



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0400803-0 A**



(22) Data de Depósito: 30/03/2004
(43) Data de Publicação: 01/11/2005
(RPI 1817)

(51) Int. Cl.⁷.:
C08F 2/18
C08F 2/22
C08F 257/00

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE RESINA POLIMÉRICA COM DISTRIBUIÇÃO BIMODAL DE PESOS MOLECULARES E/OU COM ESTRUTURA CASCA-NÚCLEO E SEU USO

(71) Depositante(s): Coppe/UFRJ - Coordenação Dos Programas De Pós Graduação De Engenharia Da Universidade Federal Do Rio De Janeiro (BR/RJ)

(72) Inventor(es): José Carlos Costa da Silva Pinto, Tito Livio Moitinho Alves, Enrique Luis Lima, Vera Maria Martins Salim, Katia Cecilia de Souza Figueiredo, Marcelo Kaminski Lenzi

(74) Procurador: Joubert Gonçalves De Casro & Zuldech Assessoria Empresarial Ltda

(57) Resumo: "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE RESINA POLIMÉRICA COM DISTRIBUIÇÃO BIMODAL DE PESOS MOLECULARES E/OU COM ESTRUTURA CASCA-NÚCLEO E SEU USO". A presente invenção refere-se a processo de obtenção de resinas poliméricas que apresentam curvas de distribuição de peso molecular bimodais e/ou estrutura morfológica tipo casca-núcleo. O processo de produção consiste no uso simultâneo dos processos de polimerização em suspensão e em emulsão, em modo batelada, batelada alimentada ou contínuo. Resinas poliméricas com estrutura tipo casca núcleo são apresentadas como resultado do uso da técnica, bem como resinas poliméricas com distribuição de pesos moleculares tipicamente bimodais. Foram encontrados pesos moleculares de até 1500000 e índices de polidispersão da ordem de 10. Além disso, tais materiais podem ser usados como suportes para uma ampla série de aplicações, como para imobilização de células e enzimas em aplicações biotecnológicas e absorção e adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em soluções.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"Processo de Preparação de Resina Polimérica com Distribuição
Bimodal de Pesos Moleculares e/ou com Estrutura Casca-Núcleo
e seu Uso".

5 CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a processo de
obtenção de polímeros produzidos a partir de compostos
vinílicos, sendo descritas resinas especiais de poliestireno
sintetizadas através do mesmo e seu uso. As resinas
10 poliméricas produzidas apresentam como características
principais, curva de distribuição de peso molecular (DPM)
larga/bimodal e/ou morfologia casca-núcleo. Essas resinas
podem ser usadas como suportes para uma ampla série de
aplicações, como por exemplo, para imobilização de células e
15 enzimas em aplicações biotecnológicas e, absorção e adsorção
de compostos orgânicos e inorgânicos em soluções.

TÉCNICAS ANTERIORES

Resinas poliméricas com curva de distribuição de
peso molecular bimodal são aquelas que apresentam duas modas
20 na curva de distribuição de peso molecular, o que indica a
existência de, em uma mesma resina, ao menos uma população de
baixo peso molecular e ao menos uma população de alto peso
molecular. A principal vantagem no uso deste tipo de resina
está associada ao fato de que a população de baixo peso
25 molecular confere melhor processabilidade, enquanto a
população de alto peso molecular melhora as propriedades
termo-mecânicas da resina. Curvas de distribuição de pesos
moleculares bimodais podem ser obtidas por processos de
polimerização ou através de processos de mistura de polímeros
30 com pesos moleculares distintos. Entretanto, nem sempre os

processos de mistura são eficientes, podendo resultar em polímeros de processabilidade ruim e com estrutura morfológica prejudicada pela má mistura a nível molecular, com geração de domínios de diferentes composições e
5 consequentemente com propriedades mecânicas insatisfatórias.

Os métodos de produção de resinas bimodais existentes adotam a manipulação de condições operacionais, em particular a concentração de agentes de transferência de cadeia ou de algum outro aditivo (VICENTE et al. 2001b e
10 2001a, SAYER et al. 2000 e 2001). A presente invenção não requer necessariamente o uso de agentes de transferência de cadeia, nem de aditivos para a modificação da DPMBARTUS et al. (2001) reportam o uso de um processo de polimerização em emulsão seguido de um processo de polimerização em suspensão,
15 purificando o látex produzido pela emulsão e usando-o como semente para o segundo processo, visando a produção de resinas bimodais. No entanto, observa-se que há uma etapa de purificação entre as polimerizações. Na presente invenção não é necessário separar nem purificar intermediários para a
20 produção de materiais com DPM bimodais. Por fim, convém ressaltar que NELE & PINTO (2002) desenvolveram uma estrutura teórica que permite analisar a possibilidade de existência de curvas com número de modas arbitrário, dependendo das condições operacionais do sistema. A abordagem usada é válida
25 para processos que seguem distribuição do tipo Flory, como os processos típicos de polimerização em suspensão e emulsão via radicais livres. Os autores relatam que o grau de bimodalidade de uma CDPM depende da forma usada para a representação da curva, forma esta que pode ser usada para a
30 definição de um índice de bimodalidade. As resinas preparadas

pela presente invenção têm índice de bimodalidade igual a 1 ou superior.

5 Materiais com estrutura tipo casca/núcleo têm atraído a atenção nos últimos anos (VALTCHEV, 2002). Isto se deve ao fato de o núcleo e a casca apresentarem estruturas diferentes. Geralmente, o material de interesse fica na casca e o núcleo é constituído por um material menos nobre, funcionando como um suporte (CHO et al., 2002). Deve-se ressaltar que as partículas tipo casca/núcleo possuem

10 propriedades diferentes das partículas constituídas apenas pelo material da casca ou apenas do núcleo. Na presente invenção, as partículas com estrutura casca núcleo podem apresentar casca e núcleo de materiais distintos ou iguais. Abaixo são revisados alguns trabalhos sobre a produção e a

15 aplicação de resinas poliméricas com estrutura do tipo casca/núcleo.

 Uma revisão sobre a preparação de diversos tipos de suportes para inúmeras finalidades, como por exemplo, recheios de colunas cromatográficas, suportes para

20 catalisadores, dentre outras, é apresentada por ARSHADY (1991). Dentre os tipos de suportes estão poliestireno, poliacrilamidas, polimetacrilatos, polissacarídeos e derivados de sílica. Com relação aos suportes poliméricos, deve-se destacar o uso de processos de polimerização em

25 suspensão para obter um maior controle sobre a morfologia da partícula. Uma outra revisão apresentada por ISHIZU (1998) ilustra diversos métodos para a produção de resinas poliméricas com estrutura do tipo casca/núcleo. Dentre os métodos utilizados está a polimerização aniônica. O autor

30 indica formas de controlar o tamanho da partícula formadora

do núcleo, bem como da espessura da casca. Além disso, são apresentadas técnicas para formação de superestruturas estáveis através de blendas poliméricas. Convém ressaltar que em muitos casos o autor relatou o uso de agentes reticuladores para formação das partículas que compõem o núcleo da estrutura. Observa-se, portanto, uma estratégia em comum: o uso de uma polimerização em dois estágios, o primeiro visando a produção núcleo e o segundo estágio, visando a produção da casca. Na presente invenção, a casca e o núcleo das partículas podem ser preparados simultaneamente num único vaso de reação, através da realização simultânea de reações em suspensão e emulsão.

Um exemplo de aplicação de partículas com estrutura tipo casca/núcleo é apresentado por CHO et al. (2002). O uso das partículas foi voltado à produção de peptídeos. As partículas foram produzidas via suspensão, com núcleo de poliestireno e casca de poli(etileno glicol) (PEG). Adicionou-se o PEG como um macromônomo e como um agente estabilizante. Os autores relatam que a casca de PEG elevou as taxas das reações de fotólise, fazendo com que processos de síntese em fase sólida apresentassem maiores rendimentos, quando comparados a processos que utilizam apenas partículas de poliestireno.

Outra aplicação envolvendo partículas tipo casca/núcleo foi apresentada por VALTCHEV (2002). O autor investigou o uso da estrutura tipo casca/núcleo envolvendo suportes poliméricos e zeólitas. Partículas de poliestireno previamente produzidas (não foi indicado o método) passaram por um tratamento eletrostático. Em seguida, foram adicionadas as sementes de zeólitas que foram facilmente

adsorvidas à superfície do suporte (núcleo) polimérico, devido à diferença de cargas elétricas. A segunda etapa do processo corresponde a um tratamento térmico para a produção da casca constituída por um filme formado pelas zeólitas.

5 Segundo o autor, não há nenhuma ligação química forte entre a casca e o núcleo, de forma que após calcinação, podem ser obtidas esferas de zeólitas ocas. Na presente invenção, procura-se usar as partículas com estrutura casca/núcleo para adsorver e/ou imobilizar substâncias químicas, em particular
10 de interesse biotecnológico, para usa-las eventualmente como catalisadores ou adsorventes.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve o uso de uma estratégia inédita, para a produção de resinas poliméricas
15 com curva de distribuição de pesos molecular bimodal e/ou estrutura casca-núcleo, assim como o uso dessas resinas como suporte para aplicações químicas e biotecnológicas

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A inovação ora proposta consiste de um processo de
20 polimerização de um composto vinílico em suspensão, que é seguido por um processo de polimerização em emulsão para controle da forma da DPM, com ambos os processos ocorrendo no mesmo reator, com a produção de partículas com estrutura tipo casca/núcleo, bem como resinas com curvas de distribuição de
25 peso molecular larga. Em um processo alternativo também proposto, é descrita uma reação de polimerização de monômero vinílico em suspensão em duas etapas, sendo a primeira etapa um processo em batelada e a segunda etapa, uma batelada alimentada apenas pelo monômero, para obter DPM bimodais
30 típicas.

METODOLOGIA

A metodologia será dividida em três classes principais: reações de polimerização em suspensão, emulsão e em suspensão e emulsão simultâneas. Desta forma serão descritos os procedimentos para realização do experimento e apresentada a receita de uma das reações. Em todos os exemplos a temperatura foi sempre mantida constante e igual a 85°C, mas isso não limita o escopo da presente invenção, já que qualquer perfil de temperatura ou pressão pode ser usado.

A agitação foi alterada de acordo com o experimento, visando um estudo da influência do tamanho da partícula. Isto também não limita o escopo da invenção, dado que a velocidade de agitação pode ser usada para controlar o tamanho das partículas. As reações foram realizadas a pressão atmosférica, mas isso não limita o escopo da presente invenção, já que pressões distintas da atmosférica e/ou perfis de pressão ao longo da reação podem ser adotados sem que sejam necessárias quaisquer mudanças significativas de procedimento. As reações foram iniciadas por peróxidos orgânicos e inorgânicos, mas isso também não limita o escopo da presente invenção, dado que quaisquer compostos capazes de gerar radicais livres na fase monomérica e/ou na fase aquosa podem promover as reações aqui descritas, incluindo os próprios monômeros. As reações foram realizadas sem adição de agentes de transferência de cadeia, mas isso também não limita o escopo da presente invenção dado que o uso de tais compostos torna ainda mais fácil a produção de DPM bimodais.

A) Reações em Suspensão

As reações de polimerização em suspensão são realizadas em regime batelada ou semi-batelada. A receita é

composta por meio contínuo, por exemplo, água, soluções aquosas, monômero, por exemplo, estireno, agente de suspensão, por exemplo, álcool polivinílico (PVA) e iniciador solúvel no monômero, por exemplo, peróxido de benzoíla (BPO).

5 Os componentes químicos fundamentais são o meio contínuo e o monômero. Os demais podem estar ou não presentes na formulação, sem limitar o escopo da invenção. O agente de suspensão pode ser adicionado puro ou em solução aquosa. Após ser ligado o sistema, espera-se que a temperatura desejada
10 85°C, ou outra qualquer, seja atingida. A temperatura pode variar ou permanecer constante. Então a solução de PVA é adicionada. A quantidade desejada de iniciador pode ser adicionada dissolvida no monômero a ser usado, para que haja uma melhor solubilização ou adicionado puro e
15 independentemente do monômero. Após ser atingida a temperatura especificada, o reator já carregado com a solução de PVA e sob agitação recebe a carga de monômero e de iniciador, sendo somente então considerado o início da reação. A ordem de adição dos componentes não limita o escopo
20 da presente invenção, podendo os reagentes serem adicionados de outra forma. Uma carga extra de monômero e iniciador pode ser adicionado contínua ou descontinuamente ao longo da reação.

B) Reações em Emulsão

25 As reações de polimerização em emulsão são realizadas sob regime batelada ou semi-batelada, para melhor controle térmico. A receita é composta por meio contínuo, por exemplo, água, monômero, por exemplo, estireno, iniciador solúvel na fase aquosa, por exemplo, persulfato de potássio
30 (KPS), emulsificante, por exemplo, lauril sulfato de sódio

(SLS) e tampão, por exemplo, bicarbonato de sódio. Os componentes químicos fundamentais são o meio contínuo e o monômero. Os demais podem estar ou não presentes na formulação, sem limitar o escopo da invenção. Os reagentes
5 podem ser adicionados puros ou na forma de misturas. Após o sistema ter atingido a temperatura desejada de reação, são adicionados a solução de emulsificante, a solução tampão e água para totalizar o meio contínuo, sendo então ligada a agitação. Espera-se que a temperatura atinja novamente o valor
10 nominal desejado (85°C), sendo adicionada uma carga inicial de monômero. A temperatura pode variar. Em seguida, adiciona-se a solução de iniciador. Para os sistemas em semi-bateladas conecta-se a alimentação contínua ou descontínua de quaisquer dos constituintes de reação, na forma puro ou com misturas
15 homogêneas ou não, com perfil de vazão especificado, sendo considerado o início da reação. A ordem de adição dos componentes não limita o escopo da presente invenção, podendo os reagentes serem adicionados em qualquer outra ordem.

O procedimento descrito acima é o de uma emulsão
20 não semeada. Podem ser realizados também testes envolvendo o uso de sementes constituídas por polímero em quaisquer quantidades e distribuição de tamanhos. O procedimento reacional é fundamentalmente o mesmo; entretanto, o meio contínuo apresenta polímero e uma certa quantidade de agente
25 de suspensão e/ou emulsificante, para evitar aglomeração das partículas.

C) Reações Simultâneas em Suspensão e Emulsão

Este grupo de reações é o mais importante, pois são as que envolvem a polimerização simultânea em suspensão
30 e emulsão. Há três tipos diferentes de procedimentos. Apesar

da constituição das receitas ser a mesma, o que diferencia os procedimentos é o instante no qual se dá a partida na reação de polimerização em emulsão no mesmo reator em que uma polimerização em suspensão já estava ocorrendo. Em um tipo de reação, a partida da reação em emulsão foi feita no início do procedimento experimental, em conjunto com a reação em suspensão. Os outros dois tipos consideram a partida da reação em emulsão após o início. No primeiro caso não há partícula de polímero, no segundo caso a partícula de polímero ainda não alcançou o ponto de identificação de partícula (PIP); enquanto no terceiro caso, a partícula de polímero já está formada, tipicamente após 70% de conversão. O momento em que se inicia a alimentação dos componentes da emulsão, não limita o escopo dessa presente invenção, dado que essa alimentação pode ser iniciada a qualquer instante e usada para modificar as propriedades do material final.

As reações usam os mesmos constituintes descritos nos itens A e B. Da mesma forma, os constituintes podem ser adicionados sob a forma de solução ou puros, sendo o procedimento de preparação os mesmos explicados anteriormente.

RESULTADOS

A Tabela 1, abaixo, apresenta uma receita típica de uma polimerização simultânea em suspensão e emulsão, sendo que os constituintes da polimerização em emulsão foram adicionados ao vaso reacional apenas 2 horas depois do início da reação de polimerização em suspensão. Os procedimentos seguidos foram apresentados na seção intitulada METODOLOGIA.

Receita da Polimerização	
Componentes	Quantidade - [g]
Estireno	200,0 (100,0 / 30,0-100,0) vazão : 50g/h
Água	485,0 (370,0 / 115,0)
Lauril Sulfato de Sódio	2,50
Bicarbonato de Sódio	0,30
Persulfato de Potássio	0,30
Poli Álcool Vinílico	2,00
Peróxido de Benzoila	4,00
Condições Operacionais da Polimerização	
Componentes	valores
Temperatura - [°C]	85,0°C
Agitação - [rpm]	1080 ± 50
Tempo de reação - [min]	300

Tabela 1 - Receita de uma polimerização de estireno simultaneamente em suspensão e emulsão

Como resultado obteve-se uma resina com estrutura tipo casca núcleo, como pode ser vista na Figura 1 (Micrografia de amostra do produto final da reação, cuja receita é apresentada da Tabela 1 - aumento: 35x). O núcleo da partícula tem dimensões características dos processos em suspensão (50µm a 3mm) e a casca formada pelas partículas de emulsão aglomeradas. Além disso, a resina apresentou peso molecular ponderal médio igual a 35230 e peso molecular numérico médio igual a 15985, indicando um índice de polidispersão de aproximadamente 2,21. Observou-se um considerável alargamento na curva de distribuição de pesos moleculares após a adição dos componentes do sistema de polimerização em emulsão, como mostra a Figura 2.

A Tabela 2 apresenta uma receita típica de um outro processo também proposto nesta patente, visando a obtenção de resinas poliméricas bimodais. O processo caracteriza-se pela realização de uma polimerização em suspensão por 4 horas,

sendo, então, adicionada uma quantidade de água e monômero e este, foi continuamente alimentado até o fim do experimento. A resina polimérica resultante deste processo apresentou curva de distribuição bimodal típica, sendo o valor do peso molecular ponderal médio igual a 125200 e peso molecular numérico médio igual a 26010, indicando um índice de polidispersão da ordem de 4,81, como mostrado na Figura 3.

Receita da Polimerização	
Componentes - [g]	Quantidade - [g]
Estireno	200,0 (100,0 / 30,0-70,0) vazão : 35g/h
Água	500,0 (400,0 / 100,0)
Lauril Sulfato de Sódio	0,0
Bicarbonato de Sódio	0,0
Persulfato de Potássio	0,0
Poli Álcool Vinílico	3,0
Poliestireno	0,0
Peróxido de Benzoíla	4,0
Condições Operacionais da Polimerização	
Componentes	Valores
Temperatura - [°C]	85,0°C
Agitação - [rpm]	1080 ± 50
Tempo de reação - [min]	500

Tabela 2 - Receitas das polimerizações do grupo V

A Tabela 3 apresenta uma receita típica para produção de copolímero de estireno e metacrilato de metila. A metodologia empregada é idêntica à empregada no uso da receita apresentada na Tabela 1. A única diferença é que a polimerização em emulsão empregou como monômero metacrilato de metila ao invés de estireno.

Receita da Polimerização	
Componentes	Quantidade - [g]
Estireno	71,0
Metacrilato de Metila	Partida : 30,0 Alimentado : 91,0
Água	Suspensão : 380,0

	Emulsão : 120,0
Lauril Sulfato de Sódio	2,80
Bicarbonato de Sódio	0,50
Persulfato de Potássio	0,50
Alcool Polivinílico	3,00
Peróxido de Benzoíla	1,00
Condições Operacionais da Polimerização	
Componentes	REAC4
Temperatura - [°C]	85,0°C
Agitação - [rpm]	1600 ± 50
Tempo de Reação - [min]	300

Tabela 3 - Receita para a produção de copolímero

Além disso, a resina apresentou peso molecular ponderal médio igual a 123250 e peso molecular numérico médio igual a 33085, indicando um índice de polidispersão de aproximadamente 3,73.

5 Os dados são mostrados nas Figuras 4 e 5.

EXEMPLOS RELACIONADOS COM BIMODALIDADE

Optimal-Grade Transition Strategies for Multistage Polyolefin Reactors

10 Takeda, M. (Showa Denko K.K.), Ray, W.H. (Univ. of Wisconsin), American Institute of Chemical Engineering Journal (AIChEJ), 45, 8, 1999. pp 1776 - 1793.

O objetivo deste artigo é definir estratégias ótimas para a transição de *grades* poliméricos. Utiliza como exemplo a transição de um *grade* unimodal para um bimodal. O
 15 processo consiste de produção de poliolefina (PEAD), em fase lama, em dois reatores de reciclo (Loop) em série, utilizando-se catalisador Ziegler-Natta. Não há experimentos para validar a análise. O pré-requisito usado para chegar-se à bimodalidade é garantir condições de operações muito
 20 diferentes nos dois reatores, que acarreta em DPM muito larga.

Bimodal Molecular Mass Distribution upon Polymerization in the Presence of Dilithium Initiators: A Two-Phase Process Model

Estrin, Y. I. (Institute of Problems in Chemical Physics), Polymer Science - A, 40, 7, 1998. pp 651 - 657.

Este trabalho discute a polimerização de estireno e dienos conjugados para a produção de polímero com distribuição bimodal utilizando-se iniciador de dilítio (que possui dois sítios ativos) em solução de hidrocarboneto. A principal característica deste processo é o fato de que o iniciador precipita, pela formação de ligações cruzadas, quando os dois sítios estão com cadeias em crescimento. Porém, parte desse iniciador mantém-se mono-ativo e permanece em solução. Formam-se dois meios de propagação de cadeia em diferentes condições operacionais.

A Comprehensive Model for the Calculation of Molecular Weight Long-Chain Branching Distribution in Free-Radical Polymerization

Pladis, P., Kiparissides, C. (Aristotle Univ. of Thessaloniki), Chemical Engineering Science, 53, 18, 1998. pp 3315 - 3333.

Este artigo apresenta um modelo para a polimerização de etileno em solução, produzindo PEBD, altamente ramificado. Este polímero, quando produzido industrialmente em autoclaves, pode apresentar distribuição bimodal, por causa da cinética de polimerização via radicais livres, com transferência a monômero, polímero e solvente. Inclui também as etapas não-usuais de transferência intramolecular, cisão β de sec e terc-radicais e terminação com dupla ligação terminal.

Outro fator utilizado é o agente de transferência de cadeia. O autor introduziu esta reação no lugar da transferência a solvente. Altas concentrações do agente reduzem o peso molecular e levam a uma distribuição simétrica. Como consequência, uma curva antes bimodal torna-se unimodal com o aumento da concentração do agente.

A distribuição de tempo de residência também influencia. Para uma sequência de dois reatores, sem reciclo e com concentração de monômero e temperatura maiores no segundo reator, foi obtida curva de distribuição unimodal no primeiro reator e bimodal no segundo, devido a diferentes condições de operação em cada um. Introduzindo-se reciclo, verifica-se que o aumento da razão de reciclo aumentando, a curva de distribuição de peso molecular na saída do primeiro reator vai alargando, apresentando características bimodais, ficando, finalmente, idêntica a curva de distribuição de peso molecular da saída do segundo reator. Esta última pouco varia com o aumento da razão de reciclo.

Morphological Considerations on the Mechanical Properties of Blown High-Density Polyethylene Films

Kim, Y.M., Kim, C.H., Park, J.K. (Korea Advanced Institute of Science and Technology), Lee, C.W., Min, T.I. (Hanwha Chemical Corporation), Journal of Applied Polymer Science, 63, 1997. pp 289 - 299.

Este trabalho consiste na análise mecânica de filmes de polietileno bimodal. Segundo os autores, este material possui superior resistência mecânica em relação a "grades" similares, porém unimodais, para aplicações como filmes. Especialmente ocorre com a resistência ao impacto

"dart drop". Os autores analisam as fraturas do material do ponto de vista da mecânica dos materiais (microestrutura).

Reactor Residence-Time Distribution effects on the Multistage Polymerization of Olefins - II. Polymer Properties: Bimodal Polypropylene and Linear Low-Density Polyethylene

Zacca, J.J., Debling, J.A., Ray, W.H. (University of Wisconsin), Chemical Engineering Science, 52, 12, 1997. pp 1941 - 1967.

Este artigo é o segundo de uma série cujo tema principal é analisar os efeitos da distribuição de tempo de residência sobre sistemas de polimerização, em fase gasosa e lama, utilizando-se catalisadores sólidos Ziegler-Natta ou metalocênicos. A bimodalidade é vista como o resultado da manipulação da distribuição de tempo de residência.

Com dois CSTR verticais em série, com catalisador Ziegler-Natta, verifica-se que na saída do primeiro reator a distribuição de peso molecular apresenta-se larga e com tendência a bimodalidade. No entanto, ao passar pelo segundo reator forma-se uma fração unimodal estreita. Como resultado, o polímero apresenta-se unimodal, com polidispersão intermediária.

O autor cita algumas alternativas que poderiam ser usadas para obtenção de polímero bimodal. Variando-se a altura do leito dos dois reatores em série. A mudança na altura dos leitos provoca pouca alteração na distribuição, variando somente a proporção entre os picos. Efeito similar é verificado quando há envenenamento do catalisador no segundo reator. Quando foi utilizado catalisador metalocênico, nas mesmas condições, a curva mostrou ter elevado grau de bimodalidade, e muito bem definida.

Preparation of Syndiotactic Polystyrene Having Bimodal
Molecular Weight Distribution with Dinuclear Titanocenes

Lee, D., Yoon, K. (Kyungpook National Univ.), Noh, S.
(Yeungnam Univ.), Woo, S. (Cheil Industrials, Inc.),
5 Polymer, 38, 6, 1997. pp 1481 - 1483.

O trabalho procura uma alternativa para a produção
de polímeros com distribuição larga, objetivando sua melhor
processabilidade, a partir de catalisadores metallocênicos. Em
estudos anteriores foi verificado que alguns titanocenos
10 podem produzir poliestireno sindiotático. Porém, o produto
possui distribuição estreita. O autor propõe utilizar uma
mistura de catalisadores titanocênicos, com dois mono e um
dinuclear, para esse fim.

Morphological Features of Blown High-Density Polyethylene
15 Films

Kim, Y.M., Kim, C.H., Park, J.K. (Korea Advanced
Institute of Science and Technology), Kim, J.W., Min, T.I.
(Hanwha Chemical Corporation), Journal of Applied Polymer
Science, 61, 1996. pp 1717 - 1729.

20 Este artigo trata da análise mecânica comparativa
entre filmes de polietileno de alta densidade soprado, com
distribuição unimodal e bimodal. A resistência do filme
produzido com resina bimodal mostra-se maior em relação ao
"grade" unimodal, com "melt index" e densidade similares.
25 Verifica-se este efeito especialmente com resistência
mecânica ao impacto "dart drop".

On the Reasons for Bimodal Molecular Mass Distribution in Diene Polymerization with Dilithium Initiators

Estrin, Y. I. (Institute of Chemical Physics in Chernogolovka), Polymer Science - A, 38, 5, 1996. pp 748
5 - 754.

O autor procura mostrar que o mecanismo adotado por pesquisadores anteriores como responsável pelo surgimento de bimodalidade não é correto e defende sua própria teoria. Segundo se acredita, a bimodalidade ocorre devido às
10 diferenças de atividade dos diferentes sítios ativos do iniciador.

Bimodal Molecular Weight Distribution in Carbocationic Systems with Free Ions and Ion Pairs of Equal Reactivities but Different Lifetimes

15 Matyjaszewski, K., Szymanski, R., Teodorescu, M. (Carnegie Mellon Univ.), Macromolecules, 27, 1994. pp 7565 - 7574.

Segundo o autor, a distribuição de peso molecular bimodal é freqüentemente observada em polimerização catiônica
20 em solução. Isto porque há uma dualidade intrínseca na etapa de iniciação.

É aceito que a iniciação ocorra da seguinte forma: um ácido de Lewis combina-se com uma base de Lewis (iniciador) para formar um par cátion-ânion, não-dissociado,
25 que pode iniciar a polimerização (a constante de ionização mede esta tendência). Esta espécie pode sofrer a dissociação, formando um cátion livre, que possui a mesma reatividade que o anterior, sendo que possui tempo de vida diferente (a constante de dissociação é a medida da tendência). Estas três
30 espécies, base de Lewis (iniciador), par iônico não-

dissociado e carbocátion, estão em equilíbrio. O restante da polimerização irá ocorrer normalmente, com as etapas de propagação e as etapas de terminação. O autor assume a hipótese de que a reatividade das espécies com o monômero é a mesma. Desta forma, a única diferença estará no tempo de vida de cada espécie (isto é possível quando a reação entre a base e o ácido de Lewis formando as espécies ativas ocorrem com diferentes taxas).

Studies on Dilithium Initiators. 2. The Bimodal Molecular Weight Distribution in Polyisoprene

Bredeweg, C.J., Gatzke, A.L., Lo, G.Y., Tung, L.H. (The Dow Chemical Company), *Macromolecules*, 27, 1994. pp 2225 - 2232.

Muitos trabalhos anteriores mostram que polímeros com distribuição larga e bimodal são obtidos em sistemas que utilizam iniciador dilítio em solução, em contraposição ao observado em polimerizações aniônicas, que tendem a gerar polímeros com distribuição estreita.

Neste trabalho foram realizados experimentos, procurando analisar as causas do fenômeno de bimodalidade. Dados de polimerização do isopreno mostram o seguinte comportamento: inicialmente forma-se rapidamente um pico estreito, mas com o progresso da reação surge outro pico, largo, na fração de menor peso molecular. Mais adiante, o pico estreito original, de alto peso molecular, reduz-se em contraposição ao pico menor, que aumenta. Existem, portanto, dois processos ocorrendo. Uma rápida iniciação, seguida de rápida propagação, produz o pico de alto peso molecular, e um processo mais lento, responsável pela fração de mais baixo peso molecular. Os dados mostram que o iniciador constitui

rapidamente uma estrutura ligada a dois ou três monômeros. Esta estrutura, provavelmente, é a responsável pela formação da fração de baixo peso molecular. Em outras palavras, o autor identifica duas espécies de iniciador no processo: 5 iniciador simples (monofuncional) e iniciador dilítio, que mantém-se em grande parte combinado com oligômero.

Process for Producing Polyolefins and Polyolefin Catalysts

Stricklen, P.M. (Phillips Petroleum Company), US Patent, number: 4.939.217,

10 03/07/1990.

Este trabalho registra o desenvolvimento de processo para produção de poliolefinas através de mistura de catalisadores suportados. O objetivo principal é determinar como produzir polímero com distribuição bimodal e como 15 determinar uma mistura de catalisadores adequada para isso.

O autor relata que poliolefinas com distribuição bimodal apresentam vantagens quanto ao processamento. Esses materiais apresentam mais rápida taxa de extrusão com mais baixo consumo de energia. Possuem menores perturbações no 20 escoamento do material fundido e melhores propriedades em aplicações, como em filmes, por exemplo.

Afirma-se que existem diversos métodos para a polimerização de poliolefinas objetivando distribuição multimodal. Cada qual possui suas desvantagens. Podem ser 25 produzidas utilizando-se alimentação de dois catalisadores em um único reator. Esta alternativa possui problemas quanto à controlabilidade e o produto final apresentará partículas com tamanhos diferentes, que com a estocagem e transporte, resultará em polímero heterogêneo. Polímero bimodal também 30 pode ser produzido utilizando-se reatores em série ou pela

mistura de polímeros prontos. Nestes dois casos há aumento nos custos de produção.

Emprega-se o processo lama para a condução das polimerizações, em um único reator.

5 O sistema catalítico empregado neste trabalho consiste de dois ou mais catalisadores metalocênicos, que possuem diferentes taxas de propagação e terminação, e um aluminoxano. O fenômeno de bimodalidade, no entanto, ocorre para razões específicas entre os metalocenos constituintes do catalisador. Com isso, se for preciso modificar a forma da
10 curva, precisa-se gerar um novo sistema catalítico. O autor pretende contornar este problema: procura produzir polímeros bimodais variados sem precisar de um novo catalisador.

Verificou-se que zircocenos são muito sensíveis à
15 transferência por hidrogênio, em contraposição aos titanocenos, que sofrem alterações insignificantes frente ao hidrogênio. Portanto, um sistema catalítico formado por zircocenos e titanocenos poderia produzir polímeros bimodais com perfis diferentes em função da concentração de hidrogênio
20 no meio.

Process for the Production of Polyethylene with a Broad and/or Bimodal Molecular Weight Distribution

Samuels, E.S.B., Karol, F.J. (Union Carbide Chemicals and
Plastics Company Inc.), US Patent, number: 4.918.038,
25 17/04/1990.

A patente registra um processo para produção de polietileno com distribuição larga e/ou multimodal em um único reator. O sistema catalítico consiste numa mistura de catalisadores Ziegler-Natta (oxi-haletos de vanádio),
30 modificadores (haletos orgânicos de B ou Al), promotores

(halo-orgânicos) e um aluminóxano, suportados em sílica, alumina e/ou outros suportes.

Os autores fazem alusão às características mecânicas do polímero bimodal. Em muitas aplicações, rigidez, força e resistência a agressões do meio são propriedades importantes. Essas propriedades estão relacionadas a polímeros com elevado peso molecular. Entretanto, estes materiais apresentam pouca processabilidade. Quando existe uma fração de baixo peso molecular, em menor quantidade, associada à distribuição, as propriedades importantes são mantidas, mas agora com melhor processabilidade, principalmente em relação à extrusão.

Citam as três estratégias mais importantes já propostas na literatura para a produção de polietileno bimodal. A primeira corresponde a misturar já prontos, polímeros com distribuições diferentes. Esta estratégia apresenta várias desvantagens, tanto operacionais (misturação de meio muito viscoso), quanto econômicas (elevado custo com misturadores e energia), para uma completa homogenização. Outra estratégia é empregar reatores em bateria ou multiestágios. Neste caso, podem ocorrer problemas de eficiência e, novamente, custos. A terceira e mais desejável proposta é a produção direta de polietileno bimodal em um único reator utilizando um único catalisador ou mistura de catalisadores.

O controle da forma da distribuição de peso molecular pode ser feito pela diferença entre a resposta que cada catalisador tem frente a variações na concentração de hidrogênio (agente de transferência). Quanto maior a

diferença entre as respostas maior o grau de bimodalidade do polímero.

O processo é conduzido em lama ou fase gasosa. Podem ser empregadas pequenas quantidades de α -olefinas com
5 três ou mais carbonos na cadeia. Faz-se a reação em um único reator, mas os autores relatam que a utilização de dois reatores leva a um maior grau de bimodalidade.

Process and Catalyst for Producing Polyethylene having a Broad Molecular Weight Distribution

10 Ewen, J.A., Welborn Jr., H.C. (Exxon Research and Engineering Co.), US Patent, number: 4.530.914, 23/07/1985.

Esta patente registrou o sistema catalítico e o processo para obtenção de polietileno tendo distribuição
15 larga ou multimodal. O objetivo é produzir polietileno em um único processo. Particularmente resina bimodal.

Os autores comentam rapidamente sobre uma característica interessante de polietilenos bimodais. Excelente processabilidade, ou seja, pode ser processado mais
20 rapidamente e com menor consumo de energia e num mesmo intervalo de tempo, quando comparados aos valores típicos para um polímero tradicional.

O processo foi desenvolvido procurando empregar apenas um único reator, contornando problemas operacionais
25 pertinentes a baterias de reatores. São consideradas as formas de condução em lama, solução e fase gasosa. O processo é capaz de produzir polietileno de alto peso molecular, com distribuição larga e bimodal. Isto vai em contraposição ao observado em catálise via metallocenos. Por esta razão
30 empregam-se sistemas catalíticos que consistem de, no mínimo,

dois catalisadores metallocênicos (de Zr ou Ti), cada um possuindo diferentes taxas de propagação e terminação com o etileno, e um único composto aluminoxano. Pequenas quantidades de α -olefinas superiores podem estar presentes, para a produção de polietileno linear de baixa densidade.

As faixas em que variam as razões entre os componentes são dadas. Os autores afirmam que a razão molar entre zircocenos e titanocenos variam muito e são os responsáveis por determinar a forma da distribuição de peso molecular (preferencialmente de 1:10 a 1:1).

Continuous Polymerization Models - Part II. Bath Reactor Polymerization.

Zeman, R.J., Amundson, N.R. (University of Minnesota), Chemical Engineering Science, 20, 1965. pp 637 - 664.

Um trabalho pioneiro com relação ao fenômeno de distribuição bimodal. Os autores procuraram analisar o controle da curva de distribuição de peso molecular. Como resultado, obtiveram curvas bimodais.

Trata-se de trabalho estritamente computacional, baseado no modelo de reator batelada não-isotérmico conduzindo uma polimerização simples. O mecanismo cinético consta de três etapas: iniciação pelo catalisador I, propagação e transferência ao monômero, que regenera I.

No entanto, os autores usaram a soma das concentrações de polímero vivo e morto para expressar a grandeza fração ponderal. Desta forma, curvas de distribuição mostravam-se bimodais. Um pico corresponderia ao polímero vivo e outro ao polímero morto. Tal polímero seria produzido caso houvesse a introdução repentina de um agente de terminação forte em curto espaço de tempo.

PRODUTOS

Sybron Chemicals

Esta indústria produz polímeros para toner com diferentes composições e distribuições de peso molecular.

- 5 Vários de seus grades são polímeros bimodais. Podemos citar alguns exemplos:

Nome Comercial	Composição	Polidispersão
X 347	Estireno Acrilato de butila α -metilestireno	17
D 932	Estireno Acrilato de 2-etil-hexila	7
D 30	Estireno Acrilato de 2-etil-hexila	8
C 300	Estireno Acrilato de 2-etil-hexila	11
T 395	Ácido metacrílico Estireno Acrilato de 2-etil-hexila	13
T 1200	Metacrilato de metila Estireno Acrilato de 2-etil-hexila Ácido metacrílico Metacrilato de metila	15

Todos os grades apresentam acentuado grau de bimodalidade. Especialmente os polímeros com polidispersão superior a dez. No entanto, esses materiais não possuem morfologia casca/núcleo, não são produzidos pelo processo descrito nessa patente e não são usados como suportes para aplicações químicas e biotecnológicas.

Exxon Chemical

Esta indústria produz o elastômero EPDM, à base de etileno e propileno, sob a denominação comercial de Vistalon, em que muitos de seus grades são bimodais.

Apresenta estes materiais e faz menções sobre as vantagens de se utilizar polímero bimodal como substituto da borracha. Os grades bimodais Vistalon são produzidos usando tecnologia própria da Exxon Chemical, distinta do processo

aqui descrito. Estes produtos únicos caracterizam-se por terem distribuição de peso molecular com "cauda" extensa, com uma elevada fração de alto peso molecular, resultando nos seguintes benefícios:

- 5 • alta eficiência de mistura;
- melhor dispersão de ingredientes;
- maiores taxas de extrusão de compostos;
- controle da geometria mais consistente;
- excelente consistência produto/batelada;
- 10 • chega-se a compostos (compósitos) de viscosidade baixa a elevados cisalhamentos

Abaixo são descritas as aplicações para esses materiais:

15 Mangueiras: vários tipos de EPDM Vistalon podem ser usados para fabricação de mangueiras. Entre esses, os novos *grades* bimodais mostram vantagens únicas pela combinação dos benefícios de EPDM amorfo, com suas propriedades elásticas, e de EPDM cristalino, por sua resistência "verde" e performance no processamento. Atualmente, a indústria automobilística é

20 muito exigente em relação ao desempenho de mangueiras a baixas e altas temperaturas.

 Corpos de selagem: as suaves e arredondadas formas dos modelos dos carros modernos exigem perfins de corpos de selagem mais complexos. Os polímeros EPDM bimodais permitem

25 uma maior flexibilidade na modelagem de peças, devido ao seu processamento mais fácil.

Uso do polímero com morfologia casca-núcleo e/ou com distribuição bimodal de pesos moleculares como suporte em aplicações químicas e biotecnológicas.

São apresentados aqui, exemplos de uso dos polímeros com morfologia casca/núcleo e/ou distribuição bimodal de pesos moleculares como suporte em aplicações químicas e biotecnológicas. Esses materiais podem ser usados
5 como adsorventes em processos de separação por adsorção e/ou absorção, ou como catalisadores em processo de transformação, após adsorção e suportação de enzimas, células, ou outros produtos químicos sobre as partículas. O uso desses polímeros nessas aplicações deve-se à alta porosidade e área específica
10 da casca polimérica, que se encontra na faixa de 10 a 100 m²/g.

Resultados comparativos, que consistem no estudo da adsorção de enzimas (por exemplo, lisozima) em três adsorventes de natureza diferenciada: hidroxiapatita,
15 poliestireno casca/núcleo e resina catiônica Amberlite Ira 120 na forma sódica. O objetivo da comparação é mostrar que o produto aqui avaliado pode ser utilizado de forma competitiva nas aplicações propostas. Foram investigados os efeitos do pH, da presença de tampão fosfato e da concentração inicial
20 da proteína na quantidade adsorvida através de um planejamento experimental. Os resultados obtidos para a adsorção de lisozima em hidroxiapatita, poliestireno casca/núcleo e na resina catiônica Amberlite Ira 120 são apresentados a seguir.

25 Hidroxiapatita

Os resultados obtidos para a adsorção de lisozima em hidroxiapatita são apresentados na Tabela 4, sendo que a variável x_1 refere-se à concentração de fosfato de sódio (0 a 10 mmol/L, correspondentes ao -1 e ao +1 respectivamente,
30 enquanto o 0 corresponde a 5 mmol/L), x_2 refere-se ao pH (6 a

10, correspondentes ao -1 e ao +1 respectivamente, enquanto o 0 corresponde a pH igual a 8) e x_3 corresponde à concentração inicial da proteína (0,2 a 0,8 g/L, correspondentes ao -1 e ao +1 respectivamente, enquanto o 0 corresponde a 0,5 g/L).

Condição experimental	x_1	x_2	x_3	Concentração de equilíbrio (g/L)	Massa adsorvida (mg/g hidroxiapatita)
1	-1	-1	-1	0,15	5,1
2	-1	-1	1	0,59	19,2
3	-1	1	-1	0,05	13,5
4	-1	1	1	0,34	40,2
5	1	-1	-1	0,05	13,6
6	1	-1	1	0,44	22,4
7	1	1	-1	0,02	21,4
8	1	1	1	0,20	44,6
9	-1	0	0	0,43	11,3
				0,43	11,5
				0,42	12,5
10	1	0	0	0,02	42,7
				0,02	42,5
				0,02	42,5
11	0	-1	0	0,31	20,5
				0,32	19,9
				0,32	19,4
12	0	1	0	0,02	37,1
				0,03	36,5
				0,03	36,8
13	0	0	-1	0,00	19,2
				0,00	19,1
				0,00	19,4
14	0	0	1	0,10	72,0
				0,12	70,2
				0,07	74,5

5 Tabela 4 - Resultados obtidos para os ensaios com hidroxiapatita.

As oito primeiras condições experimentais correspondem ao plano fatorial clássico. Tendo em vista a realização de réplicas para as condições experimentais de 9 a 10 14, foram calculadas as médias, os desvios e as variâncias para a massa de proteína adsorvida. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Condição experimental	Massa adsorvida média (mg/g HAP)	Desvio padrão	Variância
9	11,8	0,64	0,41

10	42,6	0,12	0,01
11	19,9	0,55	0,30
12	36,8	0,30	0,09
13	19,2	0,15	0,02
14	72,2	2,16	4,66

Tabela 5 - Massa adsorvida média para ensaios com hidroxiapatita.

Foram realizados testes F-Fisher para avaliar se as variâncias de cada condição experimental eram iguais. Os valores de F calculados podem ser visualizados na Tabela 6.

Condições Experimentais	F	Condições Experimentais	F	Condições Experimentais	F
9 - 10	31,000	10 - 11	0,044	11 - 13	13,000
9 - 11	1,363	10 - 12	0,148	11 - 14	0,065
9 - 12	4,593	10 - 13	0,571	12 - 13	3,857
9 - 13	17,714	10 - 14	0,003	12 - 14	0,019
9 - 14	0,089	11 - 12	3,370	13 - 14	0,005

Tabela 6 - Valores de F para as variâncias dos ensaios com hidroxiapatita.

Considerando 2 graus de liberdade, é possível afirmar que as variâncias não são diferentes com 95 % de certeza se os valores de F se situarem na faixa: $0,026 < F < 39$. Portanto, rigorosamente, as condições 10 - 14; 12 - 14 e 13 - 14 não possuem variâncias iguais. Isso permite concluir que a condição experimental 14 é diferente das demais. Entretanto, esta também é a condição onde houve maior quantidade de proteína adsorvida. Assim, para fins práticos, os erros correspondentes ao sistema cujo adsorvente é a hidroxiapatita serão considerados constantes e iguais à média das variâncias obtidas nas seis condições experimentais replicadas, que é igual a 0,92.

20 Poliestireno

Os resultados obtidos para a adsorção de lisozima em poliestireno são apresentados na Tabela 7 a seguir.

Condição experimental	x_1	x_2	x_3	Concentração de equilíbrio (g/L)	Massa adsorvida (mg/g poliestireno)
1	-1	-1	-1	0,08	12,0

2	-1	-1	1	0,45	35,8
3	-1	1	-1	0,04	17,0
4	-1	1	1	0,42	37,4
5	1	-1	-1	0,08	11,6
6	1	-1	1	0,49	20,3
7	1	1	-1	0,11	15,6
8	1	1	1	0,39	32,3
9	-1	0	0	0,25	21,6
				0,27	18,5
				0,30	16,4
10	1	0	0	0,28	24,3
				0,25	24,8
				0,29	20,3
11	0	-1	0	0,28	18,8
				0,21	23,4
				0,30	14,7
12	0	1	0	0,29	22,2
				0,26	23,2
				0,26	22,7
13	0	0	-1	0,07	15,3
				0,09	13,7
				0,06	16,0
14	0	0	1	0,45	36,8
				0,48	29,8
				0,47	31,7

Tabela 7 - Resultados obtidos para os ensaios com poliestireno.

A partir das réplicas experimentais, determinou-se a massa adsorvida média para cada condição experimental de 9 a 14, bem como as variâncias e os desvios de cada uma. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 8.

Condição experimental	Massa adsorvida média (mg/g poliestireno)	Desvio padrão	Variância
9	18,8	2,62	6,84
10	23,1	2,47	6,08
11	19,0	4,35	18,94
12	22,7	0,50	0,25
13	15,0	1,18	1,39
14	32,8	3,62	13,10

Tabela 8 - Massa adsorvida média para ensaios com poliestireno.

A fim de comparar as variâncias de cada condição experimental, foi realizado o teste F para as mesmas, tomadas

duas a duas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Condições Experimentais	F	Condições Experimentais	F	Condições Experimentais	F
9 - 10	1,125	10 - 11	0,321	11 - 13	13,628
9 - 11	0,361	10 - 12	24,333	11 - 14	1,446
9 - 12	27,373	10 - 13	4,376	12 - 13	0,180
9 - 13	4,923	10 - 14	0,464	12 - 14	0,019
9 - 14	0,522	11 - 12	75,773	13 - 14	0,106

Tabela 9 - Valores de F para as variâncias dos ensaios com poliestireno.

5 Considerando o intervalo de aceitação de F ($0,026 < F < 39$) para 2 graus de liberdade e com 95% de confiança, não se pode afirmar que as variâncias dos conjuntos 11-12 e 12-14 são iguais. Assim, o conjunto 12 é diferente dos demais. Entretanto, a análise das variâncias apresentadas na Tabela 8
10 indica que o conjunto 12 se difere exatamente por apresentar uma variância menor do que as outras. Será considerado no presente trabalho que os dados experimentais possuem variância constante e igual à média aritmética das variâncias calculadas, que é igual a 7,77.

15 Resina catiônica

Apresenta-se, na Tabela 10, a seguir, os resultados obtidos para a adsorção de lisozima na resina catiônica Amberlite Ira 120.

Os valores de massa média adsorvida são
20 apresentados na Tabela 11, bem como os desvios e as variâncias de cada condição experimental replicada.

Condição experimental	x ₁	x ₂	x ₃	Concentração de equilíbrio (g/L)	Massa adsorvida (mg/g resina)
1	-1	-1	-1	0,15	5,0
2	-1	-1	1	0,74	5,7
3	-1	1	-1	0,14	5,7
4	-1	1	1	0,67	11,9
5	1	-1	-1	0,17	2,3
6	1	-1	1	0,64	4,5
7	1	1	-1	0,21	5,1

8	1	1	1	0,63	6,8
9	-1	0	0	0,32	13,4
				0,44	3,1
				0,38	8,2
				0,20	27,7
10	1	0	0	0,51	0,0
				0,46	4,4
				0,46	0,0
11	0	-1	0	0,43	1,8
				0,38	6,1
				0,40	9,1
				0,42	7,2
12	0	1	0	0,38	10,8
				0,18	4,6
				0,17	5,0
13	0	0	-1	0,18	4,8
				0,64	14,7
				0,66	12,8
14	0	0	1	0,72	7,4

Tabela 10 - Resultados obtidos para os ensaios com a resina.

Condição experimental	Massa adsorvida média (mg/g resina)	Desvio padrão	Variância
9	8,2	5,15	26,52
10	10,5	14,49	209,85
11	2,6	3,13	9,82
12	9,0	1,80	3,24
13	4,8	0,20	0,04
14	11,6	3,79	14,34

Tabela 11 - Massa adsorvida média para ensaios com a resina.

A fim de avaliar a validade da hipótese de erros constantes durante o planejamento experimental, foi realizado o teste F para as condições experimentais de 9 a 14. Os valores de F obtidos são apresentados na Tabela 12.

Condições Experimentais	F	Condições Experimentais	F	Condições Experimentais	F
9 - 10	0,126	10 - 11	21,363	11 - 13	245,583
9 - 11	2,700	10 - 12	64,703	11 - 14	0,685
9 - 12	8,178	10 - 13	5246,333	12 - 13	81,083
9 - 13	663,083	10 - 14	14,631	12 - 14	0,226
9 - 14	1,849	11 - 12	3,029	13 - 14	0,003

Tabela 12 - Valores de F para as variâncias dos ensaios com a resina catiônica.

Conforme citado anteriormente, F deve estar na seguinte faixa: $0,026 < F < 39$. Desta forma, não é possível dizer que as variâncias dos conjuntos 9 - 13; 10 - 12; 10 -

13; 11 - 13; 12 - 13 e 13 - 14 são iguais. Avaliando-se os dados da Tabela 09, observa-se que as condições experimentais 10 e 13 apresentam, respectivamente, a maior e a menor variância. Como o número de graus de liberdade é muito
5 reduzido para que a análise seja feita com rigor, as variâncias para este sistema também serão consideradas constantes e iguais à média das seis condições experimentais, que corresponde a 43,97.

Comparação entre as variâncias

10 São apresentadas, na Tabela 13, as variâncias médias calculadas para cada adsorvente.

Adsorvente	Variância
Hidroxiapatita	0,92
Poliestireno	7,77
Resina	43,97

Tabela 13 - Variâncias médias para cada adsorvente.

Com os valores médios das variâncias de cada adsorvente, foi realizado o teste F para avaliar se as mesmas
15 eram iguais. Os valores de F obtidos para cada par de adsorventes são apresentados na Tabela 14.

Par de adsorventes	F
Hidroxiapatita/Poliestireno	0,118
Hidroxiapatita/Resina	0,021
Poliestireno/Resina	0,177

Tabela 14 - Valores de F para cada par de adsorventes.

Considerando 12 graus de liberdade para cada adsorvente, pode-se dizer, com 95 % de confiança, que as
20 variâncias dos conjuntos são iguais se F estiver compreendido no seguinte intervalo: $0,30 < F < 3,28$. Como os valores de F não se encontram neste intervalo, as variâncias de cada sistema são diferentes, com 95 % de confiança. Assim, pode-se inferir que a estrutura química dos adsorventes investigados
25 é diferenciada, conforme esperado, indicando que o mecanismo

pelo qual a adsorção ocorre também é diferente para cada adsorvente.

A comparação entre as variâncias médias apresentadas na Tabela 13 indica que há maior regularidade na estrutura da hidroxiapatita comparada com os demais adsorventes, uma vez que a variância deste sistema foi a menor. Por outro lado, a maior variabilidade foi obtida para a resina catiônica, o que pode estar associado a uma heterogeneidade da estrutura da mesma, já que não foi avaliado se a troca de íons hidrogênio por íons sódio foi eficiente. Além disso, a estabilidade química da resina pode ser outro fator que provoca a dispersão. Apesar dessa característica, essa resina vem sendo usada para fins de suportação de enzimas e compostos químicos, o que mostra o potencial de uso do material aqui produzido em aplica es semelhantes. Além disso, o material aqui produzido adsorve proteína em quantidades mais elevadas que o polímero comercial, comparável à do material inorgânico polar, na maior parte das condi es experimentais, o que reforça o uso potencial do produto para a aplica o definida.

A partir dos resultados obtidos para cada adsorvente, foi feito um ajuste linear, conforme a Equação 01 a seguir, a fim de verificar quais variáveis eram importantes na adsorção.

$$q = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (01)$$

A função objetivo utilizada para o ajuste, foi a de mínimos quadrados, uma vez que as variâncias foram consideradas constantes para cada adsorvente, conforme discutido anteriormente. Apresenta-se, a seguir, o resultado do ajuste linear de cada um.

Hidroxiapatita

Tendo em vista o modelo linear apresentado na Equação 01, foram estimados os parâmetros a_0 , a_1 , a_2 e a_3 para os resultados obtidos com hidroxiapatita. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 15.

Parâmetros	Valores estimados
a_0	30 ± 5
a_1	8 ± 7
a_2	8 ± 7
a_3	17 ± 7

Tabela 15: Parâmetros do modelo linear para adsorção da lisozima em hidroxiapatita.

A análise do ajuste linear realizado indica que as três variáveis consideradas, x_1 , x_2 e x_3 , são significativas no processo, conforme esperado. Entretanto, a partir dos valores obtidos para os parâmetros, a variável x_3 - concentração inicial de proteína - é mais importante do que as demais.

Poliestireno

O ajuste linear dos dados correspondentes à adsorção de lisozima em poliestireno de acordo com a Equação 01 foi realizado. Os parâmetros estimados podem ser visualizados na Tabela 16.

Parâmetros	Valores estimados
a_0	22 ± 1
a_1	$-0,7 \pm 2$
a_2	2 ± 2
a_3	9 ± 2

Tabela 16 - Parâmetros do modelo linear para adsorção da lisozima em poliestireno.

A comparação entre os parâmetros estimados permite inferir que a presença do fosfato (x_1) não é significativa no processo. Por outro lado, não é possível afirmar se o pH (x_2) é importante, dada a faixa em que o parâmetro a_2 pode variar.

Finalmente, a concentração inicial da proteína (x_3) é a principal variável na adsorção, o que era esperado, uma vez que esta afeta a força-motriz do processo. Esse resultado é muito bom, pois indica que o bom desempenho da resina produzida depende pouco das condições de operação, ampliando o espectro de condições em que o material pode ser empregado.

Resina catiônica

Os parâmetros do modelo linear descrito pela Equação 01 foram estimados para os resultados da adsorção de lisozima na resina catiônica. Apresenta-se, na Tabela 17, os valores obtidos.

Parâmetros	Valores estimados
a_0	7 ± 2
a_1	$-0,2 \pm 3$
a_2	2 ± 3
a_3	2 ± 3

Tabela 17 - Parâmetros do modelo linear para adsorção de lisozima em resina.

A partir da análise dos parâmetros estimados, pode-se concluir que a variável x_1 não é significativa no processo. Além disso, não é possível afirmar se as variáveis x_2 e x_3 são significativas, tendo em vista os erros paramétricos. Portanto, a resina comercial apresenta desempenho inferior ao do produto aqui desenvolvido em todo o espectro de condições operacionais analisado.

REIVINDICAÇÕES

1- "Processo de Preparação de Resina Polimérica com Distribuição de Pesos Moleculares Bimodal e/ou com Estrutura Casca-Núcleo" caracterizado pelo uso simultâneo de processos de polimerização em suspensão e emulsão, em um mesmo vaso reacional.

2- "Processo" de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso de um ou mais tipos distintos de monômeros na etapa correspondente ao processo de polimerização em suspensão.

3- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo uso de um ou mais tipos distintos de monômeros na etapa correspondente ao processo de polimerização em emulsão.

4- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo uso de um ou mais tipos distintos de monômeros na etapa correspondente ao processo de polimerização em suspensão e que também use um ou mais tipos distintos de monômeros na etapa de polimerização em emulsão.

5- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 4, caraterizado pelo uso de quaisquer tipos de monômero vinílico ou não-vinílico, como por exemplo estireno, alfa-metil-estireno, acrilato de butila, metacrilato de metila, acetato de vinila, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila, acrilamida, bisacrilamida, divinilbenzeno, estireno sulfonato de sódio, metacrilato de butila, cloreto de vinila, ácido itacônico, butadieno, acrilato de metila, dentre outros, tanto na etapa de polimerização em suspensão como na etapa de polimerização em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

6- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo uso de agentes de suspensão iônicos ou não-iônicos, como álcool polivinílico (com grau de hidrólise ate 99% e/ou peso molecular inferior a 300000), hidroxietilcelulose e hidróximetilcelulose (ambos com peso molecular inferior a 1000000), carboxi-metil-celulose (com peso molecular inferior a 1000000) fostato de cálcio tribásico, além de copolímeros formados por unidades de estireno e estireno sulfato de sódio ou estireno e ácido acrílico, dentre outros, tanto na etapa de polimerização em suspensão quanto na etapa de polimerização em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

7- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo uso de surfactantes iônicos ou não-iônicos, como dodecilsulfato de sódio, dodecil benzenosulfonato de sódio, dentre outros, tanto na etapa de polimerização em suspensão quanto na etapa de polimerização em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

8- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo de uso iniciadores solúveis na fase aquosa, como persulfato de potássio, persulfato de amônio, ou pelo uso de sistemas redox usando íon Fe(II) e cumenohidroperóxido ou dimetilhidroperóxido, dentre outros, tanto na etapa de polimerização em suspensão quanto na etapa de polimerização em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

9- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo uso de iniciadores solúveis na fase orgânica, como peróxido de benzoíla, azobisisobutironitrila, dentre outros, tanto na etapa de polimerização em suspensão

quanto na etapa de polimerização em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

5 "10- Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo uso de quaisquer tipos de aditivos com a função de agentes de transferência de cadeia para controle do peso molecular, tais como 1-dodecanotiol e outras, mercaptanas, tanto na etapa de polimerização em suspensão, quanto na etapa de polimerização em emulsão ou simultaneamente nas duas.

10 11- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo uso de quaisquer tipos de aditivos com a função de controlar o pH do meio reacional, tais como bicarbonato de sódio, dentre outros, tanto na etapa de polimerização em suspensão quanto na etapa de polimerização
15 em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

12- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo uso de quaisquer tipos de aditivos com a função de melhorar a estabilidade do látex, tais como estireno sulfonato de sódio, ácido acrílico,...dentre outros,
20 tanto na etapa de polimerização em suspensão quanto na etapa de polimerização em emulsão, ou simultaneamente nas duas.

13- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo uso de mecanismo de reação viva via radicais livres, sendo o mecanismo de controle de radicais
25 via reação de terminação reversível (mediação pelo uso de nitróxidos (TEMPO, 4-H-TEMPO, 4-OH-TEMPO, N-tert-butil-N-(1-dietil phosphono-2,2- dimetil propil)) ou via transferência atômica) ou via reação de transferência de cadeia reversível.

14- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a
30 13, caracterizado por serem os constituintes do processo de

polimerização em emulsão adicionados ou em conjunto ou de forma separada, sob qualquer forma de política de adição ao vaso no qual a reação de polimerização irá ocorrer simultaneamente.

5 15- "Processo" de acordo com as reivindicações 1 a 14, caracterizado por serem os constituintes do processo de polimerização em emulsão adicionados em qualquer instante, entre o instante de início da reação de polimerização em suspensão e um intervalo de 48 horas decorridas deste início.

10 16- "Resina Polimérica com Estrutura Casca-Núcleo", caracterizada por ser homopolímero, copolímero, terpolímero ou tetrapolímero produzida a partir do processo descrito nas reivindicações 1 a 15.

15 17- "Resina" de acordo com a reivindicação 16, caracterizada por apresentar estrutura morfológica tipo casca-núcleo.

20 18- "Resina" de acordo com as reivindicações 16 e 17, caracterizada por apresentar a curva de distribuição de peso molecular bimodal, trimodal ou tetramodal, cujo peso molecular ponderal médio seja inferior a 10.000.000.

 19- "Resina" de acordo com as reivindicações 16 a 18, caracterizada por apresentar curva de distribuição de pesos moleculares com índice de polidispersão inferior a 25.

25 20- "Resina" de acordo com as reivindicações 1 a 19, caracterizada por ter sido produzida a partir do uso de agente de suspensão álcool polivinílico com peso molecular inferior a 130000 e grau de hidrólise inferior a 95%.

30 21- "Uso" conforme descrito nas reivindicações anteriores, caracterizado por sua aplicação como suporte para qualquer outro tipo de material, como por exemplo, qualquer

tipo de material de natureza protéica existente na natureza, como albumina e lisozima, dentre outros.

22- "Uso" de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por sua aplicação como suporte para qualquer
5 outro tipo de material, como por exemplo, qualquer tipo de sal iônico como cloreto de cobre, cloreto de titânio, fluoreto de boro, dentre outros, e/ou componentes organometálicos, como alquil-alumínios, metalocenos, dentre outros.

10 23- "Uso" de acordo com as reivindicações 21 a 22, caracterizado por sua aplicação como adsorvente em processos de separação.

24- "Uso" de acordo com as reivindicações 21 a 23, caracterizado por sua aplicação como catalisador heterogêneo
15 em processos químicos e/ou biotecnológicos.

FIGURAS

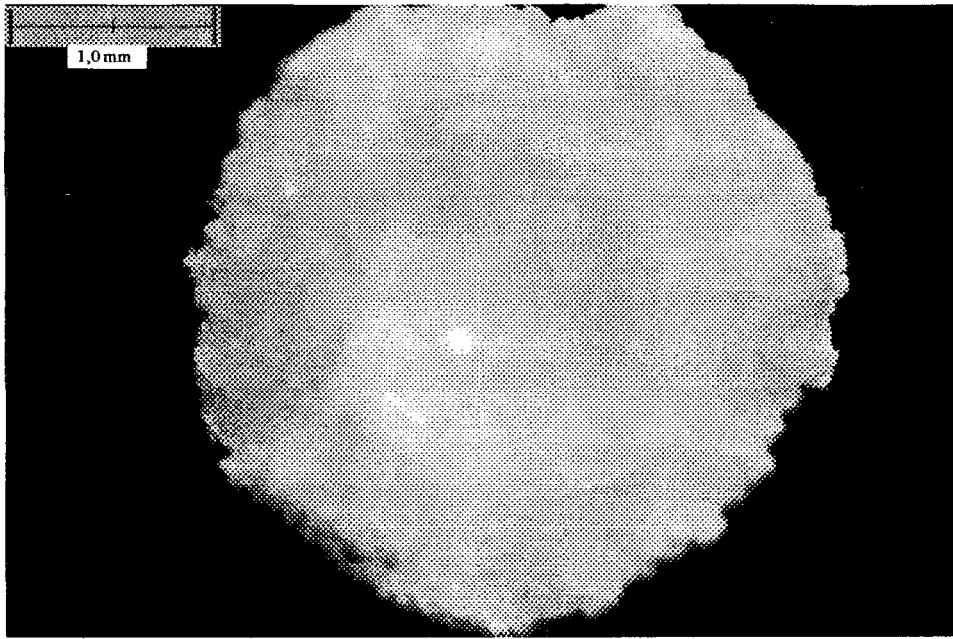


Figura 1

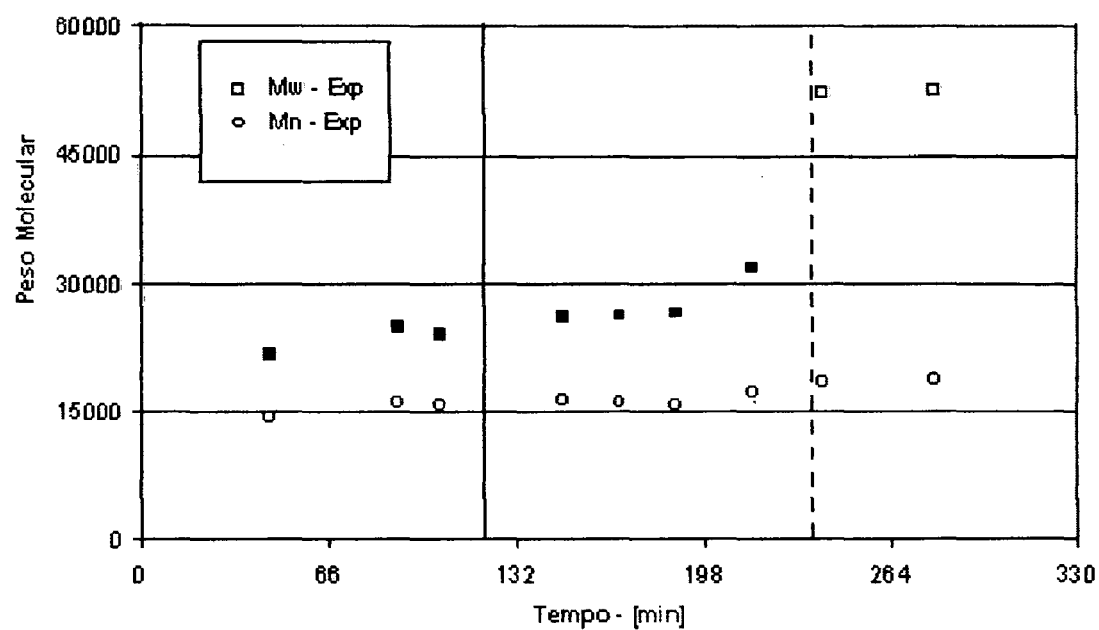


Figura 2

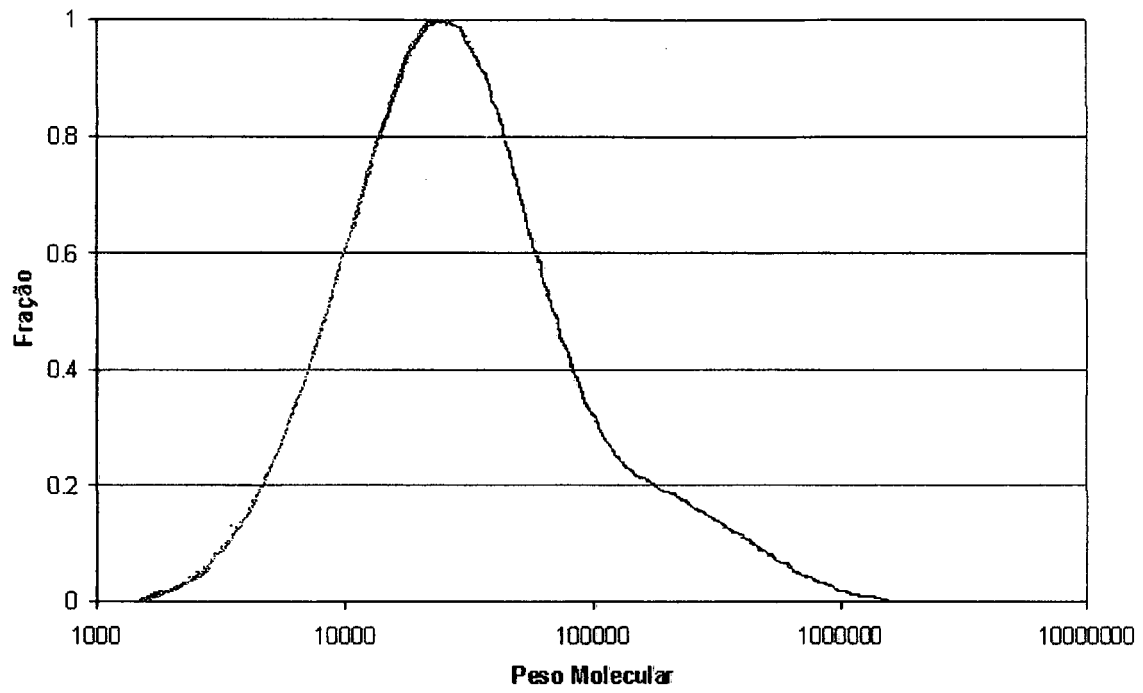


Figura 3

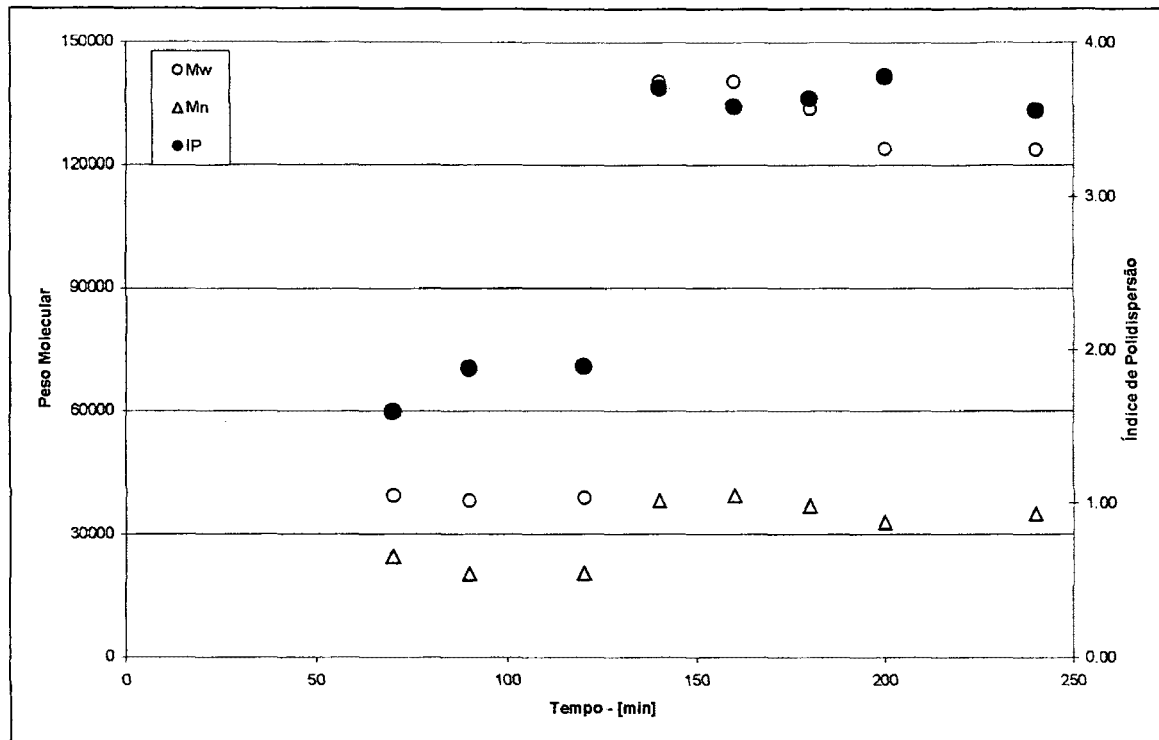


Figura 4

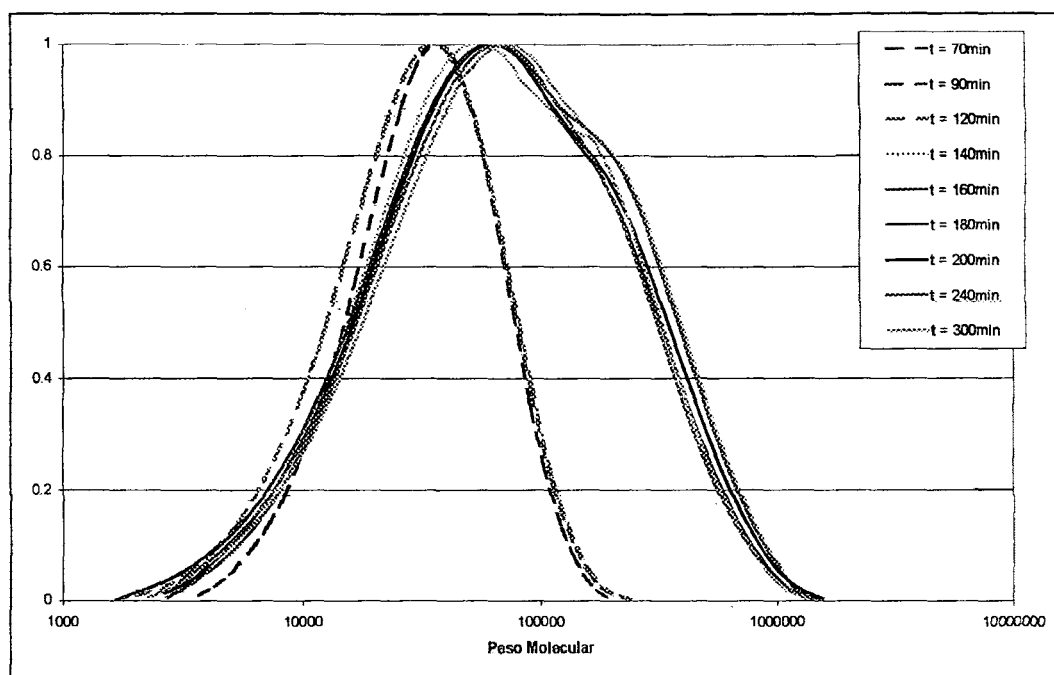


Figura 5

RESUMO

Patente de Invenção para "Processo de Preparação de Resina Polimérica com Distribuição Bimodal de Pesos Moleculares e/ou com Estrutura Casca-Núcleo e seu Uso".

5 A presente invenção refere-se a processo de obtenção de resinas poliméricas que apresentam curvas de distribuição de peso molecular bimodais e/ou estrutura morfológica tipo casca-núcleo. O processo de produção consiste no uso simultâneo dos processos de polimerização em
10 suspensão e em emulsão, em modo batelada, batelada alimentada ou contínuo. Resinas poliméricas com estrutura tipo casca núcleo são apresentadas como resultado do uso da técnica, bem como resinas poliméricas com distribuição de pesos moleculares tipicamente bimodais. Foram encontrados pesos
15 moleculares de até 1500000 e índices de polidispersão da ordem de 10. Além disso, tais materiais podem ser usados como suportes para uma ampla série de aplicações, como para imobilização de células e enzimas em aplicações biotecnológicas e absorção e adsorção de compostos orgânicos
20 e inorgânicos em soluções.