MORAES, M. A. S., 2004, “*Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura*”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 129-133, Apr/Jun 2004.
- OSTER, G. F., PERELSON, A. S., “*Chemical Reaction Dynamics*”, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, p. 230-274.
- PAN, G., SUDOL, E. D., DIMONIE, V. L., EL-AASSER, M. S., 2001, “*Thermal Self-Initiation of Styrene in the Presence of TEMPO Radicals: Bulk and Miniemulsion*”, **Macromolecules**, v. 34, p. 481-488.

- PETZOLD, L.R., *DASSL: A Differential-Algebraic System Solver*, Computer and Mathematical Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 1989.
- RAY, W. H., 1972, “*On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors*”, **Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. C8, n. 1, p. 1-56.
- RITA, D.J., *Estudo da Copolimerização de Estireno e  $\alpha$ -Metilestireno*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- RUSSUM, J.P., JONES, C.W., SCHORK, F.J, 2005 ,“ *Continuous living polymerization in miniemulsion using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) in a tubular reactor*”, **Industrial and Engineering Chemistry Research** 44, pp. 2484–2493.
- SANDOVAL, R. W., WILLIAMS, D. E., KIM, J., ROTH, C. B., TORKELSON, J. M., 2008, “*Critical Micelle Concentrations of Block and Gradient Copolymers in Homopolymer: Effects of Sequence Distribution, Composition, and Molecular Weight*”, **Journal of Polymer Science**, v. 46, 2672-2682.
- SCHWAAB,M., SILVA, F.M., QUEIPO, C.A., BARRETO JR, A.G., NELE M, PINTO, J.C., 2006, “*A New Approach for Sequential Experimental Design for Model Discrimination*”, **Chem. Engng. Sci.**, 61, 5791-5806
- SCHWAAB,M., PINTO, J.C., 2007, “*Optimum Reference Temperature for Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant*”, **Chemical Engineering Science**, 62, 10, 2750-2764
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, Rio de Janeiro, E-Papers, 2007.

- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compound*. 7<sup>o</sup> ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- SMIDA, J., BEYLENB, M. V., HOGEN-ESCH, T. E., 2006, “*Perspectives on the Contributions of Michael Szwarc to Living Polymerization*”, **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 1041-1067.
- SOARES, M., *Manual de Operação do Controlador TRCS*, 2003.
- SOARES, M., PINTO, J. C., MELO, P. A., 2007, *Investigação da Fluidodinâmica de um Reator Tubular de Polimerização com Reciclo*, Relatório Parcial de Bolsa de Iniciação Científica
- SOLOMON, D. H., RIZZARDO, E., CACIOLI, P., *Polymerization process and polymers produced thereby*, United State Patent US4581429. 4 de Agosto de 1986.
- SZWARC, M., 1956, “*Living Polymers*”, **Nature**, v. 178, p. 1168–1169.
- TOBITA, H., 2006, “*Molecular Weight Distribution of Living Radical Polymers*”, **Theory Simulation**, v. 15, p. 12–22.
- TOBITA, H., 2006, “*Molecular Weight Distribution of Living Radical Polymers*”, **Theory Simulation**, v. 15, p. 23-31.
- TONELLI, A. E., *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. New York, VCH, 1989.
- VEGA, M.P.,, “Controle de Reator Tubular de Polimerização”, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997
- VEGA, M.P., LIMA, E.L., PINTO, J.C., 1997, “*Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors*”, **Comp. Chem. Eng.**, vol. 21, supl., pp. S1049-S1054.

- VIANNA JR., A.S., “*Reatores Tubulares de Polimerização: Caracterização da Fluidodinâmica, Modelagem e Simulação*”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003
- VIANNA JR., A.S., BISCAIA JR., E.C., PINTO, J.C., 2006, “*Flutuações Estocásticas para a Distribuição de Tempos de Residência em um Reator Tubular de Polimerização*”, **Polímero: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, no. 1, pp. 19-25.
- VIANNA JR., A.S., BISCAIA JR., E.C., PINTO, J.C., 2007, “*A Stochastic Flow Model for a Tubular Solution Polymerization Reactor*”, **Polym. Eng. Sci.**, vol. 47, no. 11, pp. 1839-1846.
- VLIET, E. V., DERKSEN, J. J., VAN DEN AKKERA, H. E. A., FOX, R. O., 2007, “*Numerical Study on the Turbulent Reacting Flow in the Vicinity of the Injector of an LDPE Tubular Reactor*”, **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2435-2444.
- YAGCI, Y., TASDELEN, M. A., 2006, “*Mechanistic Transformations Involving Living and Controlled Living Polymerization Methods*”, **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 1133-1170.
- ZHANG, M., RAY, W., H., 2002, “*Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. II. Tubular Reactors*”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1047-1056.
- ZHANG, M., RAY, W., H., 2002, “*Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors*”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1630-1662.
- ZHANG, M., RAY, W., H., 2002, “*The value of fundamental modeling in the design and operation of controlled free radical polymerization processes*”, **Macromolecular Symposia**, v. 182, p. 169-180.

# **APÊNDICE A**

## **Análises de DSC**

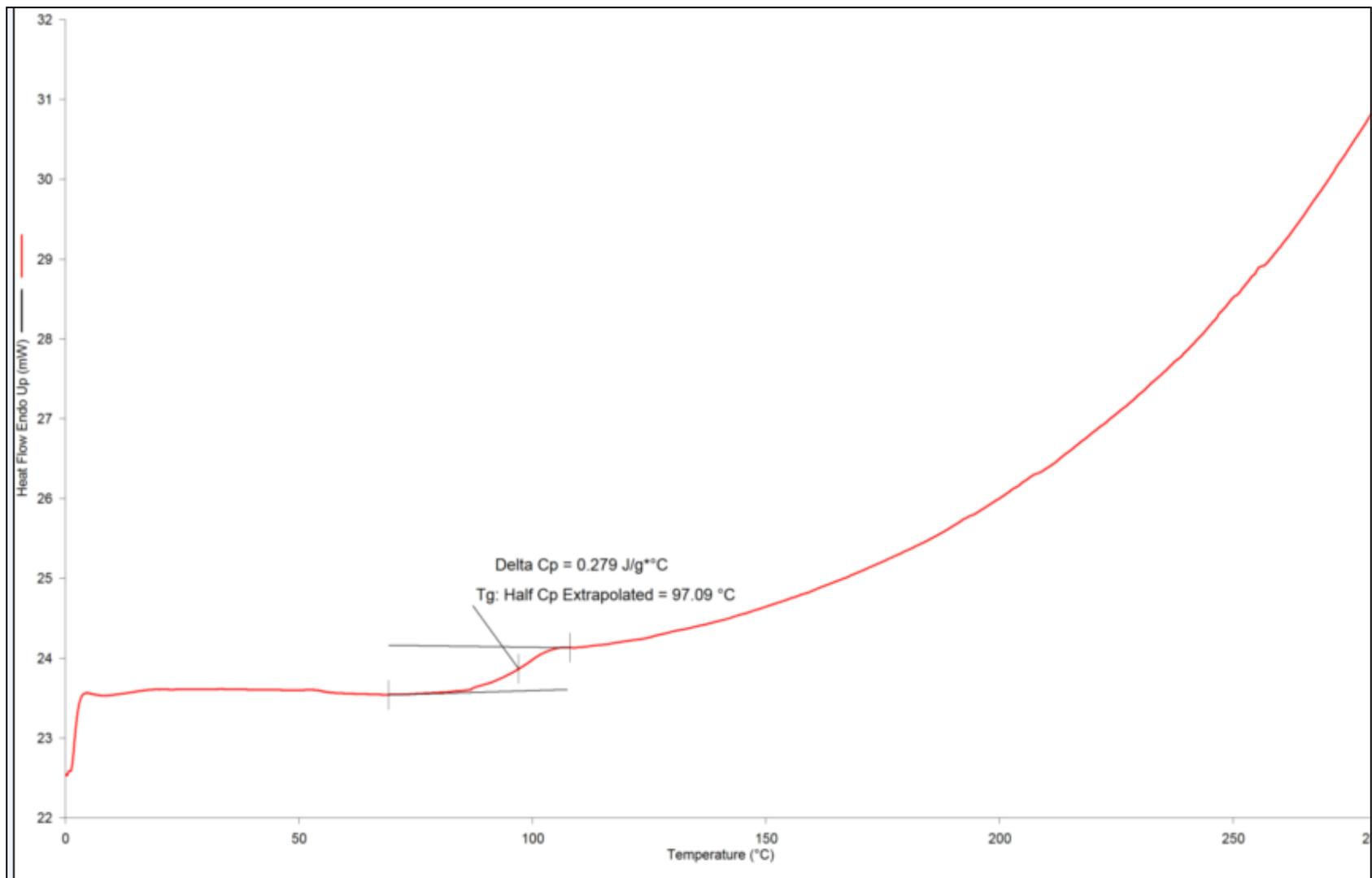


Figura A.1: Amostra 10 da reação RC 6

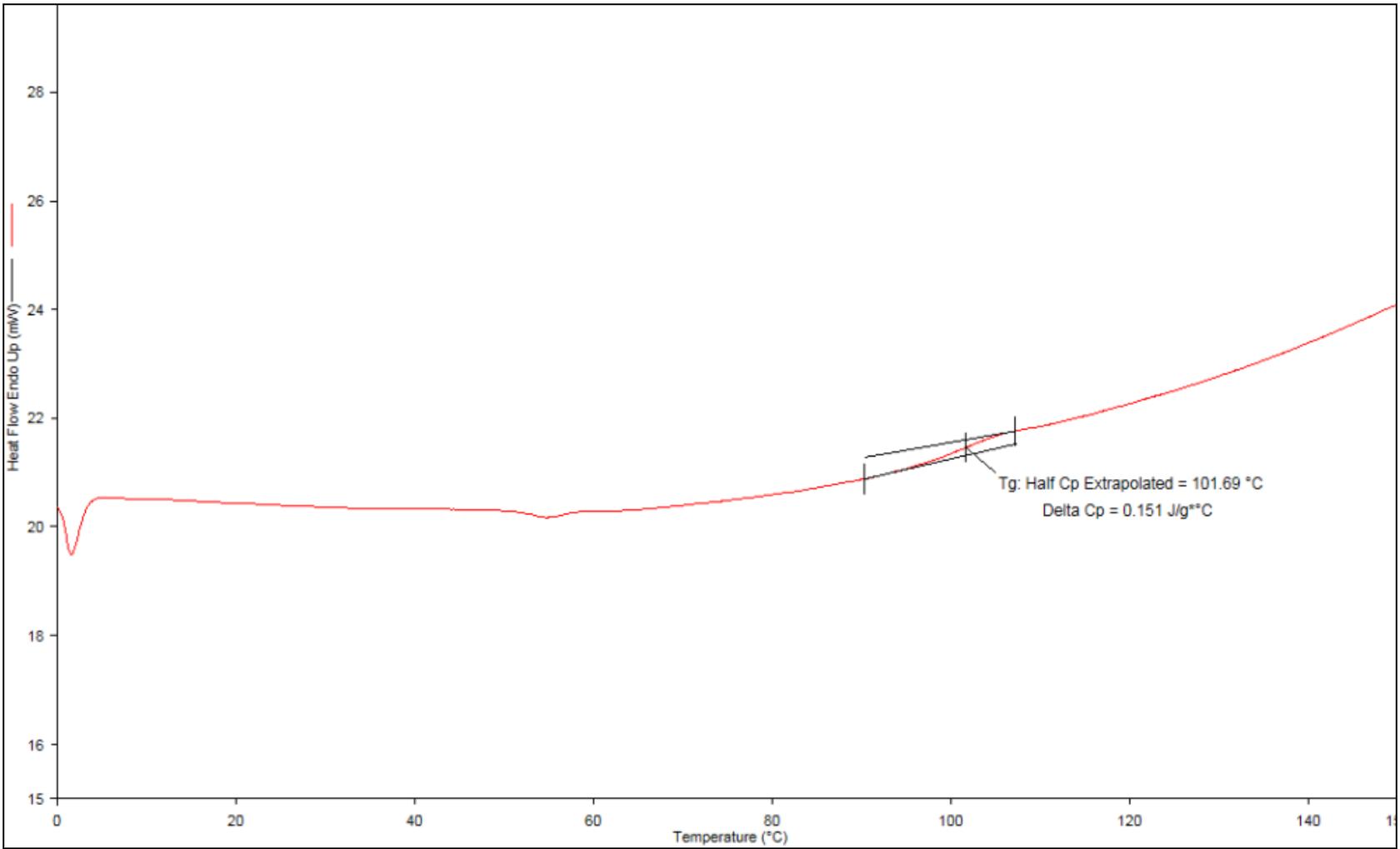


Figura A.2: Amostra 24 da reação RC6

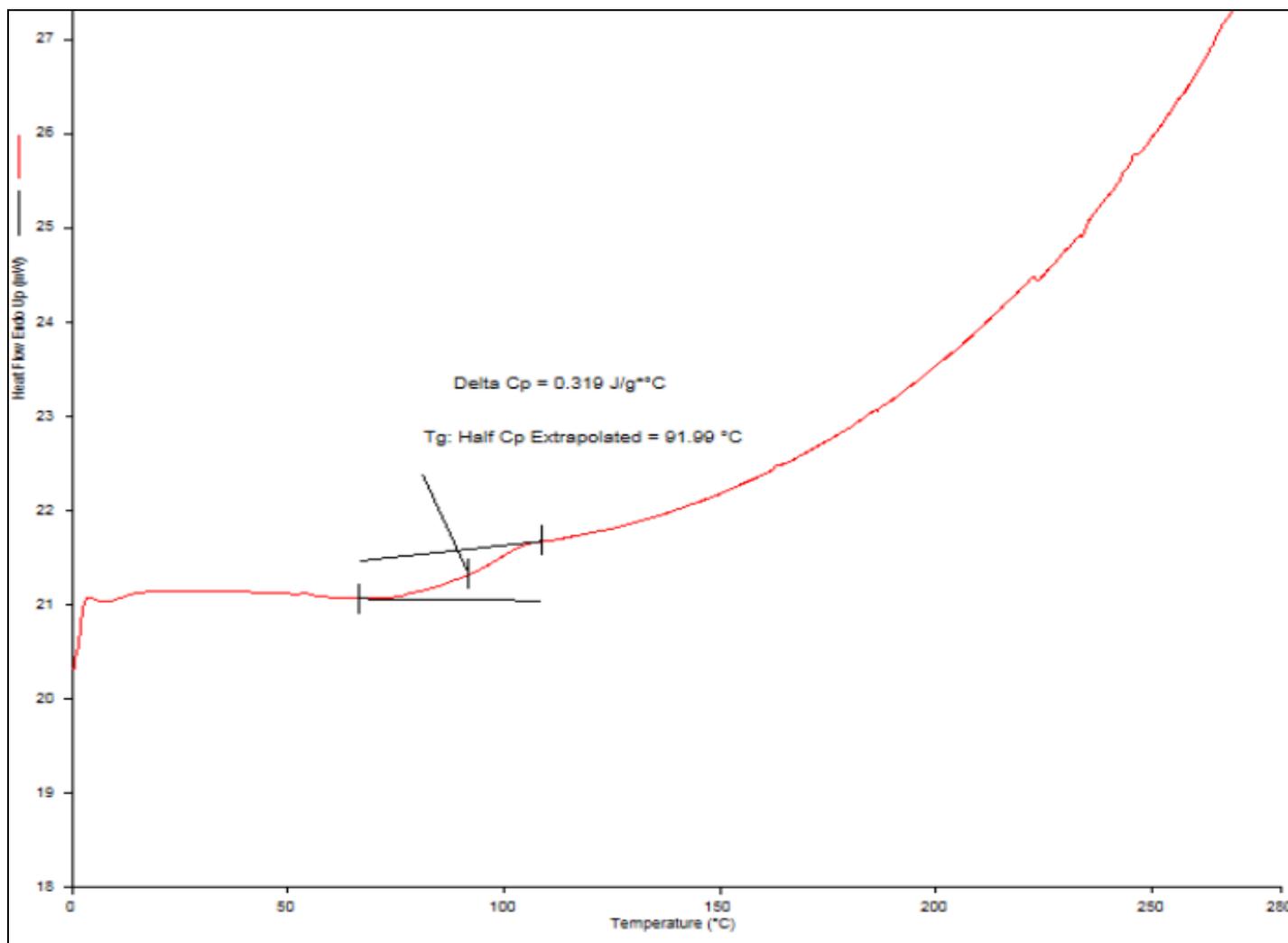


Figura A.3: Amostra 44 da reação RC6

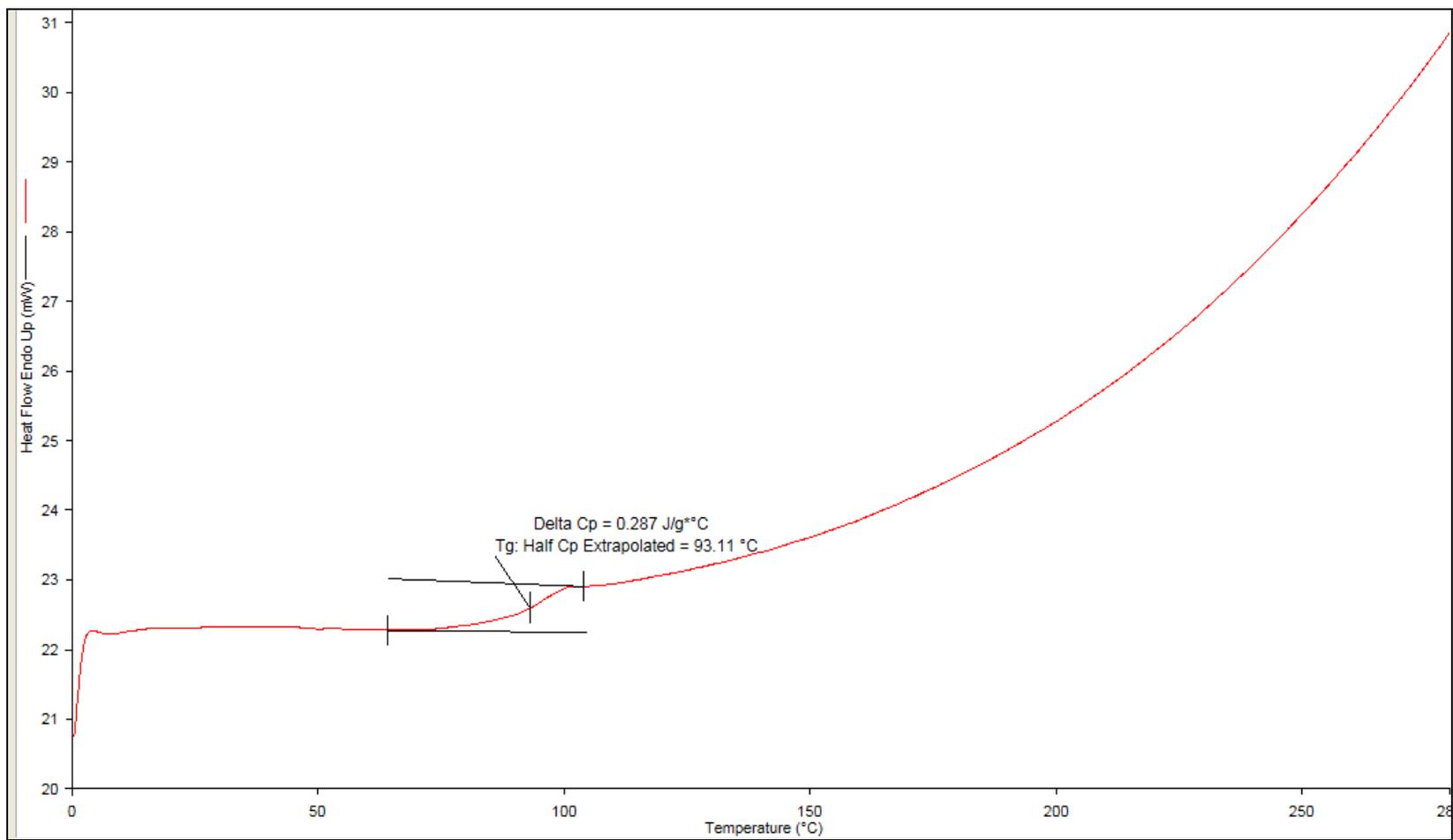


Figura A.4: Amostra 14 da reação RC7

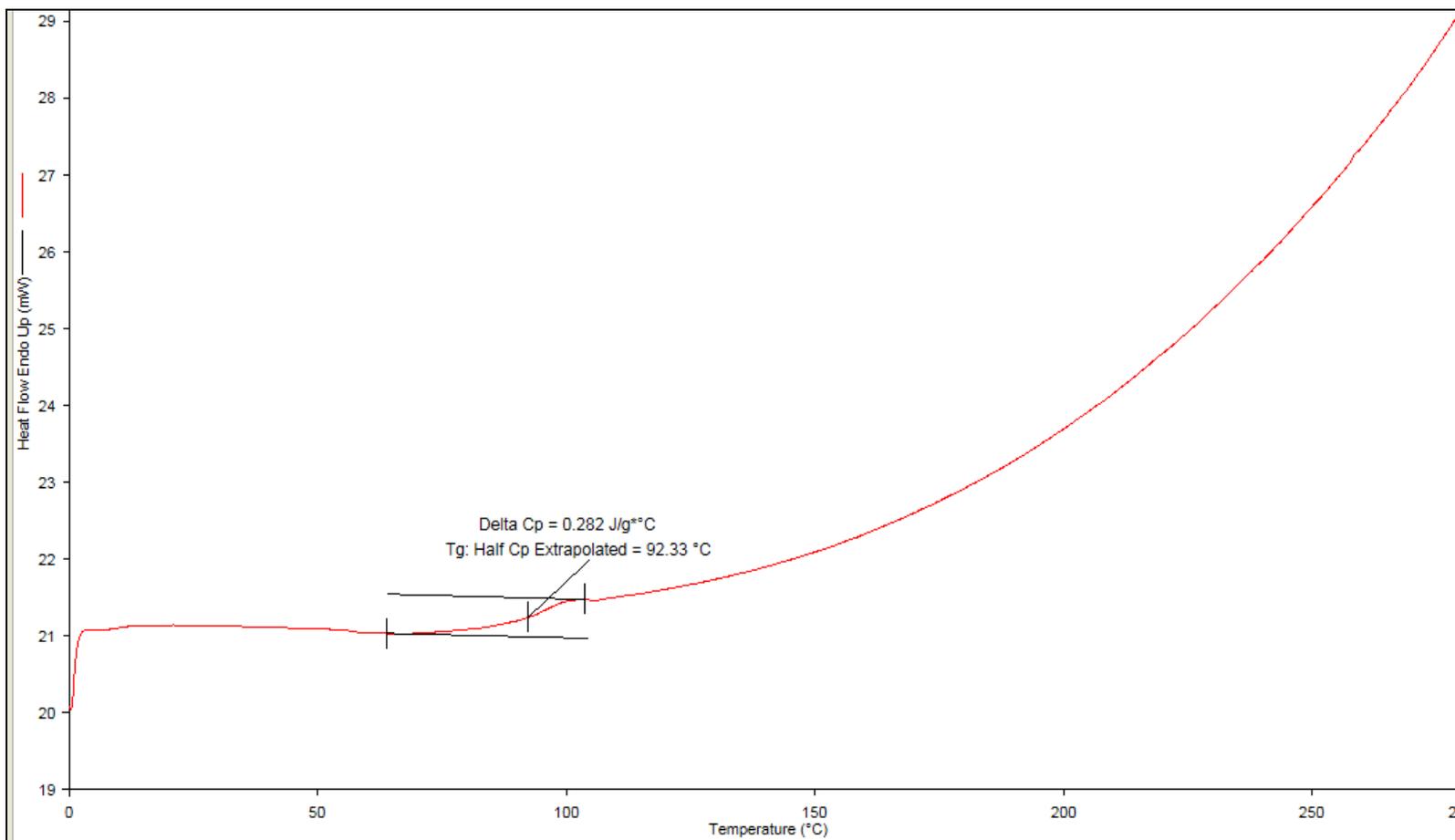


Figura A.5: Amostra 21 da reação RC7

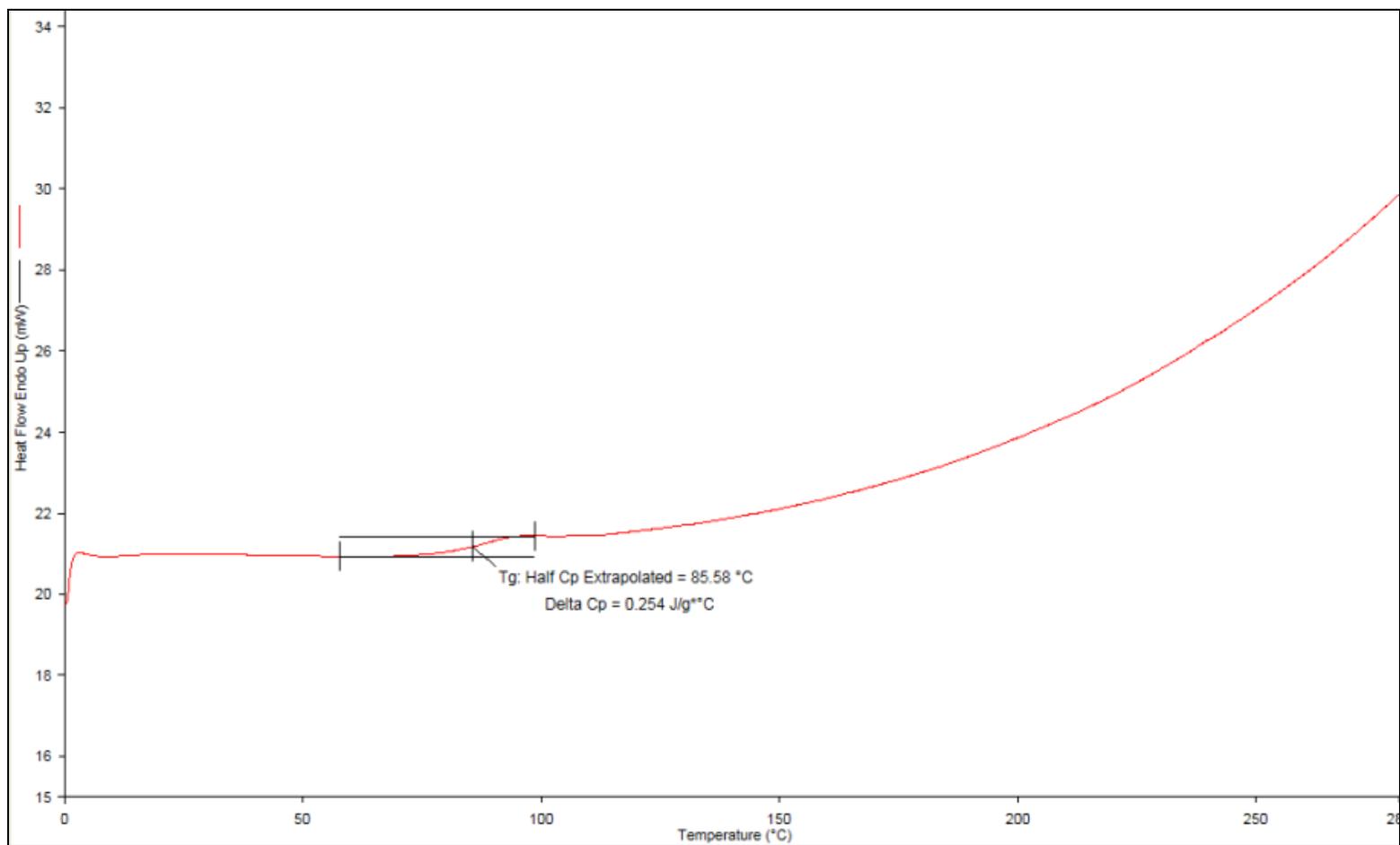


Figura A.6: Amostra 33 da reação RC7

## **APÊNDICE B**

### **Dados de Estimação de Parâmetros**

Tabela B.1: Estimacões com 8 e 7 parâmetros

		8	7 a	7 b	7 c	7 d	7 e	7 f	7 g
Constantes cinéticas	$K_d$	x		x	x	x	x	x	x
	$K_{thermal1}$	x	x		x	x	x	x	x
	$K_{p11}$	x	x	x		x	x	x	x
	$K_{t11}$	x	x	x	x		x	x	x
	$K_{uncap1}$								
	$K_{cap1}$	x1	x1	x1	x1	x1	x1	x1	x1
	$r_1$	x	x	x	x	x		x	x
	$r_2$	x	x	x	x	x	x		x
	$fi_{12}$								
	$K_{p22}$	x	x	x	x	x	x	x	
	$K_{t22}$								
	$K_{uncap2}$								
	$K_{cap2}$	x1	x1	x1	x1	x1	x1	x1	x1
<b>Modelo isotérmico</b>	66	77	850	112	90	252	64	69	
<b>Modelo exponencial</b>	66	89	965	119	357	111	93	357	
x = parâmetro estimado		x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimacão							

Tabela B.2: Estimações com 6 parâmetros

		6 a	6 b	6 c	6 d	6 e	6 f	6 g	6 h	6 i	6 j	6 k	6 l
Constantes cinéticas	$K_d$												
	$K_{thermal1}$		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	$K_{p11}$	x		x	x	x	x	x	x1	x	x	x	x
	$K_{t11}$	x	2		x	x	x	x1	x	x	x	x1	x
	$K_{uncap1}$		x										
	$K_{cap1}$	x1	x	x	x1	x							
	$r_1$	x	x	x		x	x	x	x	x		x	x
	$r_2$	x	5	x	x		x					x	x
	$f_{i12}$												
	$K_{p22}$	x	x	x	x	x		x					
	$K_{t22}$							x2	x	x1	x1	x2	
	$K_{uncap2}$												
$K_{cap2}$	x1	x1	x1	x1	x1	x1	x2	x	x1	x1	x2	x	
<b>Modelo isotérmico</b>	864	112	359	136	94	63	67	345	69	141	67	71	
<b>Modelo exponencial</b>	931	121	89	150	59	65	65	344	93	118	65	61	

x = parâmetro estimado                      x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimação

Tabela B.3: Estimacões com 5 parâmetros (grupo f)

		5f 1	5f 2	5f 3	5f 4	5f 5
<b>Constantes cinéticas</b>	$K_d$					
	$K_{thermal1}$		x	x	x	x
	$K_{p11}$	x		x	x	x
	$K_{t11}$	x	x		x	x
	$K_{uncap1}$					
	$K_{cap1}$	x1	x1	x1	x1	x1
	$r_1$	x	x	x		x
	$r_2$	x	x	x	x	
	$f_{i12}$					
	$K_{p22}$					
	$K_{t22}$					
	$K_{uncap2}$					
	$K_{cap2}$	x1	x1	x1	x1	x1
<b>Modelo isotérmico</b>		864	866	899	924	907
<b>Modelo exponencial</b>		930	945	929	977	958
x = parâmetro estimado		x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimacão				

Tabela B.4: Estimações com 5 parâmetros (grupo k)

		5k 1	5k 2	5k 3	5k 4	5k 5	5k 6	5k 7	5k 8
<b>Constantes cinéticas</b>	<b>K<sub>d</sub></b>								
	<b>K<sub>thermal1</sub></b>		x	x	x	x	x	x	x
	<b>K<sub>p11</sub></b>	x		x1	x	x	x	x	x
	<b>K<sub>t11</sub></b>	x1	x1		x1	x1		x1	
	<b>K<sub>uncap1</sub></b>								
	<b>K<sub>cap1</sub></b>	x1	x1	x1	x1	x1	x	x1	x
	<b>r<sub>1</sub></b>	x	x	x		x	x	x	x
	<b>r<sub>2</sub></b>	x	x	x	x				
	<b>f<sub>i12</sub></b>								
	<b>K<sub>p22</sub></b>								
	<b>K<sub>t22</sub></b>	x2	x2	x2	x2	x2	x2		
	<b>K<sub>uncap2</sub></b>								
	<b>K<sub>cap2</sub></b>	x2	x2	x2	x2	x2	x2	x	x
<b>Modelo isotérmico</b>		878	490	359	183	72	94	69	94
<b>Modelo exponencial</b>		941	489	358	184	371	93	68	93
x = parâmetro estimado		x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimação							

Tabela B.5: Estimções com 5 parâmetros (grupo g)

		5g 1	5g 2	5g 3	5g 4	5g 5	5g 6	5g 7	5g 8	5g 9	5g 10	5g 11	5g 12	
<b>Constantes cinéticas</b>	$K_d$													
	$K_{thermal1}$		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	$K_{p11}$	x		x1	x		x			x				
	$K_{t11}$	x1	x1			x		x1	x1		x			
	$K_{uncap1}$													
	$K_{cap1}$	x1	x1	x1	x	x	x	x1	x1	x	x	x	x	
	$r_1$	x	x	x					x	x	x	x	x	
	$r_2$													
	$fi_{12}$													
	$K_{p22}$	x	x	x	x	x	x			x			x	
	$K_{t22}$	x2	x	x	x1	x1	x1	x						x
	$K_{uncap2}$													
$K_{cap2}$	x2	x	x	x1	x1	x1	x	x	x	x	x	x	x	
<b>Modelo isotérmico</b>		898	117	372	348	214	348	495	495	94	115	850	850	
<b>Modelo exponencial</b>		962	493	371	345	213	345	493	493	370	494	853	855	
x = parâmetro estimado		x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimação												

Tabela B.6: Estimações com 5 parâmetros (grupo i)

		5i 1	5i 2	5i 3	5i 4	5i 5	5i 6	5i 7	5i 8	5i 9	
Constantes cinéticas	$K_d$										
	$K_{thermal1}$		x	x	x	x	x	x		x	
	$K_{p11}$	x		x	x	x	x		x	x	
	$K_{t11}$	x	x		x	x					
	$K_{uncap1}$										
	$K_{cap1}$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
	$r_1$	x	x	x			x	x	x		
	$r_2$										x
	$fi_{12}$										
	$K_{p22}$										
	$K_{t22}$	x1	x1	x1	x1				x	x	
	$K_{uncap2}$										
	$K_{cap2}$	x1	x1	x1	x1	x	x	x	x	x	x
<b>Modelo isotérmico</b>		893	115	94	166	165	94	850	893	377	
<b>Modelo exponencial</b>		1119	124	93	151	151	372	855	958	252	
x = parâmetro estimado		x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimação									

Tabela B.7: Estimções com 4 parâmetros

		4 a	4 b	4 c	4 d	4 e
		<b>Constantes cinéticas</b>	$K_d$			
$K_{thermal1}$	x		x	x		
$K_{p11}$	x				x	x
$K_{t11}$						
$K_{uncap1}$						
$K_{cap1}$	x		x	x	x	x
$r_1$			x		x	
$r_2$				x		x
$fi_{12}$						
$K_{p22}$						
$K_{t22}$						
$K_{uncap2}$						
$K_{cap2}$	x		x	x	x	x
<b>Modelo isotérmico</b>		348	850	840	893	909
<b>Modelo exponencial</b>		345	856	850	958	976

x = parâmetro estimado      x1,x2= adotado como mesmo parâmetro na estimação

Tabela B.8: Dados calculados a partir da estimação com 8 parâmetros

Experimento				Experimento				
Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	
<b>Mn (gmol/mol)</b>	1	12364	13683	13730	<b>Mw (gmol/mol)</b>	22318	21243	20444
	2	12454	13683	13730		22749	21243	20444
	3	20238	14233	14892		26267	22083	22237
	4	48889	45067	46098		67001	69202	68905
	5	40368	45067	46098		58367	69202	68905
	6	43082	45067	46098		65249	69202	68905
	7	54221	45067	46098		72063	69202	68905
	8	30001	27880	30224		42534	49135	45617
	9	33264	27880	30224		45782	49135	45617
	10	34622	27880	30224		46535	49135	45617
	11	33359	27880	30224		47086	49135	45617
Experimento				Experimento				
Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	
<b>Conversão</b>	1	0,192	0,25	0,24	<b>Fração de estireno na composição do copolímero</b>	1,000	1,00	1,00
	2	0,225	0,25	0,24		1,000	1,00	1,00
	3	0,298	0,25	0,25		1,000	1,00	1,00
	4	0,340	0,35	0,35		0,780	0,71	0,71
	5	0,511	0,35	0,35		0,759	0,71	0,71
	6	0,472	0,35	0,35		0,811	0,71	0,71
	7	0,335	0,35	0,35		0,780	0,71	0,71
	8	0,095	0,10	0,10		0,681	0,57	0,57
	9	0,099	0,10	0,10		0,580	0,57	0,57
	10	0,099	0,10	0,10		0,489	0,57	0,57
	11	0,105	0,10	0,10		0,580	0,57	0,57

Tabela B.9: Dados calculados a partir da estimação com 7 parâmetros

Experimento				Experimento				
Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	
<b>Mn (gmol/mol)</b>	1	12364	14330	14594	<b>Mw (gmol/mol)</b>	22318	21488	20924
	2	12454	14330	14594		22749	21488	20924
	3	20238	14651	14943		26267	21962	21442
	4	48889	45443	46001		67001	67079	65884
	5	40368	45443	46001		58367	67079	65884
	6	43082	45443	46001		65249	67079	65884
	7	54221	45443	46001		72063	67079	65884
	8	30001	31384	32553		42534	47027	45490
	9	33264	31384	32553		45782	47027	45490
	10	34622	31384	32553		46535	47027	45490
	11	33359	31384	32553		47086	47027	45490
Experimento				Experimento				
Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	
<b>Conversão</b>	1	0,192	0,24	0,24	<b>Fração de estireno na composição do copolímero</b>	1,000	1,00	1,00
	2	0,225	0,24	0,24		1,000	1,00	1,00
	3	0,298	0,25	0,25		1,000	1,00	1,00
	4	0,340	0,35	0,34		0,780	0,70	0,71
	5	0,511	0,35	0,34		0,759	0,70	0,71
	6	0,472	0,35	0,34		0,811	0,70	0,71
	7	0,335	0,35	0,34		0,780	0,70	0,71
	8	0,095	0,10	0,10		0,681	0,53	0,53
	9	0,099	0,10	0,10		0,580	0,53	0,53
	10	0,099	0,10	0,10		0,489	0,53	0,53
	11	0,105	0,10	0,10		0,580	0,53	0,53

Tabela B.10: Dados calculados a partir da estimação com 6 parâmetros

Experimento				Experimento				
Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	
<b>Mn (gmol/mol)</b>	1	12364	14361	14733	<b>Mw (gmol/mol)</b>	22318	21300	21194
	2	12454	14361	14733		22749	21300	21194
	3	20238	14700	15161		26267	21789	21826
	4	48889	45442	45887		67001	66267	65960
	5	40368	45442	45887		58367	66267	65960
	6	43082	45442	45887		65249	66267	65960
	7	54221	45442	45887		72063	66267	65960
	8	30001	31693	32789		42534	46935	45854
	9	33264	31693	32789		45782	46935	45854
	10	34622	31693	32789		46535	46935	45854
	11	33359	31693	32789		47086	46935	45854

Experimento				Experimento				
Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	Dados experimentais		Modelo isotérmico	Modelo exponencial	
<b>Conversão</b>	1	0,192	0,24	0,24	<b>Fração de estireno na composição do copolímero</b>	1,000	1,00	1,00
	2	0,225	0,24	0,24		1,000	1,00	1,00
	3	0,298	0,25	0,25		1,000	1,00	1,00
	4	0,340	0,35	0,34		0,780	0,70	0,71
	5	0,511	0,35	0,34		0,759	0,70	0,71
	6	0,472	0,35	0,34		0,811	0,70	0,71
	7	0,335	0,35	0,34		0,780	0,70	0,71
	8	0,095	0,10	0,10		0,681	0,52	0,53
	9	0,099	0,10	0,10		0,580	0,52	0,53
	10	0,099	0,10	0,10		0,489	0,52	0,53
	11	0,105	0,10	0,10		0,580	0,52	0,53

Tabela B.11: Dados calculados a partir da estimação com 5 parâmetros

Experimento				Experimento							
Dados experimentais		Modelo isotérmico		Modelo exponencial		Dados experimentais		Modelo isotérmico		Modelo exponencial	
<b>Mn (gmol/mol)</b>	1	12364	14402	14574	<b>Mw (gmol/mol)</b>	22318	21321	21013			
	2	12454	14402	14574		22749	21321	21013			
	3	20238	14741	14914		26267	21814	21523			
	4	48889	45193	45937		67001	65777	66185			
	5	40368	45193	45937		58367	65777	66185			
	6	43082	45193	45937		65249	65777	66185			
	7	54221	45193	45937		72063	65777	66185			
	8	30001	32031	32489		42534	47214	45466			
	9	33264	32031	32489		45782	47214	45466			
	10	34622	32031	32489		46535	47214	45466			
	11	33359	32031	32489		47086	47214	45466			
<b>Conversão</b>	1	0,192	0,24	0,24	<b>Fração de estireno na composição do copolímero</b>	1,000	1,00	1,00			
	2	0,225	0,24	0,24		1,000	1,00	1,00			
	3	0,298	0,25	0,24		1,000	1,00	1,00			
	4	0,340	0,34	0,34		0,780	0,70	0,71			
	5	0,511	0,34	0,34		0,759	0,70	0,71			
	6	0,472	0,34	0,34		0,811	0,70	0,71			
	7	0,335	0,34	0,34		0,780	0,70	0,71			
	8	0,095	0,10	0,10		0,681	0,53	0,53			
	9	0,099	0,10	0,10		0,580	0,53	0,53			
	10	0,099	0,10	0,10		0,489	0,53	0,53			
	11	0,105	0,10	0,10		0,580	0,53	0,53			

# **APÊNDICE C**

## **Análises de GPC**

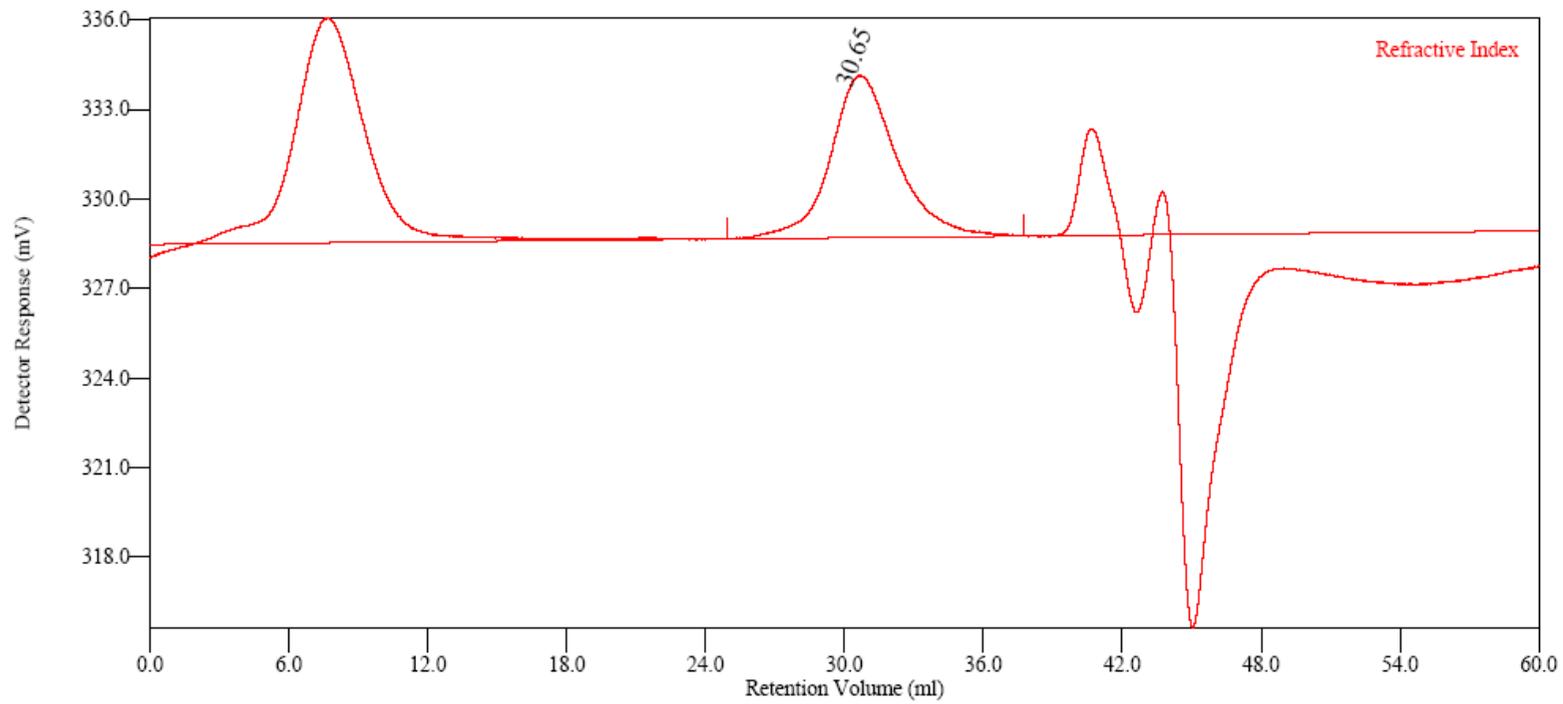


Figura C.1: Análise de GPC- Reação RC4 amostra 6

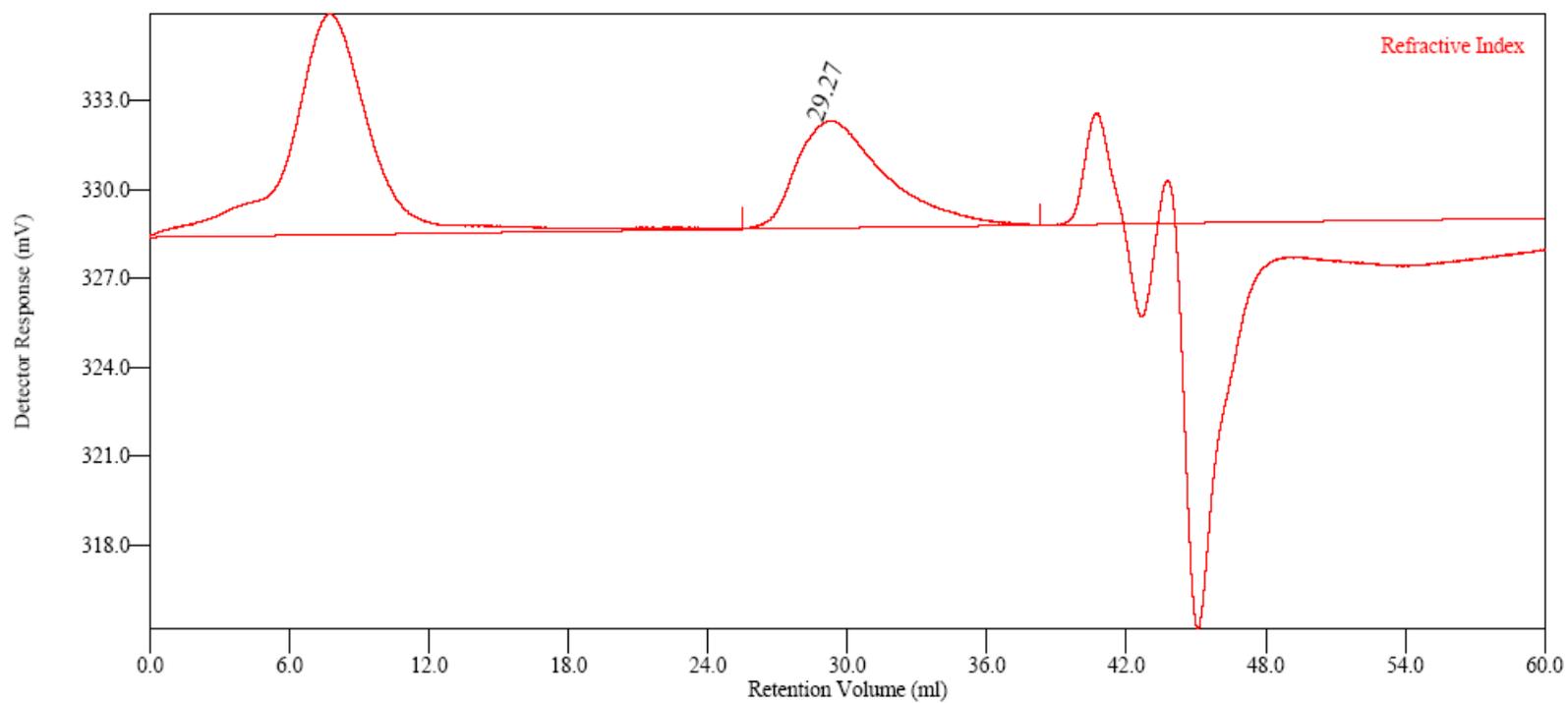


Figura C.2: Análise de GPC- Reação RC4 amostra 18

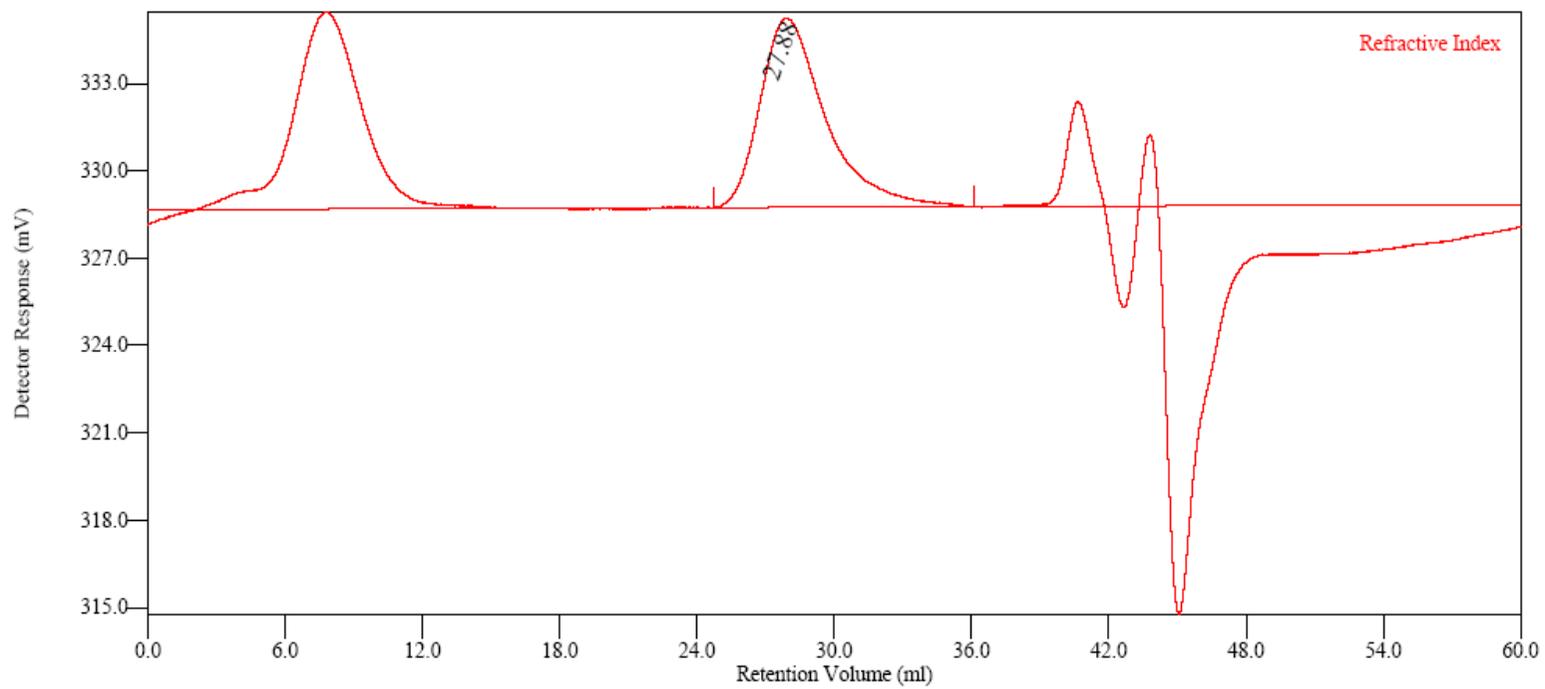


Figura C.3: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 5

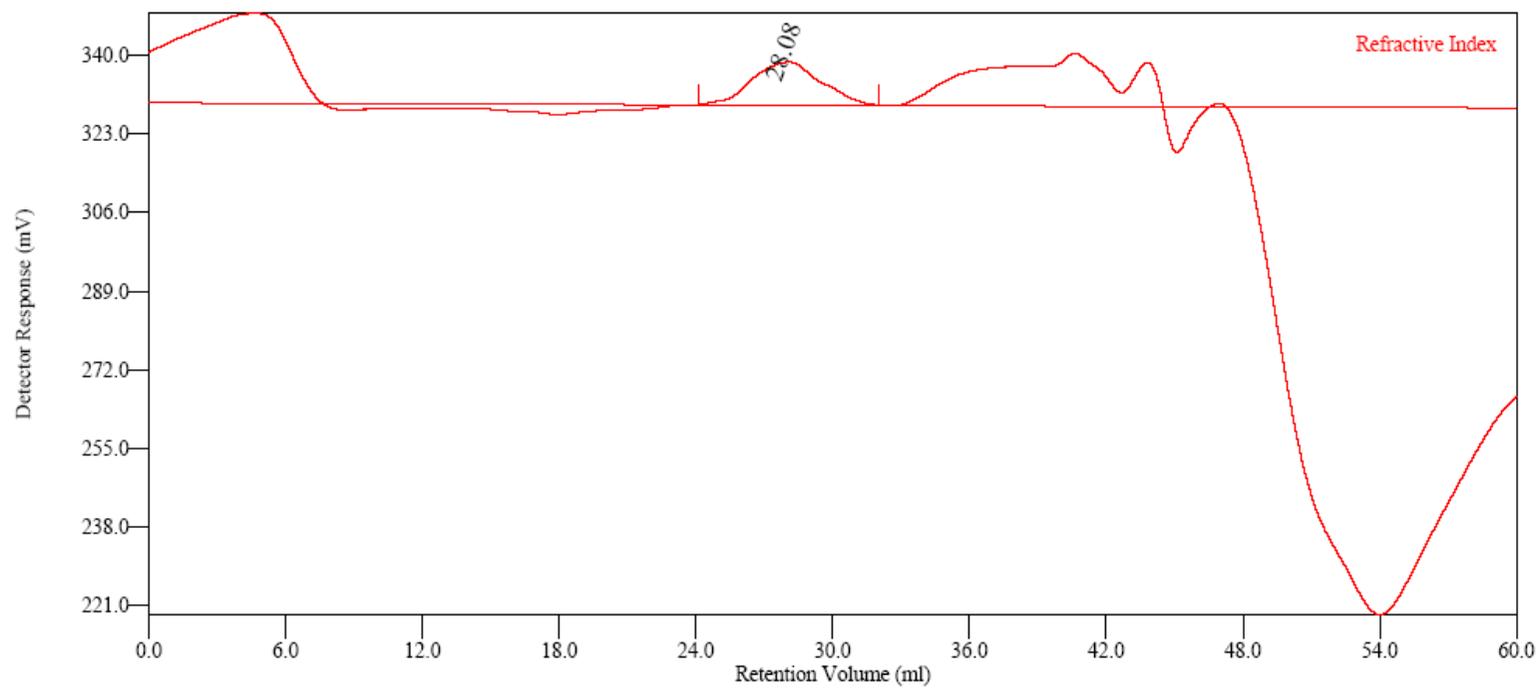


Figura C.4: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 8

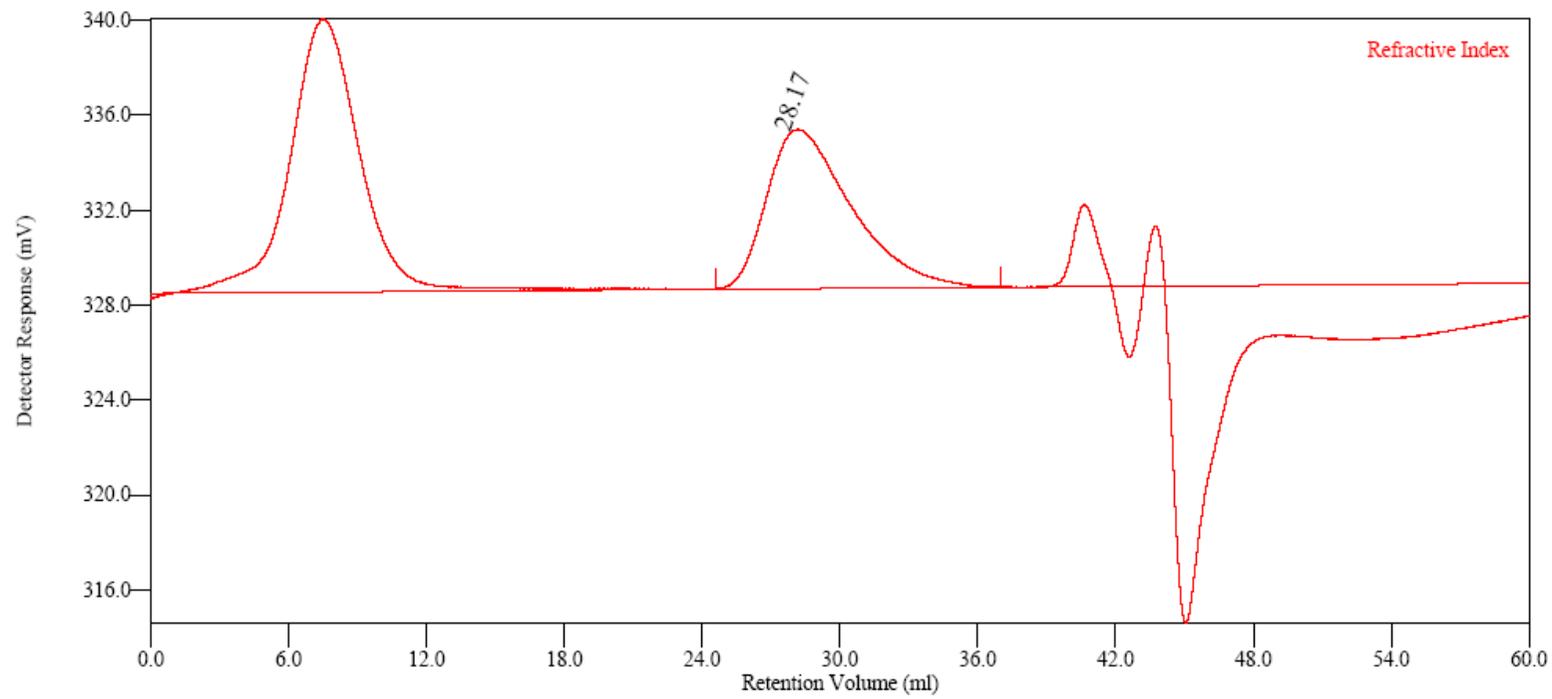


Figura C.5: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 10

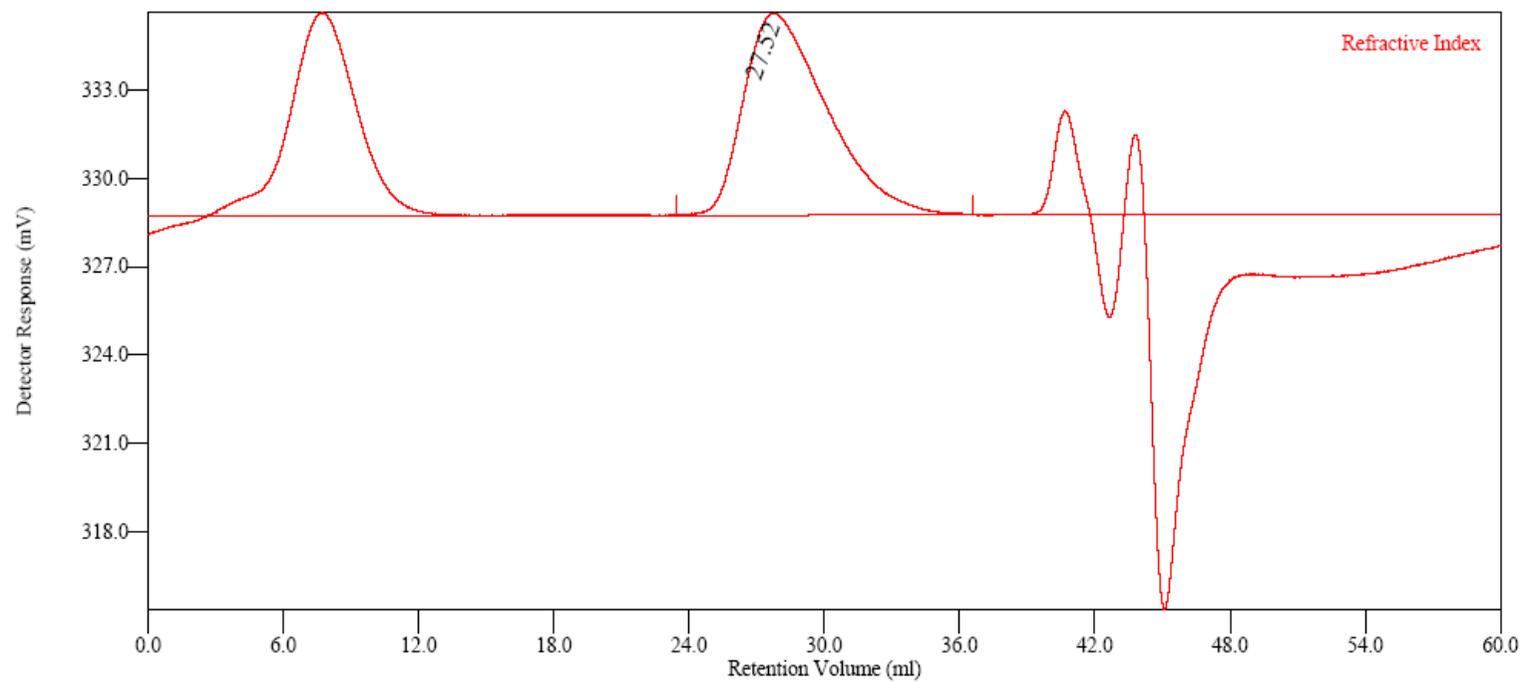


Figura C.6: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 12

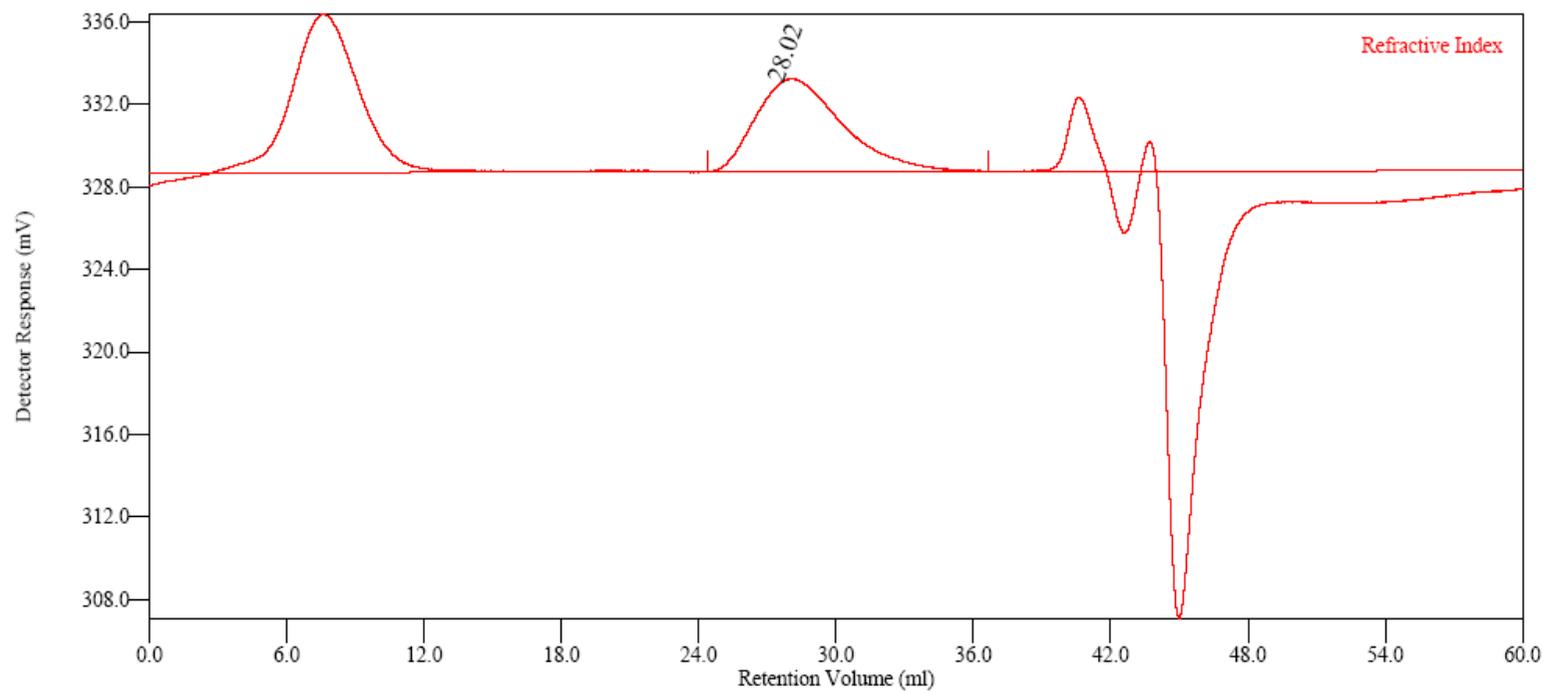


Figura C.7: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 14

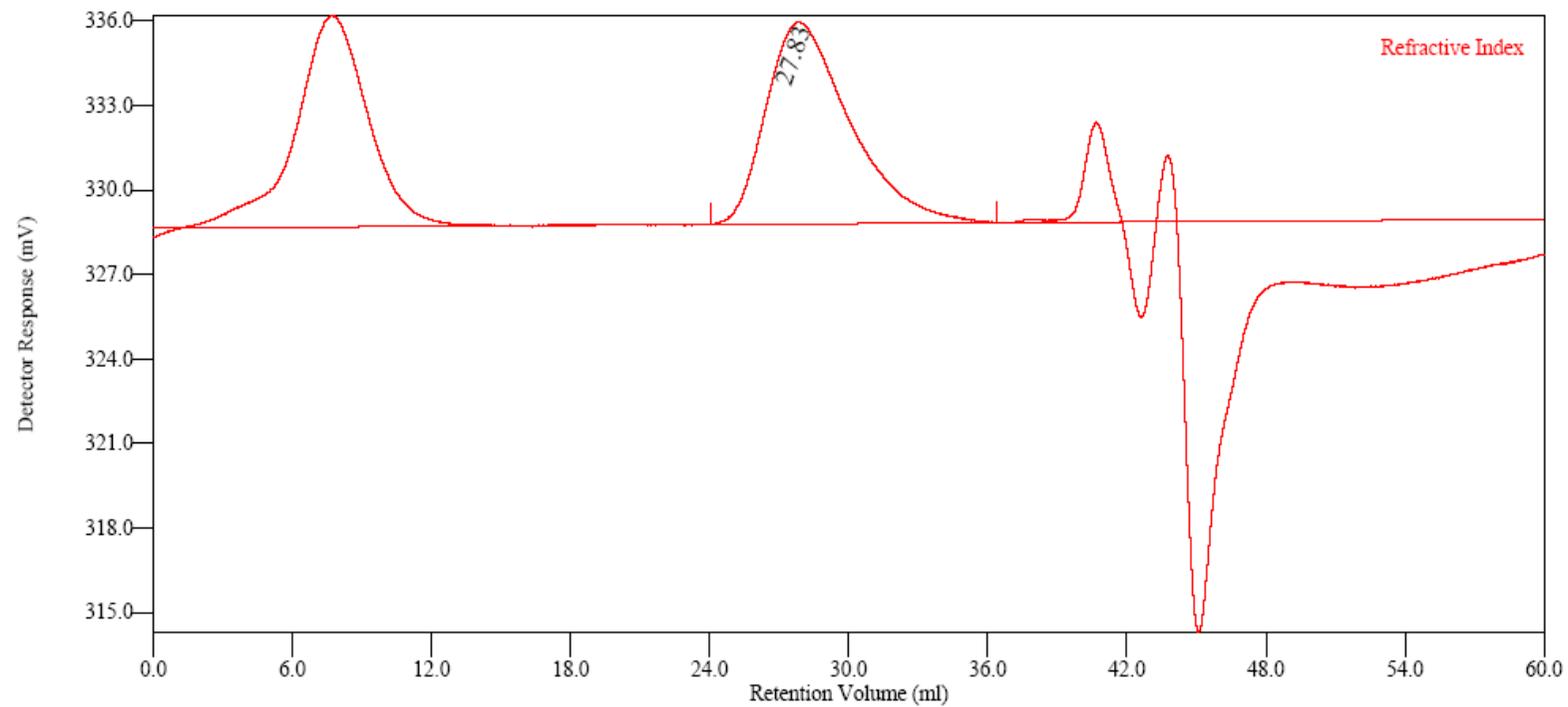


Figura C.8: Análise de GPC- Reação RC5 amostra 16

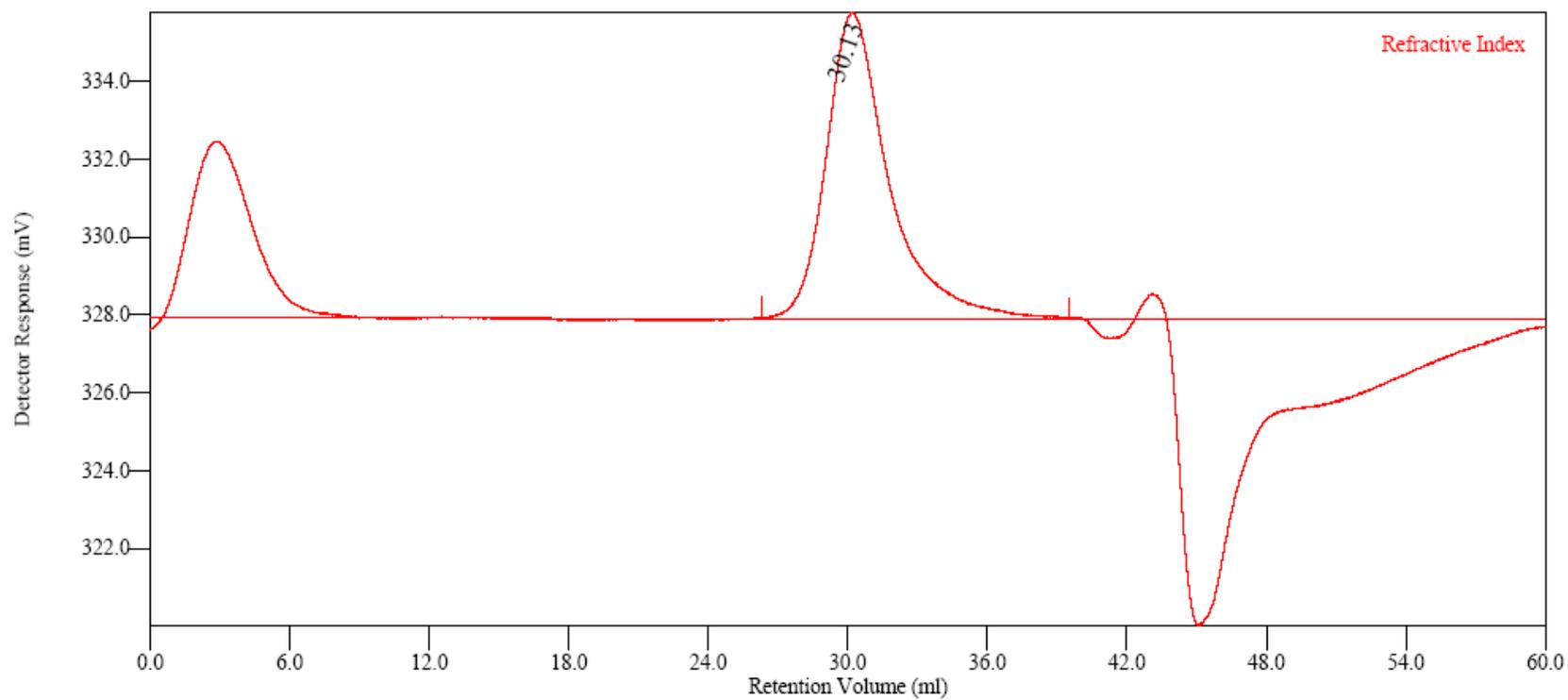


Figura C.9: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 6

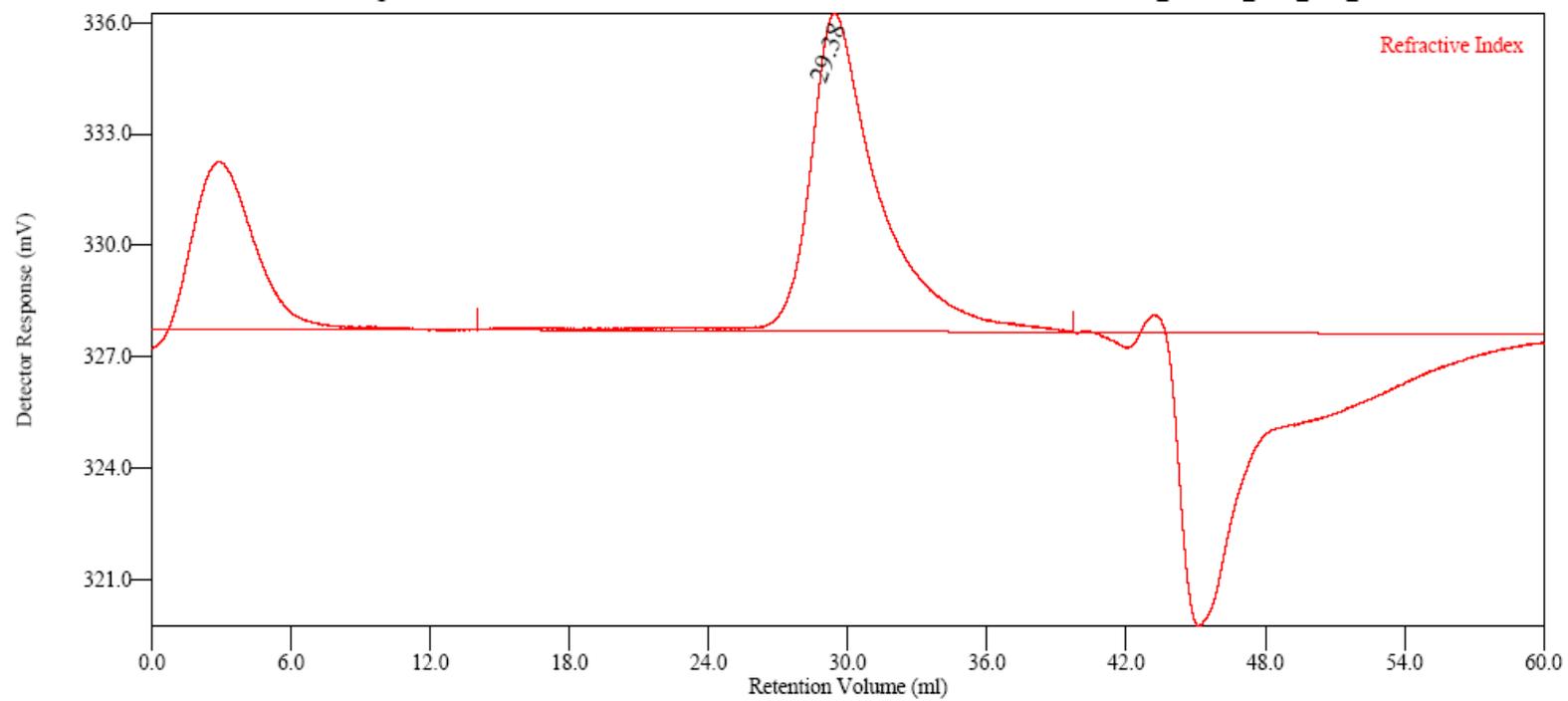


Figura C.10: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 16

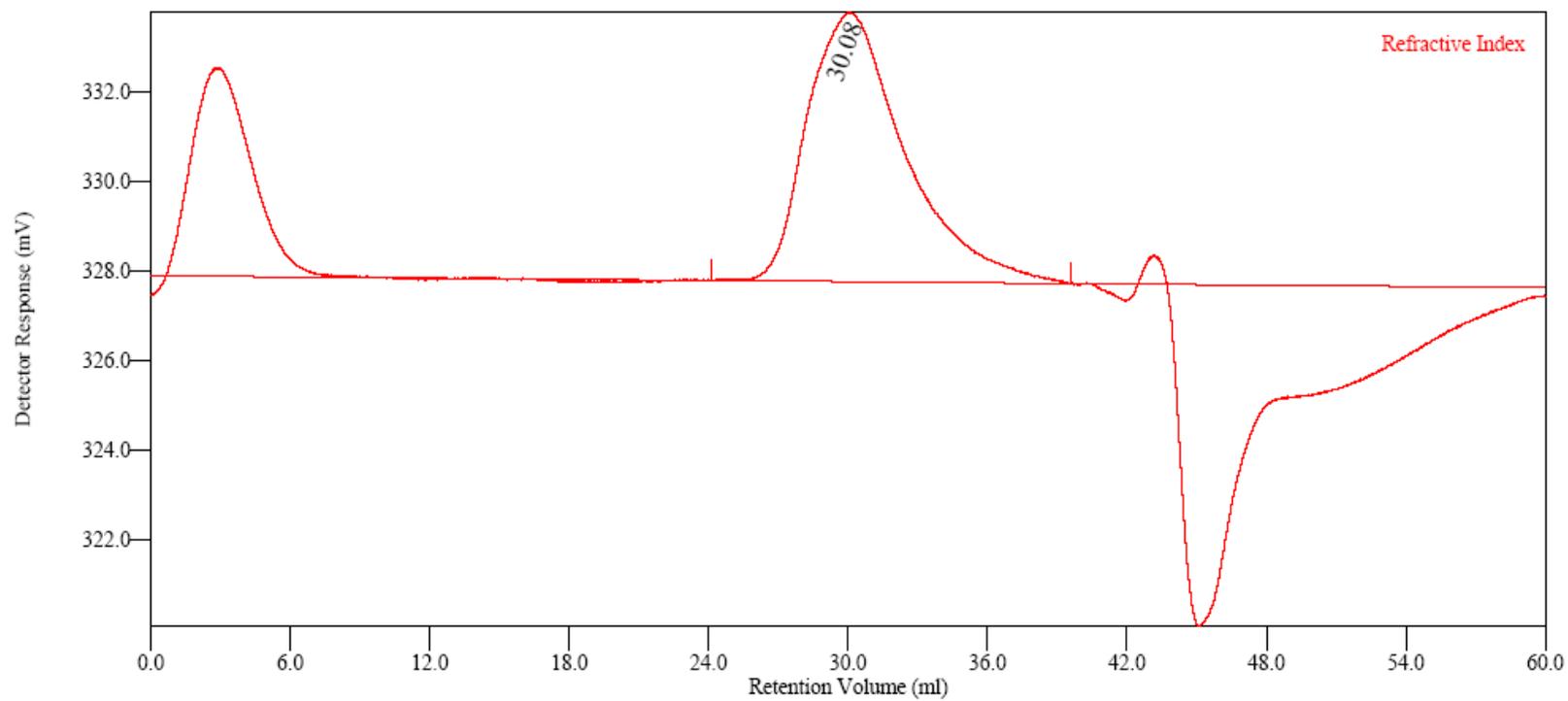


Figura C.11: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 25

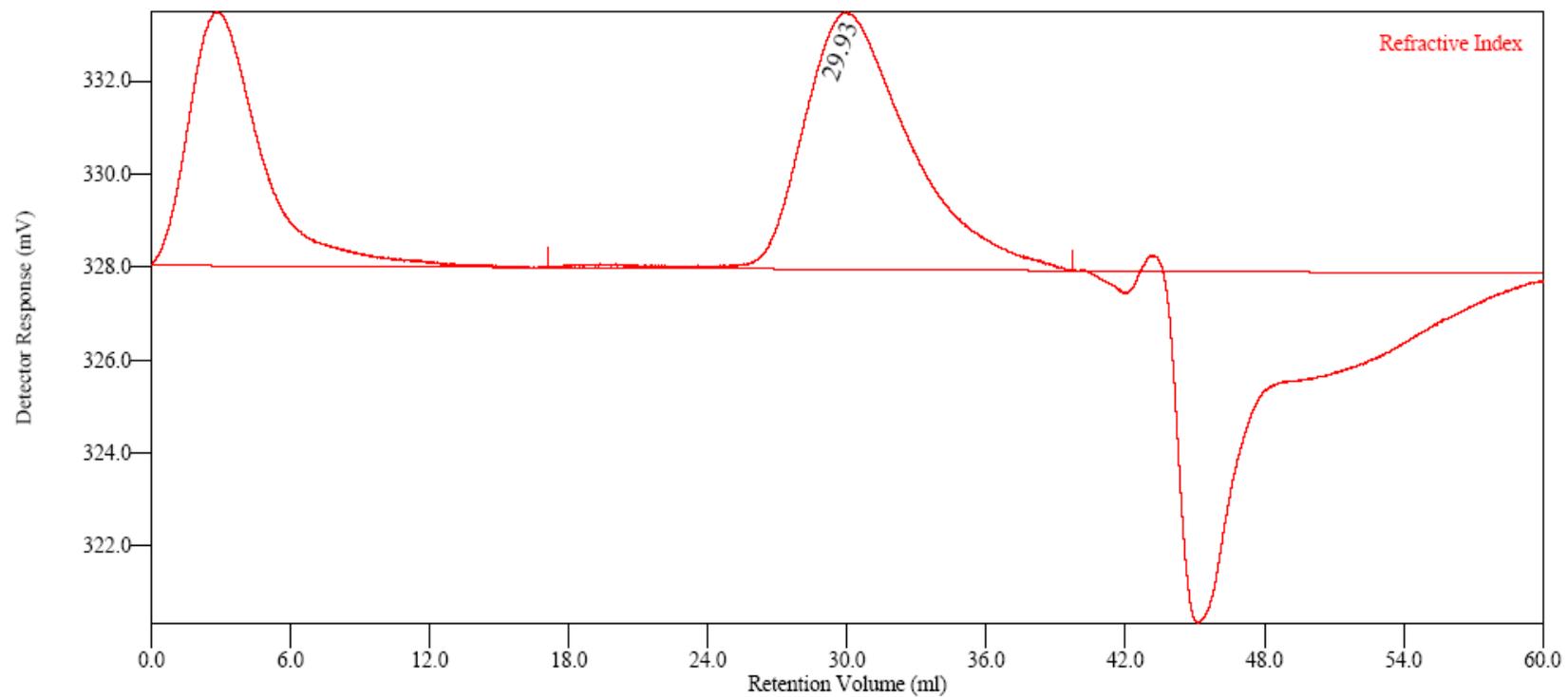


Figura C.12: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 35

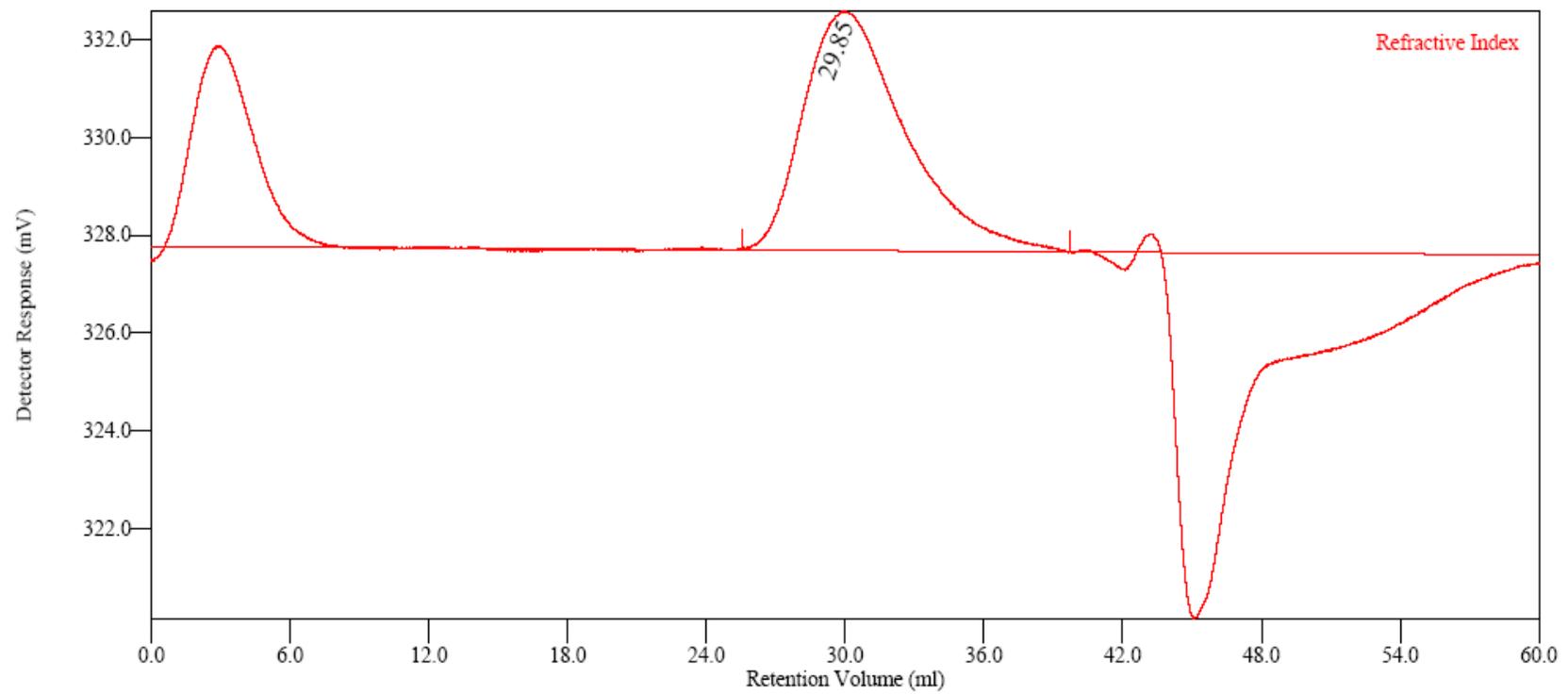


Figura C.13: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 40

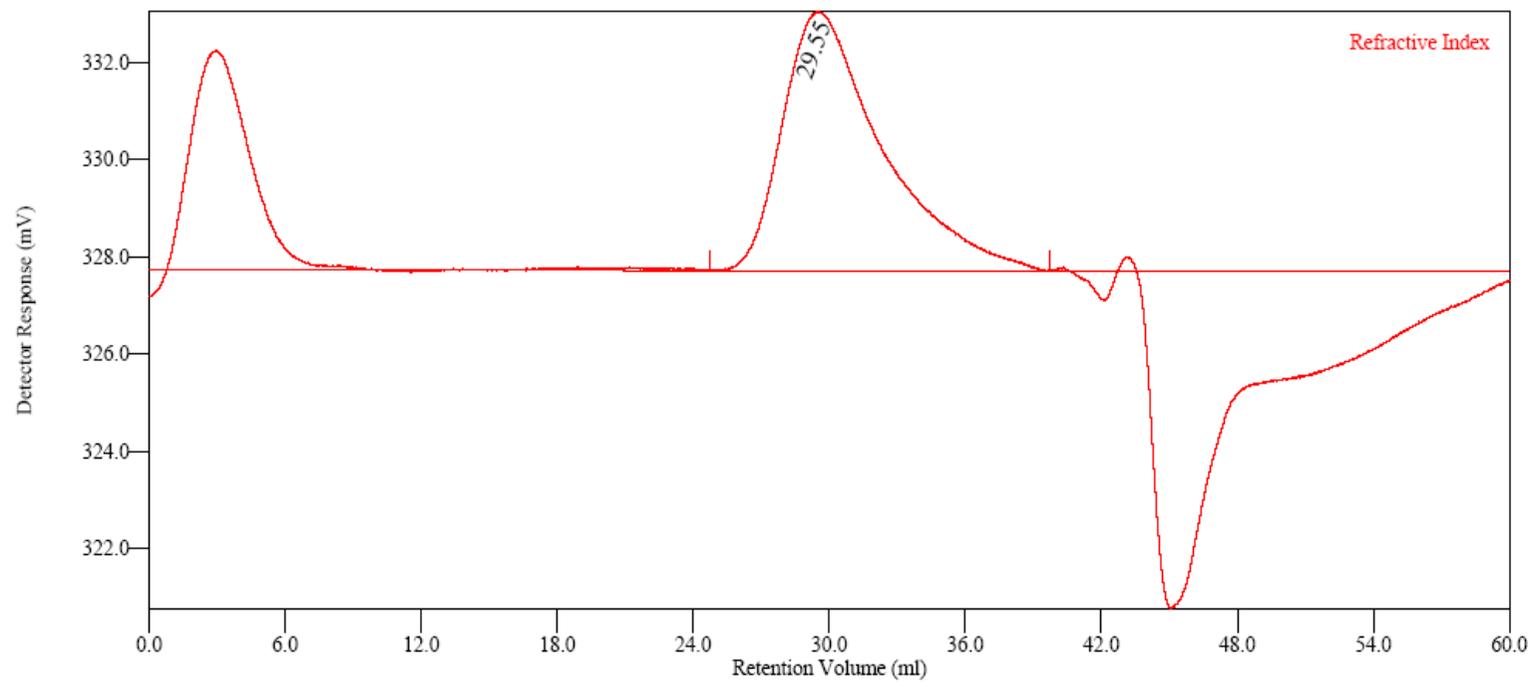


Figura C.14: Análise de GPC- Reação RC6 amostra 50

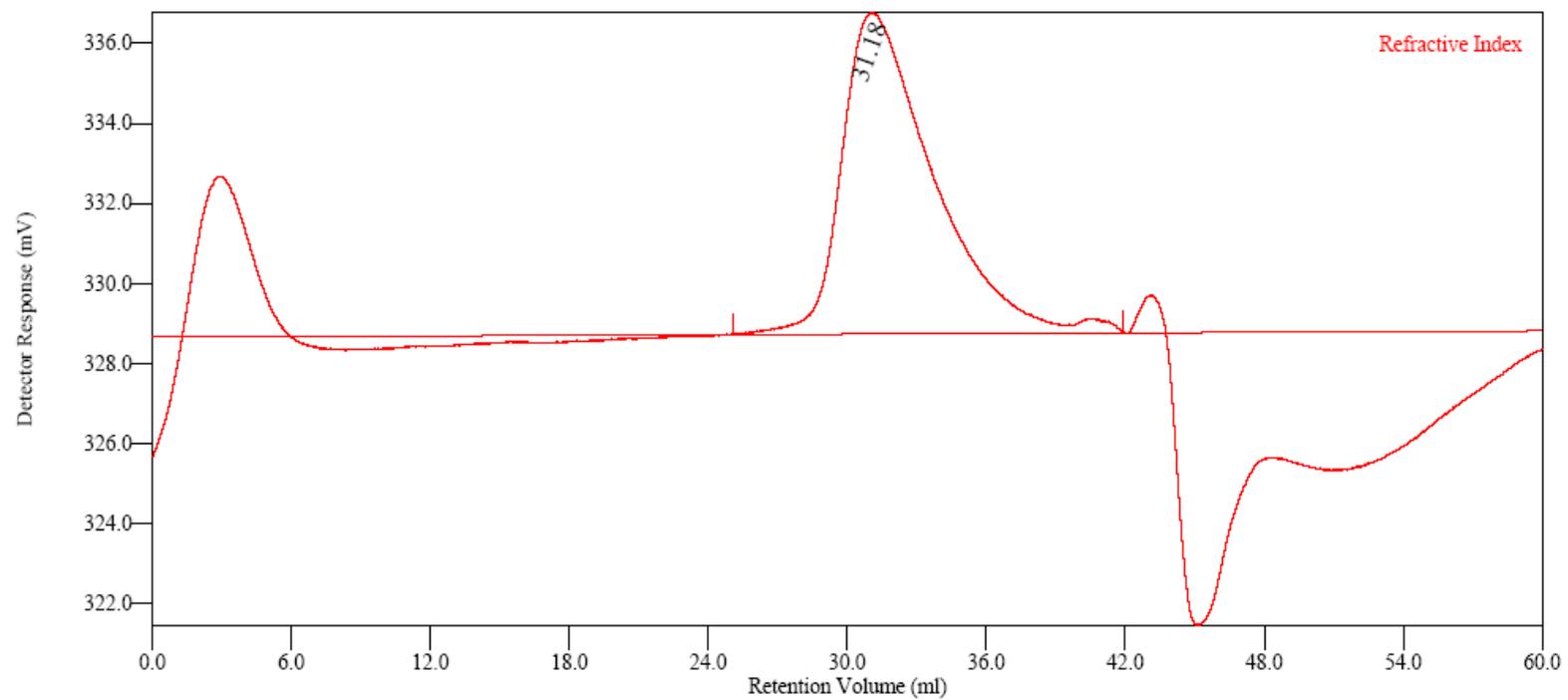


Figura C.15: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 5

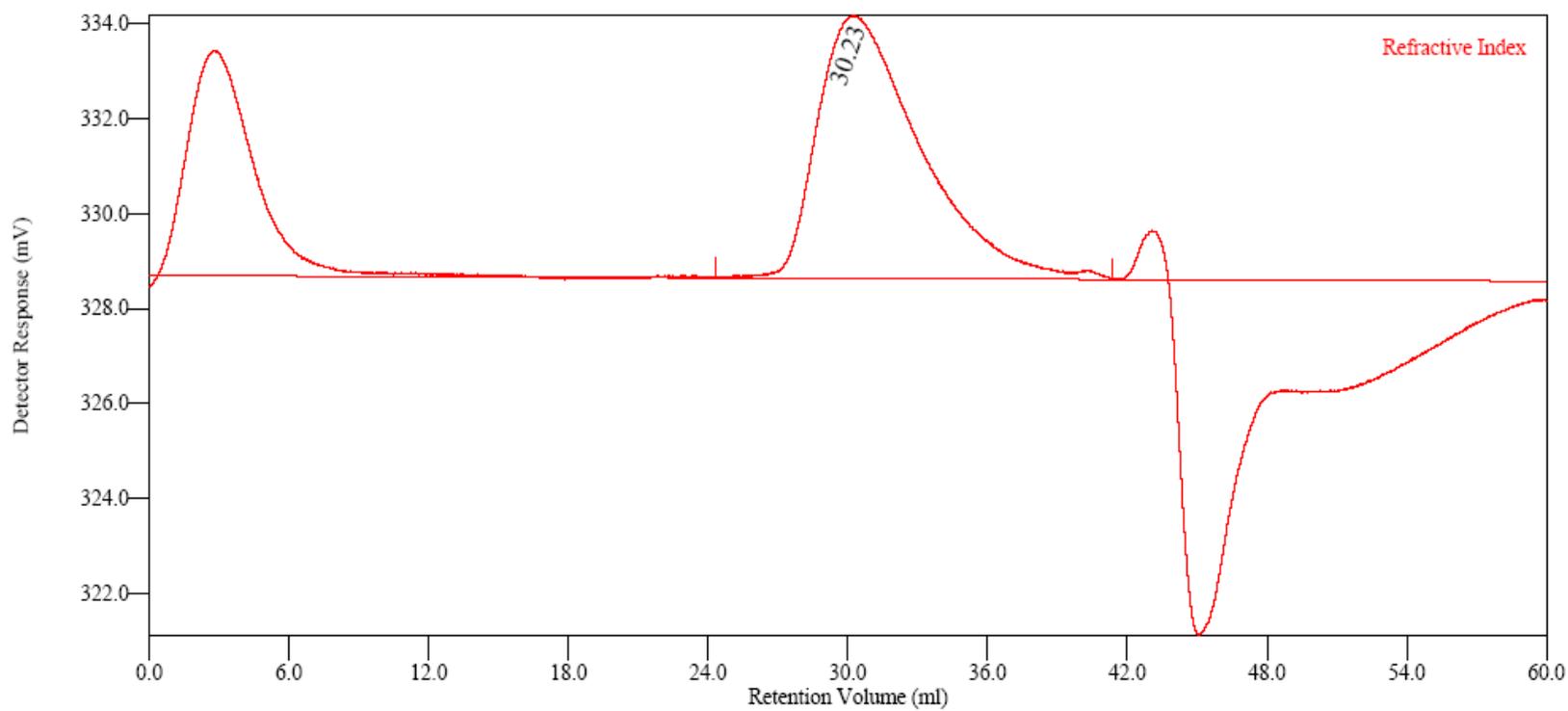


Figura C.16: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 10

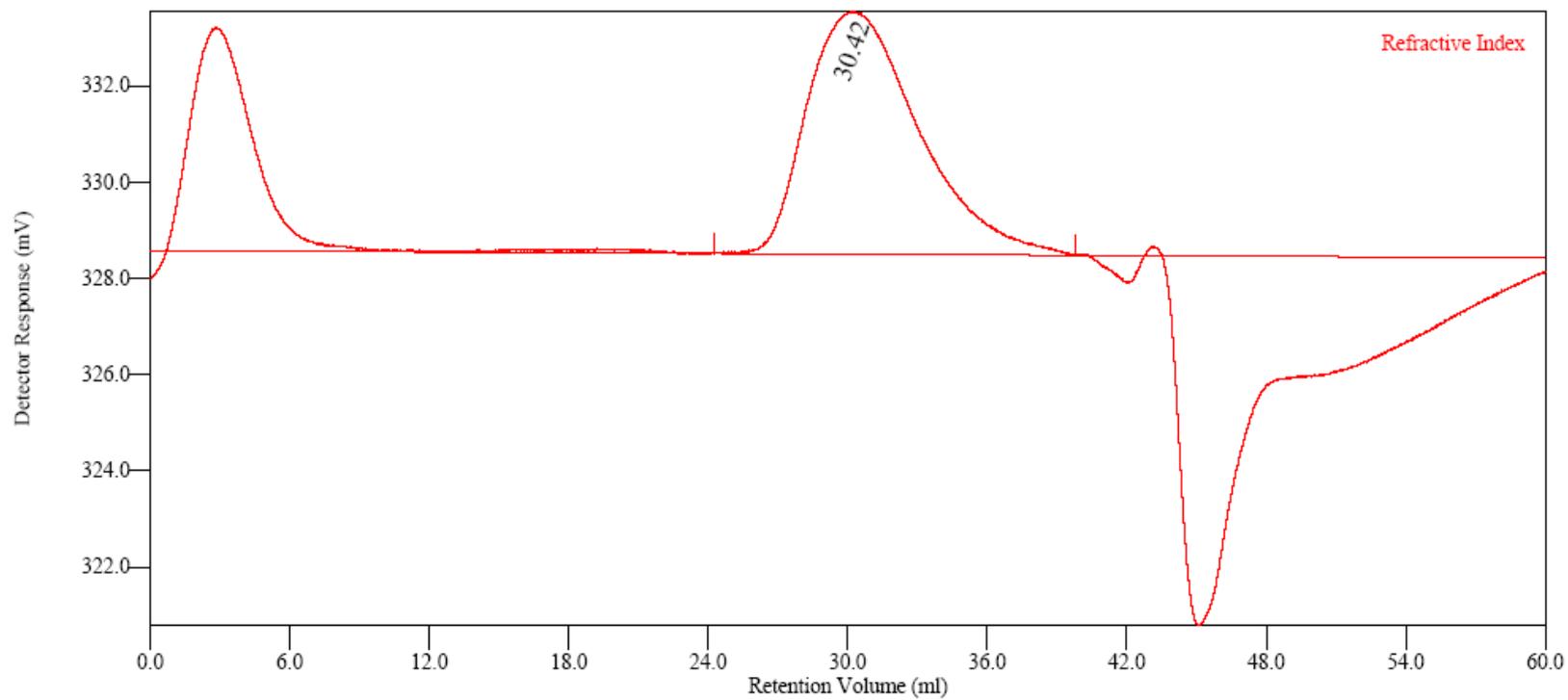


Figura C.17: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 22

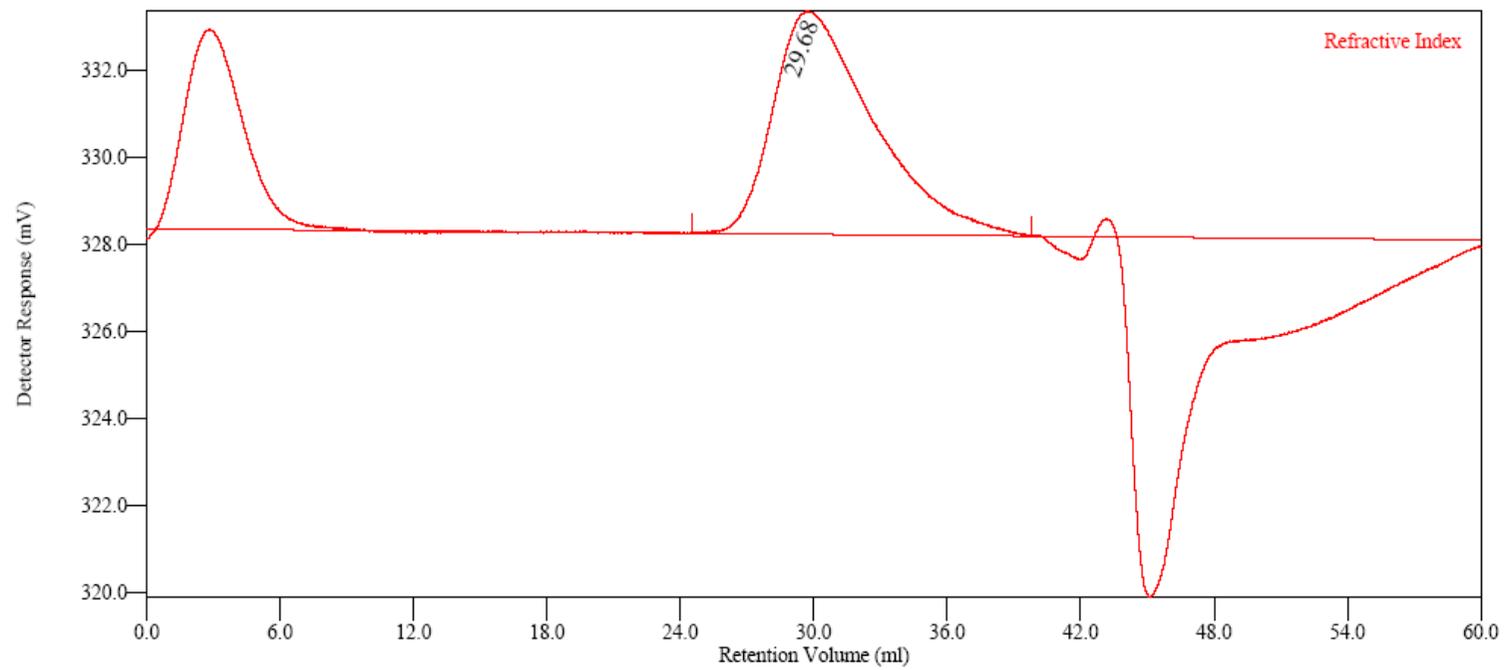


Figura C.18: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 28

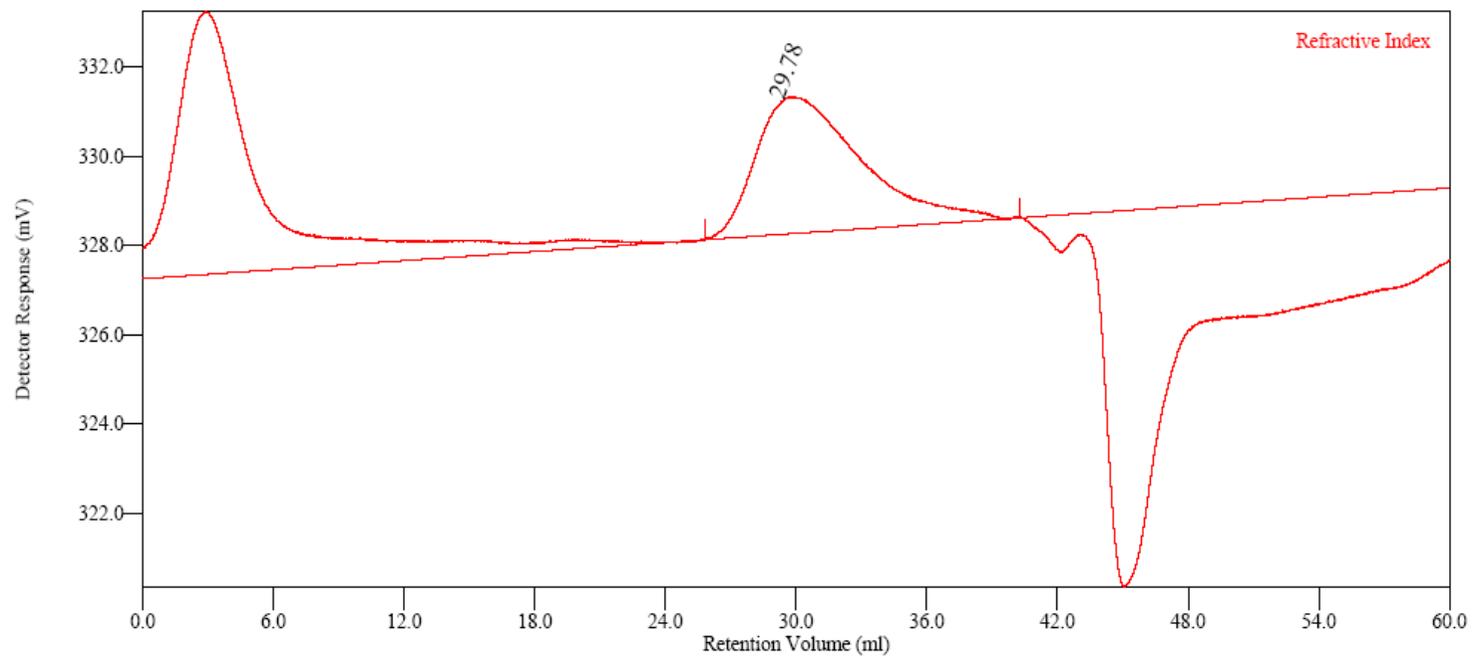


Figura C.19: Análise de GPC- Reação RC7 amostra 35



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)