



ESTUDO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO E CARDANOL EM MEIOS HOMOGÊNEO E HETEROGÊNEO

Letícia de Albuquerque Galvão

Dissertação 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.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro
Setembro de 2016

ESTUDO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO E CARDANOL EM MEIOS
HOMOGENEO E HETEROGENEO

Letícia de Albuquerque Galvão

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^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Junior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2016

Galvão, Letícia de Albuquerque

Estudo da Copolimerização de Estireno e Cardanol em Meios Homogêneo e Heterogêneo/ Letícia de Albuquerque Galvão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXVII, 172 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 167-172.

1. Copolimerização de estireno e cardanol 2. Suporte para imobilização de enzimas 3. Modelo Cinético. I.Pinto, José Carlos Costa da Silva II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A minha família,

Rafael, Raphael, Neusa, Tia Nise e Boni.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer meu orientador, Prof. José Carlos Pinto, pelo estímulo e orientação que foi dada durante este trabalho. Seu apoio foi fundamental para a conclusão do trabalho.

Agradeço, também, a todos do LMSCP pelo bom convívio e ajuda. Principalmente ao Bruno e Amanda que me ajudaram diversas vezes para eu conseguir concluir a modelagem matemática.

Ao Laboratório de RMN do Instituto de Macromoléculas (IMA), pela realização das análises de RMN, e agradeço especialmente ao Eduardo Miguez.

Agradeço aos professores que me avaliaram pelo reconhecimento do meu potencial e à FAPERJ por me conceder a bolsa nota 10.

Acima de tudo, gostaria de agradecer à minha família e, principalmente, ao meu namorado e companheiro, Rafael, que me incentivaram até o final.

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

ESTUDO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO E CARDANOL EM MEIOS HOMOGENEO E HETEROGENEO

Letícia de Albuquerque Galvão

Setembro/2016

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Na indústria de polímeros, o cardanol, um subproduto do líquido da castanha de caju, tem demonstrado grande potencial. O grande diferencial do cardanol é que esta molécula parece ser capaz de alterar a hidrofobicidade de partículas e, devido às insaturações, é polimerizável. BESTETI *et al.* (2011) mostraram que o copolímero obtido com estireno, fonte tradicional, e cardanol tem uso promissor como suporte para imobilização de enzimas. Assim, o presente trabalho estuda o comportamento cinético de copolimerização de cardanol e estireno, através de experimentos realizados com diferentes técnicas de polimerização e desenvolvimento de modelo matemático que descreva os dados experimentais. Foi possível confirmar a copolimerização de estireno e cardanol para polimerizações utilizando as técnicas em massa, em suspensão, em emulsão e suspensão-emulsão simultâneas. Nos experimentos realizados foi possível observar o efeito inibitório causado pelo cardanol. A utilização do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN) na fase orgânica gerou altas taxas de reação e massas molares, minimizando a inibição observada. O uso de lauril sulfato de sódio (SLS) em fase aquosa também provoca a formação de polímero com altas taxas e com altas massas molares. As partículas obtidas para suporte de imobilização de enzima apresentaram resultados expressivos, com área específica similar a de suportes comerciais. Para entender a fundo o comportamento cinético da copolimerização de estireno e cardanol um modelo cinético foi proposto baseado na teoria do modelo último. Esse modelo só foi suficiente para descrever o comportamento cinético da reação, quando foi considerado efeito inibitório e presença de impurezas.

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

STYRENE AND CARDANOL COPOLYMERIZATION STUDY FOR
HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS SYSTEM

Letícia de Albuquerque Galvão

September/2016

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

In polymer industry, cardanol, a liquid byproduct of cashew nuts, has shown great potential. The main advantage of cardanol is the ability of changing materials hydrophobicity, and due to unsaturation, it is polymerizable. Besteti *et al.* (2011) showed the copolymer obtained by the reaction between styrene, a traditional monomer, and cardanol is promising as support for enzyme immobilization. Thus, this dissertation aims to study the kinetic behavior of cardanol and styrene copolymerization, through experiments using different polymerizations techniques and mathematical model developed to describe experimental data. It was possible to confirm styrene and cardanol copolymerization for mass, suspension, emulsion and suspension-emulsion polymerizations. It was also possible to observe an inhibitory effect caused by cardanol. The results using azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator in the organic phase showed high reaction rates and high molar masses, minimizing the inhibition observed. Using sodium lauryl sulfate (SLS) in aqueous phase also caused polymer with high rates and high molar masses. The particles for enzyme immobilization support showed significant results, with specific area similar to commercial supports. The proposed kinetic model, without considering inhibitory effect and impurity, was not successful to describe kinetics behavior of styrene and cardanol copolymerization.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS XII

LISTA DE TABELAS XIX

LISTA DE EQUAÇÕES.....XXI

NOMENCLATURA XXV

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Organização do Trabalho.....	2
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1	Cardanol.....	4
2.2	Estireno.....	7
2.3	Mecanismos de Polimerização.....	9
2.3.1	Polimerização em Cadeia Via Radicais Livres	10
2.4	Processos de Polimerização	12
2.4.1	Polimerização em Massa.....	13
2.4.2	Polimerização em Suspensão.....	15
2.4.3	Polimerização em Emulsão.....	17
2.4.4	Polimerização em Suspensão- Emulsão Simultâneas	19
2.5	Imobilização de Enzimas	21
2.6	Comentários Finais	22
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1	Polimerização em massa.....	23

3.1.1	Reagentes	23
3.1.2	Destilação do estireno	24
3.1.3	Materiais	26
3.1.4	Unidade Experimental	27
3.1.5	Procedimento Experimental.....	28
3.2	Polimerização em Suspensão e em Emulsão	29
3.2.1	Reagentes comuns.....	29
3.2.2	Reagentes para Polimerização em Suspensão.....	30
3.2.3	Reagentes para Polimerização em Emulsão.....	30
3.2.4	Materiais	30
3.2.5	Unidade Experimental	31
3.2.6	Procedimento Experimental para Polimerização em Suspensão	32
3.2.7	Procedimento Experimental para Polimerização em Emulsão	35
3.3	Polimerização combinando Suspensão e Emulsão	37
3.3.1	Procedimento Experimental.....	37
3.4	Polimerização em Suspensão-Emulsão simultâneas.....	39
3.4.1	Reagentes	39
3.4.2	Materiais	40
3.4.3	Unidade Experimental	42
3.4.4	Procedimento Experimental.....	42
3.5	Técnicas de Caracterização.....	46
3.5.1	Cromatografia de Permeação a Gel (GPC)	46

3.5.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
3.5.3	Análise Térmogravimétrica (TGA).....	48
3.5.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	49
3.5.5	Área Específica, Diâmetro Médio de Poro, Volume Específico de Poros.....	49
3.5.6	Tensão Superficial (Tensiômetro de placa)	51
3.5.7	Microscopia Óptica.....	51
3.5.8	Determinação da Conversão	51
4	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	55
4.1	Mecanismo Cinético	55
4.2	Balanço Material.....	61
4.3	Efeito Gel.....	76
4.4	Efeito Vítreo	79
4.5	Parâmetros Cinéticos e Resolução Matemática	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1	Experimentais	83
5.1.1	Análise de Tensão Interfacial.....	83
5.1.2	Polimerização em Massa.....	84
5.1.2.1	Considerações Finais	99
5.1.3	Polimerização em Suspensão	100
5.1.3.1	Considerações Finais	116
5.1.4	Polimerização em Emulsão.....	116
5.1.4.1	Considerações Finais	123

5.1.5	Polimerização combinando em Emulsão e Suspensão	124
5.1.5.1	Considerações Finais	133
5.1.6	Polimerização em Suspensão-Emulsão Simultâneas	134
5.1.6.1	Considerações Finais	144
5.2	Modelo Matemático.....	144
5.2.1	Validação do modelo para polimerização do estireno	144
5.2.2	Estimação de Parâmetros	152
5.2.3	Considerações Finais	163
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
6.1	Conclusões.....	164
6.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	165
7	BIBLIOGRAFIA	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 – Estrutura molecular do cardanol.....	4
Figura 2-2 – Artigos publicados sobre cardanol nos últimos 10 anos.....	6
Figura 2-3 - Fórmula química do estireno.....	7
Figura 3-1 – Unidade de destilação de estireno.....	25
Figura 3-2 – Condensador e balão de coleta – Unidade de destilação de estireno.....	25
Figura 3-3 – <i>Cold trap</i> – Unidade de destilação de estireno.....	25
Figura 3-4 - Unidade experimental usada para a polimerização em massa.....	27
Figura 3-5 - Unidade experimental polimerização em suspensão e em emulsão.....	32
Figura 3-6 – Unidade experimental polimerização suspensão-emulsão simultânea.....	42
Figura 5-1 – Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em massa com $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	86
Figura 5-2 – M_n x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	87
Figura 5-3 – M_w x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	87
Figura 5-4 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em massa com $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	89
Figura 5-5 - M_n x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com $T=110^{\circ}\text{C}$	89
Figura 5-6 – M_w x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com $T=110^{\circ}\text{C}$	90

Figura 5-7 – Espectros FTIR para amostras do produto final obtido a 90 °C.	91
Figura 5-8 – Espectros de FTIR polímero com 2,5% de cardanol x poliestireno obtidos a 90 °C.	92
Figura 5-9 – Espectros de FTIR polímero com 5% de cardanol x poliestireno obtidos a 90 °C.	92
Figura 5-10 - Espectros FTIR para amostras do produto final obtido a 110 °C.	93
Figura 5-11 - Espectros de FTIR polímero com 2,5% de cardanol x poliestireno obtidos a 110 °C.	94
Figura 5-12 - Espectros de FTIR polímero com 5% de cardanol x poliestireno obtidos a 110 °C.	94
Figura 5-13 – Curvas TGA para amostras de reações conduzidas a 90 °C.	95
Figura 5-14– Curvas TGA para amostras de reações conduzidas a 110 °C.	96
Figura 5-15 – Espectros de RMN de poliestireno e do copolímero PS-co-cardanol preparado a 110 °C com 5% de cardanol.....	97
Figura 5-16 - Espectros de RMN de Cardanol e do copolímero PS-co-cardanol preparado a 110 °C com 5% de cardanol.....	99
Figura 5-17 – Sistema após 1 mês de repouso do experimento S1.	100
Figura 5-18 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.....	101
Figura 5-19 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S3.....	101
Figura 5-20 – Camada 1 e 4 sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.	102
Figura 5-21 - Camada 5, 6 e 7 do sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.	103
Figura 5-22 - Dificuldade em retirar as amostras das camadas do experimento S3.....	104
Figura 5-23 - Camada 1 e 7 sistema após 1 mês de repouso do experimento S3.....	105

Figura 5-24 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S4.....	106
Figura 5-25 - Camadas sólidas na parte superior do sistema obtido do experimento S4.	107
Figura 5-26 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S5.....	107
Figura 5-27 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em suspensão.....	110
Figura 5-28 – Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão.....	110
Figura 5-29 – Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão.....	111
Figura 5-30 – Espectros FTIR polimerização em suspensão.	112
Figura 5-31 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S2. ..	113
Figura 5-32 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S3. ..	113
Figura 5-33 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S4. ..	114
Figura 5-34 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S5. ..	114
Figura 5-35 – Curvas de TGA de amostras de reação de polimerização em suspensão.	115
Figura 5-36 – Amostras e reator ao final da reação do experimento E1.	117
Figura 5-37 - Amostras e reator ao final da reação do experimento E2.....	117
Figura 5-38 – Sistema ao final da reação E3.....	118
Figura 5-39 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em emulsão.....	120

Figura 5-40 – Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em emulsão.	120
Figura 5-41 – Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em emulsão.	121
Figura 5-42 - Espectros FTIR polimerização em emulsão.	122
Figura 5-43 - Curvas TGA de amostras de polímeros obtidos na polimerização em emulsão.	123
Figura 5-44 – Agitador no final do Experimento 1.	124
Figura 5-45 – Agitador antes da introdução da fase orgânica no Experimento 2.	125
Figura 5-46 – Experimento 3: assim que a agitação foi desligada, 3min após o término da agitação e amostras recolhidas ao longo da reação.	125
Figura 5-47 – Sistema no final do Experimento 4.	126
Figura 5-48 - Sistema no final do Experimento 5.	126
Figura 5-49 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações combinando em emulsão e suspensão.	128
Figura 5-50 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações combinando em emulsão e suspensão.	128
Figura 5-51 - Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações combinando em emulsão e suspensão. Fonte: elaboração própria.	129
Figura 5-52 - Espectros FTIR polimerização combinando suspensão e emulsão.	130
Figura 5-53 - Espectros de FTIR do poliestireno e do copolímero obtido no Experimento 3.	131
Figura 5-54 - Espectros de FTIR do poliestireno e do copolímero obtido no Experimento 4.	131

Figura 5-55 - Espectros de FTIR do poliestireno e do copolímero obtido no Experimento 5.	132
Figura 5-56 - Curvas TGA de amostras de polimerização combinando suspensão e emulsão.	133
Figura 5-57 – Polimerização casca núcleo com uma hora na etapa de polimerização em suspensão após secagem.	134
Figura 5-58 - Polimerização casca núcleo com uma hora e meia na etapa de polimerização em suspensão após secagem.	135
Figura 5-59 – Sistema no final da polimerização casca núcleo com uma hora e meia na etapa de polimerização em suspensão.	135
Figura 5-60 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN1.	137
Figura 5-61 - Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN1.	137
Figura 5-62 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN2.	138
Figura 5-63 - Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN2.	139
Figura 5-64 - Espectros de FTIR para amostras de polímero coletadas no experimento CN1.	141
Figura 5-65 - Espectros de FTIR para amostras de polímero coletadas no experimento CN2.	141
Figura 5-66 – Curvas TGA para amostras do experimento CN1.	142
Figura 5-67 - Curvas TGA para amostras do experimento CN2.	143

Figura 5-68 – Comparação das massas molares do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para...	145
Figura 5-69 - Comparação da conversão do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para.....	146
Figura 5-70 - Comparação das massas molares do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para...	147
Figura 5-71 - Comparação da conversão do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para.....	148
Figura 5-72 - Comparação das massas molares do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	149
Figura 5-73 - Comparação das conversões do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	150
Figura 5-74 - Comparação das massas molares do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	151
Figura 5-75 - Comparação das conversões do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$	151
Figura 5-76 – Comparação entre conversões obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	152
Figura 5-77 - Comparação entre M_n obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	153
Figura 5-78 - Comparação entre M_w obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	153

Figura 5-79 - Comparação entre conversões obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	155
Figura 5-80 - Comparação entre M_n obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	155
Figura 5-81 - Comparação entre M_w obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	156
Figura 5-82 - Resultados experimentais x modelo para conversão da homopolimerização a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$	157
Figura 5-83- Resultados experimentais x modelo para M_n da homopolimerização a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$	157
Figura 5-84 - Resultados experimentais x modelo para M_w da homopolimerização a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$	158
Figura 5-85 - Resultados experimentais x modelo para conversão da homopolimerização a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	158
Figura 5-86 - Resultados experimentais x modelo para M_n da homopolimerização a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	159
Figura 5-87 - Resultados experimentais x modelo para M_w da homopolimerização a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	159
Figura 5-88 - Resultados experimentais x modelo experimentais para as copolimerizações a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$	161
Figura 5-89 - Resultados experimentais x modelo experimentais para as copolimerizações a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Propriedades do cardanol.	5
Tabela 2-2 - Propriedades do estireno.	8
Tabela 3-1 - Reações de polimerização em massa.	28
Tabela 3-2 - Reações de polimerização em suspensão.	34
Tabela 3-3 - Reações de polimerização em emulsão.	36
Tabela 3-4 – Reações de polimerização em suspensão e emulsão mistas.	38
Tabela 3-5 – Condições experimentais etapa polimerização em suspensão.	43
Tabela 3-6 - Massa dos componentes envolvidos na etapa de emulsão.	44
Tabela 4-1 - Tempo de meia-vida do PBO em diferentes temperaturas.	57
Tabela 4-2 - Parâmetros cinéticos.	80
Tabela 4-3 – Massas molares dos componentes iniciais.	82
Tabela 5-1 – Análise de tensão interfacial dos sistemas Ar, água, Estireno e Cardanol.	83
Tabela 5-2 – Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização em massa. .	84
Tabela 5-3 – Análise quantitativa camadas experimento S2.	103
Tabela 5-4 - Análise quantitativa camadas experimento S3.	106
Tabela 5-5 - Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização em suspensão.	108
Tabela 5-6 - Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização em emulsão.	118

Tabela 5-7 - Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização combinando reagentes de suspensão e emulsão.	127
Tabela 5-8 – Resultados Conversão e Massas Molares experimento CN1.	136
Tabela 5-9 - Resultados Conversão e Massas Molares experimento CN2.....	138
Tabela 5-10 – Análise morfológica partículas sintetizadas no experimento CN1.	143

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2-1	11
Equação 2-2	12
Equação 3-1	52
Equação 3-2	52
Equação 3-3	53
Equação 3-4	53
Equação 3-5	53
Equação 3-6	54
Equação 3-7	54
Equação 4-1	61
Equação 4-2	62
Equação 4-3	62
Equação 4-4	62
Equação 4-5	62
Equação 4-6	63
Equação 4-7	63
Equação 4-8	63
Equação 4-9	64
Equação 4-10	64

Equação 4-11	65
Equação 4-12	65
Equação 4-13	66
Equação 4-14	66
Equação 4-15	67
Equação 4-16	67
Equação 4-17	67
Equação 4-18	68
Equação 4-19	68
Equação 4-20	68
Equação 4-21	69
Equação 4-22	69
Equação 4-23	69
Equação 4-24	70
Equação 4-25	70
Equação 4-26	71
Equação 4-27	71
Equação 4-28	71
Equação 4-29	72
Equação 4-30	72
Equação 4-31	72

Equação 4-32	72
Equação 4-33	72
Equação 4-34	73
Equação 4-35	73
Equação 4-36	73
Equação 4-37	74
Equação 4-38	74
Equação 4-39	74
Equação 4-40	75
Equação 4-41	75
Equação 4-42	75
Equação 4-43	75
Equação 4-44	76
Equação 4-45	76
Equação 4-46	76
Equação 4-47	77
Equação 4-48	77
Equação 4-49	77
Equação 4-50	77
Equação 4-51	78
Equação 4-52	78

Equação 4-53	78
Equação 4-54	78
Equação 4-55	79
Equação 4-56	81
Equação 4-57	81
Equação 4-58	81

NOMENCLATURA

$\Delta m_{Mon\ Alim}$ - massa de monômero alimentada na etapa de emulsão entre os tempos sucessivos de amostragem;

A_1, A_2 e A_3 - constantes empíricas para efeito gel definidas por Hui & Hamielec (1972);

Conv – conversão;

$D_{i,j}$ – número de mols de cadeia polimérica, que contém i meros de M_1 , j meros de M_2 e que tem a espécie 1 no sítio ativo;

f - fator de eficiência do iniciador;

I – número de mols de iniciador;

IP - índice de polidispersão;

k_1 - constante cinética de iniciação da cadeia polimérica para o M_1 ;

k_2 - constante cinética de iniciação da cadeia polimérica para o M_2 ;

k_d - constante cinética de dissociação do iniciador;

k_{I1} - constante cinética de auto-iniciação do estireno;

k_{p0} - constante cinética de propagação sem efeito vítreo;

k_{pij} - constante cinética de propagação do radical i com monômero j ;

k_{tc0} - constante cinética de terminação sem efeito gel;

$k_{tcl,j}$ - constante cinética de terminação por combinação do radical i com o radical j ;

k_{td} - constante cinética de terminação por desproporcionamento;

$k_{tri,j}$ - constante cinética de transferência de cadeia do radical do tipo i para o monômero do tipo j ;

$m_{Água}$ - massa total de água;

m_{AS} - massa de agente de suspensão;

m_{Bicarb} - massa de bicarbonato de sódio;
 $m_{Emulsif}$ - massa de emulsificante;
 m_{hid} - massa de hidroquinona presente na solução aquosa de hidroquinona 1 % (p/p);
 $m_{I Emuls}$ - massa de iniciador da etapa de emulsão;
 $m_{I Susp}$ - massa de iniciador da etapa de suspensão;
 $m_{MonAlimN+1}$ - massa de monômero alimentada até o instante N+1;
 $m_{MonCarga}$ - carga inicial de monômero adicionada no início da etapa de emulsão alimentada;
 $m_{Mon Susp}$ - massa de monômero adicionada na etapa da suspensão;
 m_{seca} - massa seca das amostras;
 $m_{Total N+1}$ - massa total de reagente presente no reator no instante N+1;
 $m_{úmida}$ - massa da amostra retirada do reator;
 M_0 - número de mols iniciais dos reagentes;
 M_1 - número de mols de monômero de estireno;
 M_2 - número de mols de monômero de cardanol;
 MMn - massa molar média numérica;
 MMw - massa molar média ponderal;
 $P_{i,j}$ - número de mols de cadeia polimérica radicalar que contém i meros de M_1 , j meros de M_2 e que tem a espécie 1 no sítio ativo;
 $PM1$ - massa molar de estireno;
 $PM2$ - massa molar de cardanol;
 $Q_{i,j}$ - número de mols de cadeia polimérica radicalar que contém i meros de M_1 , j meros de M_2 e que tem a espécie 2 no sítio ativo;
 R - número de mols de radical primário;
 r_1 - razão de reatividade do monômero 1;

r_2 - razão de reatividade do monômero 2.

T - temperatura de reação;

t_{amN} - tempo de amostragem no instante N;

T_g - temperatura de transição vítrea;

\bar{V} - a vazão média entre os dois tempos de amostragem;

V - volume inicial do sistema de polimerização em massa;

V_{fcr1} - volume livre calculado no início da reação;

V_{fcr2} - volume livre crítico para o efeito vítreo;

V_{fM} - volume livre do monômero;

V_{fP} - volume livre do polímero;

V_M - volume do monômero;

V_p - volume do polímero.

Símbolos Gregos

α - coeficiente de expansão térmica;

ψ - constante de terminação cruzada;

ρ - densidade do estireno na temperatura de 25 °C, 0,9 g.mL⁻¹;

$\mu_{k,l}$ - momento estatístico para as cadeias dormentes de ordem k e l;

$\lambda_{k,l}$ - momento estatístico para as cadeias vivas com o estireno no sítio ativo de ordem k e l;

$\xi_{k,l}$ - momento estatístico para as cadeias vivas com o estireno no sítio ativo de ordem k e l.

1 INTRODUÇÃO

Devido às oscilações de preço e os possíveis impactos ambientais causados pelo petróleo, tem aumentado o interesse pelo uso de fontes renováveis, em substituição ao petróleo e seus derivados. Por exemplo, na indústria de polímeros, uma fonte renovável que tem ganhado espaço é o líquido da castanha de caju (BALGUDE & SABNIS, 2014).

O cardanol, um subproduto do líquido da castanha de caju, tem demonstrado grande potencial para uso na indústria de polímeros. Esse composto é um derivado fenólico que apresenta uma cadeia C15 na posição meta, apresentando ainda uma, duas ou três insaturações duplas (KIM et al., 2003). O fato de ser um derivado fenólico faz com que o cardanol tenha um caráter hidrofílico; ao mesmo tempo, a longa cadeia carbônica na posição meta confere ao composto um caráter hidrofóbico. Além disso, devido às insaturações, o cardanol é polimerizável.

Apesar da intensificação da produção de polímeros a partir de fontes renováveis, existem ainda alguns problemas que fazem com que ainda não tenha ocorrido a consolidação do uso dessas fontes. Dentre esses problemas, é possível citar o elevado custo de produção e a baixa resistência mecânica dos materiais oriundos de fontes não convencionais (BRITO *et al.*, 2011).

Sendo assim, uma opção muito utilizada é a copolimerização de monômeros de fontes renováveis com monômeros de fontes tradicionais, juntando vantagens de ambos monômeros e minimizando as desvantagens relativas dos materiais. Dentre esses copolímeros, é possível citar o copolímero obtido da reação entre estireno e cardanol, que tem mostrado uso promissor para a produção de partículas destinadas à imobilização de enzimas (BESTETI *et al.*, 2011).

1.1 MOTIVAÇÃO

Besteti *et al.* (2011) mostraram que o copolímero obtido da reação de polimerização simultânea em emulsão e suspensão de estireno e cardanol gera um produto promissor para uso como suporte na imobilização de enzimas. Isto ocorre

devido à área específica ($6,2 \text{ m}^2/\text{g}$) e faixa de diâmetro médio de poros ($251,2 \text{ \AA}$) do material poroso obtido. Além disso, o uso combinado de cardanol e de estireno permite a manipulação da hidrofobicidade do material produzido e a adaptação do suporte às características da enzima.

Apesar de tal aplicação já ser conhecida, o estudo da cinética da reação que gera o copolímero de estireno e cardanol ainda não é estudada. Assim, visando a intensificar o uso e conhecimento do copolímero de estireno e cardanol, e também tornar possível a otimização das condições de reação, faz-se necessário o estudo do mecanismo da reação de copolimerização.

1.2 OBJETIVOS

Com base no que foi descrito, o objetivo principal do presente trabalho é estudar o comportamento cinético de copolimerização de cardanol e estireno. Para tal objetivo ser atingido, foram feitos experimentos de polimerizações em massa, em suspensão, em emulsão e suspensão-emulsão simultâneas. Além dos experimentos, foram propostos modelos cinéticos para a polimerização em massa, a fim de caracterizar as razões de reatividade e a constante de terminação cruzada para esse sistema de reação.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A dissertação está estruturada em seis capítulos, incluindo essa breve introdução. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre o monômero renovável (cardanol) e monômero tradicional (estireno) utilizados no trabalho, os tipos de polimerização empregados (polimerização em massa, suspensão, emulsão e suspensão-emulsão simultâneas) e, por fim, uma breve revisão sobre imobilização de enzimas. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados nos ensaios experimentais realizados para obtenção das resinas poliméricas e os procedimentos analíticos usados para caracterização das propriedades de interesse. A unidade experimental, os equipamentos e os reagentes utilizados também estão apresentados neste capítulo. O Capítulo 4 apresenta dois modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a polimerização em massa de estireno e cardanol. Os resultados e discussões dos experimentos realizados e do modelo matemático proposto para a copolimerização em

massa de cardanol e estireno são apresentados no Capítulo 5. Finalmente, no Capítulo 6 é destinado à apresentação das principais conclusões obtidas. Além disso, sugestões para trabalhos futuros oriundos dos estudos realizados neste trabalho são também apresentadas.

O trabalho foi conduzido no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). As análises de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Área específica, Diâmetro Médio de Poro e Volume Específico de Poros foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol). A análise de Tensão Superficial foi realizada com o apoio da equipe do Laboratório de Engenharia Química (LADEQ). A caracterização de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi feita com suporte do Laboratório de RMN do Instituto de Macromoléculas (IMA).

2 REVISÃO DA LITERATURA

O objetivo do presente capítulo é apresentar um panorama sobre o monômero renovável (cardanol) e o monômero tradicional (estireno) utilizados no trabalho, bem como descrever os tipos de processos de polimerização empregados: em massa, em emulsão, em suspensão e em suspensão-emulsão simultâneas. Em seguida, é feita uma breve revisão sobre o tema da imobilização de enzimas, tendo em vista que o copolímero estudado no trabalho apresenta grande potencial para essa aplicação.

2.1 CARDANOL

O cardanol é um composto renovável derivado da castanha de caju (*Anacardium occidentale L.*). O cardanol é um derivado fenólico com uma cadeia C15 na posição meta, que pode ter uma, duas ou três insaturações duplas (BESTETI *et al.*, 2011). A Figura 2-1 mostra a estrutura química do cardanol. Vale salientar que n pode assumir os valores 2, 4 e 6, dependendo do número de insaturações presentes. Além disso, o cardanol disponível comercialmente é constituído por uma mistura dessas possíveis estruturas (FERREIRA *et al.*, 2012).

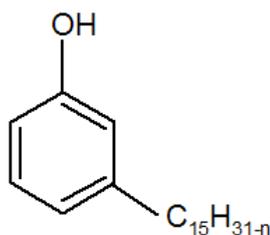


Figura 2-1 – Estrutura molecular do cardanol.

Fonte: FERREIRA *et al.* (2012).

O cardanol é um líquido vermelho que apresenta diversas propriedades físicas e químicas que o tornam um substituto eficaz do fenol em diversas aplicações

(ANTONY, 1993). Algumas propriedades do cardanol estão apresentadas na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Propriedades do cardanol.

Propriedade	Informação
Massa molar	298-304 (dependendo do número de insaturações)
Densidade	0.927 – 0.934 a 30°C
Ponto de ebulição	228-235°C
Viscosidade	45-60 cP a 30°C

Fonte: Adaptado de ANTONY (1993) e CARDOCHEM INDUSTRIES (2016).

O cardanol é obtido a partir do líquido da casca da castanha de caju (*cashew nut shell liquid*, CNSL). Esse líquido contém dois constituintes principais: o ácido anacárdico e o cardol (material não ácido). Dentre os objetivos da extração do cardanol, o principal é fornecer um método simples e econômico para separar o ácido anacárdico do cardol, sendo o cardanol um subproduto dessa operação (CARDOCHEM INDUSTRIES, 2016).

A extração do cardanol é feita destilando o líquido da castanha de caju à vácuo, em pressões em torno de 3-4 mmHg. Como apresentado na Tabela 2-1, a faixa de ebulição do cardanol é de 228-235°C, obtendo-se nessa faixa de temperaturas a fração de destilado correspondente a este composto (ANTONY, 1993).

Apesar de ser um subproduto do líquido da castanha de caju, o estudo sobre o cardanol tem crescido muito nos últimos anos. Uma busca de artigos científicos realizada na base de dados *Web of Science* indicou 961 trabalhos que citavam o cardanol no resumo e/ou no título. Com os dados da busca, foi possível elaborar a evolução temporal dos artigos que abordam o tema cardanol nos últimos 10 anos, como mostrado na Figura 2-2.

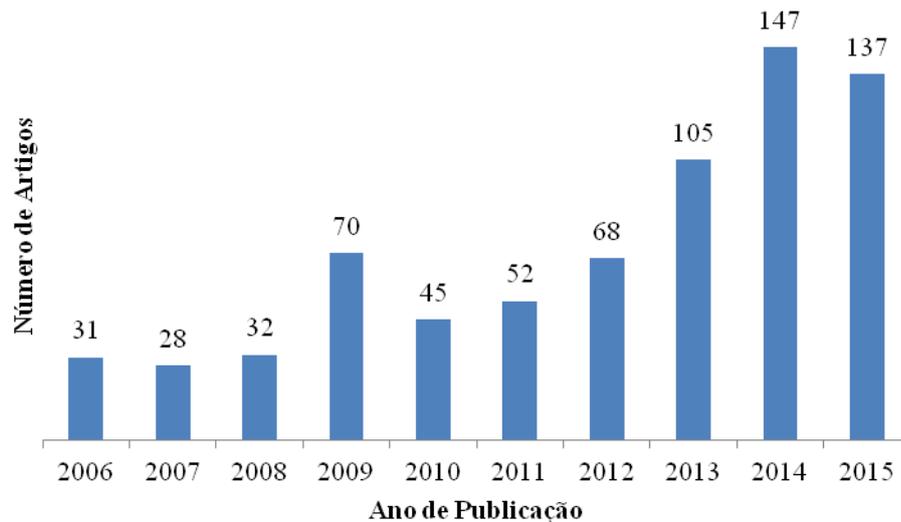


Figura 2-2 – Artigos publicados sobre cardanol nos últimos 10 anos.
 Fonte: Elaboração própria, baseada nos dados do Web of Science.

Com base na análise temporal da Figura 2-2, é possível notar que o número de publicações nos últimos 10 anos (715) correspondem a quase 75% de todos os artigos publicados sobre o tema, sendo 40% desse total publicado nos últimos 3 anos. Dos 961 artigos identificados, a maioria tratava das aplicações do cardanol e introdução do cardanol para a melhora de propriedades de alguns materiais. Como exemplos pode-se citar o artigo "*Improvement in Impact Strength of Modified Cardanol-Bonded Cellulose Thermoplastic Resin by Adding Modified Silicones*" (SOYAMA *et al.*, 2014) e o artigo "*Air-drying bio-based polyurethane dispersion from cardanol: Synthesis and characterization of coatings*" (PATEL *et al.*, 2014).

A possibilidade de utilizar o cardanol em diversas aplicações se deve principalmente a forma como essa molécula é capaz de alterar hidrofobicidade de materiais, como apresentado por Besteti *et al.* (2011). Assim, o cardanol é suscetível a alterações estruturais tanto no grupo hidroxilo, como no anel aromático e na cadeia lateral, de modo a adquirir propriedades específicas para inúmeras aplicações (SAI CHEMICALS, 2015). Dentre as possíveis aplicações, destaca-se formulação de revestimentos, estabilizadores, antioxidantes e resinas poliméricas (BESTETI *et al.*, 2011). Em termos de aplicações na área de polímeros, vale destacar que a presença de

insaturações na cadeia lateral do cardanol faz com que possa ocorrer reticulação na polimerização (SAI CHEMICALS, 2015).

O cardanol vem sendo também empregado como monômero ou aditivo em algumas polimerizações na presença de outros monômeros (copolimerizações). Besteti *et al.* (2011), por exemplo, apresentaram o "*Production of core-shell polymer particles-containing cardanol by semibatch combined suspension/emulsion polymerization*", em que descrevem a produção de partícula de polímero para imobilização de enzimas por meio da técnica de polimerização simultânea em suspensão-emulsão. Entretanto, além de participar de copolimerizações, o cardanol pode ser ainda utilizado para a obtenção do poli(cardanol) por polimerização em massa por via catiônica, empregando ácido sulfúrico ou por policondensação, pelo grupo hidroxila ou por polimerização enzimática (BESTETI, 2009). Foi possível observar diversos estudos sobre a mistura de poli(cardanol) e polianilina, promissora como material condutivo. Entre os artigos encontrados cita-se "*New in situ Blends of Polyaniline and Cardanol Bio-Resins*" (SOUZA JUNIOR *et al.*, 2008). Por fim é importante ressaltar que não foi possível encontrar nenhum estudo sobre a cinética do cardanol.

2.2 ESTIRENO

Estireno (também muito conhecido como vinilbenzeno) é um hidrocarboneto aromático não saturado, com fórmula molecular: $C_6H_5CHCH_2$, apresentado Figura 2-3. Esse composto é um líquido incolor, inflamável, de odor doce e altamente volátil (NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2011).

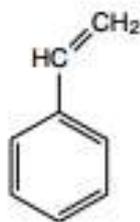


Figura 2-3 - Fórmula química do estireno.

Fonte: NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (2011).

O estireno é altamente inflamável, assim quando em contato com calor, faíscas ou chamas pode entrar em combustão. Os vapores de estireno quando em contato com o ar podem formar peróxidos, que são misturas explosivas. Além disso, o estireno pode polimerizar quando contaminado por agentes oxidantes ou haletos e quando aquecido, já que nessas condições o estireno se torna um radical livre. Sendo assim, geralmente é necessária a utilização de estabilizadores e inibidores, para o armazenamento e transporte seguro do estireno (NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2011).

Além de inibidores e estabilizadores, outras impurezas comuns presentes no estireno são: etilbenzeno (reagente para da produção de estireno), conteúdo polimérico, aldeídos, peróxidos, benzeno, sulfetos e cloretos (NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2011). Algumas propriedades do estireno estão apresentadas na Tabela 2-2.

Tabela 2-2 - Propriedades do estireno.

Propriedade	Informação
Massa Molar	104,2
Densidade	0,906 a 20°C
Ponto de fusão	-31°C
Ponto de ebulição	145°C
Solubilidade em água	310 mg/L a 25°C
Pressão de vapor	6,4 mm Hg a 25°C
Densidade de vapor em relação ao ar	3,6

Fonte: Adaptado de NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2011 *apud* HSDB (2008).

Em relação aos aspectos toxicológicos, em humanos, estudos ocupacionais demonstraram que o estireno aumenta o risco de cânceres, como leucemia e o câncer de

pâncreas. Além disso, o estireno afeta o sistema hepático (fígado), neurológico (sistema nervoso) e ocular (ATSDR, 2011).

Em termos de produção, existem dois métodos comercialmente viáveis para a produção do estireno. O mais utilizado, que corresponde a mais de 90% de todo o estireno produzido, é a desidrogenação catalítica do etilbenzeno. O segundo processo empregado é via hidroperóxido de etilbenzeno, no qual ocorre à oxidação de etilbenzeno a seu peróxido, que reage com propileno para produzir óxido de propileno e feniletanol, que é então desidratado a estireno (NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2011).

O estireno pode ser usado em diversas aplicações, principalmente no mercado de plásticos e borrachas para a fabricação de uma variedade de produtos, como tubos, peças de automóveis e embalagens para alimentos. Os maiores consumos de estireno são na produção de poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS), representando dois terços do consumo mundial (BALBOA, 2012).

2.3 MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

Polímeros são macromoléculas formadas pela reação de moléculas de menor massa molar, chamadas de monômeros (ODIAN, 2004). A massa molar da maioria dos polímeros sintéticos se encontra na faixa entre 10^4 e 10^6 g/mol. Entretanto, em alguns produtos de origem natural e para aplicações específicas, a massa molar pode atingir valores muito mais altos, de 10^8 g/mol ou mais. Os polímeros de baixa massa molar (ordem de 10^3 g/mol) são denominados oligômeros (MANO *et al.*, 2004).

Existem diversas formas de classificar os polímeros, como por exemplo quanto à origem (natural ou sintético), ao número de monômeros e ao mecanismo de polimerização (MANO *et al.*, 2004; ODIAN, 2004). A classificação dos polímeros quanto ao mecanismo de reação propõe a formação de dois grandes grupos: produtos produzidos por polimerização em etapas ou polimerização em cadeia (MANO *et al.*, 2004).

A polimerização em etapas envolve normalmente a reação entre dois grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixa massa molar; ou seja, gerando subprodutos, como água, amônio e HCl (CANEVAROLO, 2006). Nessa

polimerização, a conversão avança com a massa molar dos polímeros obtidos. Desta forma, para a obtenção de polímeros com elevadas massas molares, conversões elevadas são necessárias. É interessante ressaltar que nesse mecanismo pode não ser necessário o uso de catalisadores. Quando usados, os catalisadores atuam para acelerar a reação.

Na polimerização em cadeia, por sua vez, o polímero cresce rapidamente a partir de centros ativos. Os centros ativos são gerados por iniciadores, que podem ser radicais livres, complexos de coordenação ou compostos iônicos. A reação ocorre em cadeia, usualmente com a existência de etapa de iniciação, de propagação, de transferência de cadeia e de terminação. Por ocorrer em cadeia, esse mecanismo costuma produzir polímeros de elevada massa molar, mesmo que a baixas conversões vale destacar que em alguns casos a polimerização pode ocorrer sem a necessidade do uso de um iniciador (MANO *et al.*, 2004). Esse é o caso do estireno, por exemplo, que gera radicais livres e polimeriza espontaneamente quando aquecido (MEYER, 2005).

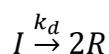
No presente trabalho serão preparados copolímeros formados pelo mecanismo em cadeia via radicais livres, como descrito com mais detalhe na Seção 2.3.1.

2.3.1 Polimerização em Cadeia Via Radicais Livres

Como mencionado anteriormente, a polimerização em cadeia é caracterizada usualmente por quatro etapas que ocorrem sucessiva ou simultaneamente: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia (MANO *et al.*, 2004).

A iniciação é caracterizada pela formação de espécies químicas reativas a partir do iniciador e do monômero. Essas espécies podem ser radicais livres, íons ou complexos de coordenação (em raros casos, caso já comentado, não há iniciador) (MANO *et al.*, 2004, MISHRA *et al.*, 2012). A iniciação pode ser provocada por agentes físicos ou químicos. Dentre os agentes físicos, é possível citar as radiações eletromagnéticas de baixa e alta energia. Já entre os agentes químicos, incluem-se os peróxidos (peróxidos, hidroperóxidos), os azoderivados, os ácidos de Lewis, as bases de Lewis e os sistemas catalíticos de coordenação do tipo Ziegler-Natta e de Kaminsky (MANO *et al.*, 2004). No presente trabalho, o mecanismo de iniciação utiliza o peróxido de benzoila (PBO) como gerador de radicais livres, por meio de

decomposição térmica do iniciador. A transformação de PBO em radical livre pode ser representada na forma:



em que I é o iniciador; R é o radical primário; e k_d é a constante cinética de dissociação do iniciador.

A velocidade de decomposição do iniciador geralmente segue uma cinética de primeira ordem, na forma:

$$\frac{dI}{dt} = -kI$$

Equação 2-1

em que t é o tempo.

Na Equação 2-1 é possível assumir que todos os radicais gerados pela decomposição térmica das moléculas de iniciador formam o primeiro radical polimérico R. Na prática isso não ocorre. Como apenas parte dos radicais é aproveitada de forma efetiva, é necessário incluir na equação da taxa de formação de radicais poliméricos a eficiência do iniciador (f). A eficiência do iniciador indica a fração dos radicais primários de iniciador gerados que será utilizada para formação dos radicais poliméricos. A taxa de geração dos radicais poliméricos pode ser escrita como:

$$R = 2fkI$$

A taxa de decomposição de um iniciador pode ser expressa em termos de tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), definido como o tempo que leva para a concentração diminuir para a metade da concentração original (ODIAN, 2004). A eficiência e o tempo de meia-vida do iniciador dependem da natureza física do meio em que o iniciador se decompõe, da composição do meio, da concentração de polímero no meio reacional, da temperatura,

da mobilidade do radical primário e da massa molar das espécies (MACHADO et al., 2007). O tempo de meia-vida do iniciador pode ser relacionado à constante cinética de degradação conforme a Equação 2-2.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d}$$

Equação 2-2

A eficiência menor que a unidade dos radicais poliméricos ocorre devido ao Efeito Gaiola (*cage effect*), resultante da baixa difusão dos radicais devido ao confinamento pelas moléculas do solvente, do monômero ou do polímero. Dessa forma, quanto maior a resistência que o meio oferece à difusão dos radicais formados, maior a chance dos radicais se recombinarem ou participarem de reações paralelas, que não resultem na polimerização (MACHADO et al., 2007).

Após a formação do centro ativo R (radical primário), uma molécula de monômero pode ser adicionada, gerando um novo centro ativo, com massa molar maior do que a inicial. Esse novo centro ativo pode reagir com a outra molécula de monômero (fase de propagação), e assim sucessivamente, resultando no aumento de massa molar, até ocorrer a terminação. Vale ressaltar que a fase de propagação é muito rápida, sendo responsável pelo crescimento da cadeia (MANO *et al.*, 2004).

A transferência de cadeia pode ocorrer durante o crescimento da cadeia, quando um próton (hidrogênio) ou um elemento lábil (por exemplo, um haleto) de um agente de transferência de cadeia, interrompendo o crescimento. O centro ativo é então transferido para este agente, que pode ser uma molécula de monômero, uma impureza, uma molécula de iniciador, entre outros, que reinicia o processo de propagação até a terminação (BROOKS, 2010).

A etapa de terminação ocorre quando dois macrorradicais em crescimento reagem entre si, por meio de combinação dos centros ativos ou abstração de hidrogênio (desproporcionamento) (BROOKS, 2010).

2.4 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os principais processos utilizados na polimerização radicalar podem ser divididos em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Dentre os sistemas homogêneos de polimerização, citam-se os processos: polimerização em massa e em solução. Já os processos heterogêneos incluem a polimerização em lama, em emulsão, em suspensão, interfacial e em fase gasosa (MANO *et al.*, 2004). Polimerizações homogêneas são conduzidas em uma única fase. Nos processos heterogêneos ou o polímero produzido é insolúvel no meio reacional ou a polimerização ocorre com a presença de duas fases (MANO *et al.*, 2004; ODIAN, 2004).

Os copolímeros sintetizados no presente trabalho são produzidos a partir da técnica de polimerização em massa, em suspensão, em emulsão e em suspensão-emulsão simultâneas. Dessa forma, esses quatro processos são apresentados a seguir.

2.4.1 Polimerização em Massa

O processo de polimerização em massa é o arranjo físico de polimerização mais simples. Nesta técnica o iniciador é adicionado ao monômero, sem utilização de solvente ou diluente. Deve-se ressaltar que o iniciador deve ser solúvel no monômero; ou seja, ser organossolúvel (CANEVAROLO, 2006).

Durante a reação, os iniciadores são decompostos, termicamente, fotoquimicamente ou por reações de oxi-redução, gerando radicais livres (ODIAN, 2004). É importante enfatizar que nem todo radical livre gerado origina uma nova cadeia polimérica, devido ao bem conhecido Efeito Gaiola, como mencionado na Seção 2.3.1. Esse efeito está relacionado à dificuldade de difusão dos radicais livres, já que espécies presentes no meio, como monômeros, solventes e o próprio polímero, interagem com os radicais e impedem a difusão rápida dos radicais, favorecendo a ocorrência de reações secundárias. Sendo assim, esse efeito causa a queda da eficiência do sistema de iniciação (ARAÚJO *et al.*, 2002). Vale observar que, quando a iniciação pode ser promovida por agentes físicos (calor, radiações eletromagnéticas), pode ser necessária apenas a utilização de monômero, sem adição de iniciadores (MANO *et al.*, 2004).

Efeito Gel e Vítreo

Com o decorrer da polimerização e o aumento da conversão, o meio reacional se torna cada vez mais viscoso, dificultando a difusão das espécies. Como as cadeias poliméricas em crescimento perdem a mobilidade, pode ocorrer a queda nas taxas de terminação. Sendo assim, as taxas líquidas de polimerização aumentam, gerando a autoaceleração da reação. Esse fenômeno é conhecido como efeito gel e pode causar consequências drásticas, como descontrole térmico do sistema polimérico (KIPARISSIDES, 1996). Em escala industrial, esse efeito pode ser evitado fazendo a polimerização em dois estágios: usando inicialmente um reator com baixa conversão, e seguida depois de reatores de alta conversão, para melhor controle das taxas de liberação de calor.

O Efeito Vítreo ocorre quando aumento de viscosidade causa também uma queda na constante cinética de propagação, diminuindo as taxas líquidas de reação. Esse efeito também é consequência da resistência difusional do meio ocasionada pelo aumento da viscosidade. É importante exaltar que o Efeito Vítreo ocorre em polimerizações conduzidas a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, provocando o fim da reação em conversões baixas (KUMAR *et al.*, 2003).

Vale apontar que, quando os fenômenos viscosos estão presentes, o polímero formado pode apresentar uma distribuição extensa de massas molares por conta da variação pronunciada das constantes cinéticas ao longo do tempo (CANEVAROLO, 2006).

Vantagens e Desvantagens

Dentre as principais vantagens do processo de polimerização em massa, pode-se citar o arranjo simples, a não utilização de solventes, a facilidade e o baixo custo da operação do processo e a obtenção de produto final com poucas impurezas, já que não são adicionados outros produtos no meio reacional (MANO *et al.*, 2004). Já algumas desvantagens são as elevadas viscosidades do meio e a maior dificuldade para controle da temperatura reacional, já que a reação de polimerização é extramente exotérmica (CANEVAROLO, 2006).

2.4.2 Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão é caracterizada pela formação de um conjunto de gotículas dispersas em um meio contínuo (água), que atuam como minúsculos reatores de polimerização em massa. Sendo assim, na polimerização em suspensão clássica sempre existem duas fases: uma fase orgânica dispersa em uma fase contínua, normalmente aquosa. Na fase orgânica encontram-se os monômeros e, se necessário, o iniciador (ARSHADY, 1992; MACHADO *et al.*, 2007). Para manter a fase orgânica dispersa na fase contínua, é necessária a utilização de agitação mecânica e o uso de estabilizantes ou agentes de suspensão (normalmente, utiliza-se em torno de 0,1% em massa da fase contínua) (MANO *et al.*, 2004).

O agente de suspensão, também conhecido como estabilizante, atua na interface formada entre as fases orgânica e contínua. A principal função do agente de suspensão é reduzir a tensão interfacial do meio, tornando possível a dispersão eficiente das gotículas de fase orgânica. Além disso, o agente forma uma fina camada que impede a coalescência descontrolada das gotas (ODIAN, 2004). Existem dois principais grupos de agentes de suspensão: os polímeros parcialmente solúveis em água, como o poli(álcool vinílico), e os compostos inorgânicos insolúveis em água, como a hidroxiapatita (ODIAN, 2004).

A polimerização em suspensão pode ser dividida em seis tipos: polimerização em suspensão tipo pérola (clássica); polimerização em suspensão tipo granular; polimerização em massa-suspensão ou semi-suspensão; polimerização inversa; polimerização em microssuspensão; polimerização via radicais livres viva ou controlada em suspensão. A escolha do tipo de processo de polimerização influi significativamente na cinética da reação, na morfologia e na homogeneidade das partículas poliméricas (MACHADO *et al.*, 2007). Não faz parte do escopo desse trabalho o estudo dos seis tipos de polimerização em suspensão. Dessa forma, apenas o processo utilizado para conduzir os experimentos (polimerização tipo pérola) será abordado a seguir. Maiores detalhes sobre os demais processos podem ser obtidos na literatura (MACHADO *et al.*, 2007).

Polimerização em Suspensão tipo Pérola

Na polimerização em suspensão tipo pérola, o polímero formado é solúvel no monômero. Como o polímero é formado dentro das gotículas de monômero, ao longo da reação as gotas se tornam pegajosas e viscosas, até ficarem sólidas, caso a suspensão seja estável. Sendo assim, o polímero é obtido na forma de partículas com formato esférico de tamanho em torno de 50-500 μm . Vale observar que a distribuição do tamanho das partículas poliméricas é consequência dos fenômenos de quebra e coalescência das gotas de monômero durante a reação. Esses fenômenos, por sua vez, são controlados pela velocidade de agitação mecânica, da forma do impelidor, do estabilizante usado, entre outros (MANO *et al.*, 2004; ODIAN, 2004; ARSHADY, 1992). É importante ressaltar que, se a suspensão não for estável, pode ocorrer a coalescência generalizada das partículas, com produção de uma massa polimérica sem forma e entupimento das linhas e vaso da reação (MACHADO *et al.*, 2007).

Efeito Gel e Vítreo

Na polimerização em suspensão, assim como na polimerização em massa, os efeitos gel e vítreo estão sempre presentes. Entretanto, como na reação em suspensão há a presença da fase aquosa, a viscosidade efetiva do meio reacional é menor, minimizando as dificuldades operacionais.

Vantagens e Desvantagens

A polimerização em suspensão apresenta algumas vantagens características, como por exemplo: as altas taxas de reação, os baixos níveis de impureza no produto final (já que não são adicionados muitos produtos no meio reacional), a facilidade no controle do tamanho médio e da distribuição de tamanhos das partículas, a facilidade e o baixo custo da separação do produto final, feita normalmente por sedimentação (MANO *et al.*, 2004; MACHADO *et al.*, 2007). Além disso, esse processo de polimerização consegue eliminar algumas desvantagens da polimerização em massa com a presença da fase contínua. Com a adição da fase aquosa obtém-se mais baixa viscosidade do meio reacional e maior facilidade para remover o calor ao longo da reação, sendo mais eficaz o controle de temperatura (MACHADO *et al.*, 2007).

Por outro lado o processo de polimerização em suspensão pode apresentar algumas desvantagens, como a menor produtividade (em relação à polimerização em massa), a necessidade de agitação constante, a dificuldade para remoção de monômeros e estabilizantes residuais e a possível incrustação de material polimérico nas paredes do reator e do impelidor. É importante observar que, devido ao problema de inscrutação, o processo contínuo ainda não é viável (MANO, 2004; VIVALDO-LIMA et al., 1997).

2.4.3 Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão difere da polimerização em suspensão quanto ao sistema de iniciação utilizado nas reações, ao tamanho das partículas, à massa molar das resinas produzidas e aos mecanismos de transferência de massa que envolvem as diferentes espécies do meio reacional (ODIAN, 2004).

Assim como na polimerização em suspensão, na polimerização em emulsão existe uma fase monomérica, constituída por um ou mais monômeros insolúveis em meio aquoso, e uma fase dispersante, normalmente água. Diferentemente da suspensão, o iniciador na polimerização em emulsão é solúvel na fase aquosa (ODIAN, 2004).

Além desses componentes, deve ser feita a adição de emulsificantes na fase aquosa, que causa formação de micelas e promove a estabilização das gotas de monômero e das partículas poliméricas. Outros componentes podem ser utilizados na fase aquosa, como bicarbonato de sódio, utilizado como agente tampão (LENZI, 2002).

Assim como na polimerização em suspensão, a polimerização em emulsão pode ser dividida em seis tipos: polimerização em emulsão clássica; em microemulsão; em miniemulsão; em emulsão livre de emulsificante; via radicais livres viva e inversa. Apenas a polimerização em emulsão clássica foi utilizada no presente trabalho; dessa forma, apenas esse tipo será abordado a seguir. Maiores detalhes sobre os demais sistemas de reação em emulsão podem ser obtidos na literatura (PINTO, 2013).

Polimerização em Emulsão Clássica

A polimerização em emulsão clássica é constituída por três etapas. Na primeira etapa, o iniciador é decomposto, gerando radicais livres, que entram nas micelas formadas pelo emulsificante e que se encontram inchadas com monômero. Vale

destacar que os radicais livres gerados pelo iniciador costumam ser muito hidrofílicos, nucleando por difusão as micelas e as partículas poliméricas formadas, depois de propagarem pelo meio aquoso e reagirem com moléculas de monômero, até que se tornem suficientemente hidrofóbicas (ASUA, 2004). Nessa etapa o sistema é caracterizado pela presença de micelas e de gotas monoméricas, que servem como fonte de alimentação de monômero para as micelas e as partículas poliméricas formadas pela nucleação. Assim, o crescimento das micelas ocorre por causa da sorção de moléculas monoméricas, que difundem através do meio aquoso. Nessa etapa a conversão varia na faixa de 0 - 10% (ODIAN, 2004).

A segunda etapa se inicia quando a nucleação das micelas é finalizada. Nessa etapa as micelas se transformam em partículas poliméricas inchadas com monômero. O crescimento dessas partículas continua, com as gotas de monômero funcionando como reservatório de monômero e surfactante para as partículas em crescimento. A conversão, nesta etapa, varia na faixa entre 10 - 40% (KIPARISSIDES, 1996).

A terceira e última etapa começa com o desaparecimento das gotas de monômero. Essa etapa é caracterizada pelo número constante de partículas poliméricas, pela queda na concentração de monômero dentro nessas partículas e também pela redução de monômero residual presente na fase aquosa. Como a viscosidade no interior das partículas poliméricas é elevada, já que há pouco ou nenhum monômero, o efeito gel também está presente nesta etapa da polimerização em emulsão. Dessa forma, é necessário controle de temperatura do meio reacional, para evitar o descontrole térmico. Esta fase corresponde a conversões entre 40 – 100% (KIPARISSIDES, 1996).

Surfactantes

Surfactantes são moléculas com natureza anfifílica que apresentam uma parte apolar e uma parte polar. Esses componentes são adicionados ao meio para reduzir a tensão interfacial entre as fases orgânica e aquosa, conferindo maior estabilidade às gotas de monômero e às partículas poliméricas formadas, evitando a aglomeração das partículas. Além disso, quando o surfactante está presente acima da concentração micelar crítica (CMC), ocorre a formação de micelas. A CMC é a concentração acima da qual ocorre a formação expressiva de micelas sem haver redução significativa da tensão superficial ou interfacial do meio (ODIAN, 2004). Na polimerização em

emulsão, os surfactantes aniônicos, como dodecilbenzeno sulfonato de sódio e dodecil sulfato de sódio (SDS), são os mais empregados, em função do baixo custo e do bom desempenho que apresentam (ODIAN, 2004).

Vantagens e Desvantagens

Dentre as principais vantagens que a polimerização em emulsão apresenta em comparação aos demais processos de polimerização, é possível citar a maior facilidade para o controle térmico e a agitação do sistema, já que o sistema se comporta como um fluido pouco viscoso ao longo do processo. Além disso, o material sintetizado na polimerização em emulsão, o látex, pode ser utilizado diretamente, sem haver a necessidade da separação das fases, da purificação do polímero ou da remoção do emulsificante (ODIAN, 2004). Outra vantagem muito relevante é que a polimerização em emulsão permite que se aumente a massa molar das cadeias poliméricas sem reduzir a taxa de polimerização, por meio da manipulação dos teores de iniciador e emulsificante adicionados no sistema. Por fim, com a introdução de agentes de transferência de cadeia, a massa molar polimérica pode ser facilmente controlada (WANG *et al.*, 1994).

Como desvantagens principais, é possível ressaltar a dificuldade para remoção de emulsificantes do polímero final, caso seja necessário obter o polímero puro, e a limitação desse tipo de polimerização a monômeros insolúveis em água (ODIAN, 2004).

2.4.4 Polimerização em Suspensão- Emulsão Simultâneas

Partículas com morfologia casca-núcleo apresentam um núcleo (região central) com estrutura molecular e/ou morfológica diferente da casca (região superficial). Para a obtenção dessas partículas, é possível combinar diversos tipos de polimerização, como em suspensão, emulsão livre ou não de emulsificante, miniemulsão e dispersão (BESTETI, 2009).

A síntese de partículas porosas por um processo que combina a polimerização simultânea em suspensão e emulsão foi concebido por Lenzi (2002) e Lenzi *et al.* (2003). Nesse processo, a etapa inicial engloba a formação do núcleo da partícula, por

meio de polimerização em suspensão. Posteriormente, no mesmo reator e sem qualquer separação dos componentes, quando a polimerização em suspensão atinge uma determinada conversão (abaixo de um valor limite, possibilitando a captura das partículas emulsificadas), o sistema é alimentado com os constituintes característicos da polimerização em emulsão (PINTO, 2013). Em função da viscosidade e do caráter pegajoso, o núcleo atua como um centro de aglomeração das partículas geradas pela emulsão, formando a casca, caracterizada por porosidade expressiva. A eficiência da formação da casca e do recobrimento do núcleo está diretamente relacionada à duração da etapa de suspensão (PINTO, 2013).

Lenzi (2002) e Lenzi *et al.* (2003) observaram nas polimerizações de estireno que, com 2h de polimerização em suspensão, o núcleo ainda não havia atingido o Ponto de Identificação de Partícula, sendo viscoso e pegajoso. Com essa duração da etapa de polimerização em suspensão foi possível a captura efetiva das partículas da emulsão, recobrando de forma mais uniforme o núcleo de poliestireno inchado com estireno. O material obtido tinha características típicas de polimerização em suspensão; logo, os autores concluíram que a polimerização na partícula continuava na forma clássica da suspensão, mesmo após a alimentação de componentes de polimerização em emulsão.

Com 4h de suspensão, a conversão da etapa de polimerização em suspensão era tão elevada que o núcleo de poliestireno estava quase rígido, não conseguindo capturar de forma eficiente as partículas da emulsão. Assim, as partículas obtidas apresentavam núcleos menos recobertos e caráter compartimentalizado, com massas molares elevadas características das polimerizações em emulsão e índice de polidispersão elevados, indicando a ocorrência de múltiplos processos de polimerização (LENZI *et al.*, 2003).

A nova técnica desenvolvida foi patenteada por Pinto *et al.* (2004), que reivindicam o processo desenvolvido e a aplicação de tais partículas com morfologia casca-núcleo para a imobilização de células e enzimas. A técnica desenvolvida foi utilizada por Besteti (2009) e Besteti *et al.* (2011) para a síntese de diferentes suportes de imobilização de enzimas, variando as composições da casca e do núcleo. Estudou-se a influência das composições da casca e do núcleo sobre a porosidade e a área específica dos polímeros produzidos. Dentre as conclusões obtidas, é possível destacar que, quando a casca era formada por polímeros cujas temperaturas de transição vítrea eram inferiores à temperatura do meio reacional, ocorria a formação de um filme ao

redor do núcleo, sem poros. Por sua vez, quando a temperatura de transição vítrea do polímero da casca era maior que a temperatura do meio reacional, havia formação de casca porosa. Além disso, concluiu-se que a compatibilidade química entre os monômeros da casca e do núcleo era fundamental para haver a formação eficaz da casca e que a estrutura da partícula era determinada pelas composições tanto da casca e quanto do núcleo.

É importante ressaltar que Besteti *et al.* (2011) mostraram que o copolímero obtido da reação de polimerização em suspensão-emulsão simultâneas de estireno e cardanol gerou um produto promissor para imobilização de enzimas devido à elevada área específica (6,2 m²/g) e faixa de diâmetro médio de poros (251,2 Å).

2.5 IMOBILIZAÇÃO DE ENZIMAS

Enzimas são catalisadores naturais que apresentam alta especificidade, seletividade e eficiência em condições reacionais brandas de temperatura, pressão e pH e com minimização de reações paralelas indesejáveis. Tais vantagens fazem a utilização das enzimas nos mais diferentes processos aumentar cada vez mais (FREIRE, 1988).

Entretanto, processos que utilizam as enzimas na forma solúvel apresentam algumas desvantagens, como a dificuldade de reaproveitamento das enzimas, de realização de operações contínuas e a necessidade isolar o produto final do meio reacional, para cessar a atividade catalítica da enzima e garantir a qualidade do produto. Para interromper a atividade enzimática, podem ser feitos tratamentos térmicos ou de pH; porém é importante ressaltar que tais tratamentos podem provocar alterações significativas no produto final. Nesse cenário, a fim recuperar a enzima e interromper a atividade de enzimas sem os problemas apresentados, vêm sendo estudadas e desenvolvidas diversas técnicas de imobilização enzimática em suportes insolúveis ao meio aquoso (FREIRE, 1988).

Por meio de interações físicas ou ligações químicas, as enzimas podem ser confinadas em suportes sólidos, caracterizando a técnica de imobilização da enzima (PINTO, 2013). Dentre as muitas vantagens desse processo, é possível ressaltar a possibilidade de reutilização das enzimas, a possibilidade de realização de processos contínuos e a obtenção de produtos mais puros e mais fáceis de separar. Já entre as

desvantagens do uso de imobilização enzimática, citam-se o custo adicional com o suporte e os reagentes necessários para a realização da imobilização e com a operação de imobilização, a possibilidade de perda de atividade da enzima, a ocorrência de possíveis impedimentos estéricos e difusionais de produtos e substratos, induzidos pela estrutura morfológica do suporte, e o maior risco de contaminação (FREIRE, 1988; PINTO, 2013).

Se o procedimento de imobilização de enzimas não for muito custoso, se a enzima não perder sua atividade quando recuperada e se a meia-vida operacional da enzima imobilizada for suficientemente longa, a operação de imobilização pode ser extremamente atrativa do ponto de vista financeiro e técnico (PINTO, 2013).

2.6 COMENTÁRIOS FINAIS

Dessa breve revisão, pode-se dizer que o cardanol, apesar de ser utilizado e pesquisado cada vez mais, ainda dá margens para estudos que esclareçam sua cinética de polimerização e de sua promissora aplicação como suporte de imobilização de enzimas, quando copolimerizado com estireno. Dessa forma, através dos diversos processos de polimerização abordados e do estudo do modelo matemático que descreva cinética a copolimerização de estireno e cardanol, pretende-se estudar o comportamento cinético de copolimerização de cardanol e estireno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste capítulo é descrever os procedimentos usados para síntese e caracterização das partículas poliméricas obtidas nas polimerizações em massa, suspensão, emulsão e suspensão-emulsão simultâneas. Dessa forma, o capítulo foi dividido em seções, em função dos processos de polimerização utilizados (Seções 3.1, 3.2 e 3.3). Cada seção descreve materiais, reagentes, unidade experimental e procedimento experimental de cada técnica. A seção 3.5 descreve todas as caracterizações realizadas.

3.1 POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

3.1.1 Reagentes

Para as polimerizações em massa foram usados os reagentes:

- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza de vidrarias;
- Álcool etílico P.A. fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado para limpeza de vidrarias;
- Peróxido de benzoíla (PBO), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, utilizado como iniciador das polimerizações;
- Estireno, fornecido pela NITRIFLEX Resinas S/A, estabilizado com terc-butil-catecol e pureza mínima de 99,5%, empregado como monômero de polimerização;
- Cardanol, importado da Taian Health Chemical, com 99,5% de conteúdo fenólico, empregado como monômero de polimerização;
- Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, adicionada às alíquotas retiradas durante as reações, funcionando como inibidor de polimerização;
- Água destilada, usada no preparo da solução de hidroquinona;

- Tetrahidrofurano (THF) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, solvente utilizado como fase móvel na análise de GPC;
- Silicone 200/350 CST, usado como fluido de troca térmica no banho de aquecimento;
- Etileno glicol P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5%, empregado como fluido refrigerante no banho de resfriamento.

3.1.2 Destilação do estireno

Todo o estireno utilizado durante o trabalho passou por uma etapa de purificação e remoção de estabilizantes. Foi empregado um sistema de destilação a vácuo para a realização de tal tratamento, uma vez que o estireno polimeriza espontaneamente quando aquecido (MEYER, 2005). Dessa forma, com a redução da pressão do sistema, a temperatura para o monômero entrar em ebulição é reduzida, minimizando o risco de ocorrer a polimerização térmica espontânea do estireno.

A unidade destilação a vácuo (Figura 3-1, Figura 3-2 e Figura 3-3) era composta dos seguintes equipamentos:

- Balão de 5 L, no qual era depositado o estireno a ser destilado;
- Coluna de destilação equipado com manômetro;
- Condensador;
- Balão de 1 L, para a coleta do estireno destilado;
- Bomba a vácuo (Quimis, modelo Q355D2);
- Elevador mecânico, para elevar o balão de 1 L;
- Suporte plástico para o balão de 1 L;
- Suporte de madeira para elevar o balão de 1 L;
- *Cold trap*, para evitar a passagem de monômero para a bomba;
- Banho térmico, no qual o balão de 5 L era depositado e aquecido até 70 °C.



Figura 3-1 – Unidade de destilação de estireno.
Fonte: elaboração própria.



Figura 3-2 – Condensador e balão de coleta – Unidade de destilação de estireno
Fonte: elaboração própria.



Figura 3-3 – *Cold trap* – Unidade de destilação de estireno.
Fonte: elaboração própria.

É importante ressaltar que, para facilitar a transferência de calor e a homogeneização do meio, foram utilizadas em torno de 20 pérolas de vidro com diâmetro médio de 0,5 cm. Além disso, foi adicionado cerca de 40 g de hidroquinona no estireno, para evitar a polimerização térmica do monômero.

3.1.3 Materiais

Para a realização das polimerizações em massa, os seguintes equipamentos e materiais foram usados:

- Placa de agitação e aquecimento (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), equipada com termopar, utilizada para homogeneização de misturas e aquecimento de banho de silicone;
- Grade: como suporte para os tubos de ensaio;
- Tubos de ensaio;
- Balanças (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, pesagem máxima de 210 g e 3100 g, com precisão de 10^{-2} g), para pesagem dos componentes da polimerização e das alíquotas retiradas ao longo da reação;
- Papel alumínio para confecção de cadinhos para recolher as amostras e medir a conversão;
- Béqueres com capacidades de 5 até 100 mL para pesagem dos reagentes;
- Estufa a vácuo (fabricante Precision), utilizada para secagem das amostras;
- Estufa com recirculação de ar (Quimis, modelo Q314 M-122) usada a 45 °C para secagem das amostras;
- Pipetas Pasteurs, para ajustes de massa;
- Proveta com 20 mL para transferência de cardanol;
- Pírex de vidro para depositar banho de silicone.

3.1.4 Unidade Experimental

O sistema utilizado para conduzir os experimentos de polimerização em massa compreendia de uma grade imersa em um banho de silicone, na qual eram colocados os tubos de ensaio. Este banho era aquecido por uma placa de aquecimento ligada a um termopar e com agitação mecânica, para facilitar a troca térmica. Esta unidade está mostrada na Figura 3-4.



Figura 3-4 - Unidade experimental usada para a polimerização em massa.

Fonte: elaboração própria.

Após a retirada das amostras, estas eram colocadas na estufa a vácuo para a secagem. Verificou-se que a utilização desta estufa não era suficiente para secar as amostras. Desta forma, após 7-10 dias na estufa a vácuo, as amostras foram colocadas em uma estufa com recirculação de ar com temperatura em torno de 45 °C. Após as amostras secarem até peso constante, as caracterizações eram feitas como descrito na Seção 3.5.

3.1.5 Procedimento Experimental

Besteti (2009) já havia identificado que a copolimerização de estireno e cardanol era uma reação lenta. Dessa forma, decidiu-se que as amostras seriam tiradas de meia em meia hora por cinco horas, totalizando 10 tubos de ensaio em cada corrida. Além disso, para a avaliação em diferentes condições, optou-se por fazer reações variando as variáveis independentes (% cardanol e temperatura), conforme mostra a Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Reações de polimerização em massa.

Experimentos	Monômeros (% em massa)		Iniciador (% em massa)	Temperatura	Duração	Retirada de alíquotas	Experimentos
Experimento 1	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	110°C	5 horas	A cada 30 min	Duplicata
Experimento 2	94% Estireno	5% Cardanol	1% PBO	110°C	5 horas	A cada 30 min	Duplicata
Experimento 3	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	90°C	5 horas	A cada 30 min	Duplicata
Experimento 4	94% Estireno	5% Cardanol	1% PBO	90°C	5 horas	A cada 30 min	Duplicata
Experimento 5	100% Estireno	0% Cardanol	1% PBO	90°C	3 horas	1ª hora: a cada 15 min 2ª e 3 horas: a cada 30	Duplicata
Experimento 6	100% Estireno	0% Cardanol	1% PBO	110°C	3 horas	1ª hora: a cada 15 min 2ª e 3 horas: a cada 30	Duplicata

Fonte: elaboração própria.

É importante ressaltar que nos experimentos em branco (0% de cardanol) foram utilizados apenas 8 tubos, sendo retiradas amostras de 15 em 15 minutos durante a primeira hora e amostras de 30 em 30 minutos nas demais horas. Isto foi feito, uma vez que a polimerização de estireno é mais rápida que a copolimerização de estireno e cardanol. A essas amostras era adicionada solução de hidroquinona. É importante ressaltar que, antes da realização dos experimentos, um teste qualitativo de solubilidade foi feito, misturando-se 5% de cardanol com 95% de estireno. Após a mistura, o sistema ficou em repouso por 10 dias e não houve separação de fases. Isto foi feito para confirmar que o polímero desejado poderia de fato ser obtido em meio homogêneo.

3.2 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO E EM EMULSÃO

3.2.1 Reagentes comuns

A seguir são listados os reagentes comuns usados para as polimerizações em suspensão e em emulsão:

- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza de vidrarias;
- Álcool etílico P.A. fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado para limpeza de vidrarias;
- Estireno, fornecido pela NITRIFLEX Resinas S/A, estabilizado com terc-butil-catecol e pureza mínima de 99,5%, empregado como monômero de polimerização;
- Cardanol, importado da Taian Health Chemical, com 99,5% de conteúdo fenólico, empregado como monômero de polimerização;
- Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, adicionada às alíquotas retiradas durante as reações, funcionando como inibidor de polimerização;
- Água destilada, usada no preparo da solução de hidroquinona e da fase aquosa da reação;
- Tetrahidrofurano (THF) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, solvente utilizado como fase móvel na análise de GPC;
- Tolueno P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5%, usado para a limpeza do reator e do impelidor ao final da reação;
- Etileno glicol P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5%, empregado como fluido refrigerante no banho de resfriamento.

3.2.2 Reagentes para Polimerização em Suspensão

A seguir são listados os reagentes usados exclusivamente para conduzir as polimerizações em suspensão.

- Poli(álcool vinílico) P.S. (PVA), fornecido pela Vetec Química Fina com grau de hidrólise de (86,5-89,5)% e Mw (massa molar ponderal média) de 78.000 g/mol, sendo usado como agente de suspensão;
- Azobis(isobutironitrila), fornecido pela PETROBRÁS com pureza mínima de 98%, utilizado como iniciador de polimerização;
- Peróxido de benzoíla (PBO), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, utilizado como iniciador das polimerizações.

3.2.3 Reagentes para Polimerização em Emulsão

Para as reações de polimerização em emulsão, além dos reagentes descritos na Seção 3.2.1, também foram empregados:

- Persulfato de potássio P.A. ($K_2S_2O_8$), fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99%, usado como iniciador na etapa de polimerização em emulsão;
- Lauril sulfato de sódio (SLS), fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 90% (ou seja, contendo até 10% em peso de água), utilizado como emulsificante.

3.2.4 Materiais

Para a realização das polimerizações em suspensão e emulsão, os seguintes equipamentos e materiais foram usados:

- Balanças (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, pesagem máxima de 210 g e 3100 g, com precisão de 10^{-2} g), para pesagem dos componentes da polimerização e das alíquotas retiradas ao longo da reação;

- Papel alumínio para confecção de cadinhos para recolher as amostras e medir a conversão;
- Béqueres com capacidades de 5 até 1000 mL para pesagem dos reagentes;
- Estufa a vácuo (fabricante Precision), utilizada para secagem das amostras;
- Estufa com recirculação de ar (Quimis, modelo Q314 M-122) usada a 45 °C para secagem das amostras;
- Pipetas Pasteurs, para ajustes de massa;
- Proveta com 20 mL para transferência de cardanol;
- Reator de vidro borossilicato encamisado com capacidade de 1 L, equipado com tampa de aço inox com orifícios para alimentação de monômero, introdução do agitador mecânico e do condensador de refluxo. Para fixar a tampa do reator, uma braçadeira de aço foi utilizada;
- Agitador mecânico de aço inox (IKA RW20 digital) com haste reta e impelidor com seis pás dispostas verticalmente;
- Condensador de refluxo do tipo serpentina, usado para recuperar o monômero e a água volatilizados durante a reação;
- Banho de aquecimento com recirculação e com controle de temperatura (Thermo Scientific, modelo Haake Phoenix II C35P), usado para controlar a temperatura do reator. O fluido de circulação usado foi etilenoglicol;
- Banho de resfriamento com recirculação e com controlador de temperatura (Nova Ética, modelo 521-2D), com fluido de circulação constituído por uma mistura de água destilada e etilenoglicol (proporção de 1:1 em volume);
- Coletor de amostras, constituído por uma pinça e um Eppendorf preso na ponta, utilizado para recolher as alíquotas ao longo da polimerização.

3.2.5 Unidade Experimental

Para as polimerizações em suspensão e emulsão, foi utilizado o reator de 1 L descrito na Seção 3.2.1. Tal reator possui tampa de aço inox com orifícios para

alimentação de monômero, introdução do agitador mecânico e do condensador de refluxo (Figura 3-5). Utilizou-se 60% da capacidade do reator para os experimentos realizados.



Figura 3-5 - Unidade experimental polimerização em suspensão e em emulsão.

Fonte: elaboração própria.

3.2.6 Procedimento Experimental para Polimerização em Suspensão

Foram realizados 5 experimentos de polimerização em suspensão. Todos esses experimentos fizeram uso de 30% em massa de fase orgânica e 70% em massa de fase aquosa. A fase aquosa foi mantida com 1% em massa de agente de suspensão e 99% em massa de água em todos os experimentos. Já para a fase orgânica foram estudadas as três concentrações de monômeros utilizadas nos experimentos de polimerização em massa (Experimentos S1, S2 e S3).

Além disso, para a proporção de estireno para cardanol que se previa maior conversão (96,5% estireno e 2,5% cardanol), foi realizado um experimento de maior duração (Experimento S4), para testar o impacto do tempo reacional sobre a conversão. Por fim, utilizando a mesma concentração na fase orgânica, foi realizada uma polimerização (Experimento S5), substituindo o iniciador empregado ao longo de todo o trabalho (PBO) por outro iniciador mais ativo (AIBN), para verificar a influência da atividade do iniciador sobre a conversão.

Todos os experimentos foram realizados na temperatura de 90 °C. Não foram realizados experimentos a 110 °C, uma vez que nas polimerizações em suspensão utiliza-se a fase aquosa. Para as reações de 5 horas de duração, foram retiradas alíquotas a cada 30 min. Para a reação de 9 horas de duração, as amostras foram recolhidas a cada 60 min. Na reação de apenas 3 horas, amostras foram colhidas durante a primeira hora a cada 15 min e, posteriormente, a cada 30 min. Vale destacar que foram adicionadas 7 gotas de solução de hidroquinona nas alíquotas retiradas. As reações de polimerizações em suspensão estão descritas na Tabela 3-2.

Inicialmente era adicionada ao reator a solução de PVA, que era então aquecida até 90 °C, com agitação mantida em torno de 300 rpm. Durante o aquecimento da solução de PVA, era preparada a fase orgânica (monômeros e iniciador) a temperatura ambiente, de forma a evitar o início da polimerização. A fase orgânica foi adicionada ao reator e a agitação foi ajustada para o valor desejado (500 rpm). Assim, se iniciava a reação de polimerização em suspensão.

Tabela 3-2 - Reações de polimerização em suspensão.

Experimentos	30% Fase Orgânica			70% Fase Aquosa		Temperatura	Agitação	Duração	Retirada de alíquotas
	Monômeros (% em massa)		Iniciador (% em massa)	Água (% em massa)	Agente de suspensão (% em massa)				
Experimento S1	99% Estireno	0% Cardanol	1% PBO	99%	1% PVA	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento S2	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	99%	1% PVA	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento S3	94% Estireno	5% Cardanol	1% PBO	99%	1% PVA	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento S4	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	99%	1% PVA	90°C	500 rpm	9 horas	A cada 60 min
Experimento S5	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% AIBN	99%	1% PVA	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min

Fonte: Elaboração própria.

3.2.7 Procedimento Experimental para Polimerização em Emulsão

Foram realizadas 3 reações de polimerização em emulsão. Assim como para as polimerizações em suspensão, os experimentos continham 30% em massa de fase orgânica e 70% de fase aquosa. A fase orgânica foi mantida constante, com 97,5% em massa de estireno e 2,5% de cardanol, uma vez que essa concentração de cardanol resultou em conversões maiores.

A primeira reação em emulsão foi feita utilizando agente emulsificante acima da concentração micelar crítica (CMC) (Experimento E1). A segunda reação foi conduzida sem a presença de agente emulsificante, para verificar se o cardanol funcionaria como surfactante (Experimento E2). A terceira reação utilizou agente emulsificante perto da CMC (Experimento E3). É importante exaltar que o lauril sulfato de sódio apresenta CMC igual a 0,24 g/L (PINTO, 2013) e que os experimentos foram realizados com temperaturas de 90 °C. As reações de polimerizações em suspensão estão descritas na Tabela 3-2.

Inicialmente era adicionada ao reator a solução com agente emulsificante, que era então aquecida até 90 °C, com agitação mantida em torno de 300 rpm. Durante o aquecimento do reator, era preparada a fase orgânica (monômeros) e a solução de iniciador a temperatura ambiente, para evitar o início da polimerização. Quando o reator atingiu a temperatura de 90 °C, a solução de iniciador foi adicionada ao sistema. Após intervalo de 2 min, de maneira a não provocar uma queda pronunciada da temperatura do meio reacional, a fase orgânica foi adicionada ao reator e a agitação foi ajustada para o valor desejado (500 rpm). Assim, se iniciava a reação de polimerização em emulsão.

Tabela 3-3 - Reações de polimerização em emulsão.

Experimentos	30% Fase Orgânica			70% Fase Aquosa			Temperatura	Agitação	Duração	Retirada de alíquotas
	Monômeros (% em massa)	Iniciador (% em massa)		Água	Iniciador	Agente emulsificante				
Experimento E1	97,5% Estireno	2,5% Cardanol	-	398,5 g	1,8 g K ₂ S ₂ O ₈	19,9 g SLS	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento E2	97,5% Estireno	2,5% Cardanol	-	418,2 g	1,8 g K ₂ S ₂ O ₈	-	90°C	600 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento E3	97,5% Estireno	2,5% Cardanol	-	414,3 g	1,8 g K ₂ S ₂ O ₈	2,8 g SLS	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min

Fonte: Elaboração própria.

3.3 POLIMERIZAÇÃO COMBINANDO SUSPENSÃO E EMULSÃO

Além das polimerizações tradicionais de suspensão e emulsão descritas em nas Seções 0, foram realizadas polimerizações que misturaram os reagentes utilizados nas técnicas de ambas polimerizações. Os materiais usados para tais reações são os mesmos apresentados nas Seções 3.2.43.2.1, os reagentes empregados foram os mesmos descritos nas Seções 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3 e, por fim, a unidade experimental foi a mesma descrita na Seção 3.2.5.

3.3.1 Procedimento Experimental

Foram realizadas 5 reações que mesclaram reagentes tanto de polimerização em suspensão, como em emulsão. Os experimentos continham 30% em massa de fase orgânica e 70% de fase aquosa e foram sendo escolhidos ao longo do trabalho, conforme a necessidade de esclarecimento de algum tema.

A primeira reação para essa polimerização foi feita com 96,5% de estireno e 2,5% de cardanol, utilizando agente de suspensão e iniciador nas duas fases (Experimento 1). Como essa reação produziu um resultado inesperado, que será explicado no Capítulo 5, ela foi refeita tirando o monômero cardanol (Experimento 2).

Posteriormente, foi feito um experimento com iniciador nas duas fases, com 96,5% de estireno e 2,5% de cardanol, porém sem agente de suspensão (Experimento 3). O Experimento 4 foi feito utilizando iniciador nas duas fases e agente emulsificante abaixo da CMC, enquanto o Experimento 5 foi conduzido com agente emulsificante com concentração perto de CMC. Todos os experimentos estão descritos na Tabela 3-4.

Em todos os experimentos, foi adicionada ao reator a fase aquosa, sem iniciador, que era então aquecida até 90 °C, com agitação mantida em torno de 300 rpm. Durante o aquecimento do reator, era preparada a fase orgânica (monômeros e PBO) e a solução de iniciador ($K_2S_2O_8$) a temperatura ambiente, para evitar o início da polimerização. Quando o reator atingiu a temperatura de 90 °C, a solução de iniciador foi adicionada ao sistema e, posteriormente, a fase orgânica. Foi respeitado um intervalo de 2 min entre as adições, para evitar queda pronunciada da temperatura do meio reacional. Finalmente, a agitação foi ajustada para o valor desejado (500 rpm) e a reação era iniciada. emulsão.

Tabela 3-4 – Reações de polimerização em suspensão e emulsão mistas.

Experimentos	30% Fase Orgânica			70% Fase Aquosa				Temperatura	Agitação	Duração	Retirada de alíquotas
	Monômeros (% em massa)		Iniciador (% em massa)	Água (% em massa)	Iniciador (% em massa)	Agente emulsificante	Agente de suspensão (% em massa)				
Experimento 1	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	98%	1% K ₂ S ₂ O ₈	-	1% PVA	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento 2	99% Estireno	0% Cardanol	1% PBO	98%	1% K ₂ S ₂ O ₈	-	1% PVA	90°C	500 rpm	3 horas	1ª hora: a cada 15 min 2ª e 3 horas: a cada 30 min
Experimento 3	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	418,2 g	1,8 g K ₂ S ₂ O ₈	-	-	90°C	600 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento 4	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	417,9 g	1,8 g K ₂ S ₂ O ₈	0,3 g SLS	-	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min
Experimento 5	96,5% Estireno	2,5% Cardanol	1% PBO	414,3 g	1,8 g K ₂ S ₂ O ₈	2,8 g SLS	-	90°C	500 rpm	5 horas	A cada 30 min

Fonte: Elaboração própria

3.4 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO-EMULSÃO SIMULTÂNEAS

3.4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nesta etapa do trabalho foram utilizados como recebido, com exceção do estireno que, como descrito na Seção 3.1.2, passou por uma etapa de destilação a vácuo para purificação e retirada de estabilizantes. A seguir todos os reagentes utilizados para as polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas são apresentados.

- Acetona P.A., fornecida pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza de vidrarias;
- Álcool etílico P.A. fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado para limpeza de vidrarias;
- Estireno, fornecido pela NITRIFLEX Resinas S/A, estabilizado com terc-butil-catecol e pureza mínima de 99,5%, empregado como monômero de polimerização;
- Cardanol, importado da Taian Health Chemical, com 99,5% de conteúdo fenólico, empregado como monômero de polimerização;
- Hidroquinona, fornecida pela Vetec Química Fina com 99% de pureza, adicionada às alíquotas retiradas durante as reações, funcionando como inibidor de polimerização;
- Água destilada, usada no preparo da solução de hidroquinona e das soluções usadas nas fases aquosas dos sistemas reacionais;
- Tetrahidrofurano (THF) P.A., fornecido pela Vetec Química Fina, solvente utilizado como fase móvel na análise de GPC;
- Tolueno P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5%, usado na limpeza do reator e do impelidor ao final da reação;
- Etileno glicol P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99,5%, empregado como fluido refrigerante no banho de resfriamento e como fluido circulação no banho de aquecimento do sistema;

- Poli(álcool vinílico) P.S. (PVA), fornecido pela Vetec Química Fina com grau de hidrólise de (86,5-89,5)% e Mw (massa molar ponderal média) de 78.000 g/mol, usado como agente de suspensão na etapa de polimerização em suspensão;
- Peróxido de benzoíla (PBO), fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, utilizado como iniciador das polimerizações;
- Persulfato de potássio P.A. ($K_2S_2O_8$), fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 99%, usado como iniciador na etapa de polimerização em emulsão;
- Lauril sulfato de sódio (SLS), fornecido pela Vetec Química Fina com pureza mínima de 90% (ou seja, contendo até 10% em peso de água), sendo utilizado como emulsificante;
- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), fornecido pela Proquimios com pureza mínima de 99,7%, utilizado no preparo da solução tampão empregada na polimerização em emulsão, como objetivo conferir maior estabilidade à emulsão (LENZI, 2002).

3.4.2 Materiais

A seguir são apresentados os constituintes da unidade experimental utilizada, bem como os materiais empregados no preparo de soluções, lavagem e filtração das partículas produzidas.

- Reator de vidro borossilicato encamisado com capacidade de 1 L, equipado com tampa de aço inox com orifícios para alimentação de monômero, introdução do agitador mecânico e do condensador de refluxo. Para fixar a tampa do reator, uma braçadeira de aço foi utilizada;
- Agitador mecânico de aço inox (IKA RW20 digital) com haste reta e impelidor com seis pás dispostas verticalmente;
- Condensador de refluxo do tipo serpentina, empregado para recuperar o monômero e a água volatilizados durante a reação;

- Proveta de 100 ml, que permitiu o controle mais preciso da vazão de monômero ao longo da alimentação;
- Suporte com garra para estabilizar a corrente de alimentação;
- Bomba dosadora (Prominent, modelo GALA1000SST000UA002100) com cabeça de bombeamento de aço inox;
- Banho de aquecimento com recirculação e com controle de temperatura (Thermo Scientific, modelo Haake Phoenix II C35P), usado para controlar a temperatura do reator. O fluido de circulação usado foi etilenoglicol;
- Banho de resfriamento com recirculação e com controlador de temperatura (Nova Ética, modelo 521-2D), com fluido de circulação constituído por uma mistura de água destilada e etilenoglicol (proporção de 1:1 em volume);
- Placa de agitação (IKAMAG®, C-MAG HS7) para homogeneização das soluções;
- Coletor de amostras, constituído por uma a pinça e um Eppendorf preso na ponta, utilizado para recolher as alíquotas ao longo da polimerização;
- Balanças (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, pesagem máxima de 210 g e 3100 g, com precisão de 10^{-2} g), para pesagem dos componentes da polimerização e das alíquotas retiradas ao longo da reação;
- Papel alumínio para confecção de cadinhos para recolher as amostras e medir a conversão;
- Béqueres com capacidades de 5 até 1000 mL para pesagem dos reagentes;
- Estufa a vácuo (fabricante Precision), utilizada para secagem das amostras;
- Estufa com recirculação de ar (Quimis, modelo Q314 M-122) usada a 45 °C para secagem das amostras;
- Kitasato com funil, com capacidade de 1 L, empregado na etapa de filtração;
- Papel de filtro (Qualy, gramatura 80, maioria dos poros com diâmetro de 14 μm), recortado e utilizado na etapa de filtração;

- *Dewar* e *trap*, empregados durante a etapa de filtração;
- Bomba de vácuo (Quimis, modelo Q355D2) utilizada na etapa de filtração.

3.4.3 Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada para a síntese das partículas com morfologia casca-núcleo é ilustrada na Figura 3-6.



Figura 3-6 – Unidade experimental polimerização suspensão-emulsão simultânea.

Fonte: PINTO, 2013.

3.4.4 Procedimento Experimental

As partículas porosas poliméricas foram sintetizadas por meio da técnica de polimerização em suspensão-emulsão simultâneas desenvolvida por Lenzi (2002) e Lenzi *et al.* (2003). A seguir, a metodologia dessas reações é explicada em função de etapa (suspensão e emulsão).

Etapa da Polimerização em Suspensão

Na etapa de polimerização em suspensão ocorre a síntese do núcleo polimérico das partículas casca-núcleo. O grau de recobrimento das partículas (ou seja, a cobertura da casca) é relacionado com a conversão atingida pelo núcleo nessa etapa de polimerização em suspensão (LENZI, 2002 e LENZI *et al.*, 2003).

Dessa forma, como o objetivo do presente trabalho era desenvolver partículas com elevada área específica e diâmetro médio de poros largo, como obtido por Besteti *et al.* (2011), a etapa de suspensão teve duração de 1 e 1:30 hora, de forma a promover maior grau de recobrimento das partículas, resultando em partículas casca-núcleo mais porosas (BESTETI, 2009). Vale destacar que o núcleo foi formado apenas pelo monômero estireno.

É importante salientar que as durações da etapa de suspensão foram escolhidas em função das conclusões obtidas por Pinto (2013), em que foi identificado que para um núcleo de estireno, conversões em torno de 60% nessa etapa geravam maior recobrimento. Assim, como Besteti (2009) havia estudado apenas reações com etapas de suspensão acima de 2 h (conversão em torno de 80%), optou-se por reduzir o tempo dessa etapa para tentar otimizar o recobrimento do núcleo.

Na véspera das reações, eram preparadas as soluções de agente de suspensão e a de hidroquinona. A solução monomérica, constituída por monômero e iniciador, foi preparada apenas no momento da reação. Todas as reações foram conduzidas em batelada na temperatura de 85 °C com agitação de (800 ± 50) rpm. As condições reacionais foram definidas em função do trabalho de Besteti (2009). As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 3-5.

Tabela 3-5 – Condições experimentais etapa polimerização em suspensão.

Experimentos	Fase Orgânica			Fase Aquosa		Temperatura	Agitação	Duração	Retirada de alíquotas
	Monômeros	Iniciador	Água	Agente de suspensão					
Experimento CN1	100 g Estireno	0 g Cardanol	4 g PBO	370 g	3 g PVA	85°C	1000 rpm	1 hora	A cada 15 min
Experimento CN2	100 g Estireno	0 g Cardanol	4 g PBO	370 g	3 g PVA	85°C	1000 rpm	1:30 horas	A cada 15 min

Fonte: Elaboração Própria.

A solução de PVA era introduzida no reator a 50 °C. A agitação era iniciada e mantida em torno de 500 rpm. Enquanto a solução de PVA era aquecida até 85 °C, a solução de monômero (estireno) e iniciador (BPO) era preparada a temperatura ambiente, para não haver polimerização antes da introdução da solução no reator. Quando a solução de PVA atingia a temperatura desejada, a solução de monômero e iniciador era adicionada ao reator. A partir deste momento, a agitação era ajustada para o valor desejado e iniciava-se a reação de polimerização em suspensão.

Etapa da Polimerização em Emulsão

A casca porosa (composta de estireno e cardanol) era formada pela captura do núcleo de partículas pegajosas formadas na etapa de polimerização em suspensão (PINTO, 2013). Nessa etapa, ambas as reações (suspensão e emulsão) são conduzidas no mesmo reator simultaneamente. Assim como na etapa de suspensão, o reator foi mantido com temperatura de 85 °C e com a agitação de (800±50) rpm. As massas utilizadas de cada componente foram as mesmas propostas por Besteti (2009) e Pinto (2013) e estão apresentadas na Tabela 3-6.

Tabela 3-6 - Massa dos componentes envolvidos na etapa de emulsão.

Carga inicial - Monômero	Alimentação - Monômero	Água destilada	Iniciador K ₂ S ₂ O ₈	Emulsificante (SLS)	Bicarbonato (NaHCO ₃)
30 g	70 g	227 g	0,3 g	2,5 g	0,3 g

Fonte: Elaboração Própria.

É importante exaltar que esta etapa foi conduzida em batelada alimentada, para evitar o descontrole térmico da reação e a aglomeração completa das partículas. Além disso, para esse trabalho a concentração da fase orgânica utilizada foi a que mostrou maior conversão (97,5% em massa de estireno e 2,5% de cardanol), tanto para a carga inicial, quanto para a de alimentação.

A solução de emulsificante era preparada na véspera da reação em conjunto com a solução de agente de suspensão e de hidroquinona. As soluções tampão e de iniciador eram preparadas enquanto a polimerização em suspensão ocorria.

Assim, após uma hora (Experimento CN1) ou uma hora e meia da reação (Experimento CN2) em suspensão, eram adicionadas ao reator, nesta ordem, a solução de emulsificante (SLS), a solução tampão (NaHCO_3), água destilada, carga inicial de monômero e solução de iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), com um intervalo de 2 min entre cada adição para evitar uma queda pronunciada da temperatura reacional. A adição de água destilada pura (sem compor uma solução) foi feita para completar o meio reacional, garantindo a dispersão das partículas poliméricas.

Após a introdução de todos os componentes citados anteriormente, iniciava-se a introdução da carga de alimentação, utilizando a bomba dosadora. Assim, era possível manter um maior controle na vazão de alimentação (em torno de 0,035 L/h). O início da emulsão alimentada era contado a partir da introdução da primeira gota de monômero desprendida da mangueira conectada à bomba.

A duração desta etapa variava conforme a vazão de alimentação e quantidade de monômero a ser adicionado. Para o presente trabalho, a vazão e carga adicionada foram definidos de modo que a etapa durasse em torno de 2 horas. No fim da alimentação de monômero, a etapa de emulsão ainda durava mais 2 horas, a fim de garantir o recobrimento das partículas.

Durante a etapa de emulsão alimentada foram retiradas alíquotas no tempo 0 (assim que iniciava a etapa de alimentação), 15, 30, 60, 90, 120 minutos e assim que a alimentação terminava (última gota de monômero adicionada). Posteriormente, durante as duas horas finais da etapa de emulsão, foram coletadas amostras em 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Como já mencionado, em torno de 7 gotas de solução de hidroquinona eram adicionadas às amostras para interromper a polimerização.

Terminada a reação de polimerização em suspensão-emulsão simultâneas, o sistema era resfriado, para inibir o prosseguimento da reação e filtrado. As partículas casca-núcleo eram lavadas, ocorrendo a eliminação dos componentes do meio reacional ainda presentes na superfície das partículas. Por fim, o material polimérico era secado, utilizando estufa a vácuo e de recirculação, e caracterizado.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Diversas análises foram realizadas com o objetivo de caracterizar os polímeros sintetizados: Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Área Específica, Diâmetro Médio de Poro, Volume Específico de Poros, Tensão Superficial (Tensiômetro de placa) e Microscopia Óptica. Todas as análises foram realizadas com as amostras secas. Foram realizadas também análises de conversão. Cada uma dessas técnicas será discutida a seguir.

3.5.1 Cromatografia de Permeação a Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (*Gel permeation chromatography* –GPC), também denominada por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), é empregada para determinar os valores de massas molares médias e a distribuição de massas molares de polímeros. Na análise de GPC o polímero é classificado em elevado número de frações com diferentes massas molares.

Na técnica de GPC prepara-se uma solução polimérica que permeia por uma coluna recheada com gel poroso. Conforme a solução passa pelo gel, as moléculas são separadas de acordo com o volume hidrodinâmico, que é o tamanho efetivo em solução. As moléculas maiores são eluídas primeiro, uma vez que não conseguem penetrar os poros do gel e os contornam. As partículas menores penetram em diversos poros, e quanto menores, mais demoram a sair da coluna (PINTO, 2013).

A faixa de separação dos tamanhos de cadeia está relacionada com o tamanho dos poros do gel. Por isso, para obter massas molares acuradas, é necessário escolher corretamente as colunas. Normalmente, usam-se diversas colunas em série (normalmente entre 2-4) com tamanhos e recheios variados, com comprimento na faixa de 25-50 cm (MACHADO, 2002).

O gel poroso empregado para o caso de polímeros solúveis em solventes orgânicos é formado quase sempre por partículas de poli(estireno) copolimerizado com divinilbenzeno. Entre os solventes utilizados, é possível citar mais comumente o

tetrahidrofurano (THF), o tolueno e a dimetilformamida. Vale apontar que, para a técnica ser eficiente, o polímero deve ser completamente solúvel no solvente usado e que o recheio não pode ter qualquer tipo de interação com o polímero e o solvente empregados (LENZI, 2002; MACHADO, 2002).

Todas as amostras recolhidas nas reações descritas nas Seções 3.1.5, 3.2.6, 3.2.7, 3.3.1 e 3.4.4, foram analisadas pela a técnica de GPC. Para cada análise, 0,30 mg de polímero foram pesados, em tubos de vidro apropriados, em que foram adicionados 3 ml de tetrahidrofurano (THF). Os tubos devidamente vedados foram colocados em um shaker, para garantir a dissolução de todo o conteúdo polimérico. Por fim, aproximadamente de 300 µl de cada filtrado eram injetados no cromatógrafo.

O cromatógrafo de permeação em gel utilizado foi o da marca Viscotek (modelo GPC Max VE 2001), equipado com um detector refratométrico da marca Viscotek (modelo VE 3580) um conjunto de colunas lineares da marca Shodex (modelos KF-48804L e KF-805L), com tamanhos máximos de poros de $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno, com massas molares na faixa de (2340– $1,8 \times 10^6$) Da e as análises foram conduzidas a 40 °C.

3.5.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho é uma importante ferramenta utilizada para caracterização de amostras poliméricas, uma vez que analisa tanto polímeros solúveis quanto polímeros reticulados e insolúveis. A técnica consiste em emitir feixe de infravermelho, com fótons que possuem energia de 1,6 a 0,001 eV, que promove transições vibracionais nas moléculas (BRAUN *et al.*, 2005).

A intensidade da interação entre a molécula e a radiação no infravermelho depende da estrutura da molécula, da simetria e da distribuição eletrônica, uma vez que as transições vibracionais são ativas no infravermelho apenas quando ocorre uma variação do momento de dipolo da molécula causada durante o movimento vibracional. Dessa forma, a técnica é sensível à composição estrutural do polímero, identificando grupamentos funcionais característicos da molécula, grupos terminais e composição de copolímeros (BRAUN *et al.*, 2005).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para investigar a ocorrência da copolimerização de cardanol e estireno. As

análises foram realizadas em estado sólido para as amostras finais de todas as reações, feitas em temperatura ambiente no espectrômetro Thermo Scientific, Nicolet 6700, equipado com detector MCT/B Smart Orbit. Para as polimerizações casca-núcleo foram caracterizadas as amostras da etapa de emulsão, no início e final da alimentação, e para as amostras do final da reação. As análises foram realizadas registrando 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de absorbância.

3.5.3 Análise Térmogravimétrica (TGA)

A caracterização termogravimétrica (TGA) é uma análise destrutiva, empregada para o estudo de estabilidade térmica de amostras poliméricas, tanto em condições inertes, quanto na presença de oxigênio. A técnica também é utilizada para avaliar a presença de solvente, monômero residual ou outros componentes voláteis que estejam presentes na amostra (BRAUN *et al.*, 2005).

A técnica se baseia no monitoramento da perda de massa da amostra em condições controladas, em função do aumento da temperatura durante a análise. O equipamento que realiza essa análise consiste de um forno, uma balança de precisão, um cadinho feito de material inerte (no qual a amostra é depositada), termopares que fazem o monitoramento da temperatura e um sistema de passagem de gás.

Como resposta de análise, é obtido um gráfico de massa (termograma) em função da temperatura. É importante salientar que diversos fatores podem afetar os resultados dessas análises, como a taxa de aquecimento e o tamanho da amostra (BRAUN *et al.*, 2005).

A análise de aproximadamente 10 mg de cada amostra foi conduzida em um equipamento Perkin Elmer STA 6000, com temperatura variando de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2). A massa de cada amostra analisada foi colocada no cadinho e este era posto na balança de alta precisão. No presente estudo, a análise de TGA foi utilizada para identificar a copolimerização de cardanol e estireno, além de comparar as estabilidades térmicas dos copolímeros obtidos com as de poliestireno. Tal caracterização foi realizada para a amostra final de todas as reações feitas e para as amostras de partículas casca-núcleo da etapa de emulsão, no início e final da alimentação.

3.5.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é amplamente empregada para a identificação de estrutura de cadeias poliméricas. A técnica de ressonância se baseia na interação entre o momento magnético do “spin” não nulo, característico de alguns núcleos, e de um campo magnético estável (CANEVAROLO, 2004).

Em condições adequadas de campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência, em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra (ou seja, a absorção é função de determinados núcleos das moléculas). O espectro de RMN é o registro gráfico dessas frequências (SILVERSTEIN et al., 2006). Os núcleos mais estudados são ^1H e ^{13}C em aparelhos com frequência de 200 e 300 Hz.

Duas amostras foram analisadas: um padrão de cardanol e um copolímero obtido pela técnica de polimerização em massa com 5% de cardanol e temperatura reacional de 110 °C. O objetivo foi comparar os espectros de ^1H de um padrão de poliestireno, com os espectros de cardanol e do copolímero de interesse, para confirmar a presença de cardanol na estrutura do produto final. Foram coletados 15-20mg de cada amostra e dissolvidos em 1 ml de solvente clorofórmio D no tubo 5mm. As análises foram conduzidas em temperatura ambiente. Foi utilizado o espectômetro Varian Analytical Instruments, modelo DX 300. O equipamento operava a 75.4 MHz com intervalo de tempo de 1s e pulso de 90 ° e com uma sonda de 10 mm.

3.5.5 Área Específica, Diâmetro Médio de Poro, Volume Específico de Poros

Foi utilizado um analisador de superfície de materiais (área específica, diâmetro médio de poro e volume específico de poros), empregando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para o cálculo de área e o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) para a determinação da distribuição dos tamanhos e dos volumes de poro para as partículas casca-núcleo. O equipamento usado foi fornecido pela Micrometics, modelo ASAP 2020.

A técnica de análise de área específica, diâmetro médio de poro e volume específico de poros via modelo BET é baseada na adsorção física de um gás sobre a

superfície das partículas. A adsorção é consequência das forças de van der Waals da interação fraca entre as moléculas do gás e do sólido (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Os gases mais empregados como adsorvatos são o nitrogênio e o argônio, por adsorverem sobre a superfície de qualquer sólido. Nesse trabalho, o adsorvato utilizado foi o nitrogênio.

A partir da quantidade de gás adsorvida ou desorvida por um sólido em função da pressão relativa do gás, é possível elaborar uma isoterma. Utiliza-se então um modelo capaz de descrever a isoterma de adsorção física obtida, gerando informações sobre a porosidade, a área e a distribuição de poros do material (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Para sólidos mesoporosos (diâmetro de poro na faixa de 20-500 Å) e microporosos (diâmetro de poro abaixo de 20 Å), o modelo BET é adequado para descrever a isoterma encontrada (SALIS *et al.*, 2003).

A área específica é determinada a partir da quantidade de adsorvato necessária para a formação de uma monocamada sobre a superfície da partícula. Utilizando o método BJH, baseado na Equação de Kelvin, que considera o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com a queda da pressão, é possível determinar a distribuição dos diâmetros de poro e o volume específico de poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Para a realização da análise BET, inicialmente era pesado em torno de 1 g de cada amostra em um balão volumétrico. Em seguida, o balão era acoplado ao equipamento, sendo iniciada a etapa de pré-tratamento, realizada a temperatura de até 60 °C a vácuo, de forma a eliminar qualquer contaminante volátil que pudesse estar presente na superfície das partículas.

Após o pré-tratamento, cada material era novamente pesado, de forma a determinar a exata massa seca do polímero. Posteriormente, o balão volumétrico era acoplado ao equipamento e resfriado com a utilização de um frasco de Dewar contendo N₂ líquido. Uma vez resfriado, o sistema de vácuo era ativado, seguido da injeção de gás N₂ para o interior do sistema, para promover a adsorção física sobre a superfície das partículas. A duração desta etapa variava, conforme a área específica da massa polimérica. Finalmente, empregando programas computacionais baseados no modelo e no método detalhados anteriormente, era possível determinar a área específica, o diâmetro médio de poro e o volume específico de poros. Essa análise foi utilizada para as amostras finais do experimento CN1 (Seção 3.4.4).

3.5.6 Tensão Superficial (Tensiômetro de placa)

As tensões interfaciais água/fase orgânica foram medidas em um tensiômetro de força K100, fabricado pela Kruss. O método empregado foi o da placa de Wilhelmy, que se baseia na força vertical atuante na placa de platina imersa no líquido de interesse (GOODWIN, 2004).

Foram medidas as tensões superficiais ar/água e ar/três fases orgânicas: 100% estireno, 97,5% estireno / 2,5% cardanol e 95% de estireno / 5% de cardanol. As medidas foram realizadas em triplicatas na temperatura de 90 °C.

Nessas análises, o corpo de prova foi preso em uma balança e colocado em contato com cada líquido estudado por vez (água e as três fases orgânicas). As forças eram medidas pela balança conforme a interação da placa com a superfície do líquido, por meio de interpretações matemáticas utilizadas para obter as tensões superficiais. A partir de todas essas tensões superficiais o sistema acoplado ao equipamento gera os dados de tensões interfaciais. O objetivo dessa caracterização para o trabalho foi verificar a influência do cardanol sobre a tensão interfacial água/estireno.

3.5.7 Microscopia Óptica

Para observar a morfologia das partículas das camadas formadas nos experimentos de polimerização em suspensão (experimentos S2 e S3 da Seção 3.2.6) foi utilizado um Microscópio Óptico. Nessa análise, foi usado o microscópio ótico binocular (Nikon, modelo SMZ800, com capacidade de ampliação de 50 ×), com câmera digital (Nikon Coolpix 995) acoplada, que possibilita a ampliação e digitalização da imagem.

3.5.8 Determinação da Conversão

Polimerização em Massa

As alíquotas retiradas ao longo das reações foram vertidas em cadinhos de alumínio contendo 7 gotas de uma solução aquosa de hidroquinona (1% (m/v)), que foi previamente preparada. Em seguida, as cápsulas foram conduzidas a estufas até

atingirem massa constante. Antes da introdução das alíquotas, o cadinho era pesado vazio e com a solução de hidroquinona.

A conversão pode ser calculada a partir da Equação 3-1:

$$\text{Conv} = \frac{\text{massa da amostra coletada} - \text{massa após secagem na estufa}}{\text{massa da amostra coletada}} \times 100\%$$

Equação 3-1

em que Conv é a conversão. É importante ressaltar que a massa da amostra coletada exclui a massa do cadinho e da solução de hidroquinona.

Polimerização em Suspensão e em Emulsão

Assim como na polimerização em massa, para as reações de polimerização em suspensão, em emulsão e combinando reagentes dessas polimerizações, as alíquotas de tais experimentos foram recolhidas ao longo do tempo (conforme descritos nas Seções 3.2.6, 3.2.7 e 3.3.1) e vertidas em cadinhos de alumínio contendo 7 gotas de uma solução aquosa de hidroquinona (1% (m/v)).

Posteriormente, as cápsulas foram conduzidas a estufas até atingirem massa constante. Antes da introdução das alíquotas, o cadinho era pesado vazio e com a solução de hidroquinona. O cálculo de conversão para essas reações é semelhante ao de polimerização em massa; porém, é necessário considerar que a fase orgânica corresponde apenas a 30% da massa de amostra coletada (Equação 3-2).

$$\text{Conv} = \frac{\text{massa da amostra coletada} - \text{massa após secagem na estufa}}{\text{massa da amostra coletada} * 30\%} \times 100\%$$

Equação 3-2

Polimerização em Suspensão-Emulsão simultâneas

O cálculo da conversão para as partículas com morfologia casca-núcleo foi feito baseado no cálculo proposto por Pinto (2013).

O cálculo da massa de monômero alimentada entre cada tempo de amostragem na etapa de emulsão alimentada pode ser calculada na forma:

$$\Delta m_{Mon\ Alim} = (\bar{V} * (t_{amN+1} - t_{amN}) * \rho)$$

Equação 3-3

em que t_{amN} é o tempo de amostragem; t_{amN+1} é o tempo de amostragem no instante seguinte a t_{amN} ; $\Delta m_{Mon\ Alim}$ é a massa de monômero alimentada na etapa de emulsão alimentada entre os tempos de amostragem; \bar{V} é a vazão média entre os dois tempos de amostragem e ρ é a densidade do estireno na temperatura de 25 °C, 0,9 g.mL⁻¹.

Somando as massas alimentadas entre os tempos de amostragem, é possível determinar a massa de monômero alimentada até o instante analisado (Equação 3-4):

$$m_{MonTotal\ AlimN+1} = m_{MonAlimN} + \Delta m_{Mon\ Alim}$$

Equação 3-4

em que $m_{MonTotal\ AlimN+1}$ é a massa de monômero total alimentada até a o instante N+1; $m_{MonAlimN}$ é a massa de monômero alimentada até o instante N e $\Delta m_{Mon\ Alim}$ é a massa de monômero alimentada na etapa de emulsão alimentada entre os tempos de amostragem N e N+1.

Para calcular a quantidade de cada componente presente no meio reacional, utilizam-se as Equação 3-5 e Equação 3-6:

$$m_{Total\ N+1} = m_{MonAlimN+1} + m_{Mon\ Susp} + m_{AS} + m_{I\ Susp} + m_{MonCarga} + m_{I\ Emuls} + m_{Emulsif} + m_{Bicarb} + m_{Água}$$

Equação 3-5

em que $m_{Total\ N+1}$ é a massa total de reagente presente no reator no instante N+1; $m_{MonAlimN+1}$ é a massa de monômero alimentada até o instante N+1; $m_{Mon\ Susp}$ é a

massa de monômero adicionada na etapa da suspensão; m_{AS} é massa de agente de suspensão adicionada; $m_{I_{Susp}}$ é a massa de iniciador da etapa de suspensão; $m_{MonCarga}$ é a carga inicial de monômero adicionada no início da etapa de emulsão alimentada; $m_{I_{Emuls}}$ é a massa de iniciador da etapa de emulsão; $m_{Emulsif}$ é massa de emulsificante; m_{Bicarb} é a massa de bicarbonato adicionada e $m_{Água}$ é a massa total de água adicionada, incluindo a quantidade utilizada para preparar as soluções aquosas.

$$\frac{m_X}{m_{TotalN+1}} = \%X$$

Equação 3-6

em que m_X é a massa de cada um dos constituintes do meio reacional e X representa cada um dos componentes do meio reacional, como o agente de suspensão, iniciador da etapa de suspensão, iniciador da etapa de emulsão, água, emulsificante, bicarbonato.

Assim, a conversão para o tempo N+1 pode ser calculada na forma:

$$Conv_{N+1} = \frac{m_{seca} - m_{hid} - (m_{úmida} * \%AS) - (m_{úmida} * \%Bicarb) - (m_{úmida} * \%I_{Emuls}) - (m_{úmida} * \%I_{Susp}) - (m_{úmida} * \%Emulsif)}{1 - \%I_{Susp} - \%Bicarb - \%AS - \%Água - \%I_{Emuls} - \%Emulsif}$$

Equação 3-7

em que m_{seca} é a massa seca depois de estabilizada, desconsiderando a massa do copinho, onde as amostras foram pesadas; m_{hid} é a massa de hidroquinona presente na solução aquosa de hidroquinona 1 % (p/p); $m_{úmida}$ é a massa da amostra logo depois de retirá-la do reator e $Conv_{N+1}$ é a conversão em cada instante N+1.

Assim, foi possível calcular a conversão em cada tempo de amostragem e realizar a análise cinética das conversões de monômero em cada uma das reações para as reações suspensão-emulsão simultâneas.

4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Para entender a reação, foram propostos dois modelos matemáticos para a polimerização em massa de estireno e cardanol, a fim de obter as razões de reatividade e a constante de terminação cruzada. Segundo Melo e Pinto (2008), um modelo é a simplificação de um objeto de interesse. Essa simplificação visa a representar as principais características do objeto de estudo, com base em teorias ou conhecimentos empíricos. Schwaab e Pinto (2007) definiram modelo como uma estrutura, embasada em observações empíricas e hipóteses, que representa de forma aproximada a realidade. Desta forma, o modelo deve ser capaz de explicar eventos no passado e prever de alguma forma a resposta do sistema a condições ainda não experimentadas (SCHWAAB *et al.*, 2007)

O modelo pode ser apresentado de diversas formas, como matemática, física e conceitual. Neste trabalho será buscado um modelo matemático; ou seja, um modelo baseado em equações matemáticas. O modelo elaborado para descrever o mecanismo de copolimerização do estireno e cardanol proposto na Seção 4.1 será apresentado em termos de balanços de massa (Seção 4.2). Além desses balanços, também serão apresentados modelos constitutivos para simular os efeitos gel (Seção 4.3) e vítreo (Seção 4.4).

4.1 MECANISMO CINÉTICO

A cinética está relacionada com a velocidade de reação química, assim como todos os fatores que influenciam essa velocidade, e com a explicação da taxa em termos de mecanismo de reação. Já o mecanismo de reação é a explicação detalhada, a nível molecular, de como uma reação ocorre. Sendo assim, o mecanismo é a sequência das reações elementares que, juntas, representam a reação que está ocorrendo (MOORE *et al.*, 1981). Desta forma, os mecanismos de reação estão ligados à cinética química e devem considerar aspectos importantes como: taxas de reação, efeito de diversas

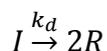
variáveis (por exemplo: temperatura e concentrações), rearranjo de átomos e formação de intermediários (MOORE *et al.*, 1981).

Como mencionado na breve revisão sobre poliadição via radicais livres, no Capítulo 2, no mecanismo radicalar existem quatro etapas básicas na reação: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. A seguir, a proposta do mecanismo cinético da polimerização em massa estudada será apresentada em termos dessas quatro etapas.

Para a elaboração do mecanismo cinético, foram utilizados como base os artigos científicos “*In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations*” (MELO *et al.*, 2013) e “*On the preparation of acrylic acid/vinyl acetate copolymers with Constant composition: 4. Modelling batch and continuous free-radical AA/VA copolymerization*” (ZALDIVAR *et al.*, 2007). Além dessas fontes, também foram utilizados o livro *Handbook of Polymer Reaction Engineering* (MEYER e KEURENTJES, 2005), e *Fundamentals of Polymers* (KUMAR e GUPTA, 2003). Vale ressaltar que foi considerado que todas as reações são irreversíveis e que as espécies radicalares têm todas a mesma reatividade.

Iniciação

Como apresentado anteriormente, o iniciador que será utilizado (PBO) para esse trabalho se divide de forma homolítica quando aquecido, formando dois radicais primários R .



em que k_d é a constante de dissociação do iniciador. Vale destacar que o iniciador possui um tempo de meia-vida. Este é o tempo em que a concentração das moléculas do iniciador se reduz à metade da concentração inicial ($t_{1/2}$). Na Tabela 4-1 são apresentados diferentes tempos de meia-vida para o peróxido de benzoíla em diferentes temperaturas.

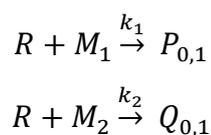
Tabela 4-1 - Tempo de meia-vida do PBO em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Tempo de meia-vida (h)
60	45
70	13
80	3,8
90	1,2
100	0,4
110	0,14
120	0,05

Fonte: MACHADO *et al.*, 2007.

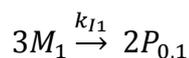
Posteriormente à divisão homolítica do iniciador, ocorre a adição desse radical formado à primeira molécula de monômero. No caso deste trabalho, são dois monômeros que podem reagir com esse radical livre: o estireno (M_1) e o cardanol (M_2). Para facilitar a nomenclatura, será chamado de $P_{i,j}$ toda a cadeia radicalar que contenha i meros de M_1 , j meros de M_2 e que tenha a espécie 1 no sítio ativo. Já $Q_{i,j}$ será usado para identificar toda a cadeia radicalar que contém i meros de M_1 , j meros de M_2 e a espécie 2 no sítio ativo.

As reações de adição do radical aos monômeros podem então ser representadas por:



em que k_1 e k_2 são as constantes cinéticas de iniciação da cadeia monomérica para os monômeros M_1 e o M_2 , respectivamente.

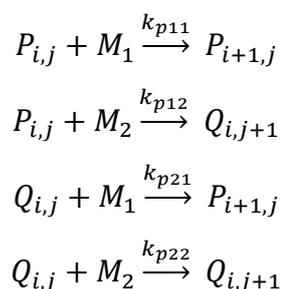
A última reação a ser analisada na etapa de iniciação é a reação de auto-iniciação dos monômeros. A auto-iniciação será considerada apenas para o estireno, já que se sabe que o estireno polimeriza espontaneamente quando aquecido, conforme a reação (MEYER, 2005):



em que k_{I1} é a constante cinética de auto-iniciação do estireno.

Propagação

A etapa de propagação consiste na adição sucessiva de M_1 ou M_2 às cadeias ativas em crescimento $P_{i,j}$ e $Q_{i,j}$, representada pelas quatro reações:



em que k_{pij} são as constantes cinéticas de propagação do radical que contém o mero i na extremidade ativa com o monômero j .

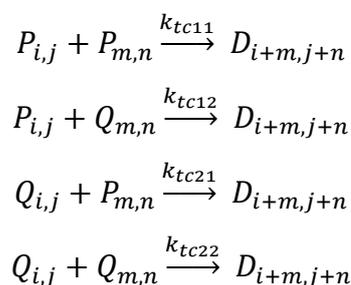
Vale destacar que foi considerado que essas constantes independem do tamanho da cadeia. Essa hipótese é conhecida como *Long Chain Approximation* (LCA).

Terminação

A etapa de terminação ocorre devido a dois mecanismos principais: combinação ou desproporcionamento. O mecanismo de terminação por combinação ocorre quando dois radicais reagem e formam uma cadeia de polímero inativa (morta). Já no mecanismo de desproporcionamento, há transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica viva para outra cadeia viva, formando uma cadeia morta saturada e outra insaturada.

Para a polimerização de estireno, a terminação por desproporcionamento é desprezível (ALMEIDA *et al.*, 2008 *apud* CHEN, 2000). Para este trabalho, a mesma aproximação será feita, considerando-se que poderá haver terminação por desproporcionamento apenas quando duas cadeias com sítio ativo de cardanol reagirem.

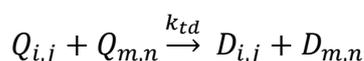
Assim, sendo a cadeia morta com i meros do tipo 1 e j meros do tipo 2 representada por $D_{i,j}$, a terminação por combinação pode ser descrita pelas reações:



em que $k_{tci,j}$ são as constantes de terminação por combinação do radical terminada com o mero i pelo radical terminado com o mero j .

Vale destacar que a segunda e a terceira reações ($P_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc12}} D_{i+m,j+n}$ e $Q_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{tc21}} D_{i+m,j+n}$) têm o mesmo significado, já que independe da ordem. Desta forma, a representação de terminação por combinação de uma cadeia polimérica viva com sítio ativo de 1 e outra com sítio ativo de 2 será representada apenas por $P_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc12}} D_{i+m,j+n}$.

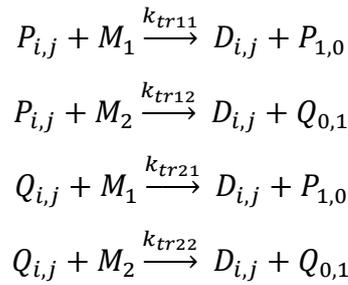
Já a terminação por desproporcionamento será representada por:



em que k_{td} é a constante cinética de terminação por desproporcionamento.

Transferência de cadeia

Como já discutido, a transferência de cadeia ocorre quando uma cadeia polimérica viva transfere o sítio ativo para um agente de transferência de cadeia, gerando uma cadeia polimérica morta e um novo radical livre. Esses agentes podem ser monômeros, inibidores, impurezas, entre outros. Neste trabalho, os agentes de transferência de cadeia considerados são apenas os monômeros. Assim, as reações que representam essa etapa são:

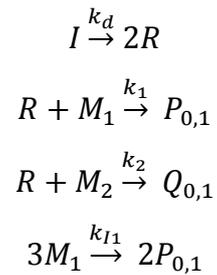


em que $k_{tri,j}$ são as constantes cinéticas de transferência de cadeia de radicais terminados com o mero i para o monômero j .

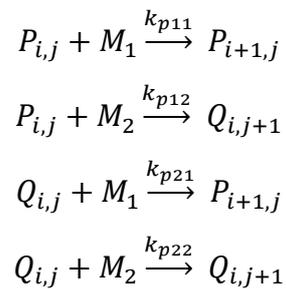
A seguir é apresentado um resumo do mecanismo cinético proposto.

Mecanismo Cinético Proposto para a Copolimerização de Estireno e Cardanol

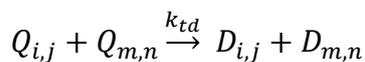
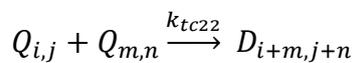
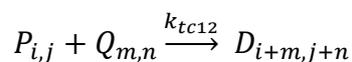
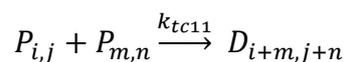
1. Iniciação



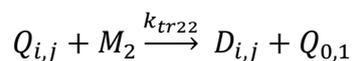
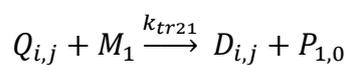
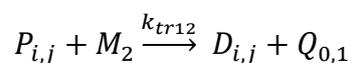
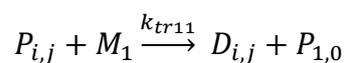
2. Propagação



3. Terminação



4. Transferência de Cadeia



4.2 BALANÇO MATERIAL

A partir do mecanismo cinético proposto na Seção 4.1.1, foi possível elaborar os balanços de massa para os componentes. Vale destacar que o símbolo V apresentado nos balanços representa o volume reacional.

Iniciador (I)

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \frac{I}{V} V \rightarrow I(t) = I_0 e^{-k_d t}$$

Equação 4-1

Radical Primário (R)

$$\frac{dR}{dt} = 2fk_d \frac{I}{V} V - k_1 \frac{R M_1}{V} V - k_2 \frac{R M_2}{V} V$$

Equação 4-2

em que f é o fator de eficiência do iniciador. Utilizando a hipótese de estado pseudo-estacionário, é possível obter a Equação 4-3:

$$2fk_dI - k_1 \frac{R}{V} M_1 - k_2 \frac{R}{V} M_2 = 0 \rightarrow R \left(-k_1 \frac{M_1}{V} - k_2 \frac{M_2}{V} \right) = -2fk_dI$$

$$R = \frac{2fk_dIV}{k_1M_1 + k_2M_2}$$

Equação 4-3

Monômero 1 (M_1)

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} = & -k_1 \frac{R}{V} \frac{M_1}{V} V - 2k_{t1} \left(\frac{M_1}{V} \right)^3 V - k_{p11} \frac{M_1}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V \\ & - k_{p21} \frac{M_1}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V \\ & - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \end{aligned}$$

Equação 4-4

Monômero 2 (M_2)

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} = & -k_2 \frac{R}{V} \frac{M_2}{V} V - k_{p12} \frac{M_2}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V - k_{p22} \frac{M_2}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \\ & - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \end{aligned}$$

Equação 4-5

Cadeias Poliméricas Vivas com Sítio Ativo de Estireno

Para $P_{1,0}$ ($i=1$ e $j=0$):

$$\begin{aligned}
\frac{dP_{1,0}}{dt} &= k_1 \frac{R M_1}{V} \frac{M_1}{V} V + 2k_{I1} \left(\frac{M_1}{V}\right)^3 V - k_{p11} \frac{M_1 P_{1,0}}{V} \frac{M_1}{V} V - k_{p12} \frac{M_2 P_{1,0}}{V} \frac{M_1}{V} V \\
&- k_{tc11} \frac{P_{1,0}}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V - k_{tc12} \frac{P_{1,0}}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \\
&+ k_{tr11} \frac{M_1}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V - k_{tr11} \frac{M_1 P_{1,0}}{V} \frac{M_1}{V} V + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \\
&- k_{tr12} \frac{M_2 P_{1,0}}{V} \frac{M_1}{V} V
\end{aligned}$$

Equação 4-6

Para $P_{i,j}$ ($i=1... \infty$ e $j=1... \infty$):

$$\begin{aligned}
\frac{dP_{i,j}}{dt} &= -k_{p11} \frac{M_1 P_{i,j}}{V} \frac{M_1}{V} V - k_{p12} \frac{M_2 P_{i,j}}{V} \frac{M_1}{V} V + k_{p11} \frac{M_1 P_{i-1,j}}{V} \frac{M_1}{V} V + k_{p21} \frac{M_1 Q_{i-1,j}}{V} \frac{M_1}{V} V \\
&- k_{tc11} \frac{P_{i,j}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{P_{n,m}}{V} V - k_{tc12} \frac{P_{i,j}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V \\
&- k_{tr11} \frac{M_1 P_{i,j}}{V} \frac{M_1}{V} V - k_{tr12} \frac{M_2 P_{i,j}}{V} \frac{M_1}{V} V
\end{aligned}$$

Equação 4-7

Para $P_{i,0}$ ($i=2... \infty$):

$$\begin{aligned}
\frac{dP_{i,0}}{dt} &= -k_{p11} \frac{M_1 P_{i,0}}{V} \frac{M_1}{V} V - k_{p12} \frac{M_2 P_{i,0}}{V} \frac{M_1}{V} V + k_{p11} \frac{M_1 P_{i-1,0}}{V} \frac{M_1}{V} V \\
&- k_{tc11} \frac{P_{i,0}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{P_{n,m}}{V} V - k_{tc12} \frac{P_{i,0}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V \\
&- k_{tr11} \frac{M_1 P_{i,0}}{V} \frac{M_1}{V} V - k_{tr12} \frac{M_2 P_{i,0}}{V} \frac{M_1}{V} V
\end{aligned}$$

Equação 4-8

Cadeias Poliméricas Vivas com Sítio Ativo de Cardanol

Para $Q_{0,1}$ ($i=0$ e $j=1$):

$$\begin{aligned}
 \frac{dQ_{0,1}}{dt} = & k_2 \frac{R}{V} \frac{M_2}{V} V - k_{p21} \frac{M_1}{V} \frac{Q_{0,1}}{V} V - k_{p22} \frac{M_2}{V} \frac{Q_{0,1}}{V} V - k_{tc12} \frac{Q_{0,1}}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V \\
 & - k_{tc22} \frac{Q_{0,1}}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V - k_{td} \frac{Q_{0,1}}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \\
 & + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_{i,j}}{V} V - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \frac{Q_{0,1}}{V} V + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{Q_{i,j}}{V} V \\
 & - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \frac{Q_{0,1}}{V} V
 \end{aligned}$$

Equação 4-9

Para $Q_{i,j}$ ($i=1... \infty$ e $j=1... \infty$):

$$\begin{aligned}
 \frac{dQ_{i,j}}{dt} = & -k_{p21} \frac{M_1}{V} \frac{Q_{i,j}}{V} V - k_{p22} \frac{M_2}{V} \frac{Q_{i,j}}{V} V + k_{p12} \frac{M_2}{V} \frac{P_{i,j-1}}{V} V + k_{p22} \frac{M_2}{V} \frac{Q_{i,j-1}}{V} V \\
 & - k_{tc12} \frac{Q_{i,j}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{P_{n,m}}{V} V - k_{tc22} \frac{Q_{i,j}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V \\
 & - k_{td} \frac{Q_{i,j}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \frac{Q_{i,j}}{V} V - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \frac{Q_{i,j}}{V} V
 \end{aligned}$$

Equação 4-10

Para $Q_{0,j}$ ($j=2... \infty$):

$$\begin{aligned}
\frac{dQ_{0,j}}{dt} = & -k_{p21} \frac{M_1 Q_{0,j}}{V} V - k_{p22} \frac{M_2 Q_{0,j}}{V} V + k_{p22} \frac{M_2 Q_{0,j-1}}{V} V \\
& - k_{tc12} \frac{Q_{0,j}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{P_{n,m}}{V} V - k_{tc22} \frac{Q_{0,j}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V \\
& - k_{td} \frac{Q_{0,j}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V - k_{tr21} \frac{M_1 Q_{0,j}}{V} V - k_{tr22} \frac{M_2 Q_{0,j}}{V} V
\end{aligned}$$

Equação 4-11

Cadeias Mortas

Para $D_{i,j}$ ($i=1... \infty$ e $j=1... \infty$):

$$\begin{aligned}
\frac{dD_{i,j}}{dt} = & \frac{k_{tc11}}{2} \sum_{n=1}^{i-1} \sum_{m=0}^j \frac{P_{n,m}}{V} \frac{P_{i-n,j-m}}{V} V + \frac{k_{tc12}}{2} \sum_{n=1}^{i-1} \sum_{m=0}^j \frac{P_{n,m}}{V} \frac{Q_{i-n,j-m}}{V} V \\
& + \frac{k_{tc12}}{2} \sum_{n=0}^i \sum_{m=1}^{j-1} \frac{P_{i-n,j-m}}{V} \frac{Q_{n,m}}{V} V + \frac{k_{tc22}}{2} \sum_{n=0}^i \sum_{m=1}^{j-1} \frac{Q_{n,m}}{V} \frac{Q_{i-n,j-m}}{V} V \\
& + k_{td} \frac{Q_{i,j}}{V} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Q_{n,m}}{V} V + k_{tr11} \frac{M_1 P_{i,j}}{V} V + k_{tr12} \frac{M_2 P_{i,j}}{V} V \\
& + k_{tr21} \frac{M_1 Q_{i,j}}{V} V + k_{tr22} \frac{M_2 Q_{i,j}}{V} V
\end{aligned}$$

Equação 4-12

É possível perceber com o auxílio dos balanços apresentados, que foram obtidas infinitas equações. Para facilitar a análise, a técnica dos momentos será empregada. Assim, são definidos o:

momento estatístico de ordem k,l para as cadeias mortas:
 $\mu_{k,l} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i^k j^l D_{i,j}$; o momento estatístico de ordem k,l para as cadeias vivas com

o estireno no sítio ativo: $\lambda_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i^k j^l P_{i,j}$ e o momento estatístico de ordem k,l para as cadeias vivas com o estireno no sítio ativo: $\xi_{k,l} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l Q_{i,j}$

Apesar de não terem significado físico, sabe-se que os momentos de ordem 1 estão relacionados à média numérica da massa molar (MMn), enquanto os momentos de ordem 2 estão ligados a média ponderal da massa molar (MMw). Desta forma, só é necessário analisar os momentos estatísticos de até segunda ordem, ou seja, os momentos os quais $k + l \leq 2$ (ZALDIVAR *et al*, 2007). Desta forma, é possível reescrever os balanços dos monômeros (Equação 4-4 e Equação 4-5) em termos de momentos de até segunda ordem:

Monômero 1 (M_1)

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} = & -k_1 \frac{R}{V} \frac{M_1}{V} V - k_{I1} \left(\frac{M_1}{V} \right)^3 V - k_{p11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} \\ & - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} \end{aligned}$$

Equação 4-13

Monômero 2 (M_2)

$$\frac{dM_2}{dt} = -k_2 \frac{R}{V} \frac{M_2}{V} V - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{p22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0}$$

Equação 4-14

A partir das equações de balanço para as cadeias vivas, é possível obter a equação que acopla todas as cadeias de tamanho $i = 0, \dots, \infty$ e $j = 0, \dots, \infty$, com o momento de ordem k,l.

Cadeias Vivas com Sítio Ativo de Estireno

Para obter $\frac{d\lambda_{k,l}}{dt}$ deve-se aplicar a técnica dos momentos nas Equação 4-6, Equação 4-7 e Equação 4-8. A Equação 4-6 deve ser multiplicada por $1^k * 0^l$, a

Equação 4-7 deve ser multiplicada por $\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l$ e, por fim, a Equação 4-8 deve ser multiplicada por $\sum_{i=2}^{\infty} i^k 0^l$. Somando essas três novas equações é possível obter:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{k,l}}{dt} = & +k_1 \frac{R}{V} M_1 (1^k 0^l) + 2k_{I1} \left(\frac{M_1}{V}\right)^3 V(1^k 0^l) - k_{p11} \frac{M_1}{V} \lambda_{k,l} \\ & + k_{p11} \frac{M_1}{V} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \lambda_{i,l} - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{k,l} + k_{p21} \frac{M_1}{V} \sum_{i=1}^k \binom{k}{i} \xi_{i,l} \\ & - k_{tc11} \frac{\lambda_{k,l}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{k,l}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} \\ & - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} \end{aligned}$$

Equação 4-15

Vale destacar que $\binom{k}{i}$ é um binômio de Newton:

$$\binom{k}{i} = \frac{k!}{i!(k-i)!}$$

Equação 4-16

Utilizando a hipótese de estado *quasi-estacionário* o termo $\frac{d\lambda_{k,l}}{dt}$ é igual a zero:

$$\begin{aligned} & +k_1 \frac{R}{V} M_1 (1^k 0^l) + 2k_{I1} \left(\frac{M_1}{V}\right)^3 V(1^k 0^l) - k_{p11} \frac{M_1}{V} \lambda_{k,l} + k_{p11} \frac{M_1}{V} \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \lambda_{i,l} \\ & - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{k,l} + k_{p21} \frac{M_1}{V} \sum_{i=1}^k \binom{k}{i} \xi_{i,l} - k_{tc11} \frac{\lambda_{k,l}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{k,l}}{V} \xi_{0,0} \\ & - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0 \end{aligned}$$

Equação 4-17

Como mencionado anteriormente, os momentos que se tem interesse são os de ordem ≤ 2 , logo:

$\mathbf{k} = \mathbf{1} = \mathbf{0}$:

$$+k_1 \frac{R}{V} M_1 + 2k_{t1} \left(\frac{M_1}{V} \right)^3 V - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} + k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} - k_{tc11} \frac{\lambda_{0,0}}{V} \lambda_{0,0} \\ - k_{tc12} \frac{\lambda_{0,0}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0$$

Equação 4-18

$\mathbf{k} = \mathbf{0} \mathbf{e} \mathbf{l} = \mathbf{1}$:

$$-k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,1} + k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,1} - k_{tc11} \frac{\lambda_{0,1}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{0,1}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,1} \\ + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,1} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0$$

Equação 4-19

$\mathbf{k} = \mathbf{0} \mathbf{e} \mathbf{l} = \mathbf{2}$:

$$-k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,2} + k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,2} - k_{tc11} \frac{\lambda_{0,2}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{0,2}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,2} \\ + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,2} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0$$

Equação 4-20

$\mathbf{k} = \mathbf{1} \mathbf{e} \mathbf{l} = \mathbf{0}$:

$$\begin{aligned}
& +k_1 \frac{R}{V} M_1 + 2k_{I1} \left(\frac{M_1}{V} \right)^3 V + k_{p11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,0} + k_{p21} \frac{M_1}{V} (\xi_{1,0} + \xi_{0,0}) \\
& - k_{tc11} \frac{\lambda_{k,l}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{k,l}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{1,0} + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} \\
& - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,0} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-21

k = 1 = 1:

$$\begin{aligned}
& +k_{p11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,1} - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,1} + k_{p21} \frac{M_1}{V} (\xi_{1,1} + \xi_{0,1}) - k_{tc11} \frac{\lambda_{1,1}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{1,1}}{V} \xi_{0,0} \\
& - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{1,1} + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,1} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-22

k = 2 e l = 0:

$$\begin{aligned}
& +k_1 \frac{R}{V} M_1 + 2k_{I1} \left(\frac{M_1}{V} \right)^3 V + k_{p11} \frac{M_1}{V} (2\lambda_{1,0} + \lambda_{0,0}) - k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{2,0} + k_{p21} \frac{M_1}{V} (\xi_{2,0} \\
& + 2\xi_{1,0} + \xi_{0,0}) - k_{tc11} \frac{\lambda_{2,0}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\lambda_{2,0}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{2,0} \\
& + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{2,0} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-23

Cadeias Vivas com Sítio Ativo de Cardanol

O mesmo pode ser feito para o balanço da cadeia viva com sítio ativo de cardanol. Para obter $\frac{d\xi_{k,l}}{dt}$ deve-se aplicar a técnica dos momentos nas Equação 4-9, Equação 4-10 e Equação 4-11. A Equação 4-9 deve ser multiplicada por $0^k * 1^l$, a

Equação 4-10 Equação 4-7 deve ser multiplicada por $\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l$ e a Equação 4-11 deve ser multiplicada por $\sum_{j=2}^{\infty} 0^k j^l$. Então, somando as três equações, é possível obter:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_{k,l}}{dt} = & +k_2 \frac{R}{V} M_2 (0^k * 1^l) - k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{k,l} + k_{p12} \frac{M_2}{V} \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \lambda_{i,j} - k_{p22} \frac{M_2}{V} \xi_{k,l} \\ & + k_{p22} \frac{M_2}{V} \sum_{j=0}^l \binom{l}{i} \xi_{i,j} - k_{tc12} \frac{\xi_{k,l}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc22} \frac{\xi_{k,l}}{V} \xi_{0,0} - k_{td} \frac{\xi_{k,l}}{V} \xi_{0,0} \\ & - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{k,l} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{k,l} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} \end{aligned}$$

Novamente, com a hipótese de estado *quasi-estacionário* e estudando apenas os momentos de até segunda ordem:

$k = l = 0$:

$$\begin{aligned} & +k_2 \frac{R}{V} M_2 - k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} + k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc12} \frac{\xi_{0,0}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc22} \frac{\xi_{0,0}}{V} \xi_{0,0} \\ & - k_{td} \frac{\xi_{0,0}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} = 0 \end{aligned}$$

Equação 4-24

$k = 0$ e $l = 1$:

$$\begin{aligned} & +k_2 \frac{R}{V} M_2 - k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,1} + k_{p12} \frac{M_2}{V} (\lambda_{0,0} + \lambda_{0,1}) + k_{p22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} - k_{tc12} \frac{\xi_{0,1}}{V} \lambda_{0,0} \\ & - k_{tc22} \frac{\xi_{0,1}}{V} \xi_{0,0} - k_{td} \frac{\xi_{0,1}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,1} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} \\ & - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,1} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} = 0 \end{aligned}$$

Equação 4-25

$k = 0 \text{ e } l = 2:$

$$\begin{aligned}
& +k_2 \frac{R}{V} M_2 - k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,2} + k_{p12} \frac{M_2}{V} (\lambda_{0,2} + 2\lambda_{0,1} + \lambda_{0,0}) + k_{p22} \frac{M_2}{V} (2\xi_{0,1} + \xi_{0,0}) \\
& - k_{tc12} \frac{\xi_{0,2}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc22} \frac{\xi_{0,2}}{V} \xi_{0,0} - k_{td} \frac{\xi_{0,2}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,2} \\
& + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,2} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-26

$k = 1 \text{ e } l = 0:$

$$\begin{aligned}
& -k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{1,0} + k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,0} - k_{tc12} \frac{\xi_{1,0}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc22} \frac{\xi_{1,0}}{V} \xi_{0,0} - k_{td} \frac{\xi_{1,0}}{V} \xi_{0,0} \\
& - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{1,0} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{1,0} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-27

$k = l = 1:$

$$\begin{aligned}
& -k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{1,1} + k_{p12} \frac{M_2}{V} (\lambda_{1,1} + \lambda_{1,0}) + k_{p22} \frac{M_2}{V} \xi_{1,0} - k_{tc12} \frac{\xi_{1,1}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc22} \frac{\xi_{1,1}}{V} \xi_{0,0} \\
& - k_{td} \frac{\xi_{1,1}}{V} \xi_{0,0} - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{k,l} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{k,l} \\
& + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-28

$k = 2 \text{ e } l = 0:$

$$\begin{aligned}
& -k_{p21} \frac{M_1}{V} \xi_{2,0} + k_{p12} \frac{M_2}{V} \lambda_{2,0} - k_{tc12} \frac{\xi_{2,0}}{V} \lambda_{0,0} - k_{tc22} \frac{\xi_{2,0}}{V} \xi_{0,0} - k_{td} \frac{\xi_{2,0}}{V} \xi_{0,0} \\
& - k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{2,0} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} - k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{2,0} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} = 0
\end{aligned}$$

Equação 4-29

Fazendo o balanço de massa de todos os radicais livres (R, P e Q) do sistema, é possível obter:

$$2fk_d[I] + 2k_{I1}[M_1]^3 = k_{tc11}[P]^2 + k_{tc12}[P][Q] + k_{tc22}[Q]^2$$

Equação 4-30

Através da hipótese LCA, é possível relacionar a concentração de cadeias vivas com sítios ativos de estireno e cardanol:

$$k_{p12}[P]M_2 = k_{p21}[Q]M_1$$

Equação 4-31

Então:

$$[Q] = K[P]$$

Equação 4-32

em que $K = \frac{k_{p12}M_2}{k_{p21}M_1}$.

Desta forma, como se sabe que a concentração de cadeia viva terminada com estireno corresponde ao momento λ_{00} e o da cadeia viva terminada em cardanol corresponde momento ξ_{00} , é possível reescrever esses momentos como:

$$\lambda_{00} = \sqrt{\frac{2fk_d[I] + 2k_{I1}[M_1]^3}{k_{tc11}[P]^2 + k_{tc12}K[P]^2 + k_{tc22}K^2[P]^2}}$$

Equação 4-33

$$\xi_{00} = K\lambda_{00}$$

Equação 4-34

Cadeias Mortas:

Multiplicando os balanços para as cadeias mortas por $\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i^k j^l$ (Equação 4-12), é possível obter a equação que acopla todas as cadeias de tamanho $i = 0, \dots, \infty$ e $j = 0, \dots, \infty$, com o momento de ordem k, l :

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{k,l}}{dt} = & \frac{k_{tc11}}{2V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (i+n)^k (j+m)^l P_{i,j} P_{n,m} \\ & + \frac{k_{tc12}}{2V} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (i+n)^k (j+m)^l P_{i,j} Q_{n,m} \\ & + \frac{k_{tc22}}{2V} \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (i+n)^k (j+m)^l Q_{i,j} Q_{n,m} + \frac{k_{td}}{V} \xi_{k,l}^2 \\ & + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{k,l} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{k,l} \end{aligned}$$

Equação 4-35

Reescrevendo Equação 4-35 na forma recursiva:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{k,l}}{dt} = & \frac{k_{tc11}}{2V} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \lambda_{i,j} \lambda_{k-i,l-j} + \frac{k_{tc12}}{2V} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \lambda_{i,j} \xi_{k-i,l-j} \\ & + \frac{k_{tc22}}{2V} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \xi_{i,j} \xi_{k-i,l-j} + \frac{k_{td}}{V} \xi_{k,l}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{k,l} \\ & + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{k,l} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{k,l} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{k,l} \end{aligned}$$

Equação 4-36

Como os momentos de interesse são os de ordem 0, 1 e 2, é possível reescrever os balanços para os momentos das cadeias mortas em seis equações:

$k = l = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{0,0}}{dt} = & \frac{k_{tc11}}{2V} \lambda_{0,0}^2 + \frac{k_{tc12}}{2V} \lambda_{0,0} \xi_{0,0} + \frac{k_{tc22}}{2V} \xi_{0,0}^2 + \frac{k_{td}}{V} \xi_{0,0}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,0} \\ & + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,0} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,0} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,0} \end{aligned}$$

Equação 4-37

$k = 0$ e $l = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{0,1}}{dt} = & \frac{k_{tc11}}{V} \lambda_{0,1} \lambda_{0,0} + \frac{k_{tc12}}{2V} (\lambda_{0,1} \xi_{0,0} + \lambda_{0,0} \xi_{0,1}) + \frac{k_{tc22}}{V} \xi_{0,1} \xi_{0,0} \\ & + \frac{k_{td}}{V} \xi_{0,1}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,1} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,1} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,1} \\ & + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,1} \end{aligned}$$

Equação 4-38

$k = 0$ e $l = 2$:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{0,2}}{dt} = & \frac{k_{tc11}}{V} (\lambda_{0,2} \lambda_{0,0} + \lambda_{0,1}^2) + \frac{k_{tc12}}{2V} (\lambda_{0,2} \xi_{0,0} + 2\lambda_{0,1} \xi_{0,1} + \lambda_{0,0} \xi_{0,2}) \\ & + \frac{k_{tc22}}{V} (\xi_{0,2} \xi_{0,0} + \xi_{0,1}^2) + \frac{k_{td}}{V} \xi_{0,2}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{0,2} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{0,2} \\ & + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{0,2} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{0,2} \end{aligned}$$

Equação 4-39

$k = 1$ e $l = 0$:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_{1,0}}{dt} &= \frac{k_{tc11}}{V} \lambda_{1,0} \lambda_{0,0} + \frac{k_{tc12}}{2V} (\lambda_{1,0} \xi_{0,0} + \lambda_{0,0} \xi_{1,0}) + \frac{k_{tc22}}{V} \xi_{1,0} \xi_{0,0} \\ &+ \frac{k_{td}}{V} \xi_{1,0}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{1,0} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,0} + k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{1,0} \\ &+ k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{1,0}\end{aligned}$$

Equação 4-40

$k = l = 1$:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_{1,1}}{dt} &= \frac{k_{tc11}}{V} (\lambda_{1,1} \lambda_{0,0} + \lambda_{1,0} \lambda_{0,1}) + \frac{k_{tc12}}{2V} (\lambda_{1,1} \xi_{0,0} + \lambda_{1,0} \xi_{0,1} + \lambda_{0,1} \xi_{1,0} + \lambda_{0,0} \xi_{1,1}) \\ &+ \frac{k_{tc22}}{V} (\xi_{1,1} \xi_{0,0} + \xi_{1,0} \xi_{0,1}) + \frac{k_{td}}{V} \xi_{1,1}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{1,1} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{1,1} \\ &+ k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{1,1} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{1,1}\end{aligned}$$

Equação 4-41

$k = 2$ e $l = 0$:

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_{2,0}}{dt} &= \frac{k_{tc11}}{V} (\lambda_{2,0} \lambda_{0,0} + \lambda_{1,0}^2) + \frac{k_{tc12}}{2V} (\lambda_{2,0} \xi_{0,0} + 2\lambda_{1,0} \xi_{1,0} + \lambda_{0,0} \xi_{2,0}) \\ &+ \frac{k_{tc22}}{V} (\xi_{2,0} \xi_{0,0} + \xi_{1,0}^2) + \frac{k_{td}}{V} \xi_{2,0}^2 + k_{tr11} \frac{M_1}{V} \lambda_{2,0} + k_{tr12} \frac{M_2}{V} \lambda_{2,0} \\ &+ k_{tr21} \frac{M_1}{V} \xi_{2,0} + k_{tr22} \frac{M_2}{V} \xi_{2,0}\end{aligned}$$

Equação 4-42

Vale ressaltar que os dados de conversão (Conv) obtidos experimentalmente estão ligados diretamente pelos momentos da cadeia morta de ordem 1 pela equação:

$$Conv = \frac{\mu_{1,0} + \mu_{0,1}}{M_0}$$

Equação 4-43

em que M_0 é o número de mols iniciais dos reagentes.

Além disso, é possível relacionar as massas molares médias numéricas (Equação 4-44) e ponderal (Equação 4-45) e o índice de polidispersão (Equação 4-46) da resina polimérica com os momentos estatísticos propostos.

$$MMn = \frac{\mu_{1,0}PM1 + \mu_{0,1}PM2}{\mu_{0,0}}$$

Equação 4-44

$$MMw = \frac{\mu_{2,0}(PM1)^2 + \mu_{1,1}PM1PM2 + \mu_{0,2}(PM2)^2}{\mu_{1,0}PM1 + \mu_{0,1}PM2}$$

Equação 4-45

$$IP = \frac{MMw}{MMn}$$

Equação 4-46

em que MMn é a massa molar média numérica; MMw é a massa molar média ponderada; IP é o índice de polidispersão; $PM1$ é a massa molar de estireno e $PM2$ é a massa molar de cardanol.

4.3 EFEITO GEL

Para esse trabalho foram testados dois modelos de efeito gel. O primeiro modelo testado está baseado na Teoria do Volume Livre. Existem diversas versões de modelo de efeito gel baseados na Teoria do Volume Livre. O ponto em comum de todas essas versões é que a viscosidade do meio reacional aumenta, limitando a reação pela difusão e, conseqüentemente, reduzindo a constante de terminação. Essa limitação de difusão é causada pela restrição do movimento associado à diminuição do volume livre, à medida que a conversão aumenta (O'NEIL et al., 1998).

Baseado no trabalho de MELO *et al.* (2013), os volumes livres para os monômeros, o polímero e o total são calculados conforme as Equação 4-47, Equação 4-48 e Equação 4-49, respectivamente.

$$V_{fM} = 0,025 + \alpha_M(T - T_{gM}) * \left(\frac{V_M}{V}\right)$$

Equação 4-47

$$V_{fP} = 0,025 + \alpha_P(T - T_{gP}) * \left(\frac{V_P}{V}\right)$$

Equação 4-48

$$V_f = V_{fM1} + V_{fM2} + V_{fP}$$

Equação 4-49

em que V_{fM} é o volume livre do monômero; V_{fP} é o volume livre do polímero; α_M é o coeficiente de expansão térmica do monômero; α_P é o coeficiente de expansão térmica do polímero; T é a temperatura reacional; T_{gM} é a temperatura de transição vítrea do monômero; T_{gP} é a temperatura de transição vítrea do polímero; V_M é o volume do monômero; V_P é o volume do polímero; V é o volume inicial e k_{tc0} é a constante de terminação sem efeito gel.

Assim, a equação de efeito gel é descrita de acordo com a Equação 4-50, que representa um mecanismo de diminuição da taxa de terminação.

$$k_{tc} = k_{tc0} \exp \left(-0,32 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr1}} \right) \right)$$

Equação 4-50

em que V_{fcr1} é o volume livre calculado no início da reação. Vale observar que a parcela exponencial sempre será negativa, uma vez que $1/V_f$ sempre será maior que $1/V_{fcr1}$.

Além do efeito gel baseado em volume livre, utilizou-se o efeito gel proposto por Hui & Hamielec (1972), em que a constante de terminação é dependente da temperatura. Isso foi feito, uma vez que foi observado que a copolimerização de estireno e cardanol é fenômeno extremamente dependente da temperatura, de forma não linear. A Equação 4-51 representa um mecanismo da taxa de terminação baseado apenas na temperatura.

$$k_{tc} = k_{tc0} \exp \left(-2 \left(A_1 * \frac{M_0 - M_1 - M_2}{M_0} - \frac{1}{V_{fcr1}} + A_2 * \left(\frac{M_0 - M_1 - M_2}{M_0} \right)^2 + A_3 * \left(\frac{M_0 - M_1 - M_2}{M_0} \right)^3 \right) \right)$$

Equação 4-51

em que A_1, A_2 e A_3 são constantes empíricas definidas a seguir (Equação 4-52, Equação 4-53 e Equação 4-54).

$$A_1 = 2,57 - 5,05 * 10^{-3} T$$

Equação 4-52

$$A_2 = 9,56 - 1,76 * 10^{-2} T$$

Equação 4-53

$$A_3 = -3,03 + 7,85 * 10^{-3} T$$

Equação 4-54

4.4 EFEITO VÍTREO

Com o avanço da reação, a conversão aumenta, elevando a viscosidade do meio consideravelmente. O efeito vítreo ocorre quando existe uma diminuição na constante de propagação devido à menor mobilidade difusional do monômero na reação, quando a temperatura reacional é inferior à temperatura de transição vítrea do polímero. A Equação 4-55 descreve o mecanismo de diminuição de taxa de propagação baseado no volume livre (MELO *et al.*, 2013).

$$k_p = k_{p0} \exp \left(-1,7 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}} \right) \right)$$

Equação 4-55

em que k_{p0} é a constante de propagação sem efeito vítreo e V_{fcr2} é um determinado volume livre no qual o efeito vítreo começa a atuar.

4.5 PARÂMETROS CINÉTICOS E RESOLUÇÃO MATEMÁTICA

Admitindo que as constantes cinéticas de iniciação são iguais às de homopropagação, que as constantes de terminação por combinação e desproporcionamento do cardanol com ele próprio são raras, uma vez que este radical está presente em baixa concentração, e que as constantes de transferência de cadeia são aproximadamente iguais, é possível construir uma tabela com os parâmetros do problema que já são conhecidos (Tabela 4-2).

Tabela 4-2 - Parâmetros cinéticos.

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
k_d	$1,7 * 10^{14} \exp\left(\frac{-30000}{RT}\right)$	$[s^{-1}]$	MELO <i>et al.</i> , 2013
k_{p0}	$1,67 * 10^7 \exp\left(\frac{-7067}{RT}\right)$	$[Lmol^{-1}s^{-1}]$	MELO <i>et al.</i> , 2013
k_{I1}	$2,19 * 10^5 \exp\left(\frac{-27440}{RT}\right)$	$[L^2mol^{-2}s^{-1}]$	MELO <i>et al.</i> , 2013
$k_{tr11} = k_{tr12} = k_{tr21} = k_{tr22}$	$2,31 * 10^6 \exp\left(\frac{-12670}{RT}\right)$	$[Lmol^{-1}s^{-1}]$	MELO <i>et al.</i> , 2013
k_{tc0}	$1,7 * 10^9 \exp\left(\frac{-2268}{RT}\right)$	$[Lmol^{-1}s^{-1}]$	MELO <i>et al.</i> , 2013
$k_{td} = k_{tc22}$	0	-	Hipótese
f	0,7	-	MELO <i>et al.</i> , 2013
α_{M1}	0,001	-	MELO <i>et al.</i> , 2013
α_{M2}	0,001	-	Hipótese
α_P	0,00048	-	MELO <i>et al.</i> , 2013
T_{gM1}	185	K	MELO <i>et al.</i> , 2013
T_{gM2}	185	K	Hipótese
T_{gP}	370	K	MELO <i>et al.</i> , 2013
V_{fcr2}	0,035	-	MELO <i>et al.</i> , 2013

Fonte: elaboração própria.

Vale observar que a constante de terminação por combinação k_{tc11} apresentada na Seção 4.2, é a constante k_{tc} apresentada na Seção 4.3, que aborda o efeito gel. Além disso, as constantes de propagação k_{p11} e k_{p22} e as constantes de iniciação k_1 e k_2 foram admitidas como iguais à constante k_p , apresentada na Seção 4.4 sobre efeito vítreo.

Desta forma, os parâmetros que se deseja estimar são: k_{p12} , k_{p21} e k_{tc12} . Redefinindo tais variáveis em termos de razões de reatividades e constantes de terminação cruzada, os seguintes parâmetros para ser estimados são obtidos:

$$r1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$$

Equação 4-56

$$r2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}$$

Equação 4-57

$$k_{tc12} = \psi_{12} \sqrt{k_{tc12} k_{tc22}}$$

Equação 4-58

Vale destacar que o modelo desenvolvido considera o número de moles de iniciador, monômero 1 e monômero 2. Como os dados obtidos experimentalmente foram em massa, foi necessário a utilização das massas molares desses componentes:

Tabela 4-3 – Massas molares dos componentes iniciais.

Componente	Massa Molar (g/mol)
Estireno	104,2
Cardanol	300
PBO	242,23

Fonte: elaboração própria.

Como a massa molar do cardanol não estava disponível e como se sabe que este número varia, dependendo das estruturas presentes, utilizou-se um valor central da faixa de massas molares como referência.

As equações de balanço foram integradas numericamente com a técnica de BDF BDF (*Backward Differentiation Formula*), implementada no código DASSLC (SCCHI, 2010). As integrações foram feitas com precisão de 1×10^{-6} . Utilizou-se a rotina ESTIMA disponível em linguagem FORTRAN para fazer o trabalho de estimação. Nesta rotina, para a estimação dos parâmetros utiliza-se o método estocástico Enxame de Partículas seguido do método determinístico Quasi-Newton (MELO *et al.* (2013). Utilizou-se 1000 iterações e 500 partículas. O código foi implementado em linguagem C em computador pessoal, com a seguinte configuração: Intel® Core™ 2 Duo, 2GB de memória RAM, 250GB de HD.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões dos experimentos realizados para todas as reações de polimerizações realizadas, bem como para os resultados de estimação de parâmetros. Além disso, o modelo proposto é validado para a polimerização térmica de estireno, utilizando o artigo "*Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study*" (Hui e Hamielec, 1972).

5.1 EXPERIMENTAIS

5.1.1 Análise de Tensão Interfacial

A fim de verificar a influência do cardanol sobre a tensão interfacial água/estireno, antes da realização das polimerizações, foram medidas as tensões superficiais dos sistemas ar/água e ar/ fase orgânica. Foram testadas três fases orgânicas: 100% estireno, 97,5% estireno / 2,5% cardanol e 95% de estireno / 5% de cardanol. As medidas foram realizadas em triplicatas na temperatura de 90 °C. A Tabela 5-1 apresenta os dados, já com a conversão dos dados de tensão superficial em tensão interfacial.

Tabela 5-1 – Análise de tensão interfacial dos sistemas Ar, água, Estireno e Cardanol.

Sistema	Tensão Interfacial [mN/m]	Temperatura (°C)
Água + 100% Estireno	30,249	87,45
Água + 97,5% Estireno + 2,5% Cardanol	26,124	88,06
Água + 95% Estireno + 5% Cardanol	24,266	87,29

Fonte: elaboração própria.

Na Tabela 5-1 é possível observar que a adição de cardanol reduz um pouco a tensão interfacial entre a fase orgânica e a aquosa, mas que a redução é pouco

significativa. Por exemplo, Carvalho (2011) identificou que a tensão interfacial a 80 °C de sistemas de estireno e soluções aquosas de 1% de PVA está torno de 5 mN/m. Isso mostra que o cardanol não parece ser relevante para a estabilização do sistema pelo mecanismo clássico de redução de tensão interfacial nas condições de reação. Vale apontar que após esse resultado foi feita uma análise qualitativa de solubilidade de cardanol em água a 90 °C. Foi observado que nenhuma gota de cardanol (com, aproximadamente, 2 g) era solubilizada.

5.1.2 Polimerização em Massa

Como apresentado na Seção 3.1, foram realizados 6 experimentos de polimerização em massa, todos em duplicata. A Tabela 5-2 apresenta os resultados de conversão e caracterização de GPC que gerou massas molares e índice de polidispersão. Vale observar que estão apresentados os dados médios do experimento e réplica.

Tabela 5-2 – Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização em massa.

Experimento	Conversão Média	Mn Média	Mw Média	IP Médio
Experimento 1: T=110°C e 2,5% Cardanol	46,7%	27.163	67.276	2,44
	53,4%	24.096	61.469	2,55
	57,8%	27.882	96.267	3,39
	59,4%	31.122	102.568	3,26
	62,8%	30.294	107.563	3,52
	65,6%	35.120	112.986	3,22
	66,4%	36.697	126.646	3,41
	70,4%	40.413	127.025	3,13
Experimento 2: T=110°C e 5% Cardanol	71,0%	34.953	129.609	3,69
	73,5%	38.982	139.634	3,54
	34,6%	28.852	91.666	2,96
	40,6%	29.391	76.164	2,57
	44,8%	34.528	82.166	2,41
	47,3%	25.362	72.527	2,86
	49,7%	33.878	101.421	2,98
	52,4%	33.643	111.077	3,27
	54,3%	34.758	118.314	3,37
	55,9%	34.814	110.309	3,15
57,8%	33.431	121.786	3,61	
59,3%	37.166	127.922	3,40	

Experimento	Conversão Média	Mn Média	Mw Média	IP Médio
Experimento 3: T=90°C e 2,5% Cardanol	14,8%	32.572	54.811	1,68
	23,3%	30.614	60.419	1,96
	37,4%	38.067	70.800	1,84
	43,8%	34.798	78.701	2,25
	50,8%	40.787	93.408	2,24
	55,6%	36.771	87.705	2,36
	60,0%	41.512	92.383	2,21
	62,4%	45.149	101.163	2,25
	67,0%	54.022	129.590	2,48
Experimento 4: T=90°C e 5% Cardanol	68,7%	42.286	116.302	2,71
	12,0%	21.222	44.692	2,11
	16,0%	25.235	47.761	1,89
	21,2%	25.116	50.790	1,98
	23,7%	28.692	54.818	1,90
	27,8%	30.585	70.718	2,25
	30,1%	37.282	85.048	2,28
	31,1%	29.304	65.254	2,22
	34,9%	33.644	72.834	2,16
Experimento 5: T=90°C e 0% Cardanol	32,5%	27.914	69.092	2,49
	34,7%	30.108	81.921	2,71
	9,6%	41.975	75.982	1,82
	23,5%	44.205	74.639	1,70
	37,1%	38.263	91.172	2,42
	45,8%	40.849	77.742	1,95
	64,0%	44.578	122.572	2,74
	76,6%	53.890	109.587	2,06
	89,8%	56.988	123.984	2,19
Experimento 6: T=110°C e 0% Cardanol	90,6%	60.022	127.505	2,13
	102,1%	60.826	134.708	2,21
	134,6%	63.791	163.175	2,60
	52,2%	22.850	56.117	2,46
	58,4%	26.015	67.288	2,59
	61,8%	32.053	112.611	3,45
	64,1%	36.761	104.054	2,92
	64,5%	25.635	92.976	3,64
	69,1%	32.261	98.994	3,08
71,8%	32.341	103.358	3,22	
73,9%	35.020	121.665	3,50	
78,4%	36.440	125.181	3,49	
84,3%	32.906	162.522	4,99	

Fonte: elaboração própria.

É possível destacar que no experimento 5 foram obtidas duas conversões acima de 100%, o que indica erros de medição da balança e/ou problemas com a secagem dos monômeros nessas amostras.

Os valores de M_n e M_w obtidos para os experimentos 5 e 6, apenas com monômero de estireno, foram maiores que os reportados por Pereira (2012), o que provavelmente está relacionado à remoção de impurezas do estireno.

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos na Tabela 5-2, foram elaborados gráficos que relacionam as conversões com o tempo reacional e as massas molares com as conversões para as duas temperaturas estudadas. Para a temperatura de 90 °C, a relação entre conversão e tempo, M_n e conversão e M_w e conversão estão apresentadas nas Figura 5-1, Figura 5-2 e Figura 5-3, respectivamente.

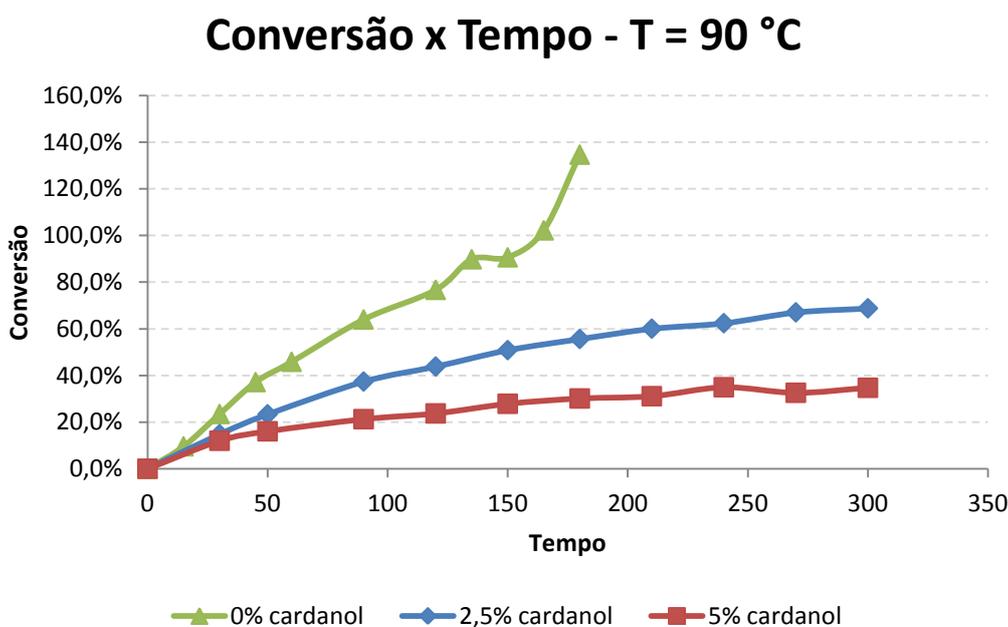


Figura 5-1 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em massa com T = 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

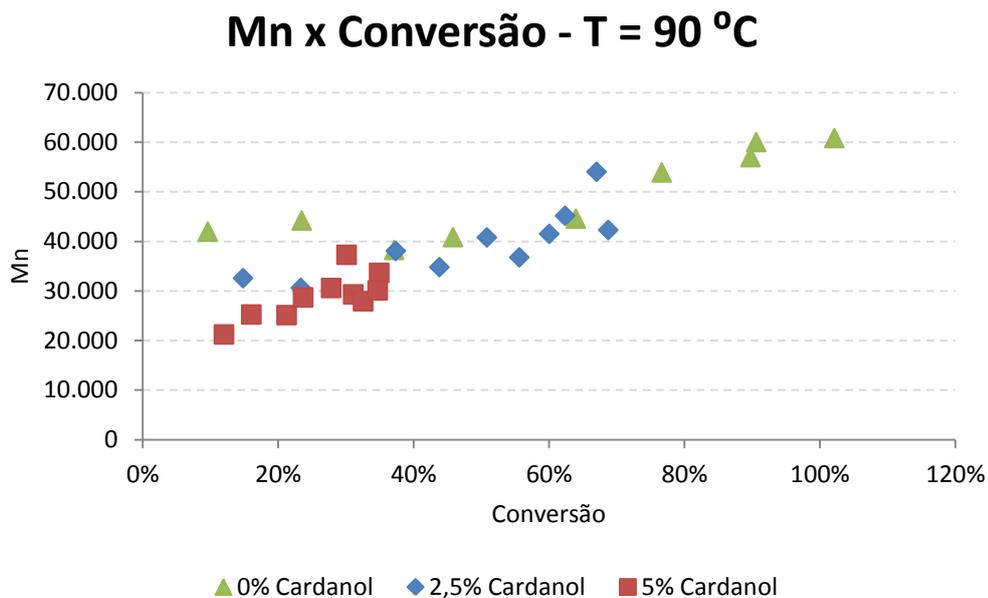


Figura 5-2 – Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com T = 90 °C.
 Fonte: elaboração própria.

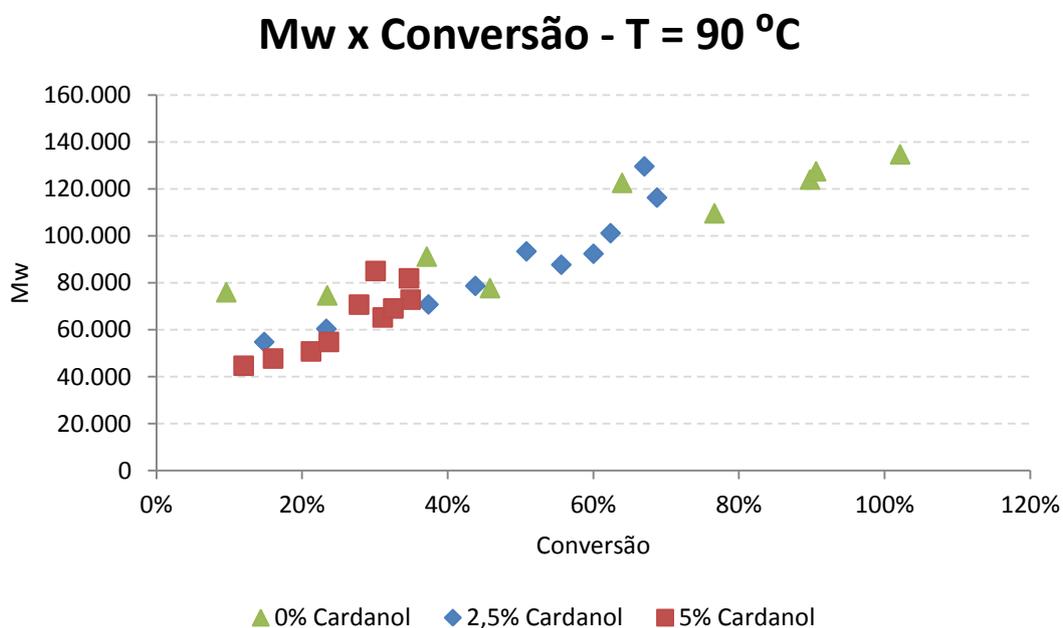


Figura 5-3 – Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com T = 90 °C.
 Fonte: elaboração própria.

Nas Figura 5-1, Figura 5-2 e Figura 5-3 é possível observar que as massas molares foram maiores para conversões mais elevadas, devido à combinação de efeito gel e redução de concentrador de iniciador. Além disso, quando há presença de cardanol se nota que as massas molares são menores no início da reação, indicando efeito inibitório. Vale observar, também, que o cardanol parece reduzir a conversão de forma linear. Logo é possível sugerir que a acidez do cardanol causa a inibição. É importante destacar que foi verificado que as reações apresentavam pH entre 2-4.

As análises de conversão com o tempo reacional e de massa molar das reações com 0, 2,5 e 5% cardanol em relação a conversão também foi realizada para as polimerizações com temperatura de 110 °C (Figura 5-4, Figura 5-5 e Figura 5-6). Comparando as Figura 5-1 e Figura 5-4 é possível observar que, para as reações que contêm cardanol, houve aumento das conversões com o aumento da temperatura. Além disso, na Figura 5-4 notam-se duas etapas na reação: a primeira é caracterizada pelo aumento rápido da conversão, conduzida pelo iniciador, e a segunda etapa é lenta e espontânea.

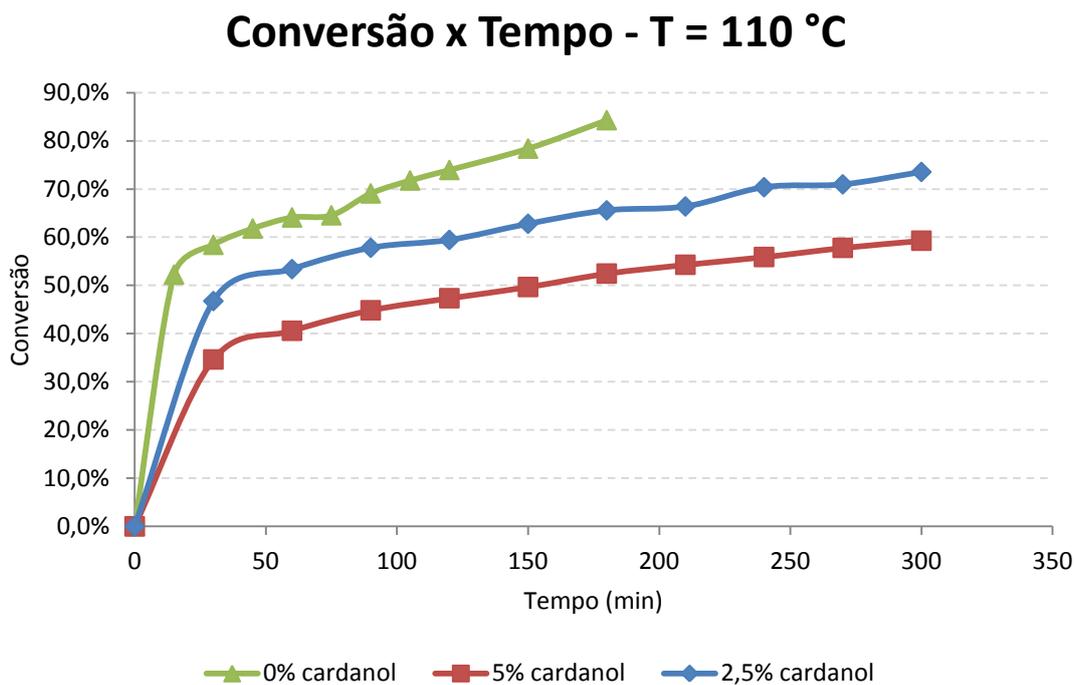


Figura 5-4 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em massa com T = 110 °C.

Fonte: elaboração própria.

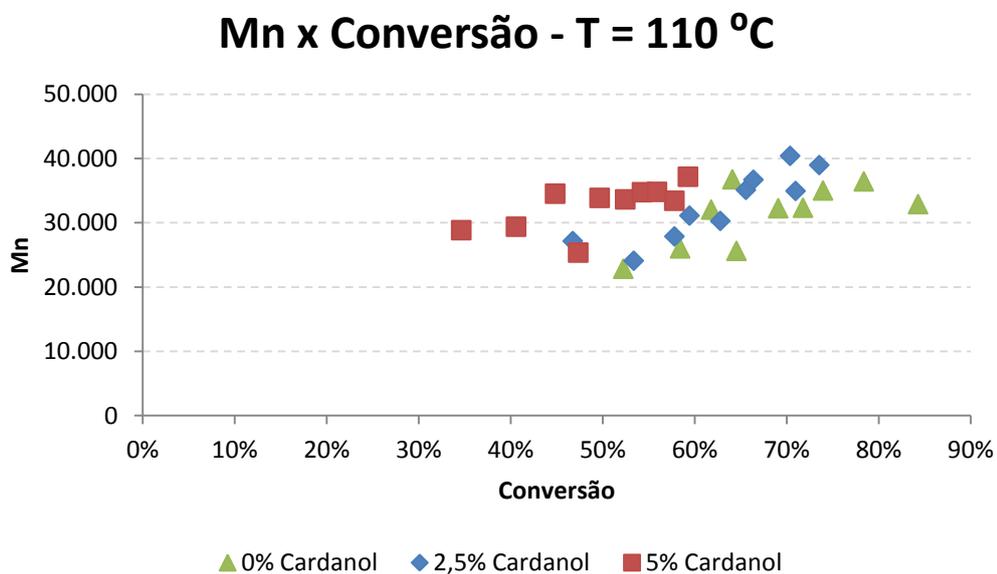


Figura 5-5 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com T=110°C.

Fonte: elaboração própria.

Mw x Conversão - T = 110 °C

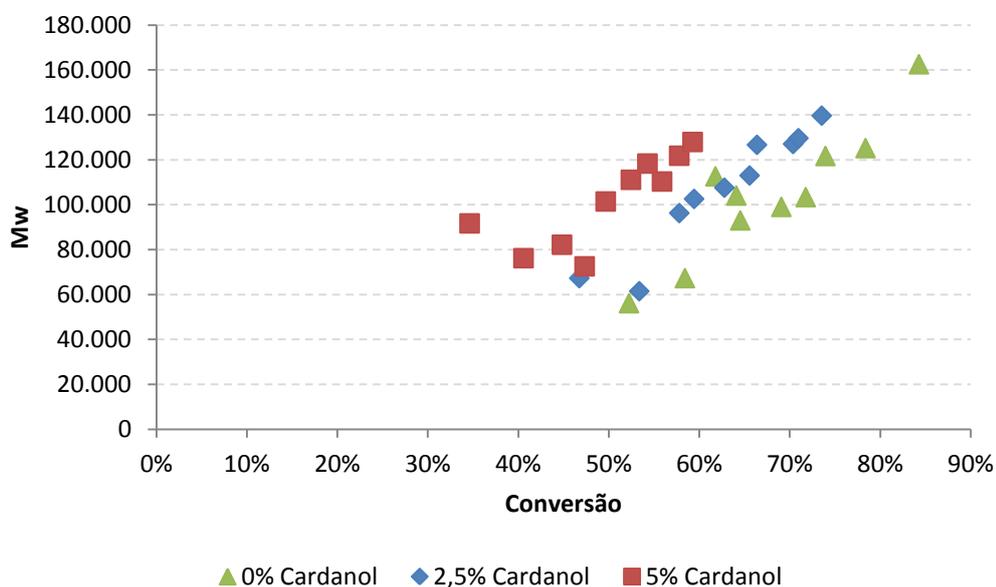


Figura 5-6 – Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em massa com T=110°C.

Fonte: elaboração própria.

É possível notar que as massas molares nas Figura 5-5 e Figura 5-6, tanto média numérica, quanto média ponderada, obtidas na presença de 2,5 e 5% de cardanol foram maiores do que as de poliestireno (0% cardanol) ao longo de toda a reação. Dessa forma, sugere-se que há copolimerização para as reações na temperatura de 110 °C com 2,5 e 5% de cardanol. Além disso, novamente foi possível observar que, quando há presença de cardanol as massas molares são menores no início da reação, indicando efeito inibitório. Outra conclusão importante que se obtém comparando os resultados das reações conduzidas a 90 e 110 °C é o aumento de massa molar com aumento de temperatura, sugerindo mudança de estrutura e alguma reticulação.

Além das análises de conversão e massas molares, foram realizadas caracterizações utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados para as duas temperaturas estão representados na Figura 5-7 e Figura 5-10.

Espectros FTIR - T = 90 °C

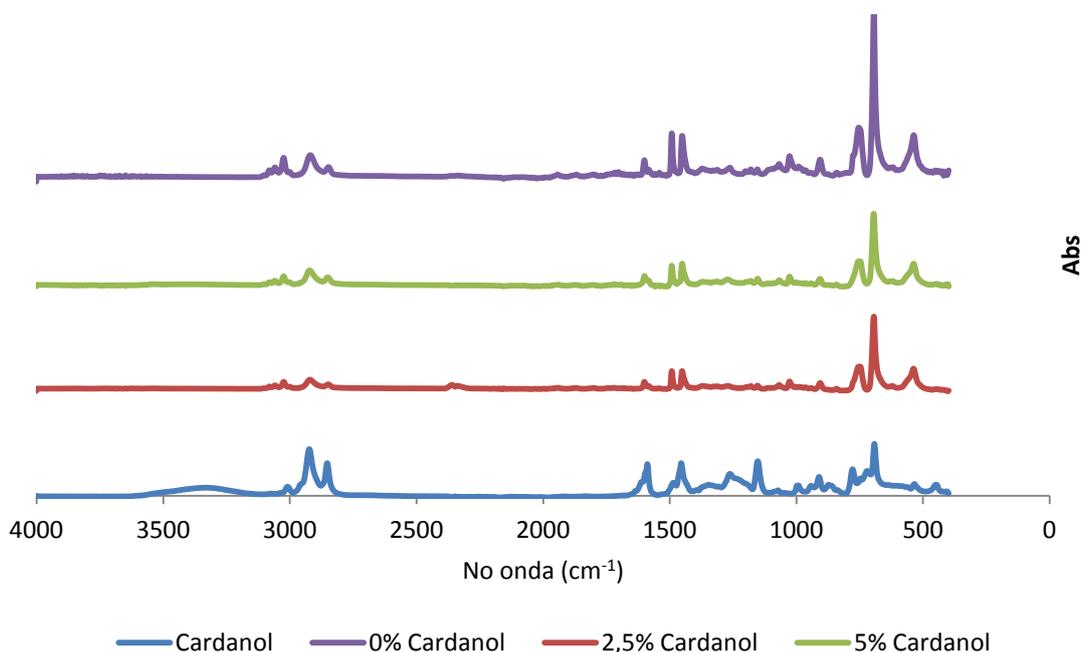


Figura 5-7 – Espectros FTIR para amostras do produto final obtido a 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

Na Figura 5-7 é possível perceber que os espectros dos polímeros formados utilizando cardanol são semelhantes ao espectro de poliestireno, não podendo se concluir quanto a existência da copolimerização. Vale destacar que a ligação OH presente no cardanol, que se encontra em torno 3500 cm^{-1} , não é apresentada no espectro dos copolímeros. Assim, pode indicar baixa incorporação do cardanol na cadeia polimérica. Para uma melhor análise foram elaboradas as Figura 5-8 e Figura 5-9, que apresentam os espectros dos copolímeros obtidos com 2,5% e 5% de cardanol, respectivamente, e o espectro do poliestireno.

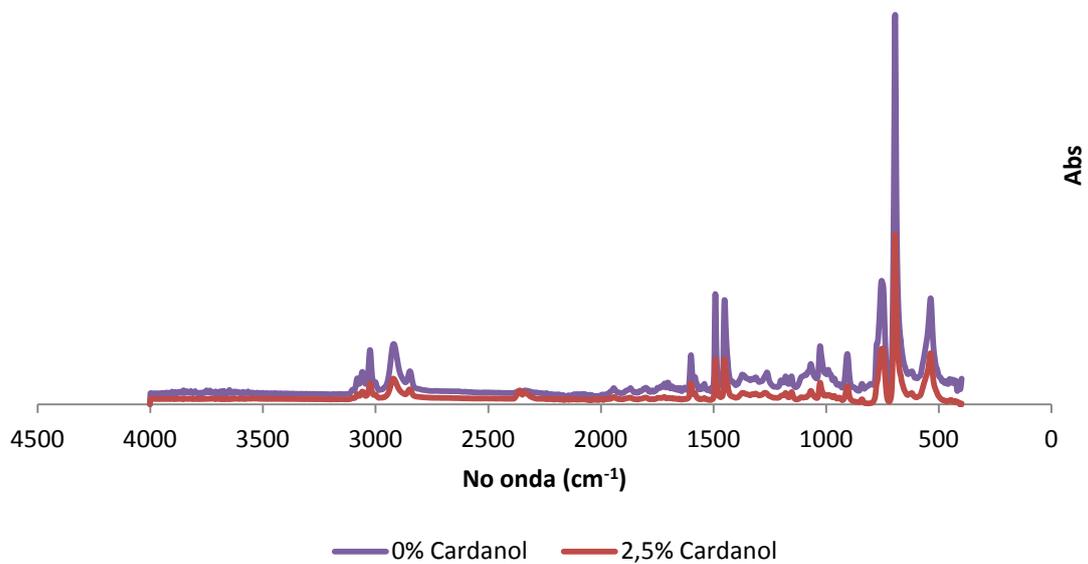


Figura 5-8 – Espectros de FTIR polímero com 2,5% de cardanol x poliestireno obtidos a 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

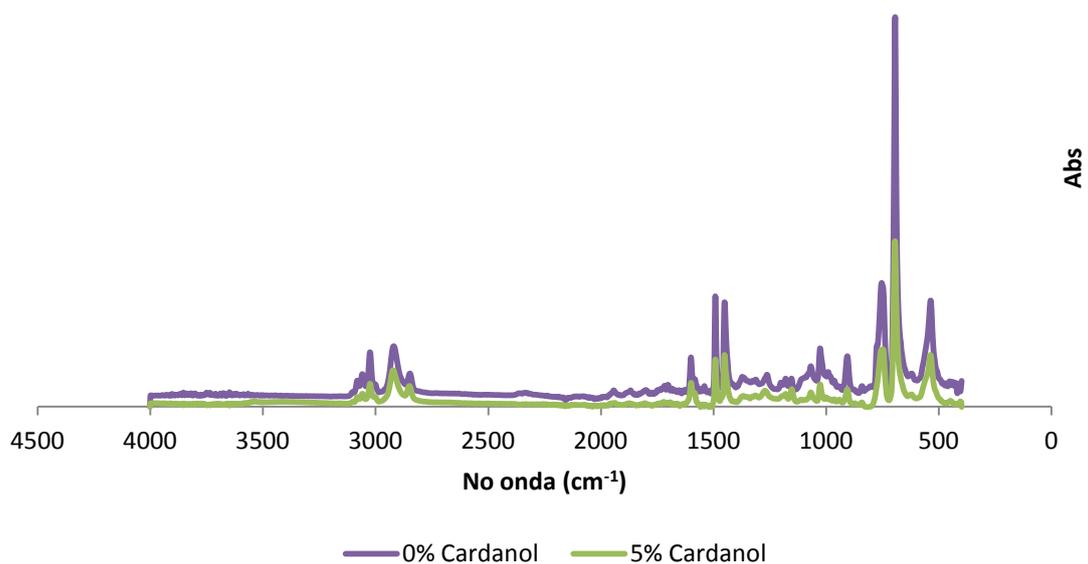


Figura 5-9 – Espectros de FTIR polímero com 5% de cardanol x poliestireno obtidos a 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

Assim, como na temperatura de 90 °C, para as polimerizações realizadas a 110 °C não é possível concluir sobre a copolimerização (Figura 5-10). Vale destacar que para a elaboração da Figura 5-7 e Figura 5-10, utilizou-se a média dos espectros para as amostras geradas nas polimerizações com as mesmas condições reacionais. Novamente sugerindo baixa incorporação.

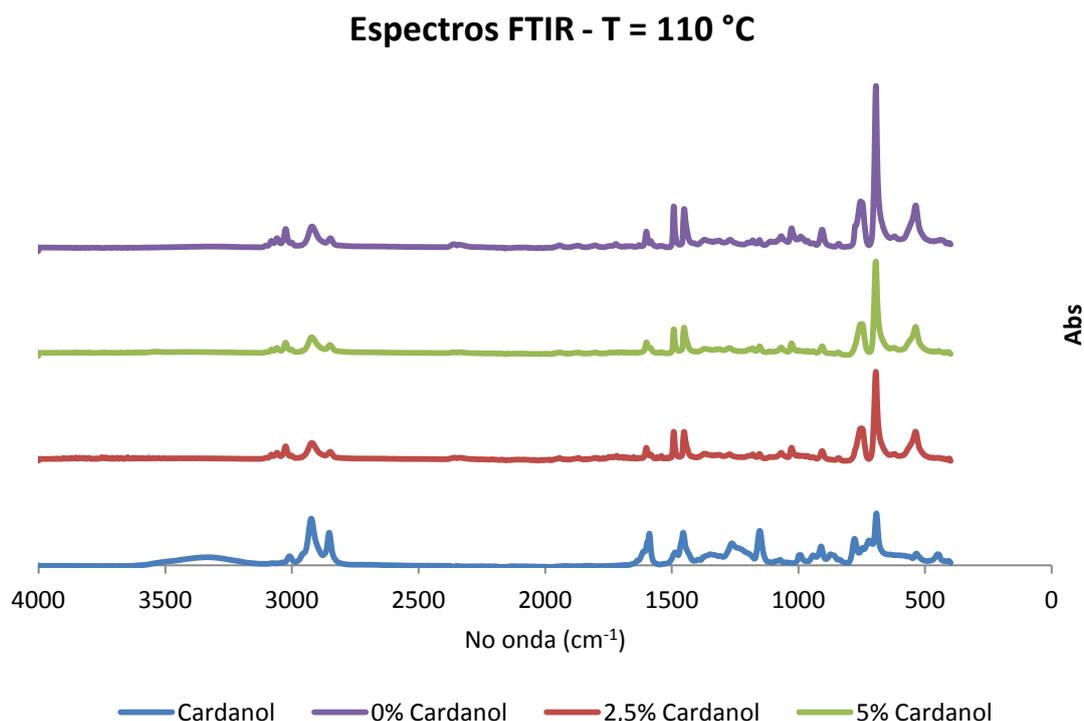


Figura 5-10 - Espectros FTIR para amostras do produto final obtido a 110 °C.

Fonte: elaboração própria.

Assim como para as reações conduzidas a 90 °C, também foram analisados os espectros dos copolímeros obtidos com 2,5% e 5% de cardanol contra o espectro do poliestireno. Nas Figura 5-11 e Figura 5-12 é possível confirmar que os polímeros obtidos com 2,5 e 5% de cardanol, respectivamente, apresentam espectros semelhantes ao do poliestireno, sem a presença da banda referente a ligação OH do cardanol.

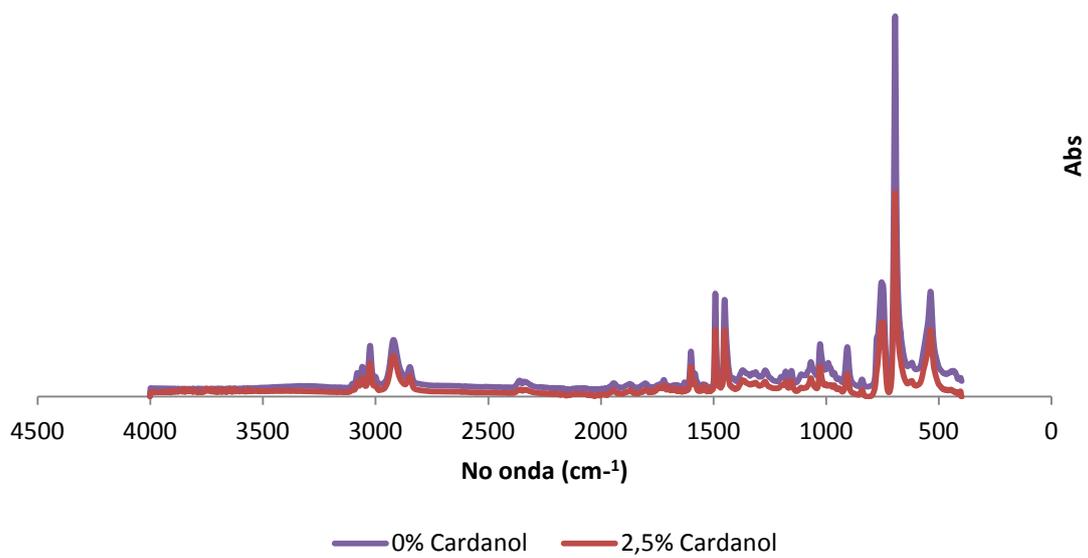


Figura 5-11 - Espectros de FTIR polímero com 2,5% de cardanol x poliestireno obtidos a 110 °C.

Fonte: elaboração própria.

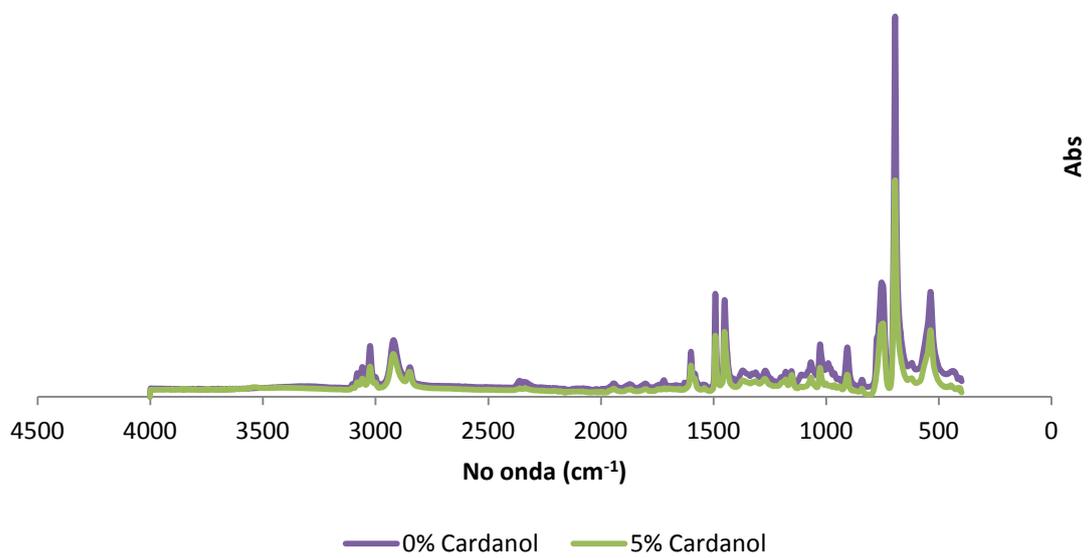


Figura 5-12 - Espectros de FTIR polímero com 5% de cardanol x poliestireno obtidos a 110 °C.

Fonte: elaboração própria.

A fim de comparar as estabilidades térmicas dos copolímeros obtidos com as de poliestireno e para confirmar a ocorrência de copolimerização, foram realizadas análises da degradação da massa da amostra com a temperatura empregada. As curvas geradas pela caracterização termogravimétrica (TGA) são apresentadas na Figura 5-13, para amostras de reações conduzidas a 90 °C, e na Figura 5-14, para amostras de polimerizações conduzidas a 110 °C. Assim, como para os espectros de FTIR, utilizou-se a média das curvas de TGA nos gráficos que são apresentados a seguir.

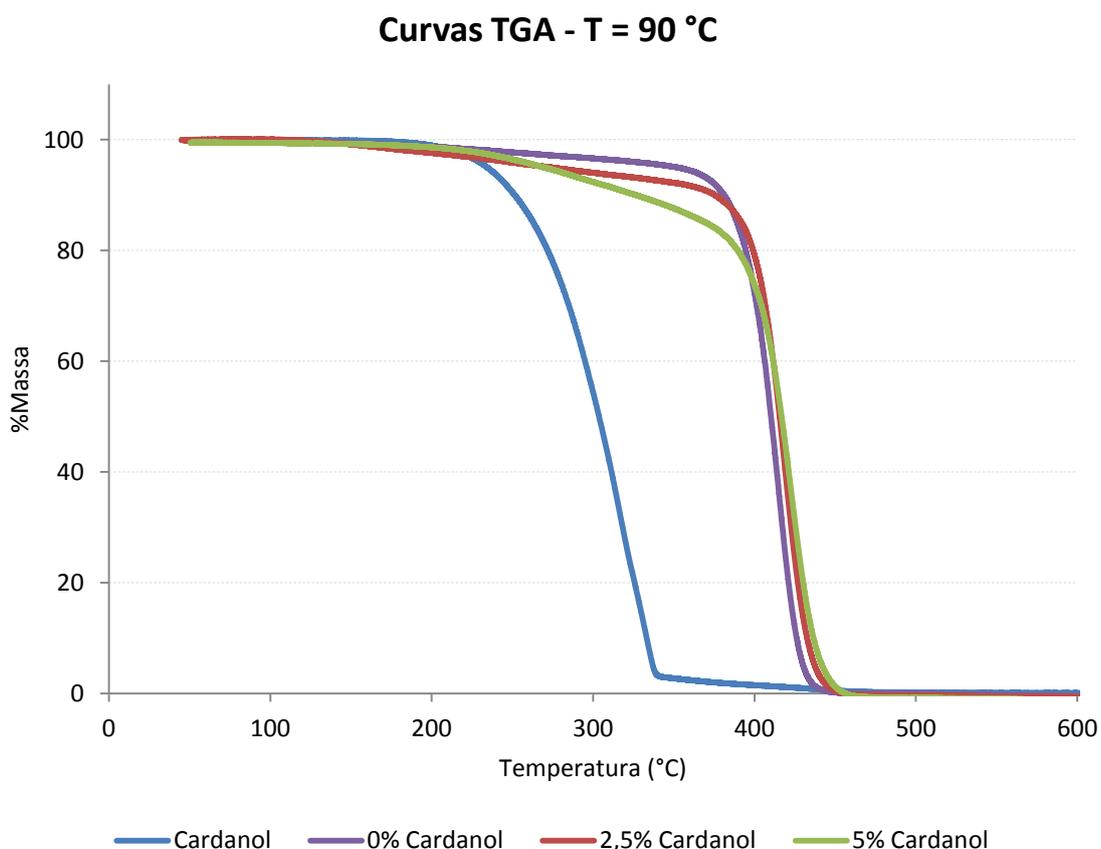


Figura 5-13 – Curvas TGA para amostras de reações conduzidas a 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

Para a temperatura de 90 °C nota-se na Figura 5-13 que, quanto maior a porcentagem de monômero de cardanol no sistema, maior o deslocamento das curvas no sentido da curva de cardanol. Esse resultado parece mostrar que o cardanol reduz a estabilidade térmica do polímero, o que também sugere a ocorrência de

copolimerização. O mesmo resultado foi observado para as polimerizações realizadas com temperatura reacional de 110 °C (Figura 5-14), embora de forma bem menos pronunciada.

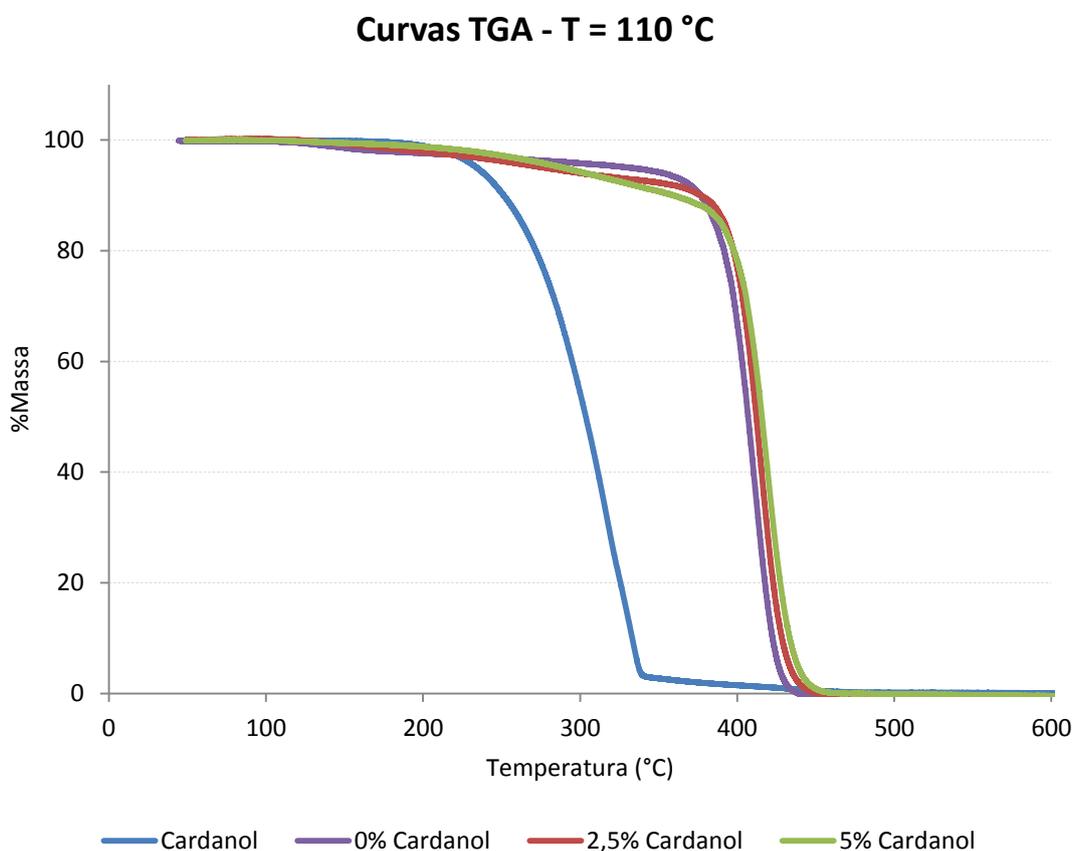


Figura 5-14– Curvas TGA para amostras de reações conduzidas a 110 °C.

Fonte: elaboração própria.

Para uma melhor análise dos resultados do TGA seria necessário avaliar as derivadas das curvas obtidas, para uma análise quantitativa e para a visualização de possíveis etapas que não estão visíveis nas Figura 5-13 e Figura 5-14. Essa análise não foi possível uma vez que os dados não eram contínuos gerando curvas de derivadas com muitos ruídos.

Por fim, para confirmar a copolimerização de estireno e cardanol, foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear (RMN). Como a caracterização foi feita em parceria com o Laboratório RMN IMA-UFRJ, foram selecionadas apenas duas

amostras para serem analisadas. As amostras foram analisadas: um padrão de cardanol e um copolímero obtido pela técnica de polimerização em massa com 5% de cardanol e temperatura reacional de 110 °C. Vale ressaltar que o Laboratório RMN IMA-UFRJ disponibilizou o espectro de poliestireno. Na Figura 5-15 –poliestireno está na parte superior, enquanto o do copolímero estudado está na parte inferior. Como mencionado na Seção 3.5.4, os espectros de RMN estudados foram com núcleo de ^1H .

Espectro Poliestireno e Copolímero PS-co-cardanol (5% de cardanol e temperatura reacional de 110 °C)

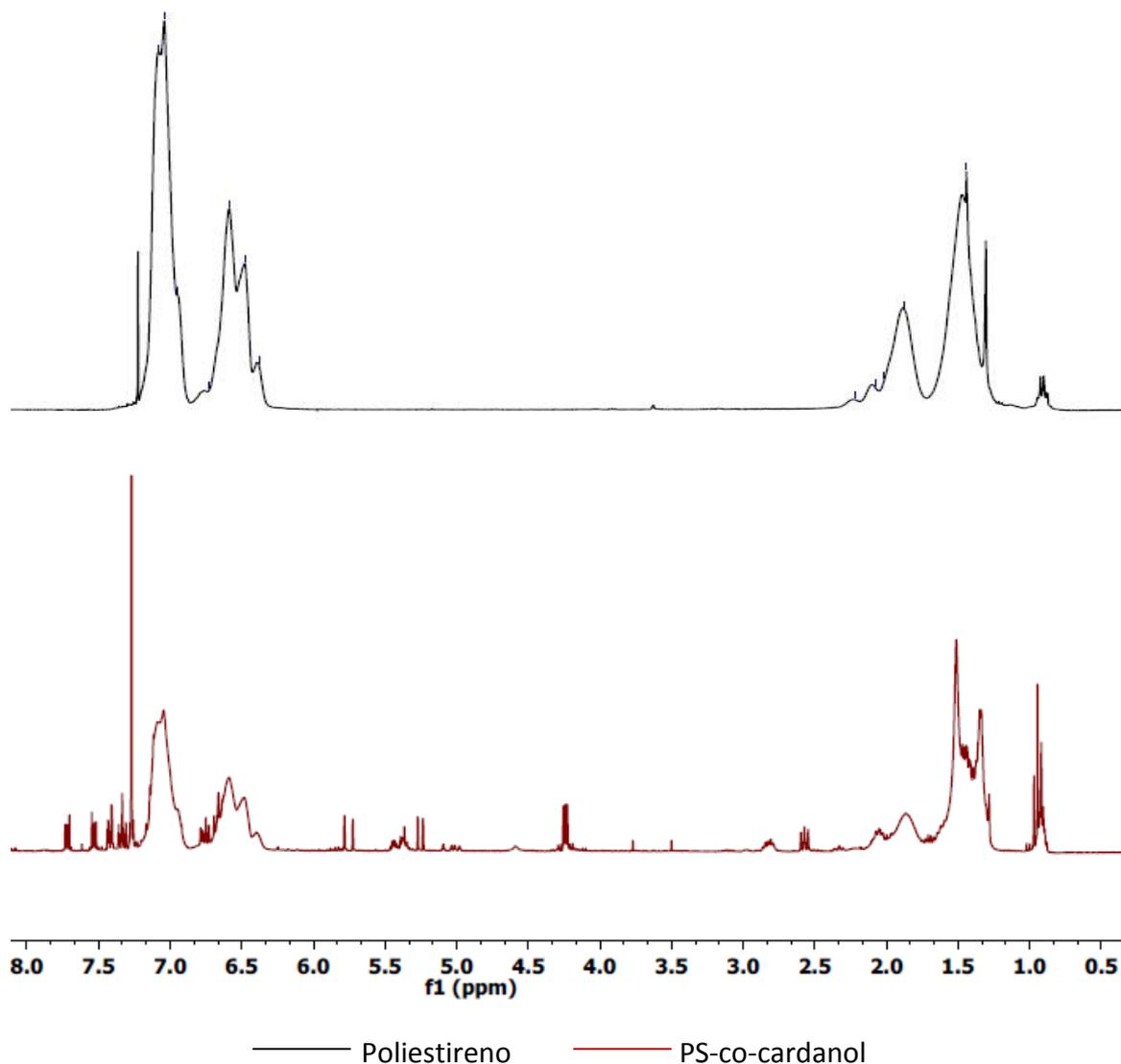


Figura 5-15 – Espectros de RMN de poliestireno e do copolímero PS-co-cardanol preparado a 110 °C com 5% de cardanol.

Fonte: elaboração própria.

A partir da Figura 5-15 mostra com clareza que os espectros dos materiais são distintos, o que indica a incorporação de cardanol na estrutura. Além disso, observa-se a presença de picos compatíveis aos de poliestireno no espectro do copolímero em torno de 1, 1,5, 2, 6,5, 7 e 7,25 ppm. Vale ressaltar que os picos do copolímero estão ligeiramente deslocados em relação aos de poliestireno. Verifica-se também no espectro do copolímero os picos característicos do poliestireno foram significativamente alargados e modificados, indicando a copolimerização, independentemente de cardanol residual. Por fim, é possível notar que existem picos distintos no espectro do copolímero, entre 1,75 e 6 ppm e a partir de 7,25 ppm.

Pela Figura 5-16 percebe-se que os picos desconhecidos do espectro de RMN do copolímero são similares aos presentes no espectro de cardanol. É importante ressaltar os picos em torno de 5,7 ppm referentes ao hidrogênio da ligação OH presente tanto no cardanol, quanto no espectro do copolímero. Dessa forma, o deslocamento dos picos referentes aos do poliestireno e a presença dos picos de cardanol parecem confirmar a copolimerização de estireno e cardanol. Isso fica particularmente claro na região 6,5 ppm, já que o cardanol não absorve nessa região

Espectro Cardanol e Copolímero PS-co-cardanol (5% de cardanol e temperatura reacional de 110 °C)

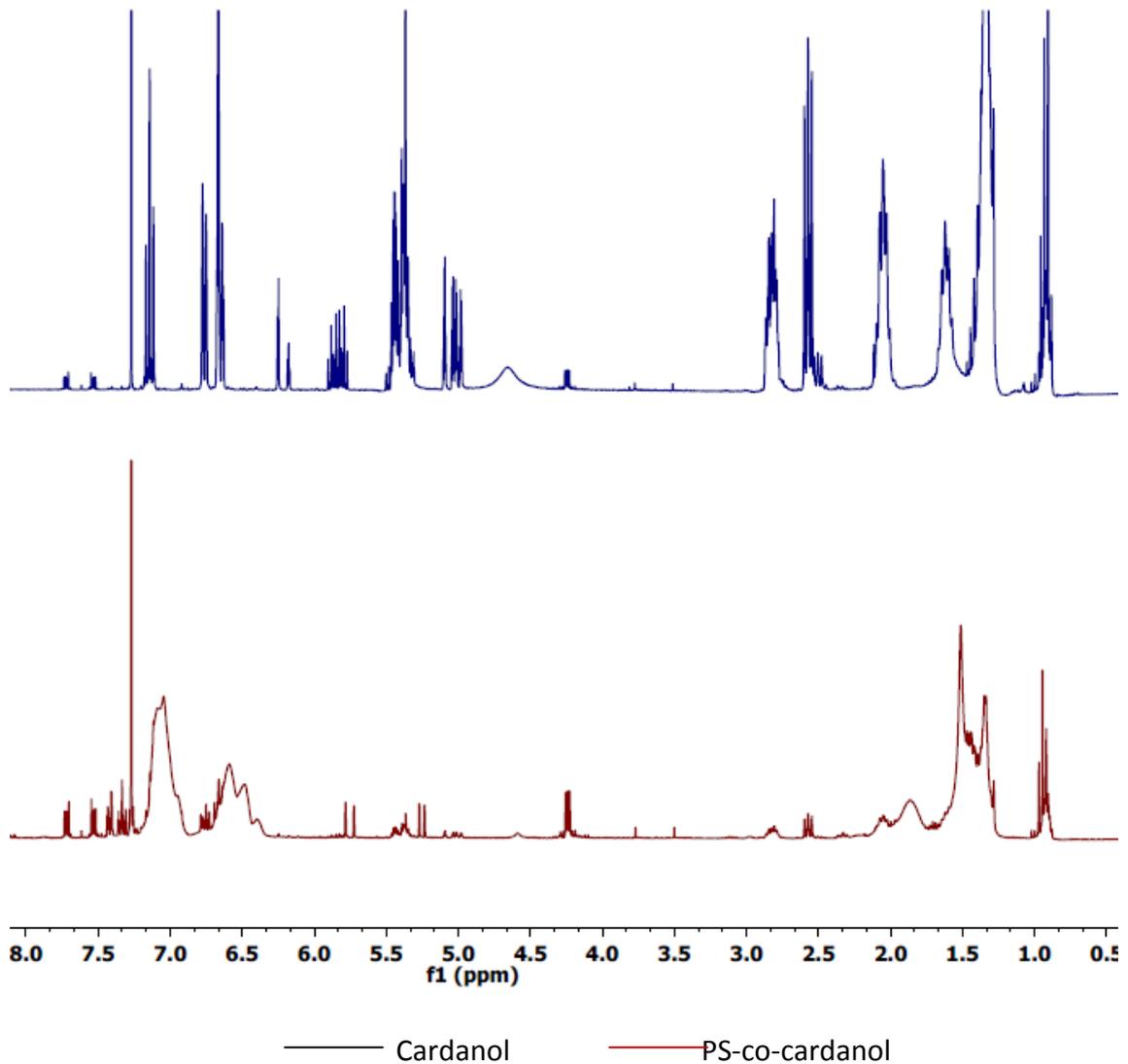


Figura 5-16 - Espectros de RMN de Cardanol e do copolímero PS-co-cardanol preparado a 110 °C com 5% de cardanol.

Fonte: elaboração própria.

5.1.2.1 Considerações Finais

Sendo assim, a copolimerização do estireno e cardanol foi confirmada para a polimerização em massa através da análise de massas molares, espectros RMN e TGA.

Além disso, foi possível perceber o efeito inibitório causado pelo cardanol, o aumento de massa molar com aumento de temperatura, sugerindo reticulação, e o efeito da temperatura, para as reações com cardanol, maior a temperatura, maiores as conversões.

5.1.3 Polimerização em Suspensão

Como mencionado na Seção 3.2.6, foram realizados 6 experimentos de polimerização em suspensão. Discutem-se inicialmente os dados de estabilidade de fases. Os resultados de equilíbrio de fases, após 1 mês de repouso, dos experimentos S1, com apenas estireno, S2, com 2,5% de monômero de cardanol, e S3, com 5% de cardanol, estão apresentados nas Figura 5-17, Figura 5-18 e Figura 5-19, respectivamente.



Figura 5-17 – Sistema após 1 mês de repouso do experimento S1.

Fonte: elaboração própria.



Figura 5-18 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.

Fonte: elaboração própria.



Figura 5-19 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S3.

Fonte: elaboração própria.

Na Figura 5-17 é possível observar a presença de duas camadas: a camada aquosa superior e camada a inferior que contém o polímero. Já na Figura 5-18 e Figura 5-19 nota-se a presença de até 7 camadas, sendo a parte aquosa localizada nas camadas inferiores. Esperava-se obter, assim como na polimerização em suspensão de poliestireno, apenas 2 camadas. Para a melhor compreensão do resultado, alíquotas foram retiradas das camadas, com auxílio de uma seringa com uma ponta metálica acoplada, para análise em microscópio, de porcentagem de sólido e massas molares. A estabilização das fases dispersas constituiu resultado inesperado e intrigante.

Considerando a camada 1 como a camada mais inferior (fundo do bécher) e a camada 7 como a camada de topo, tem-se para as camadas 1-4 do experimento S2 comportamentos muito similares observados com auxílio de microscópio óptico. A Figura 5-20 apresenta as camadas 1 e 4 do sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.

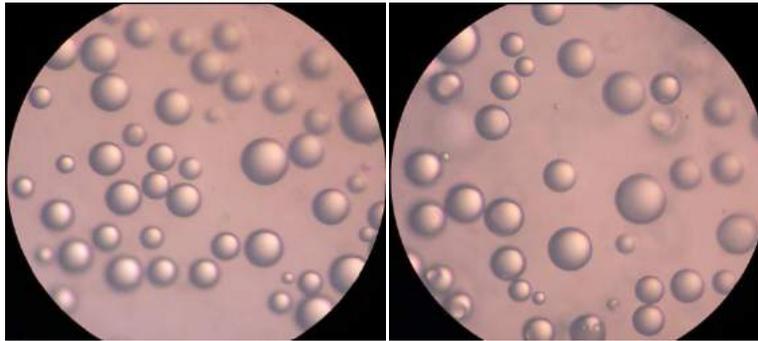


Figura 5-20 – Camada 1 e 4 sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.

Fonte: elaboração própria.

Para as camadas 5, 6 e 7 é possível observar as mesmas partículas avaliadas nas camadas inferiores, porém em concentração muito mais elevada (Figura 5-21). Vale destacar que, pela imagem do microscópio, sugere-se que a camada 7 apresenta a maior concentração de partículas.

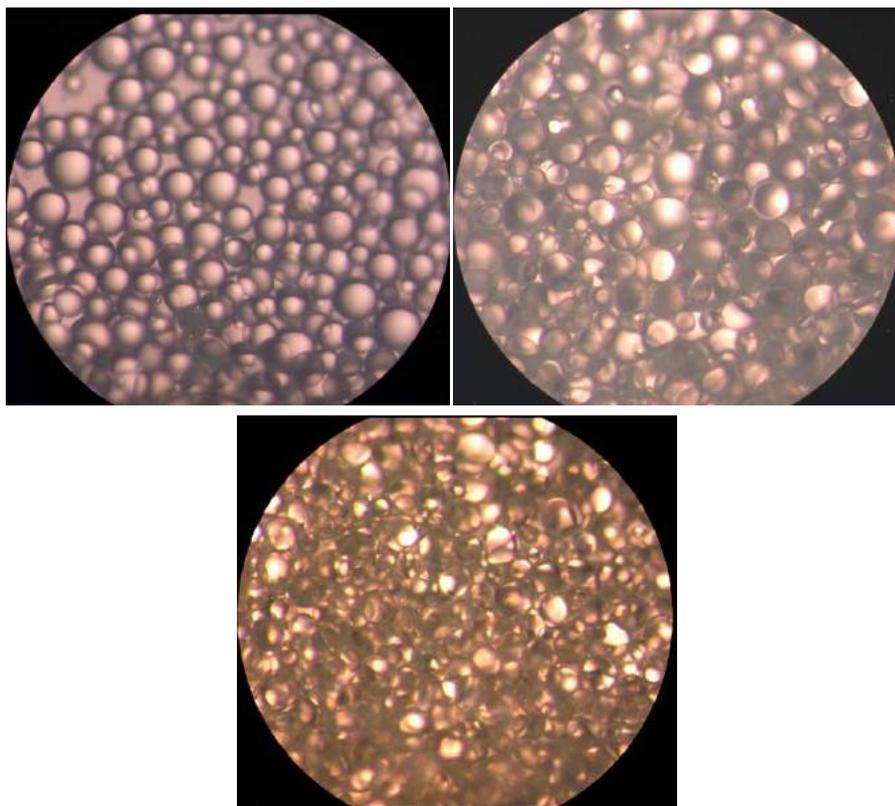


Figura 5-21 - Camada 5, 6 e 7 do sistema após 1 mês de repouso do experimento S2.

Fonte: elaboração própria.

A fim de observar possíveis mudanças estruturais das amostras poliméricas, as amostras retiradas de cada camada foram secas para calcular a porcentagem de sólido e, posteriormente, caracterizadas por GPC. Os resultados obtidos para o experimento S2 estão apresentados na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 – Análise quantitativa camadas experimento S2.

	% Sólido	Mn	Mw	IP
Camada 1	2%	27.893	46.356	1,66
Camada 2	2%	20.426	37.807	1,85
Camada 3	2%	19.499	41.693	2,14
Camada 4	3%	23.704	37.727	1,59
Camada 5	5%	23.126	43.707	1,89
Camada 6	46%	22.148	37.522	1,69
Camada 7	48%	19.729	47.881	2,43

Fonte: elaboração própria.

Percebe-se na Tabela 5-3 que as massas molares das amostras de polímero presentes nas partículas nas diferentes camadas são essencialmente iguais. Sendo assim, é possível concluir com a porcentagem de sólido e as massas molares, que as partículas são distribuídas em camadas devido ao tamanho. Além disso, confirma-se que a camada do topo é a que possui maior concentração de polímero. Vale destacar que posteriormente as massas molares obtidas serão comparadas com as massas molares das amostras retiradas ao longo da reação S2. Imagina-se que, em função de conversão incompleta e relativamente baixa, as partículas menos densas que a água se movimentam na direção do topo e ocorre a separação das camadas, como função do tamanho das partículas (as maiores se concentram no topo e aumentam a fração de sólido na superfície). A estabilidade do meio é garantida pela presença do cardanol, embora não pela simples redução de tensão interfacial, mas por uma combinação de efeitos elétricos e geométricos. É importante ressaltar que a régua não estava disponível quando as fotos do microscópio foram tiradas. Dessa forma, para garantir que fosse possível a comparação das partículas de cada camada manteve-se o zoom constante. Vale observar que as partículas se encontram na faixa de diâmetro inferior a 100 μm .

Para o sistema obtido do experimento S3, não foi possível analisar as camadas pelo microscópio, com amostras retiradas com a seringa, uma vez que ocorria a mistura de camadas quando se tentava retirar a alíquota (representado no canto direito superior da Figura 5-22).



Figura 5-22 - Dificuldade em retirar as amostras das camadas do experimento S3.

Fonte: elaboração própria.

A fim de realizar a análise pelo microscópio e fazer a análise quantitativa das camadas (% sólido e massas molares), foi necessário recolher amostra da camada superior e descartar essa camada, para conseguir recolher em seguida a amostra da camada inferior. Assim foi feito sucessivamente, até obter amostras de todas as camadas. A Figura 5-23 apresenta a camada inferior e superior do sistema obtido após 1 mês de repouso do experimento S3. É importante salientar que as partículas presentes na camada inferior são de fato muito maiores que as partículas do topo. Novamente a régua não estava disponível quando as fotos do microscópio foram tiradas e para garantir a comparação das partículas de cada camada manteve-se o zoom constante. As partículas obtidas tinham diâmetro inferior a 100 μm .

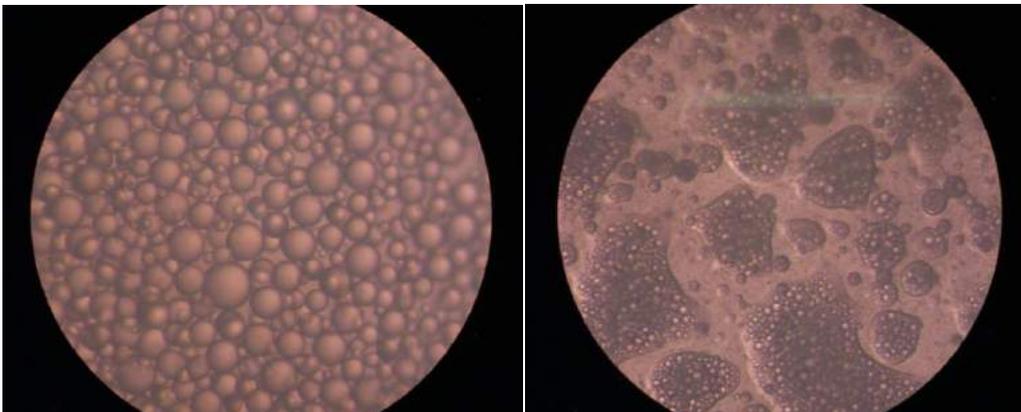


Figura 5-23 - Camada 1 e 7 sistema após 1 mês de repouso do experimento S3.

Fonte: elaboração própria.

A Tabela 5-4 apresenta a porcentagem de sólido e de massas molares para as camadas do experimento S3. Assim como para o experimento S2, é possível concluir com a porcentagem de sólido e as massas molares, que as partículas têm propriedades similares e que estão distribuídas em camadas devido aos diferentes tamanho.

Tabela 5-4 - Análise quantitativa camadas experimento S3.

	% Sólido	Mn	Mw	IP
Camada 1	1%	14.640	23.386	1,60
Camada 2	1%	7.267	21.669	2,98
Camada 3	1%	8.943	15.672	1,75
Camada 4	1%	10.898	19.516	1,79
Camada 5	3%	6.825	14.560	2,13
Camada 6	10%	8.981	24.366	2,71
Camada 7	35%	6.454	13.977	2,17

Fonte: elaboração própria.

O experimento S4 utilizou as mesmas condições reacionais do experimento S2, porém a reação teve duração de 9 horas. A Figura 5-24 apresenta o sistema após 1 mês de descanso.



Figura 5-24 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S4.

Fonte: elaboração própria.

Assim como observado para o experimento S2, foram obtidas 7 camadas, sendo a concentração máxima de polímero situada no topo do bécher. Não foi possível obter imagens do microscópio óptico nem conseguir dados de porcentagem de sólido e massas molares porque as camadas do topo solidificaram, em função da mais alta concentração de polímero, que levou à formação de filmes (Figura 5-25). Esse resultado ocorreu devido ao aumento do tempo reacional, uma vez que o aumento do tempo elevou a conversão da polimerização, produzindo mais polímeros. Os dados de conversão serão apresentados, posteriormente.



Figura 5-25 - Camadas sólidas na parte superior do sistema obtido do experimento S4.
Fonte: elaboração própria.

A última polimerização realizada utilizando a técnica de suspensão, experimento S5, substituiu o iniciador PBO por AIBN. Essa reação foi feita para verificar se a reação teria maior conversão na presença de um iniciador mais reativo. A Figura 5-26 apresenta o sistema final do experimento S5 após 1 mês de repouso.



Figura 5-26 - Sistema após 1 mês de repouso do experimento S5.
Fonte: elaboração própria.

Com base na Figura 5-26 é possível observar a presença de apenas duas camadas, similar ao obtido no experimento S2 (Figura 5-17). Foi percebido que o polímero se concentrou na camada inferior, enquanto a camada do topo era composta de fase aquosa. Os resultados foram devidos às conversões muito maiores obtidas na presença do AIBN, validando a interpretação proposta. Os resultados obtidos para as alíquotas retiradas ao longo dos experimentos de suspensão S1 e S5 de conversão e massas molares estão apresentados Tabela 5-5.

Tabela 5-5 - Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização em suspensão.

Experimento	Tempo (min)	Conversão	Mn	Mw	IP
Experimento S1: 0% Cardanol	30	9,4%	64.630	129.296	2,00
	60	17,7%	50.934	106.863	2,10
	90	24,8%	57.355	158.085	2,76
	120	32,8%	54.027	155.119	2,87
	150	45,4%	75.536	170.758	2,26
	180	58,6%	73.337	197.598	2,69
	210	65,7%	67.742	186.712	2,76
	240	73,4%	71.240	188.689	2,65
	270	73,7%	77.827	176.808	2,27
	300	87,6%	81.483	197.628	2,43
Experimento S2: 2,5% Cardanol	30	11,1%	17.331	40.357	2,33
	60	17,6%	16.778	47.445	2,83
	90	22,0%	22.139	39.394	1,78
	120	26,9%	29.113	41.398	1,42
	150	32,0%	17.796	45.939	2,58
	180	34,4%	21.620	41.417	1,92
	210	37,5%	21.480	44.549	2,07
	240	38,8%	24.747	43.241	1,75
	270	40,1%	23.456	43.720	1,86
	300	41,1%	23.578	44.138	1,87
Experimento S3: 5% Cardanol	30	9,7%	11.560	21.657	1,87
	50	10,5%	12.797	28.203	2,20
	90	11,6%	7.322	17.749	2,42
	120	12,1%	13.783	33.307	2,42
	150	12,6%	6.545	16.326	2,49
	180	12,9%	5.801	16.108	2,78
	210	13,1%	5.910	23.963	4,05
	240	13,3%	5.968	17.065	2,86
	270	13,4%	5.267	14.823	2,81
	300	13,4%	10.556	21.021	1,99
Experimento S4: 2,5% Cardanol, reação de 9 hrs	60	15,4%	23.342	41.576	1,78
	120	25,9%	24.567	47.890	1,95
	180	33,8%	26.078	49.667	1,90
	240	40,2%	28.448	54.092	1,90
	300	45,1%	24.429	55.528	2,27
	360	48,6%	27.890	57.705	2,07
	420	50,1%	27.890	57.705	2,07
	480	52,2%	21.701	63.136	2,91
540	52,8%	26.392	56.812	2,15	

Experimento	Tempo (min)	Conversão	Mn	Mw	IP
Experimento S5: 2,5% Cardanol com AIBN	30	36,9%	57.923	127.378	2,20
	60	68,1%	54.128	118.748	2,19
	90	86,7%	53.435	163.072	3,05
	120	94,6%	77.947	158.539	2,03
	150	95,5%	75.495	182.248	2,41
	180	101,6%	63.777	170.415	2,67
	210	99,5%	74.363	157.167	2,11
	240	101,2%	67.153	169.116	2,52
	270	97,3%	78.801	156.468	1,99
300	97,3%	76.373	159.342	2,09	

Fonte: elaboração própria.

Comparando os dados obtidos para os experimentos S1, S2, S3 e S4 (Tabela 5-5) com os resultados de polimerização em massa (Tabela 5 2), é possível observar que as conversões para polimerização em suspensão foram menores do que nas polimerizações em massa. Esse resultado talvez possa ser explicado pela diferença da temperatura inicial da reação. Nas polimerizações em suspensão verificou-se que a fase orgânica era inserida no reator quando estava a 10°C, “retardando” a reação. Isso ocorria porque a fase orgânica era preparada enquanto a fase aquosa era aquecida, assim não houve tempo suficiente para o estireno, que era conservado no congelador, ficar com temperatura ambiente.

Assim, como para polimerização em massa, para um melhor entendimento dos resultados obtidos na Tabela 5-5, gráficos que relacionam as conversões com o tempo reacional e as massas molares com as conversões são apresentados nas Figura 5-27, Figura 5-28 e Figura 5-29.

Conversão x Tempo - Polimerizações em Suspensão

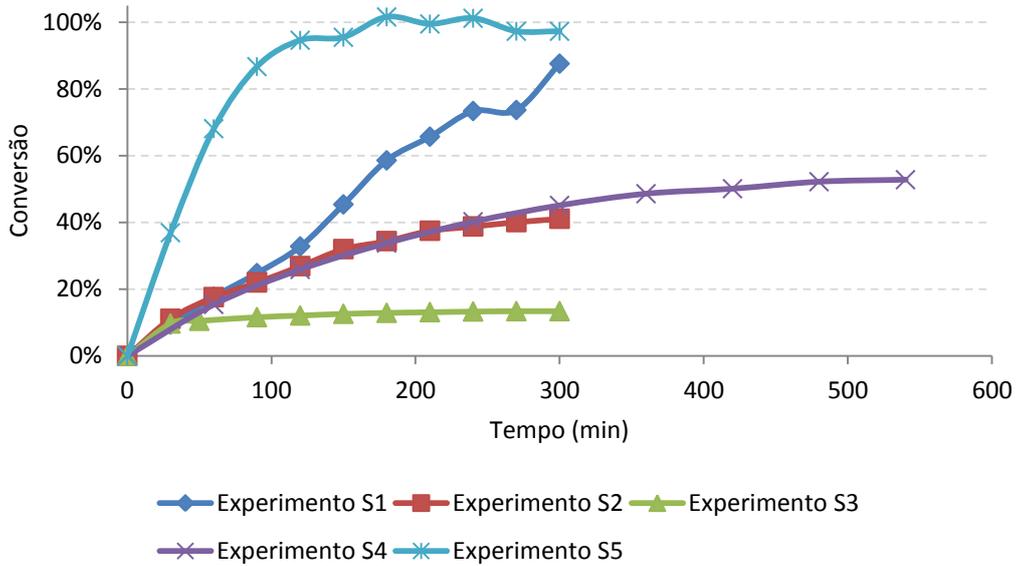


Figura 5-27 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em suspensão.

Fonte: elaboração própria.

Mn x Conversão - Polimerizações em Suspensão

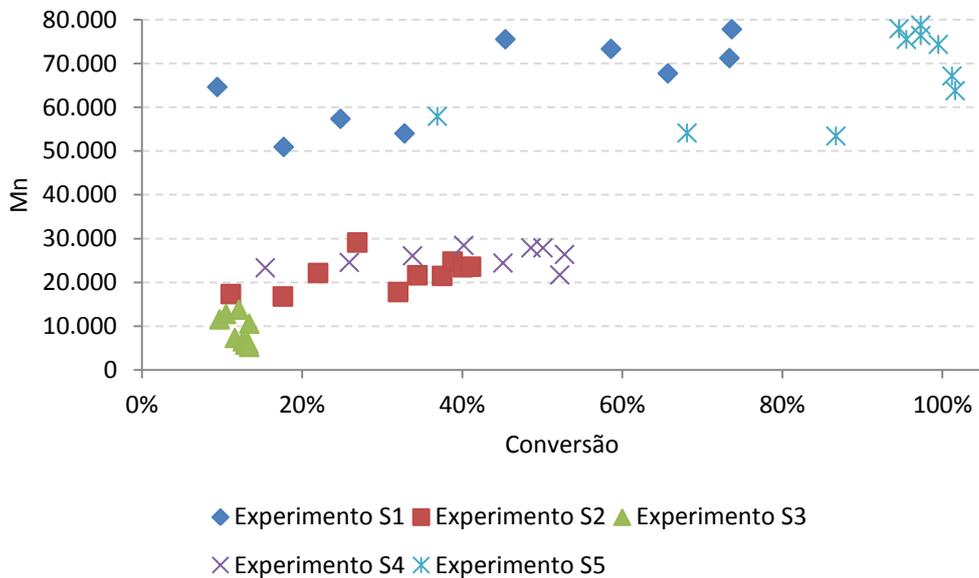


Figura 5-28 – Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão.

Fonte: elaboração própria.

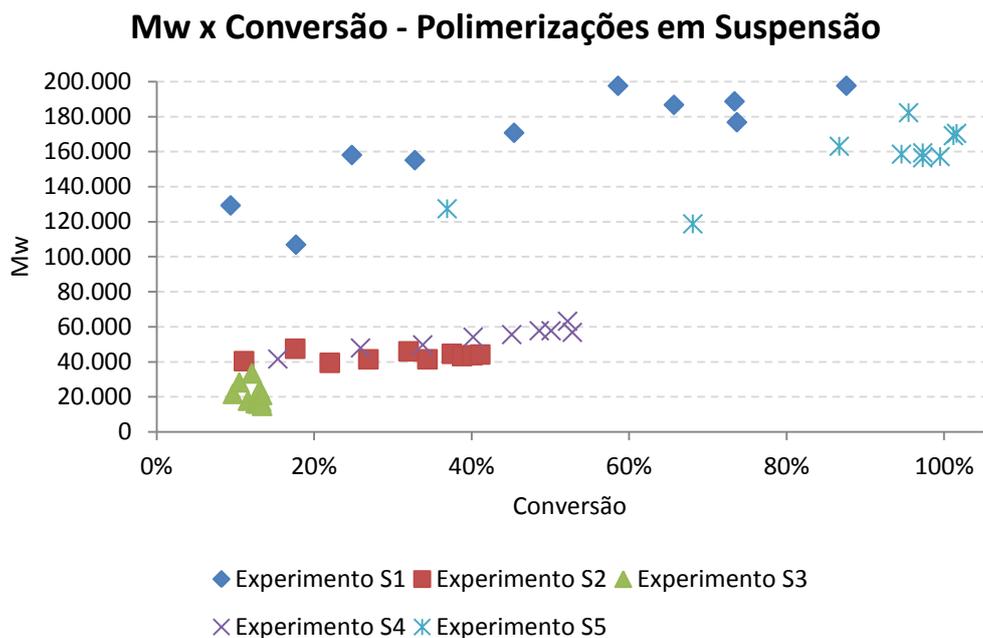


Figura 5-29 – Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão.

Fonte: elaboração própria.

É possível notar que o efeito de tempo não foi tão significativo, já que para a polimerização em suspensão com 2,5% de cardanol aumentando 4 horas no tempo de reação, a conversão aumenta em apenas 10%, indicando exaustão do iniciador. A cinética observado nos resultados do experimento S5 sugerem que a introdução de iniciador mais ativo na fase orgânica promove a copolimerização, uma vez que os dados do experimento S5 foram muito semelhantes aos do experimento S1, que não continha cardanol. Além disso, é importante salientar que a conversão com esse iniciador aumentou expressivamente, comportando-se de forma similar à polimerização em massa com 0% de cardanol e temperatura reacional 90 °C. Esse resultado é importante porque indica que a inibição induzida pelo cardanol pode ser ao menos compensada pelo uso de iniciador mais ativo.

Por fim, comparando as trajetórias de massas molares x conversão para as amostras das polimerizações em massa e em suspensão é possível observar que são bem diferentes. A cinética diferente pode ser causada pela dissolução parcial do cardanol ou distribuição do cardanol na superfície.

A Figura 5-30 apresenta os espectros de FTIR obtidos para as amostras finais dos 5 experimentos que utilizam a técnica de polimerização em suspensão, bem como o espectro do monômero cardanol.

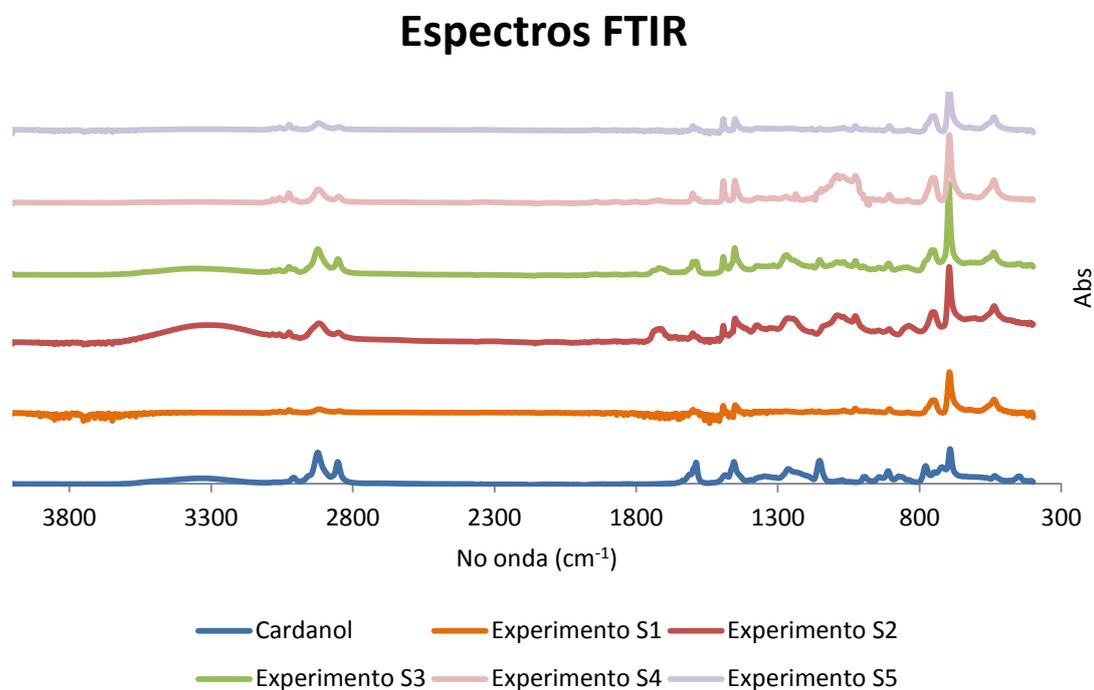


Figura 5-30 – Espectros FTIR polimerização em suspensão.
Fonte: elaboração própria.

É possível notar pelos espectros de FTIR que todos os experimentos realizados que continham cardanol possuem, além dos picos característicos de poliestireno (experimento S1), os picos característicos do espectro de cardanol (número de onda entre 800 e 1500 cm⁻¹ e acima de 2800 cm⁻¹). Isso ocorreu inclusive para o experimento S5, em que os dados de conversão e massas molares sugeriam a incorporação expressiva de estireno. Para uma melhor visualização dos picos referentes ao cardanol, os espectros dos copolímeros obtidos nos experimentos S2, S3, S4 e S5 foram apresentados com o espectro do polímero obtido sem presença do cardanol (experimento S1), Figura 5-31, Figura 5-32, Figura 5-33 e Figura 5-34, respectivamente.

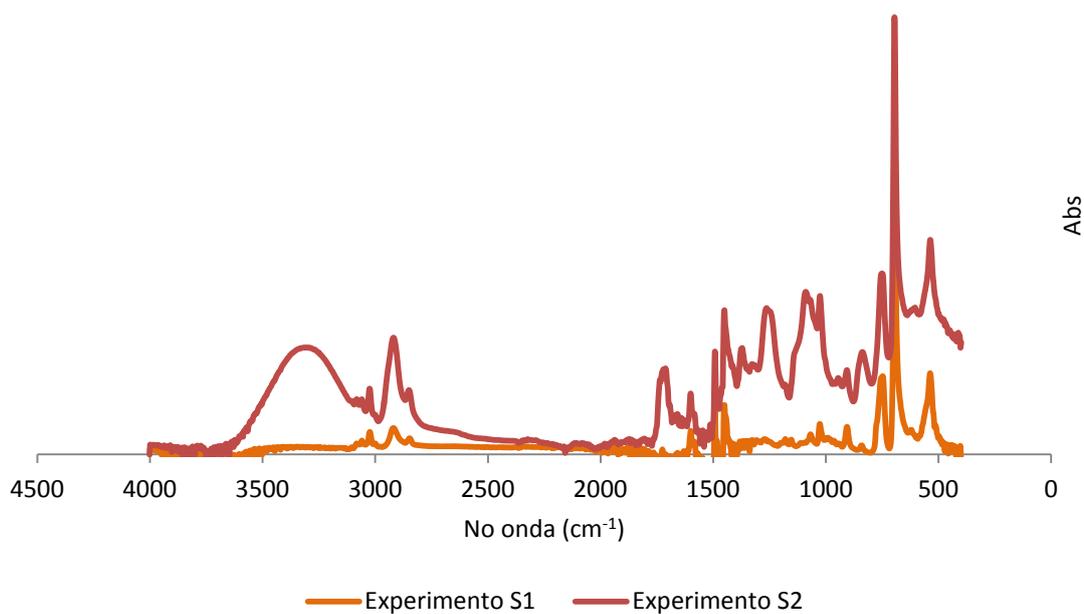


Figura 5-31 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S2.

Fonte: elaboração própria.

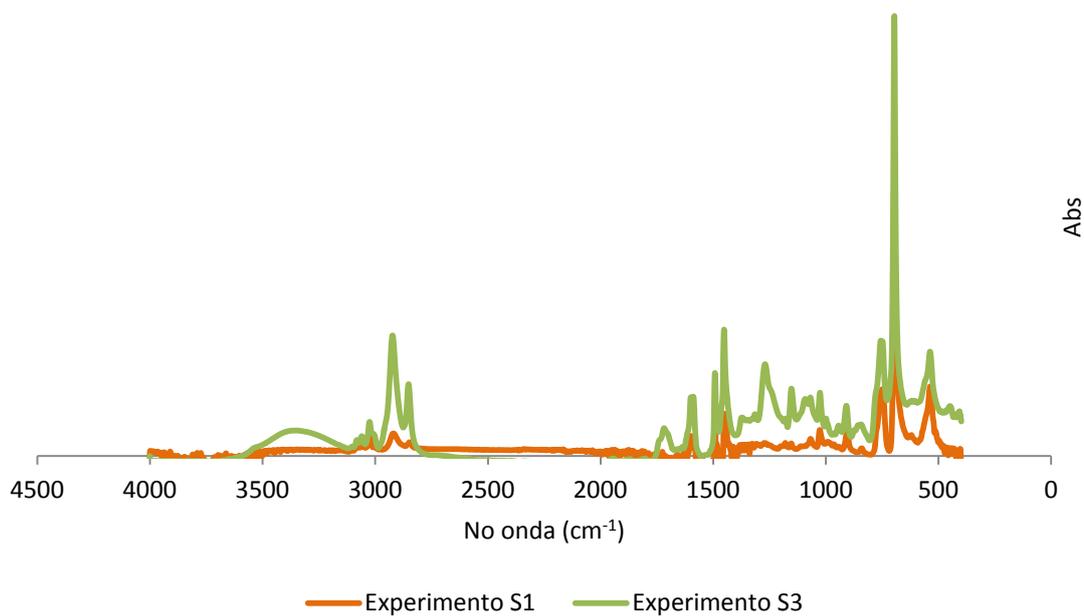


Figura 5-32 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S3.

Fonte: elaboração própria.

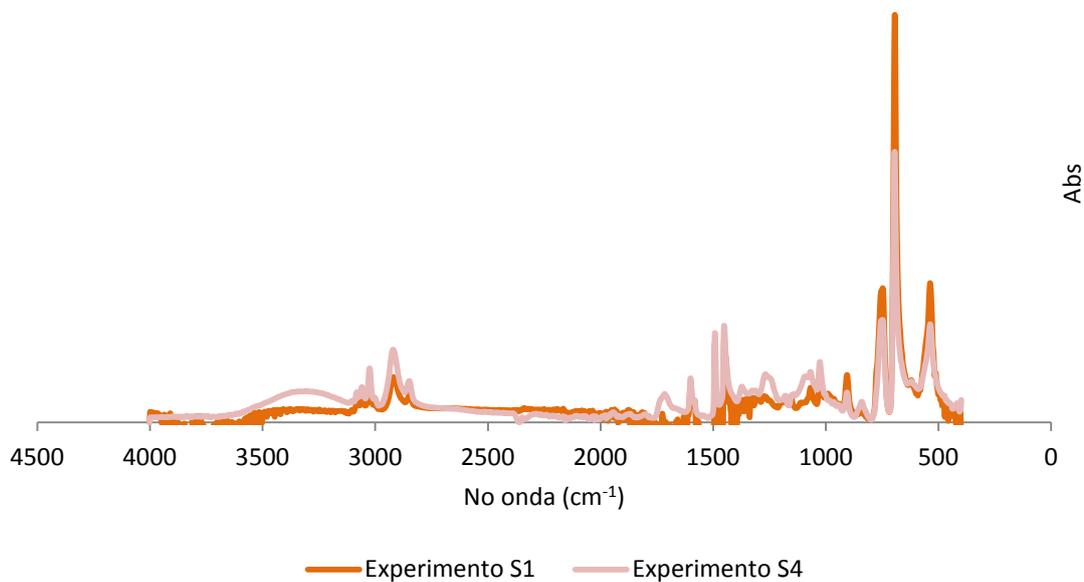


Figura 5-33 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S4.

Fonte: elaboração própria.

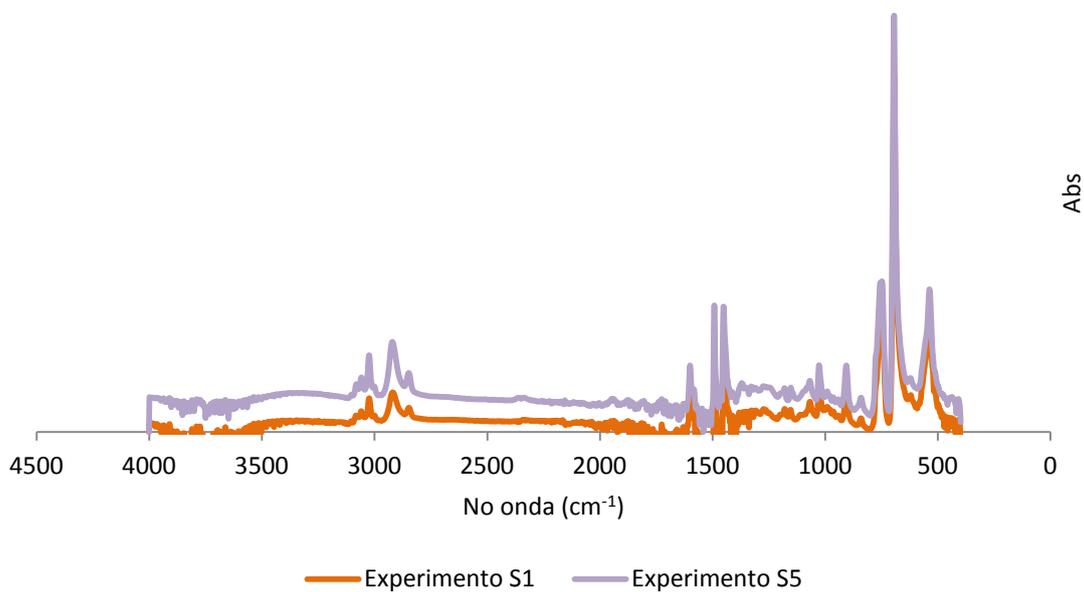


Figura 5-34 - Espectros de FTIR dos polímeros obtidos nos experimentos S1 e S5.

Fonte: elaboração própria.

A última análise realizada foi a caracterização termográfica (TGA). A Figura 5-35 apresenta as curvas de degradação da massa das amostras com a temperatura para os produtos finais das 5 reações e de cardanol. Analisando as curvas de TGA, é possível observar que as três reações realizadas com 2,5% de cardanol na fase orgânica, tanto com iniciador PBO, quanto AIBN, apresentam curvas de degradação térmica bastante similares. Essas curvas possuem o formato da curva do poliestireno (experimento S1), entretanto deslocadas para o sentido do cardanol. Além disso, observa-se que a introdução de 5% de cardanol na fase orgânica desloca a curva de TGA do copolímero no sentido da curva de cardanol ainda mais que as curvas obtidas para copolímeros com 2,5% de cardanol, sugerindo que houve copolimerização tanto para as polymerizações com 2,5% de cardanol, quanto 5%, e que a presença do cardanol compromete a estabilidade térmica do produto final.

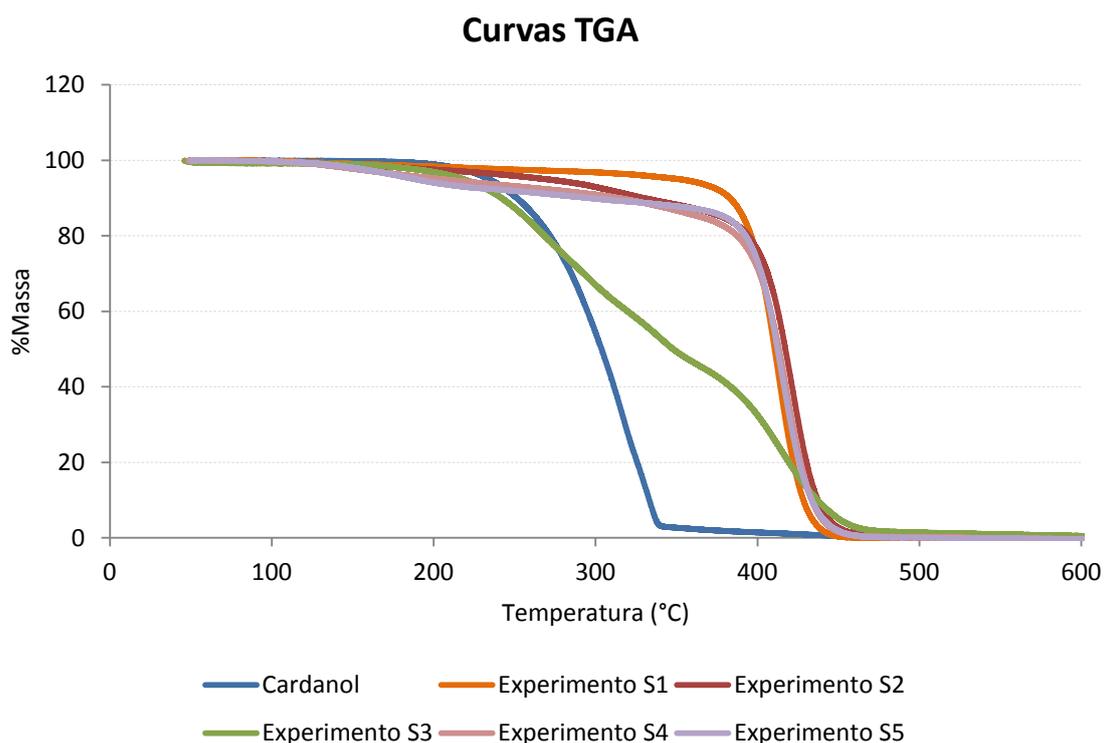


Figura 5-35 – Curvas de TGA de amostras de reação de polymerização em suspensão.

Fonte: elaboração própria.

5.1.3.1 Considerações Finais

A copolimerização do estireno e cardanol foi confirmada para a polimerização em suspensão utilizando o iniciador PBO por meio das análises de massas molares, FTIR e TGA. Essas polimerizações geraram sistemas multifásicos com diversas camadas, que pelas análises de GPC e microscópio, sugeriram que foram compostas de partículas de mesma massa molar, distribuídas conforme seu tamanho. Vale ressaltar que as conversões obtidas para as polimerizações em suspensão foram inferiores às das polimerizações em massa, possivelmente devido à introdução de fase orgânica no reator com temperatura inferior à reacional, retardando a reação. Para a reação com AIBN, observaram-se conversões e massas molares semelhantes aos do experimento S1, em que não havia a presença de cardanol. Esse resultado sugeriu que a copolimerização ocorreu de forma eficiente. Os resultados de FTIR e TGA confirmaram a análise. Sendo assim, um estudo mais aprofundado sobre a influência desse iniciador na copolimerização de cardanol e estireno deveria ser realizado em outro trabalho, já que o uso do AIBN parece extremamente vantajoso no sistema.

5.1.4 **Polimerização em Emulsão**

Ao todo foram realizados 3 experimentos de polimerização em emulsão, como citado na Seção 3.2.7. O experimento E1 foi feito utilizando agente emulsificante acima da concentração micelar crítica (CMC). A Figura 5-36 apresenta as alíquotas coletadas ao longo da reação e o reator no final da reação. É possível observar que, ao longo da reação, as alíquotas foram de tornando mais escuras, passando da cor branca para uma cor amarronzada. Vale destacar que no final da reação era visível a existência uma fase única, sugerindo que houve alguma reação entre componentes das duas fases.



Figura 5-36 – Amostras e reator ao final da reação do experimento E1.

Fonte: elaboração própria.

Após o resultado qualitativo do experimento E1, foi proposto o segundo experimento E2, sem a presença de agente emulsificante, para verificar se o cardanol poderia funcionar como surfactante e se o SLS estava gerando o resultado inesperado (Figura 5-37).



Figura 5-37 - Amostras e reator ao final da reação do experimento E2.

Fonte: elaboração própria.

Com base na Figura 5-37, percebe-se que a presença de 2,5% de cardanol na fase orgânica não garante a estabilização do sistema. Esse resultado já poderia ser esperado, devido a baixa solubilidade do cardanol no meio e da pequena influência na tensão interfacial.

Por fim, como foi identificado no experimento E1 que a concentração elevada de SLS, promove a aparente reação do estireno com cardanol, e que sem SLS o cardanol não era suficiente para estabilizar o sistema, foi realizado o experimento E3. Nesse experimento utilizou-se o agente emulsificante perto da CMC (2 vezes a CMC). A Figura 5-38 apresenta o resultado do experimento E3. É importante destacar que o resultado visual do experimento E3 foi muito semelhante ao obtido no experimento E1, resultando em um látex polimérico. Dessa forma, sugere-se que, mesmo em menor quantidade, ainda ocorreu uma interação forte entre a fase orgânica e o SLS.



Figura 5-38 – Sistema ao final da reação E3.

Fonte: elaboração própria.

Para uma análise quantitativa, foi elaborada a Tabela 5-6 com os dados de conversão, massa molares e índice de polidispersão das amostras retiradas ao longo dos experimentos E1, E2 e E3.

Tabela 5-6 - Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização em emulsão.

Experimento	Tempo (min)	Conversão	Mn	Mw	IP
Experimento E1	30	111,7%	87.847	490.278	5,58
	50	111,5%	146.043	568.398	3,89
	90	112,4%	106.291	540.316	5,08
	120	112,6%	80.740	465.266	5,76
	150	112,7%	94.903	435.611	4,59
	180	111,7%	112.476	545.800	4,85
	210	112,1%	101.719	504.248	4,96
	240	111,2%	120.887	525.449	4,35
	270	112,4%	101.258	471.299	4,65
	300	111,9%	167.214	593.263	3,55

Experimento	Tempo (min)	Conversão	Mn	Mw	IP
Experimento E2	30	8,5%	4.234	11.800	2,79
	50	11,9%	7.981	34.757	4,35
	90	12,5%	6.573	33.119	5,04
	120	12,9%	7.752	44.408	5,73
	150	13,1%	9.871	94.760	9,60
	180	13,3%	12.537	82.289	6,56
	210	13,9%	12.135	84.361	6,95
	240	14,0%	10.033	79.350	7,91
	270	14,4%	11.059	79.303	7,17
	300	14,8%	9.535	78.451	8,23
Experimento E3	30	101,4%	46.519	160.806	3,46
	50	101,9%	64.033	192.190	3,00
	90	105,6%	76.952	295.220	3,84
	120	103,0%	75.373	182.807	2,43
	150	102,7%	44.164	161.905	3,67
	180	102,2%	57.941	183.270	3,16
	210	103,1%	69.473	186.605	2,69
	240	101,8%	50.140	160.935	3,21
	270	103,3%	57.541	162.783	2,83
	300	102,9%	55.566	159.760	2,88

Fonte: elaboração própria.

Além da Tabela 5-6, para a melhor visualização da cinética das reações e do comportamento das massas molares em relação às conversões são apresentadas as Figura 5-39 (Conversão x Tempo), Figura 5-40 (Mn x Conversão) e Figura 5-41 (Mw x Conversão).

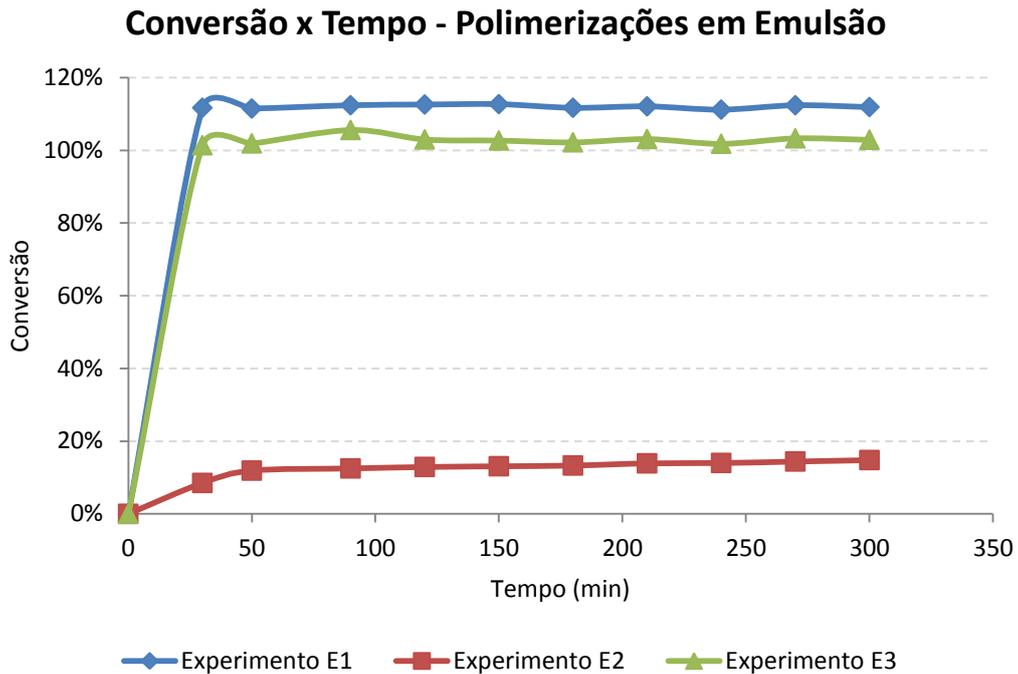


Figura 5-39 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações em emulsão.

Fonte: elaboração própria.

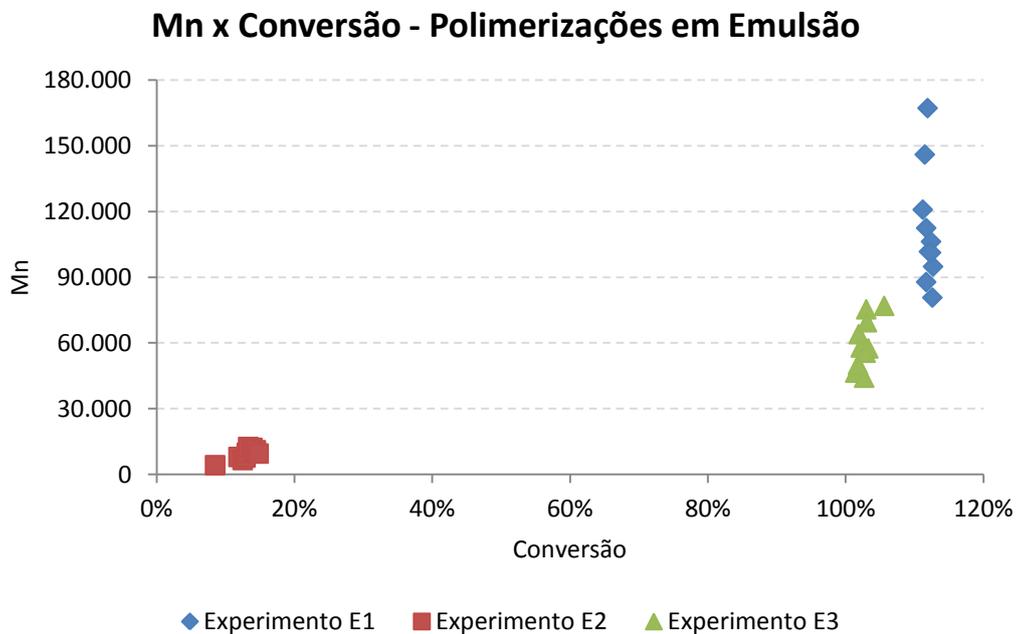


Figura 5-40 – Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em emulsão.

Fonte: elaboração própria.

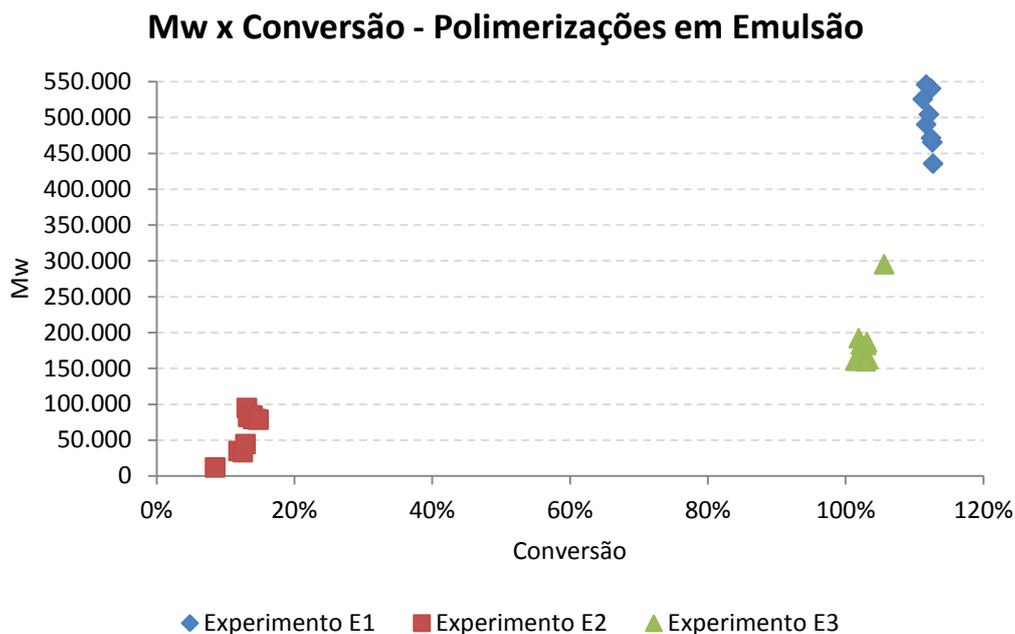


Figura 5-41 – Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em emulsão.
Fonte: elaboração própria.

Os resultados da Tabela 5-6 e das Figura 5-39, Figura 5-40 e Figura 5-41 confirmam o efeito do nos experimentos E1 e E3 (conversões próximas de 100%). Sendo assim, essas reações podem ser utilizadas para a produção de PS-co-cardanol. A polimerização em emulsão ocorre de forma expressiva, com conversões altas e muito rápidas, compatíveis com emulsão clássica. As altas conversões foram acompanhadas de altas massas molares, como esperado nessas reações. Além disso, foi possível observar que o experimento E3 gerou conversões e massas molares menores que do experimento E1, esse comportamento é clássico e esperado, uma vez que a menor quantidade de SLS gera o menor número de partículas geradas.

Para o experimento E2 observaram-se conversões baixas e índices de polidispersão elevadas. Assim, as cadeias poliméricas obtidas nesse experimento possuem tamanhos de cadeia de tamanhos variados, sugerindo variação apreciável das condições de reação. Vale destacar que as conversões e massas molares do experimento E2 são compatíveis com processos em suspensão.

Para confirmar os resultados, foram feitas caracterizações de FTIR (Figura 5-42) e TGA (Figura 5-43). A Figura 5-42 apresenta os espectros de FTIR das amostras

retiradas no final dos experimentos E1, E2 e E3 e de poliestireno e cardanol. É possível perceber que os espectros dos experimentos realizados são similares aos do poliestireno. Além disso, esses espectros não apresentam os picos característicos das ligações O-H e C-O do cardanol (número de onda entre 800 e 1300 cm^{-1}). Esses resultados podem indicar que não há copolimerização ou que o conteúdo de estireno das amostras é muito elevado, como esperado.

Espectros FTIR

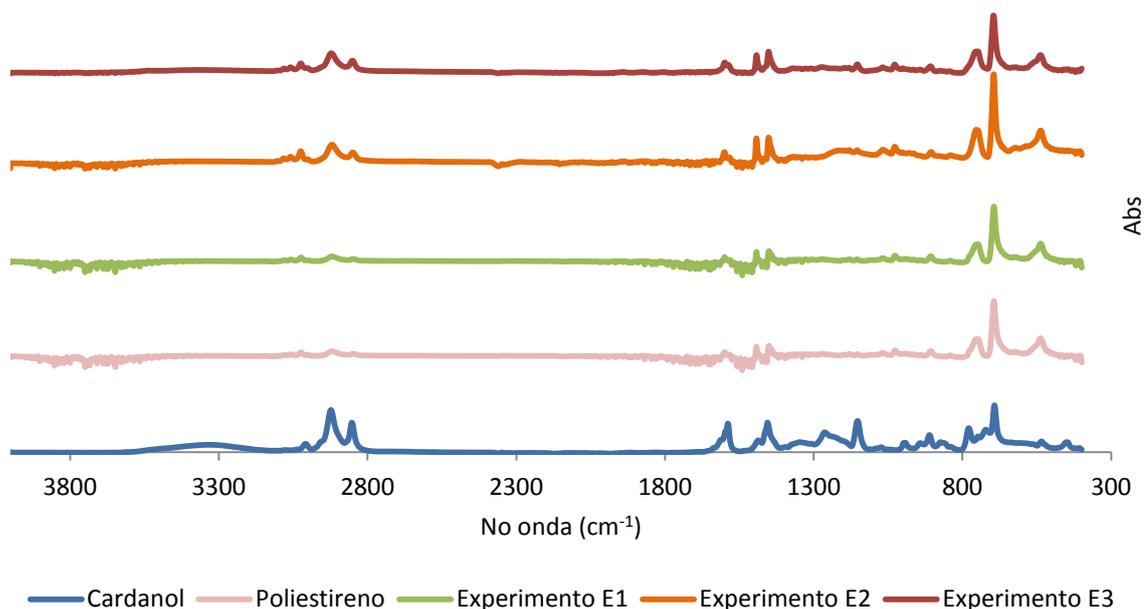


Figura 5-42 - Espectros FTIR polimerização em emulsão.

Fonte: elaboração própria.

As amostras analisadas pela caracterização TGA foram as mesmas de FTIR. A Figura 5 27 mostra que os polímeros formados no experimento E3 possuem maior estabilidade térmica que o poliestireno e que a curva do experimento E2 é deslocada no sentido da curva do cardanol. Esses resultados indicam uma vez mais a incorporação do cardanol nas cadeias poliméricas.

Curvas TGA

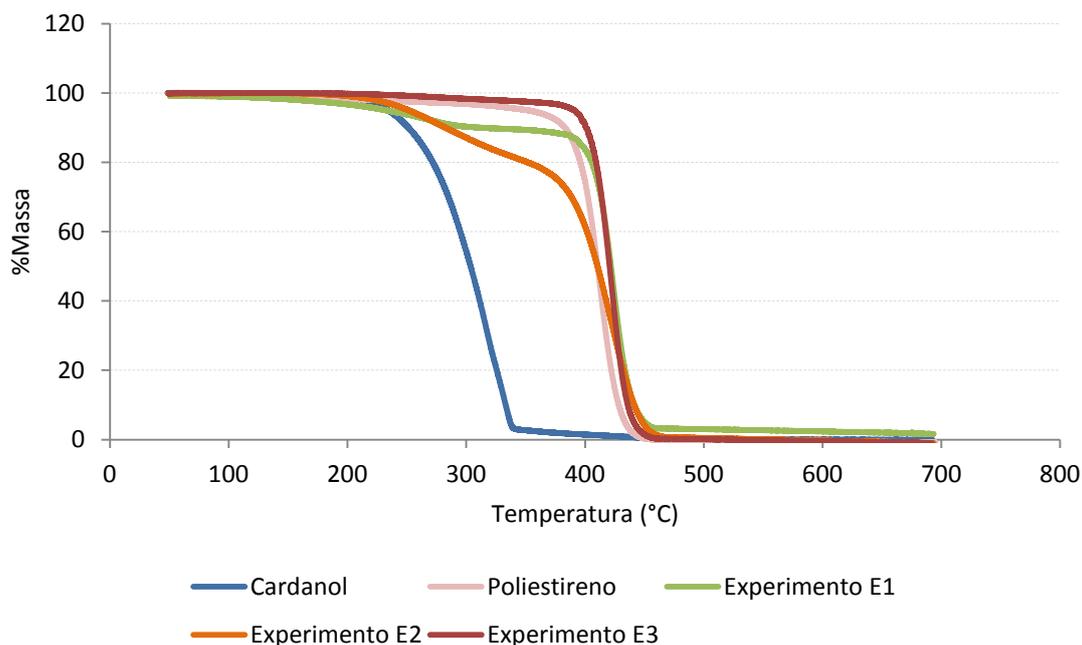


Figura 5-43 - Curvas TGA de amostras de polímeros obtidos na polimerização em emulsão.

Fonte: elaboração própria.

5.1.4.1 Considerações Finais

Assim, conclui-se que para a copolimerização de estireno e cardanol, a polimerização de emulsão gera resultados muito satisfatórios. Na análise de tensão interfacial (seção 5.1.1) se observou que a adição de cardanol no sistema água/estireno reduziu pouco a tensão. Dessa forma, como a fase orgânica é hidrofóbica, acredita-se que a polimerização em emulsão não ocorre para o sistema sem SLS devido à baixa capacidade de geração de micelas do cardanol e a baixa solubilidade do cardanol na água. Como esperado, a adição de SLS provoca a formação de polímeros a altas taxas e com altas massas molares.

5.1.5 Polimerização combinando em Emulsão e Suspensão

Foram realizados 5 experimentos que mesclam os reagentes das técnicas de polimerização em emulsão e suspensão. O experimento 1 continha agente de suspensão e iniciador nas duas fases. A Figura 5-44 apresenta o agitador no final desse experimento. A consistência do produto foi bastante surpreendente, com uma fase com aspecto de espuma e outra líquida e translúcida. A ideia era verificar se a adição de iniciador solúvel na água poderia causar a formação de polímero em emulsão. Contudo, a perda da estabilidade da suspensão mostrou que a reação na fase aquosa pode afetar a dinâmica do processo.



Figura 5-44 – Agitador no final do Experimento 1.

Fonte: elaboração própria.

Como o experimento 1 levou a um resultado inesperado, a reação foi refeita sem o monômero cardanol, com os dois iniciadores e o agente de suspensão, para um melhor entendimento do produto final (Experimento 2). Entretanto, antes mesmo de introduzir a fase orgânica no reator foi possível observar a formação de uma fase sólida e aglomerada no reator (Figura 5-45). Logo, conclui-se que o agente de suspensão (PVA) e o iniciador da fase aquosa ($K_2O_2S_8$) reagem, provavelmente por conta da reticulação do PVA. Isso parece explicar os resultados obtidos também no experimento anterior. Dessa forma, os produtos resultantes dos experimentos 1 e 2 não foram caracterizados por GPC, FTIR e TGA.



Figura 5-45 – Agitador antes da introdução da fase orgânica no Experimento 2.

Fonte: elaboração própria.

Foi então realizado o experimento 3, usando a receita do experimento 1, porém sem a utilização de agente de suspensão. A Figura 5-46 apresenta 3 imagens do experimento 3: o reator assim que a agitação foi interrompida, apresentando aspecto leitoso; o reator após 3 minutos sem agitação, apresentando 2 fases distintas (polimérica no topo e aquosa na parte inferior); e as alíquotas retiradas ao longo da reação. A não estabilização do sistema sem utilização de agente de suspensão ou agente emulsificante já havia sido verificada na Seção 5.1.4. Nessa Seção já havia se concluído que o cardanol na concentração de 2,5% da fase orgânica não era suficiente para estabilizar o sistema. Nesse caso, a presença do iniciador ao meio orgânico não parece afetar o andamento da reação de forma pronunciada.



Figura 5-46 – Experimento 3: assim que a agitação foi desligada, 3min após o término da agitação e amostras recolhidas ao longo da reação.

Fonte: elaboração própria.

Assim, como para os experimentos que utilizaram a técnica de polimerização em emulsão, para o estudo de reações que combinam os reagentes de polimerização em emulsão e suspensão foram feitos experimentos utilizando agente emulsificante abaixo da CMC (experimento 4) e perto da CMC (experimento 5). Vale ressaltar que a diferença entre os experimentos em emulsão e combinando reagentes de polimerização em emulsão e suspensão é a presença do iniciador na fase orgânica (PBO).

Na Figura 5-47 é possível observar a formação de duas camadas ao final do experimento 4: uma branca no topo e outra amarela no fundo do bécher, indicando a formação de látex instável. Adicionando SLS em teor pouco acima da CMC foi possível observar o mesmo resultado obtido para polimerização em emulsão dos experimentos E1 e E3 (Figura 5-48), com formação de látex estável. O resultado provavelmente reflete o maior nível de interação entre as fases emulsão e suspensão no primeiro caso, em que a nucleação ocorre em maiores taxas.



Figura 5-47 – Sistema no final do Experimento 4.
Fonte: elaboração própria.



Figura 5-48 - Sistema no final do Experimento 5.
Fonte: elaboração própria.

A Tabela 5-7 apresenta os dados de conversão, Mn, Mw e IP dos experimentos 3, 4 e 5. As Figura 5-49, Figura 5-50 e Figura 5-51 apresentam os gráficos dos dados da Tabela 5-7 (Conversão x Tempo, Mn x Conversão e Mw x Conversão, respectivamente).

Tabela 5-7 - Resultados de análise de conversão e GPC de polimerização combinando reagentes de suspensão e emulsão.

Experimento	Tempo (min)	Conversão	Mn	Mw	IP
Experimento 3	30	11,6%	18.594	32.531	1,75
	50	20,1%	23.509	40.364	1,72
	90	27,9%	16.904	38.738	2,29
	120	32,1%	15.650	41.067	2,62
	150	35,1%	22.719	41.806	1,84
	180	37,6%	21.177	41.897	1,98
	210	39,0%	22.210	42.334	1,91
	240	40,4%	20.427	42.087	2,06
	270	40,1%	20.480	41.679	2,04
	300	41,7%	21.216	42.743	2,01
Experimento 4	30	17,5%	15.548	29.439	1,89
	50	33,3%	17.255	39.130	2,27
	90	40,0%	18.790	41.956	2,23
	120	44,7%	19.707	42.936	2,18
	150	47,4%	18.281	67.089	3,67
	180	48,2%	19.115	39.519	2,07
	210	50,2%	20.706	59.628	2,88
	240	51,1%	20.675	45.599	2,21
	270	53,6%	19.277	47.301	2,45
	300	47,7%	19.225	61.567	3,20
Experimento 5	30	99,3%	35.594	84.772	2,38
	50	98,4%	36.438	135.882	3,73
	90	100,7%	29.017	82.707	2,85
	120	101,9%	39.094	96.953	2,48
	150	98,4%	29.444	76.872	2,61
	180	100,5%	43.595	101.100	2,32
	210	101,1%	31.186	75.428	2,42
	240	101,4%	28.472	83.021	2,92
	270	101,0%	27.646	86.821	3,14
	300	101,4%	25.228	83.784	3,32

Fonte: elaboração própria.

Conversão x Tempo - Polimerizações combinando em Emulsão e Suspensão

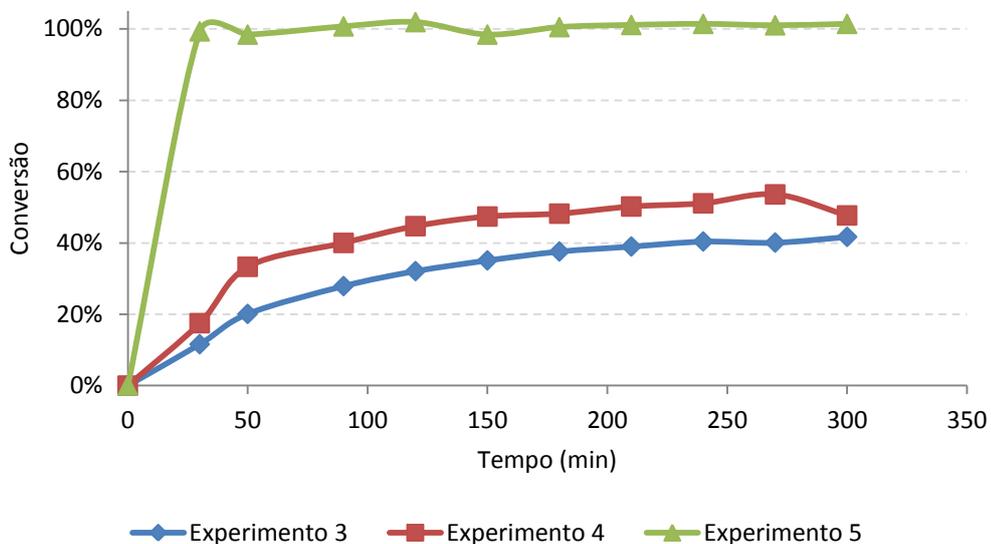


Figura 5-49 - Conversão x Tempo para amostras obtidas para polimerizações combinando em emulsão e suspensão.

Fonte: elaboração própria.

Mn x Conversão - Polimerizações combinando em Emulsão e Suspensão

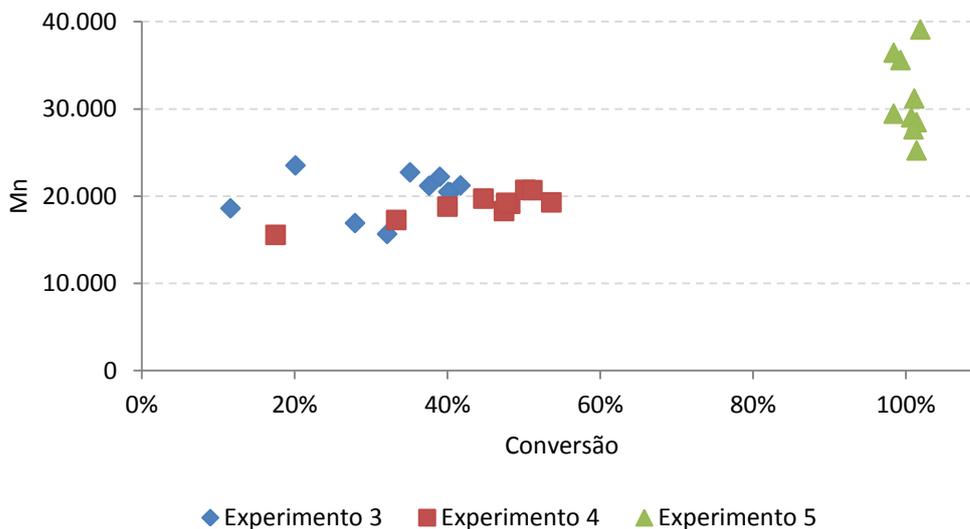


Figura 5-50 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações combinando em emulsão e suspensão.

Fonte: elaboração própria.

Mw x Conversão - Polimerizações combinando em Emulsão e Suspensão

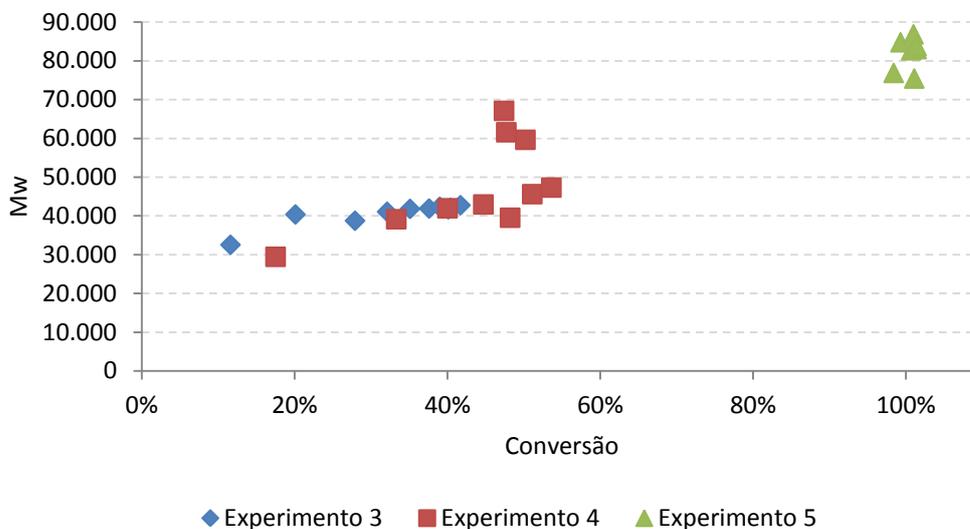


Figura 5-51 - Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações combinando em emulsão e suspensão. Fonte: elaboração própria.

É possível observar que para o experimento 3 os resultados de conversão e massas molares obtidas foram similares aos do experimento E2. Dessa forma, conclui-se que a adição do iniciador na fase aquosa não afeta a reação, confirmando a ineficiência da nucleação para a copolimerização de cardanol e estireno, quando apenas o cardanol é usado, sem adição de SLS.

Os resultados do experimento 4 mostram resultados similares aos do experimento 3, com conversões ligeiramente superiores. Essa diferença entre as conversões podem ser consequência da introdução de SLS e da ocorrência de nucleação na fase aquosa, com posterior aglomeração das partículas. Para o experimento 5, a Tabela 5-7 mostra que a introdução do SLS no meio resulta em conversões próximas de 100% e maiores massas molares. Isso é um forte indicativo de que a reação avança em miniemulsão, com gotas de monômeros estabilizadas pelo SLS e sem nucleação apreciável na fase aquosa.

Na Figura 5-52 são apresentados os espectros de FTIR das amostras retiradas no final dos experimentos 3, 4 e 5, além de amostras de poliestireno e cardanol. É possível perceber que os espectros de FTIR dos experimentos 3, 4 e 5 são parecidos, porém os

experimentos 3 e 5 apresentam os picos característicos do cardanol (número de onda entre 800 e 1300 e em torno de 2800) em baixa intensidade.

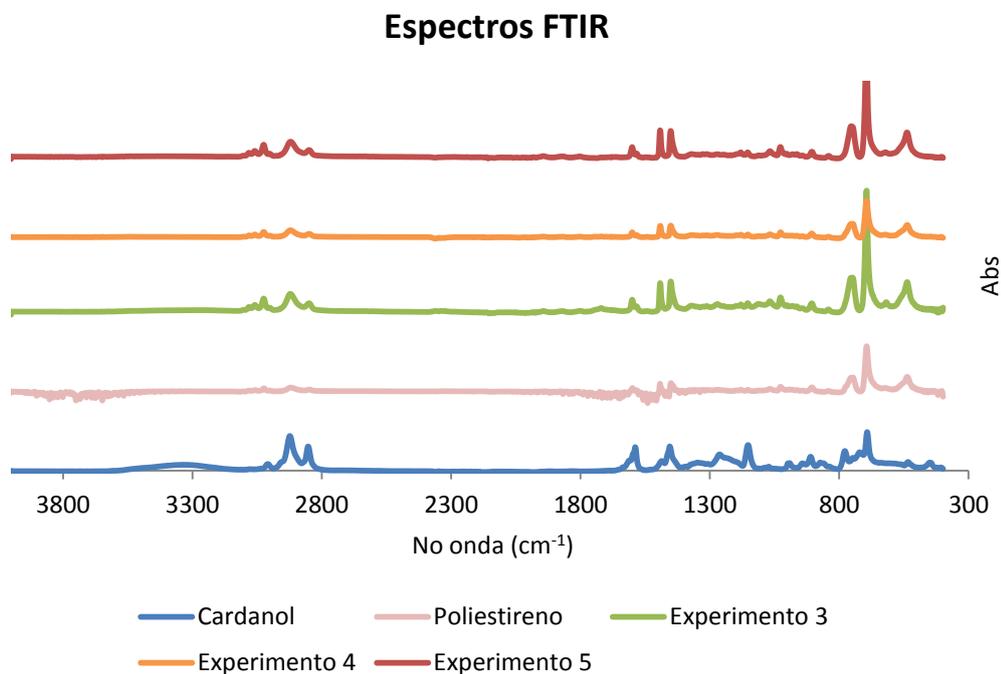


Figura 5-52 - Espectros FTIR polimerização combinando suspensão e emulsão.

Fonte: elaboração própria.

As Figura 5-53, Figura 5-54 e Figura 5-55 apresentam os espectros do poliestireno e dos polímeros obtidos nos Experimentos 3, 4 e 5, respectivamente. Através das Figura 5-53 e Figura 5-55 é possível confirmar a presença dos picos referentes ao cardanol para os Experimentos 3 e 5.

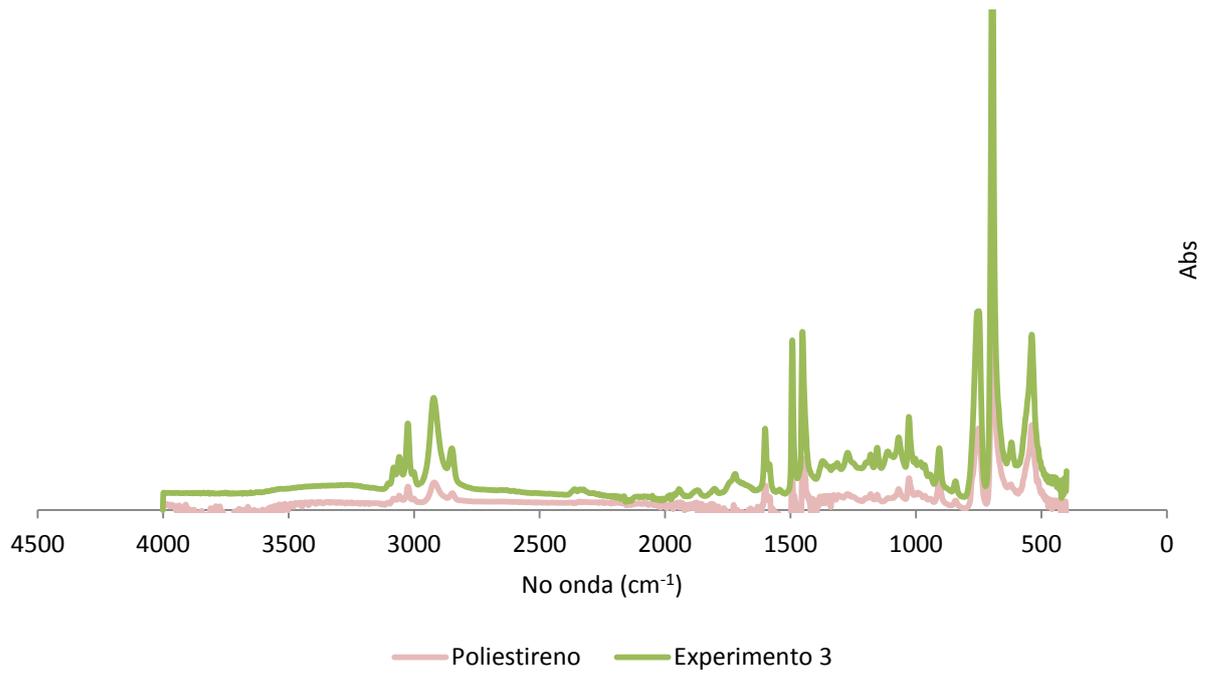


Figura 5-53 - Espectros de FTIR do poliestireno e do copolímero obtido no Experimento 3.

Fonte: elaboração própria.

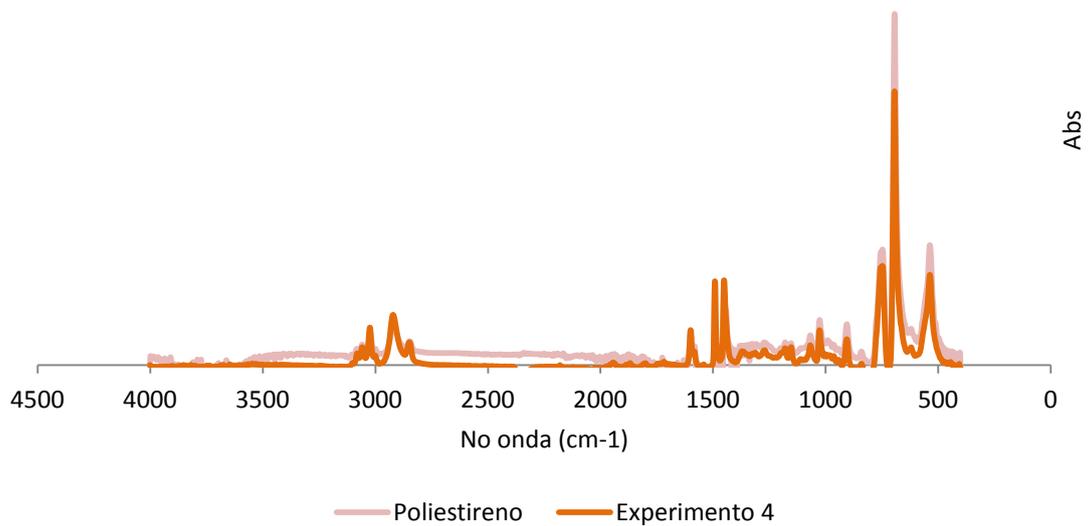


Figura 5-54 - Espectros de FTIR do poliestireno e do copolímero obtido no Experimento 4.

Fonte: elaboração própria.

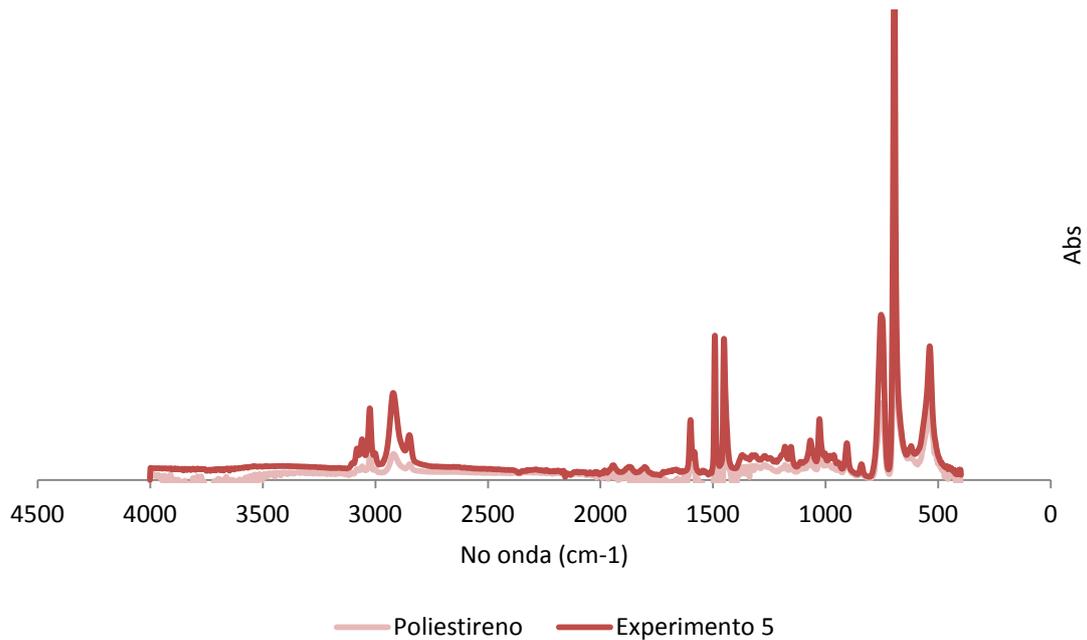


Figura 5-55 - Espectros de FTIR do poliestireno e do copolímero obtido no Experimento 5.

Fonte: elaboração própria.

Para confirmar a copolimerização evidenciada na análise de conversão e massas molares, foi realizada a caracterização de TGA (Figura 5-56). Pela a análise de TGA é possível perceber as semelhança das curvas de degradação térmica dos experimentos 3 e 4. Como as curvas são ligeiramente deslocadas no sentido do cardanol, parecem sugerir a ocorrência de copolimerização.

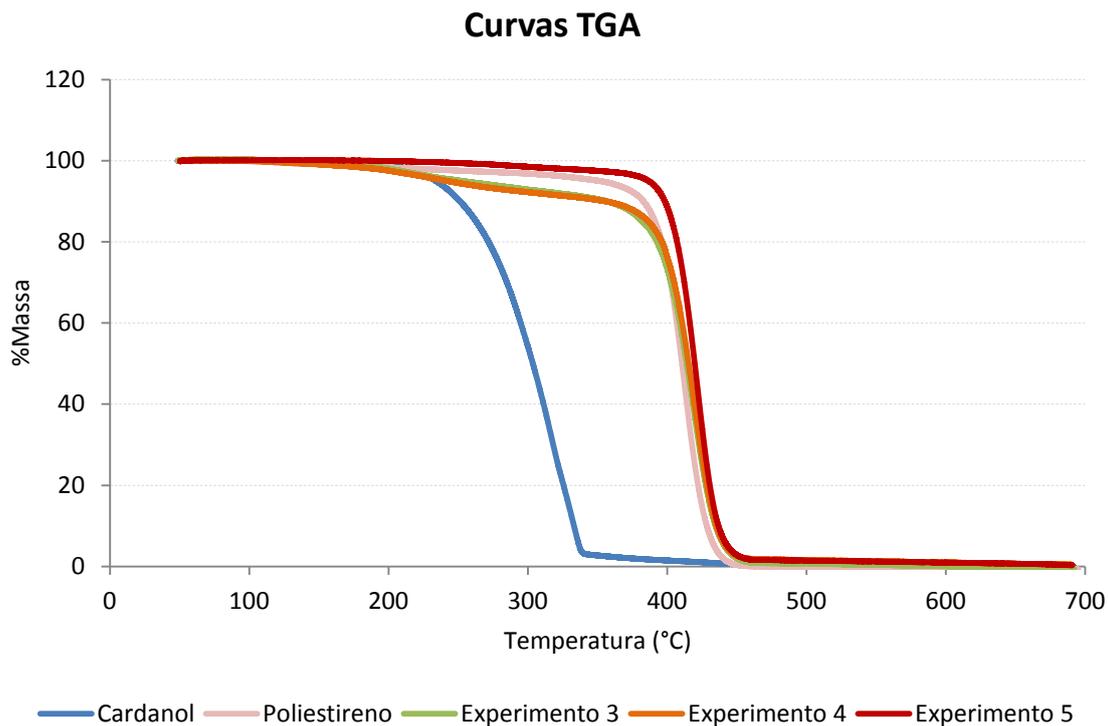


Figura 5-56 - Curvas TGA de amostras de polimerização combinando suspensão e emulsão.

Fonte: elaboração própria.

5.1.5.1 Considerações Finais

Conclui-se que não é possível realizar polimerizações com a utilização de PVA e $K_2S_2O_8$, uma vez que ocorre a reticulação de PVA na presença do iniciador solúvel em água. Os experimentos 3 e 4 mostraram resultados (massas molares, conversões, e TGA) semelhantes a polimerização em suspensão S2, novamente foi confirmado que a adição do iniciador $K_2S_2O_8$ na fase aquosa pouca afeta a reação se não ocorrer a adição de SLS.

Por fim, a utilização de concentração de SLS de 2 vezes acima da CMC levou a resultado similar ao do experimento E3, com altas conversões e massas molares, sugerindo a ocorrência de reações em miniemulsão.

5.1.6 Polimerização em Suspensão-Emulsão Simultâneas

Conforme mencionado na Seção 3.3.1, 37 foram realizados dois experimentos de polimerização em suspensão-emulsão simultâneas. Segundo Pinto (2013) para partículas com núcleo de estireno, conversões em torno de 60% na etapa de suspensão geravam um maior recobrimento. Assim, como Besteti (2009) havia estudado apenas reações com etapas de suspensão acima de 2 h (conversão em torno de 80%), optou-se por reduzir essa etapa para tentar otimizar o recobrimento do núcleo. O experimento CN1, com 1 hora na etapa de polimerização de suspensão, gerou grandes aglomerados, com até 6 centímetros de diâmetro (Figura 5-57). Acredita-se que a formação desse aglomerado tenha sido causada pela baixa conversão do núcleo quando se iniciou a etapa de emulsão. Vale observar que os aglomerados prejudicaram a agitação do sistema. Esse resultado confirma a análise proposta para o experimento 4, que mostrou que a forte acoplamento entre as reações em emulsão e suspensão pode resultar em instabilidade do meio.



Figura 5-57 – Polimerização casca núcleo com uma hora na etapa de polimerização em suspensão após secagem.

Fonte: elaboração própria.

Como houve a formação de aglomerado polimérico, foi realizado um experimento com 1 hora e 30 minutos da etapa de suspensão (experimento CN2). Esse experimento produziu aglomerados ainda maiores que no experimento CN1, com aglomerado com diâmetro em torno de 7,5 cm (Figura 5-58 e Figura 5-59). Além disso, não houve a formação de partículas esféricas.



Figura 5-58 - Polimerização casca núcleo com uma hora e meia na etapa de polimerização em suspensão após secagem.

Fonte: elaboração própria.



Figura 5-59 – Sistema no final da polimerização casca núcleo com uma hora e meia na etapa de polimerização em suspensão.

Fonte: elaboração própria.

É possível perceber que no experimento CN2 o sistema ficou heterogêneo, com uma parte branca e outra amarela. Isso ocorreu, porque a formação de aglomerados impediu o avanço da reação após 20 minutos de alimentação. Vale salientar que a vazão de alimentação da etapa de emulsão foi ligeiramente superior ao planejado, uma vez que a bomba não mantinha o valor desejado e a cada 3 minutos a vazão deveria ser ajustada manualmente, 0,036 L/h e 0,035L/h, respectivamente. Dessa forma, acredita-se que o aumento na quantidade monômero alimentado em um mesmo tempo aumentou o grau de cobertura das partículas poliméricas, provocando a aglomeração das partículas. De

qualquer forma, os dados parecem indicar as que as conclusões e observações obtidas para as polimerizações de estireno podem não ser diretamente transportadas para a copolimerização de estireno e cardanol. A adição de cardanol reduz as taxas de polimerização, provocando acúmulo de monômero e estimulando a formação de aglomerados. Por isso, é necessário redesenhar as taxas de alimentação.

Os dados cinéticos da conversão também foram determinados ao longo das reações, de forma a acompanhar a evolução dinâmica da conversão em cada reação, bem como das massas molares. A Tabela 5-8 e as Figura 5-60 e Figura 5-61 apresentam os resultados para o experimento CN1 e a Tabela 5-9 e as Figura 5-62 e Figura 5-63 para CN2.

Tabela 5-8 – Resultados Conversão e Massas Molares experimento CN1.

Etapa	Conversão	Mn	Mw	IP
Etapa de Suspensão	15%	14.576	33.290	2,28
	26%	16.885	35.223	2,09
	34%	17.002	36.477	2,15
	42%	16.435	38.901	2,37
Etapa Emulsão - Alimentação	78%	17.063	41.255	2,42
	72%	17.755	47.198	2,66
	70%	15.923	45.643	2,87
	68%	16.020	47.899	2,99
	46%	16.570	57.055	3,44
	59%	19.207	98.238	5,11
	62%	19.524	63.476	3,25
Etapa Emulsão	68%	22.580	70.325	3,11
	73%	18.722	63.454	3,39
	47%	23.766	71.176	2,99
	64%	19.390	65.748	3,39
	48%	26.218	66.173	2,52

Fonte: elaboração própria.

Mn x Conversão - Polimerizações em Suspensão- Emulsão Simultâneas

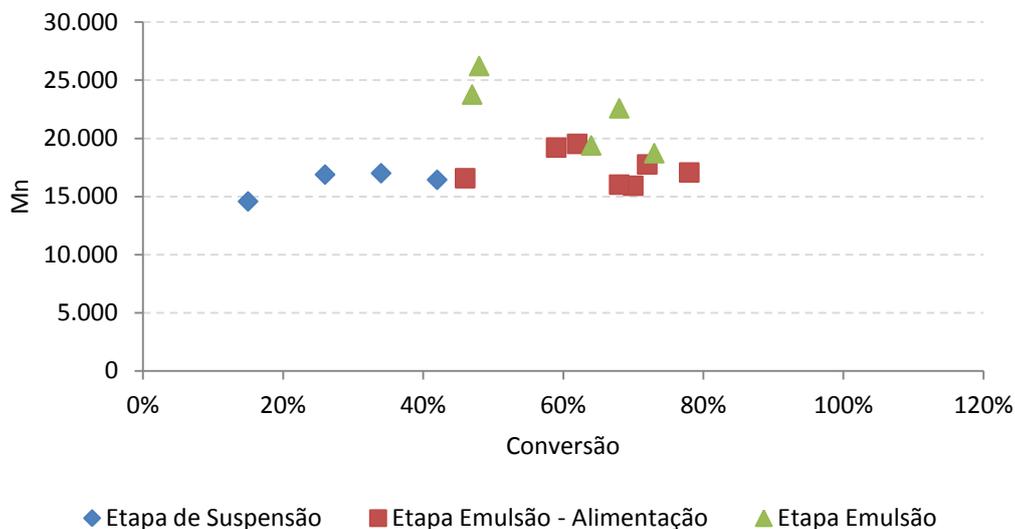


Figura 5-60 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN1.

Fonte: elaboração própria.

Mw x Conversão - Polimerizações em Suspensão- Emulsão Simultâneas

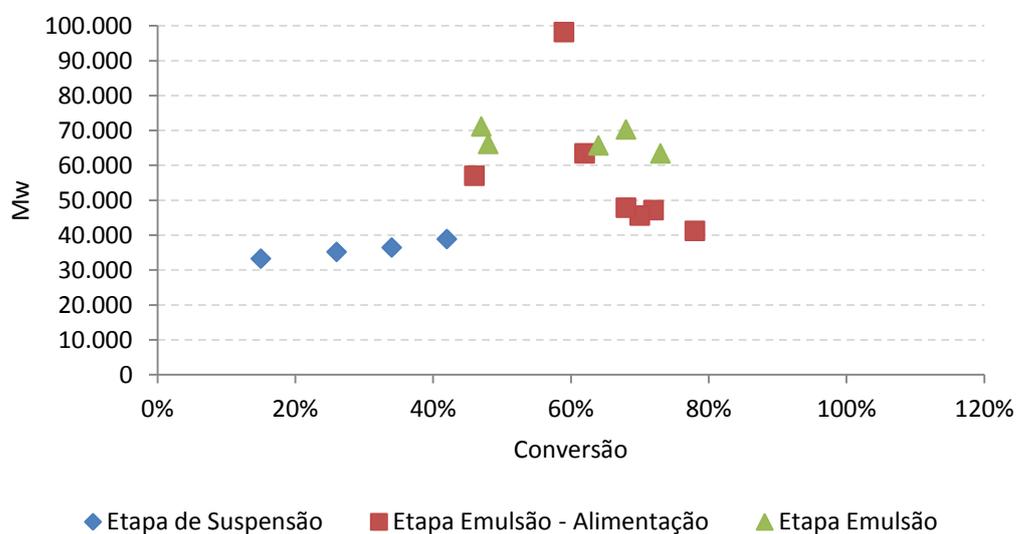


Figura 5-61 - Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN1.

Fonte: elaboração própria.

Tabela 5-9 - Resultados Conversão e Massas Molares experimento CN2.

Etapa	Conversão	Mn	Mw	IP
Etapa de Suspensão	15%	15.469	49.084	3,17
	25%	18.316	41.293	2,25
	42%	14.176	26.113	1,84
	48%	15.964	33.473	2,10
	63%	19.305	39.650	2,05
	69%	15.619	37.352	2,39
	80%	14.993	50.839	3,39
Etapa Emulsão - Alimentação	85%	17.789	50.142	2,82
	64%	18.115	48.328	2,67
	58%	18.549	39.426	2,13
	54%	19.712	47.316	2,40
	49%	20.359	40.792	2,00
	49%	17.719	47.547	2,68
	50%	15.616	46.437	2,97
Etapa Emulsão	51%	16.734	46.257	2,76
	48%	18.619	30.781	1,65
	52%	13.411	33.780	2,52
	79%	14.894	57.089	3,83

Fonte: elaboração própria.

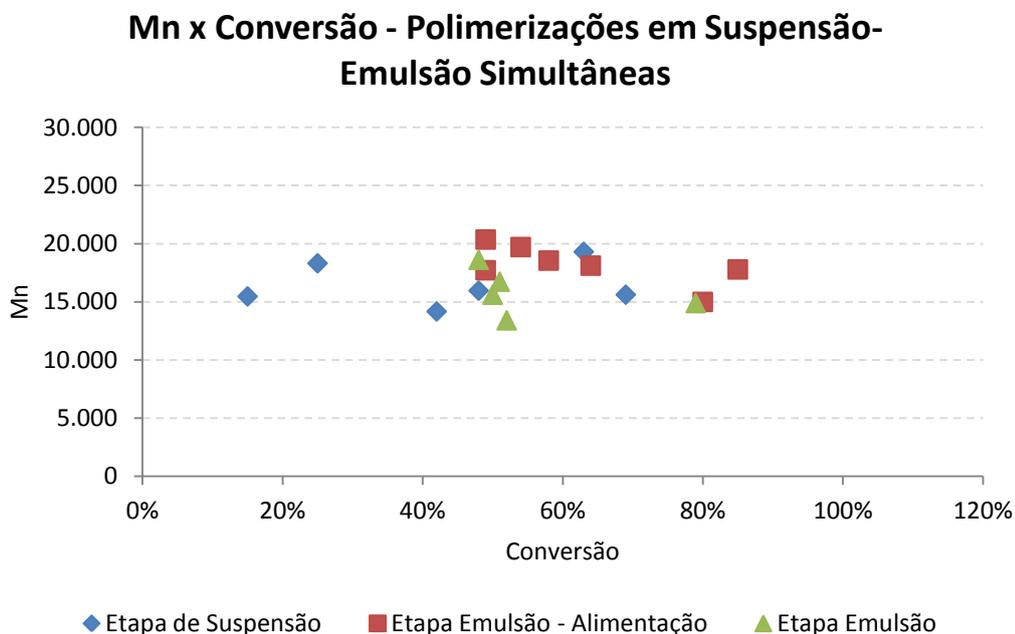


Figura 5-62 - Mn x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN2.

Fonte: elaboração própria.

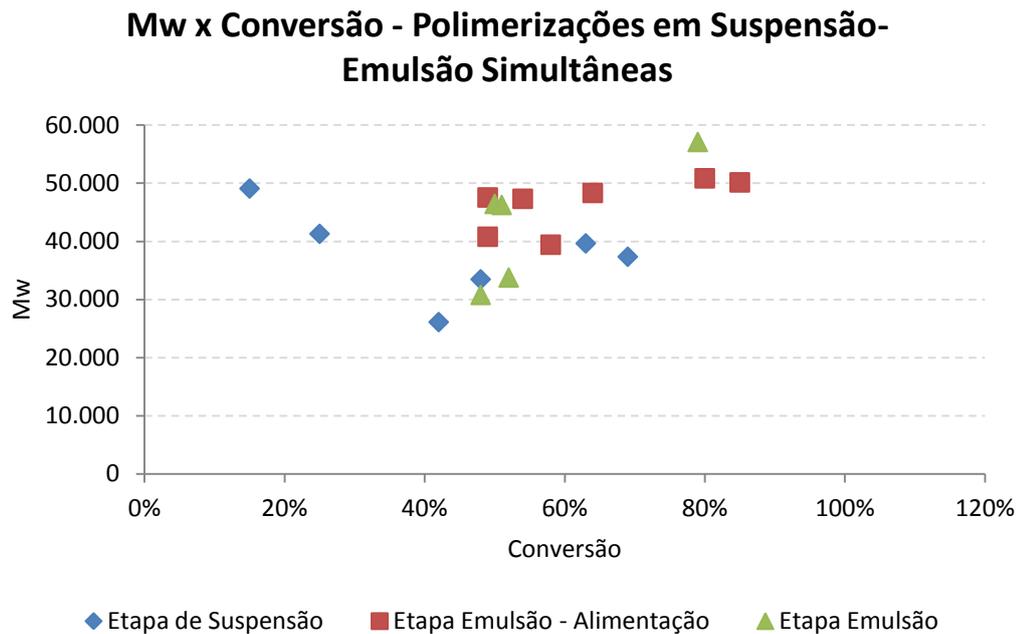


Figura 5-63 - Mw x Conversão para amostras obtidas para polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas CN2.

Fonte: elaboração própria.

É possível notar que, ao iniciar a etapa de emulsão alimentada, as conversões obtidas oscilam expressivamente. Isso ocorre em função da dificuldade para retirar alíquotas representativas do meio reacional, uma vez que ao longo da alimentação, o recobrimento das partículas começa a ocorrer, havendo decantação das partículas maiores e formação de aglomerados. Sendo assim, não há uma homogeneidade no meio reacional no momento de retiradas das alíquotas, o que provoca flutuações nos valores das conversões. Vale destacar que a homogeneidade foi muito afetada pelas partículas aglomeradas que foram formadas. É importante observar que a tendência de queda da conversão com o tempo na segunda etapa do processo para o experimento CN2, no entanto, não reflete apenas os problemas de amostragem, mas também o acúmulo de cardanol e estireno devido às menores taxas de reação.

Em relação às massas molares, os resultados apresentados para as polimerizações em suspensão-emulsão simultâneas apresentam valores semelhantes a do experimento S2, sugerindo a incorporação do cardanol na casca das partículas.

Por fim, outra informação relevante obtida são as conversões na última alíquota recolhida na etapa de suspensão. É possível observar que para o experimento CN1 a conversão estava em torno de 50% no momento do início da alimentação dos componentes de emulsão. Tal conversão é abaixo do valor sugerido por Pinto (2013). Dessa forma, a baixa conversão pode ter sido a causa do descontrole cinético, levando à geração de aglomerados poliméricos. Para o experimento CN2, a conversão estava dentro da sugerida por Pinto (2013), confirmando que a formação do aglomerado foi causada pela vazão ligeiramente superior à desejada na presença de cardanol.

Para as partículas casca núcleo foram analisadas as alíquotas retiradas no tempo zero da etapa de alimentação da polimerização em emulsão, no final da etapa de alimentação e no final da reação. Os espectros dessas partículas analisadas foram comparadas com os espectros de cardanol e poliestireno.

Por meio da análise de espectros de FTIR, é possível perceber que para o experimento CN1 os espectros obtidos para as três alíquotas analisadas foram similares ao espectro de poliestireno (Figura 5-64). Isso já era esperado, uma vez que as partículas formadas possuem apenas 2,5% de cardanol na casca formada, sendo o resto da casca e o núcleo formados de poliestireno. A análise dos espectros de FTIR para o experimento CN2 (Figura 5 39), assim como para o experimento CN1, mostra que as alíquotas retiradas possuem majoritariamente os grupos funcionais do poliestireno.

Espectros FTIR - 1h Etapa Suspensão

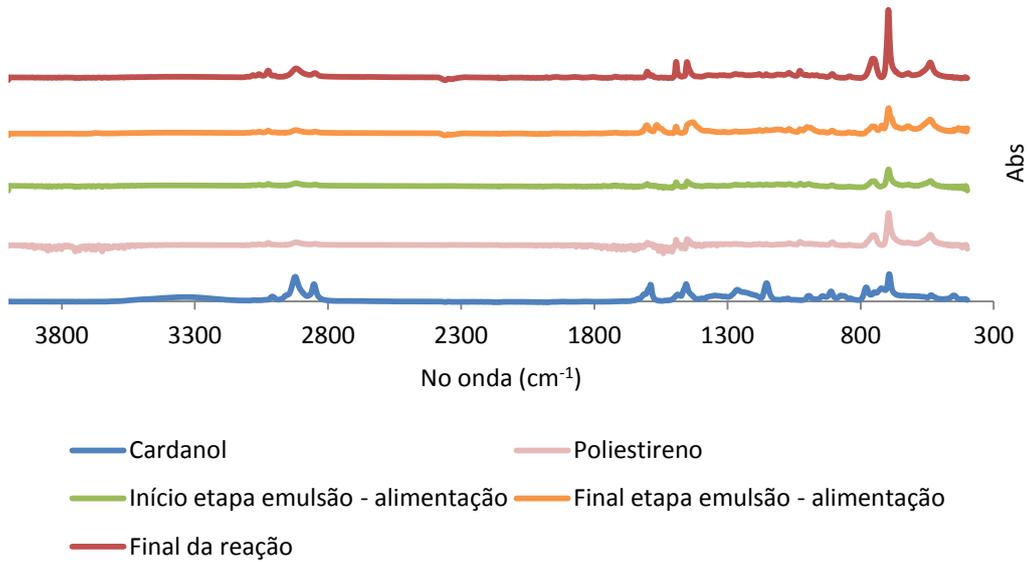


Figura 5-64 - Espectros de FTIR para amostras de polímero coletadas no experimento CN1.

Fonte: elaboração própria.

Espectros FTIR - 1:30h Etapa Suspensão

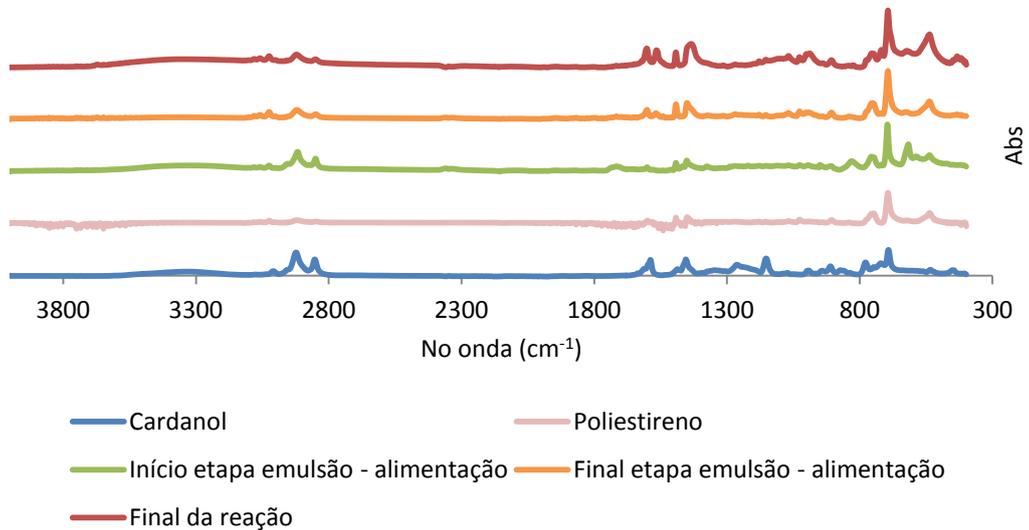


Figura 5-65 - Espectros de FTIR para amostras de polímero coletadas no experimento CN2.

Fonte: elaboração própria.

Além da análise de FTIR, as alíquotas do início e final da etapa de alimentação e do final da reação foram caracterizadas por TGA. Pela Figura 5-66 é possível observar que a estabilidade térmica das partículas poliméricas formadas no experimento CN1 aumentou ao longo da reação. Já para o experimento CN2 (Figura 5-67) a estabilidade térmica do polímero formado foi praticamente a mesma ao longo da reação. Esses dados refletem o alto conteúdo de estireno no material produzido.

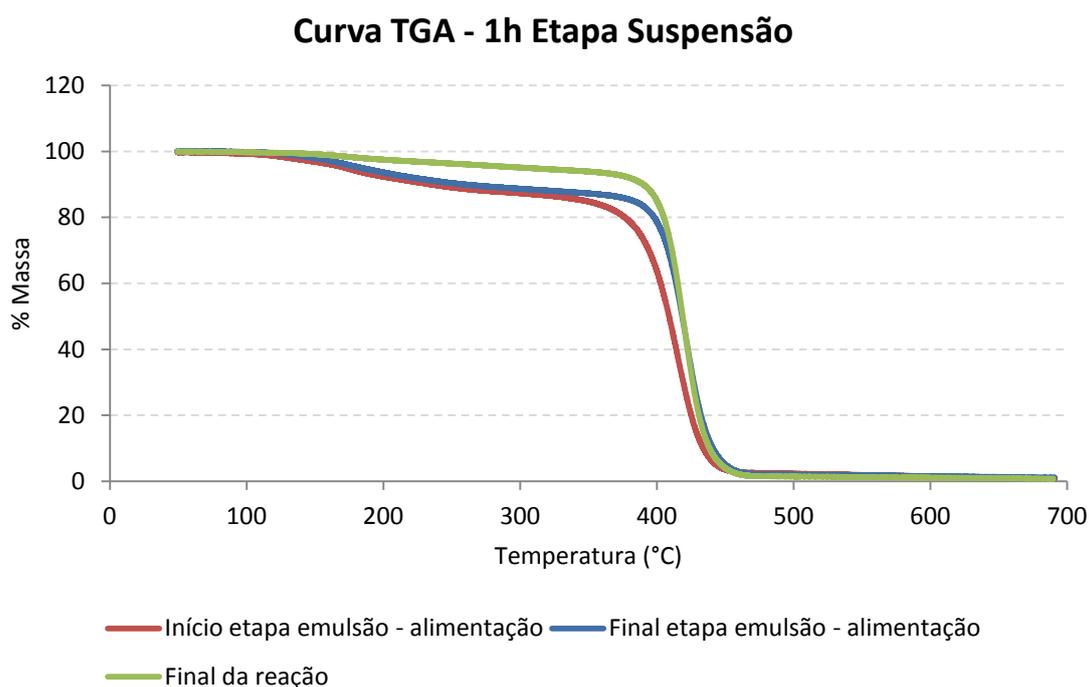


Figura 5-66 – Curvas TGA para amostras do experimento CN1.

Fonte: elaboração própria.

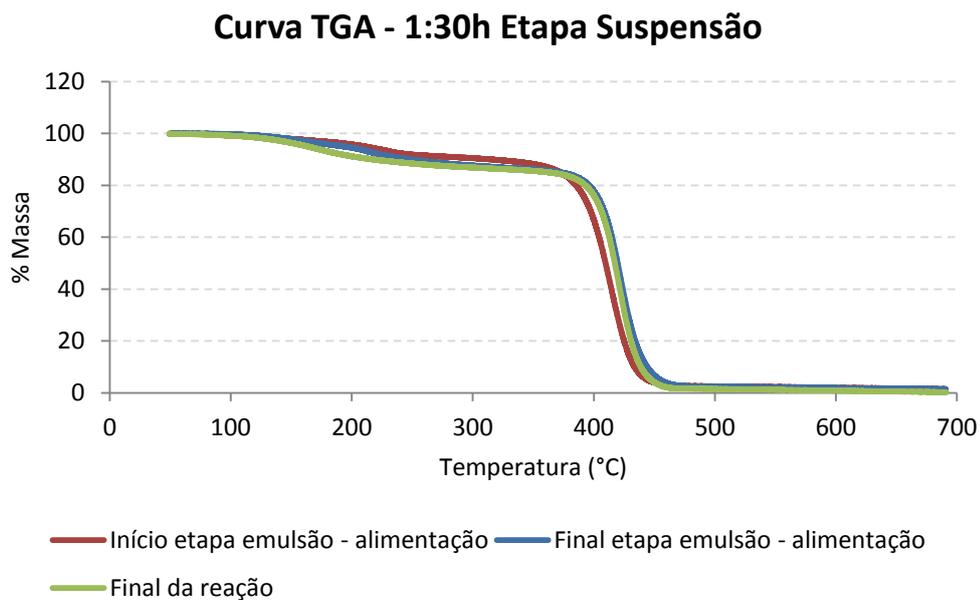


Figura 5-67 - Curvas TGA para amostras do experimento CN2.

Fonte: elaboração própria.

A última análise feita foi a de área específica, diâmetro médio de poro e volume específico de poros, usando material não aglomerado. Vale observar que no experimento CN2, a partir da alimentação da carga inicial da etapa de emulsão, já ocorreu a formação de muitos aglomerados heterogêneos, não sendo possível realizar a análise para as partículas formados nesse experimento. A Tabela 5-10 apresenta os resultados para as partículas casca núcleo obtidas no experimento CN1.

Tabela 5-10 – Análise morfológica partículas sintetizadas no experimento CN1.

Área específica (m ² /g)	31,784
Diâmetro médio de poros (Å)	252,938
Volume de poros (cm ³ /g)	0,1998

Fonte: elaboração própria.

Os resultados apresentados na Tabela 5-10 são muito promissores para a produção de suporte de imobilização de enzimas, uma vez que as partículas sintetizadas nesse trabalho possuem o mesmo diâmetro médio de poros obtidos por Besteti *et al.* (2014), porém uma área específica 5 vezes superior. É importante salientar que no estudo de Pinto (2013) foi sintetizado um suporte com área específica de 35m²/g, similar a do suporte comercial Accurel® MP1000, muito próximo ao encontrado nesse trabalho.

5.1.6.1 Considerações Finais

Conclui-se que, apesar da formação de aglomerados poliméricos, os resultados se mostraram bastante promissores para a produção de suporte de imobilização de enzimas. Sugere-se um estudo mais profundo das reações que produzem partículas casca-núcleo. Entre as variáveis que deveriam ser alteradas vale destacar: reduzir a vazão de alimentação da etapa de emulsão, aumentar a agitação do sistema e oscilar o tempo da etapa de suspensão variando entre 1 e 1:30 hora, a fim de se obter a condição ótima reacional. Vale destacar que pelos dados de conversão obtidos para os experimentos CN1 e CN2 (Tabela 5-8 e Tabela 5-9) o tempo ótimo para a etapa de suspensão estão dentro do intervalo estudo, de 1 hora até 1 hora e meia.

5.2 MODELO MATEMÁTICO

5.2.1 Validação do modelo para polimerização do estireno

O modelo proposto foi validado para a polimerização térmica de estireno, utilizando dados do artigo "*Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study*" (HUI e HAMIELEC, 1972). Vale destacar que foram testadas as temperaturas 100 e 140°C, uma vez que essas temperaturas são próximas das temperaturas nas quais os experimentos de polimerização em massa foram realizados (T=90 e 110 °C).

Como mencionado na Seção 4.3 sobre o efeito gel, foi observado que a copolimerização de estireno e cardanol é fenômeno extremamente dependente da

temperatura, de forma não linear. Sendo assim, foram testados dois modelos para o efeitos gel dependente do volume do livre e dependente da temperatura. Dessa forma, a validação do modelo foi feita tanto para o modelo que considera o efeito gel e o efeito vítreo baseados na teoria do volume livre, quanto para o modelo no qual o efeito gel se relaciona com a temperatura e que não há presença de efeito vítreo. Essa validação comparou massas e conversões calculadas com os modelos propostos nesse trabalho e no trabalho escolhido como referência.

Para o modelo com o efeito gel relacionado com o volume livre, foi possível observar que para a temperatura 100 °C o modelo proposto descreve bem o resultado previsto por Hui e Hamielec (1972), tanto para as massas molares (Figura 5-68), quanto para a conversão da polimerização (Figura 5-69).

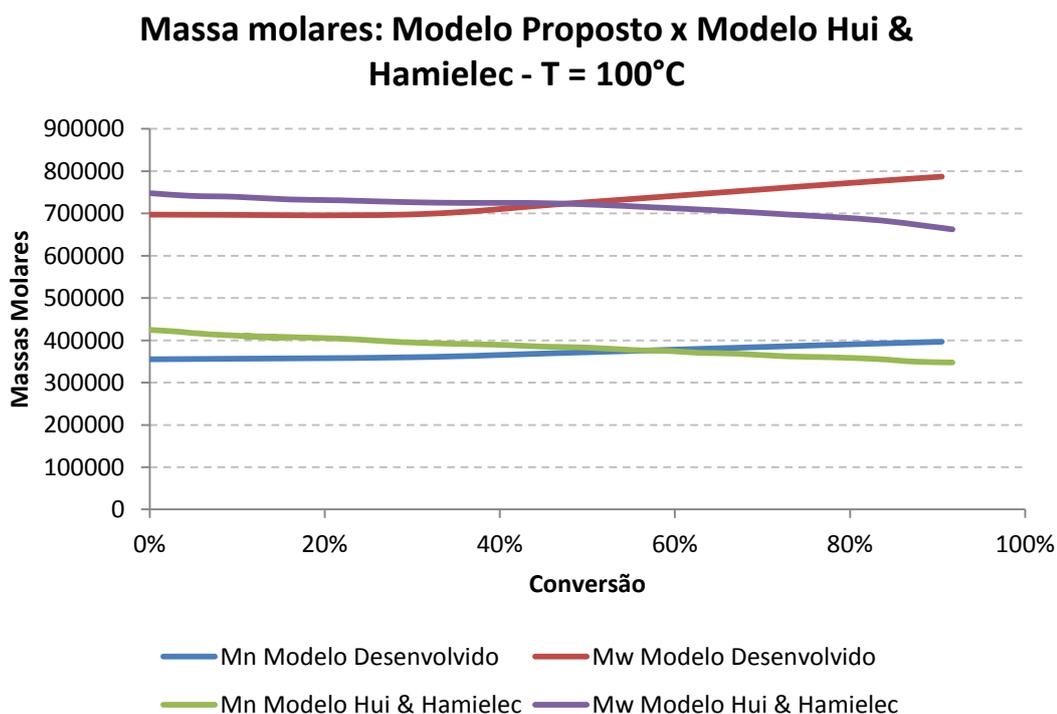


Figura 5-68 – Comparação das massas molares do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 100 °C.

Fonte: elaboração própria.

Conversão: Modelo Proposto x Modelo Hui & Hamielec - T = 100°C

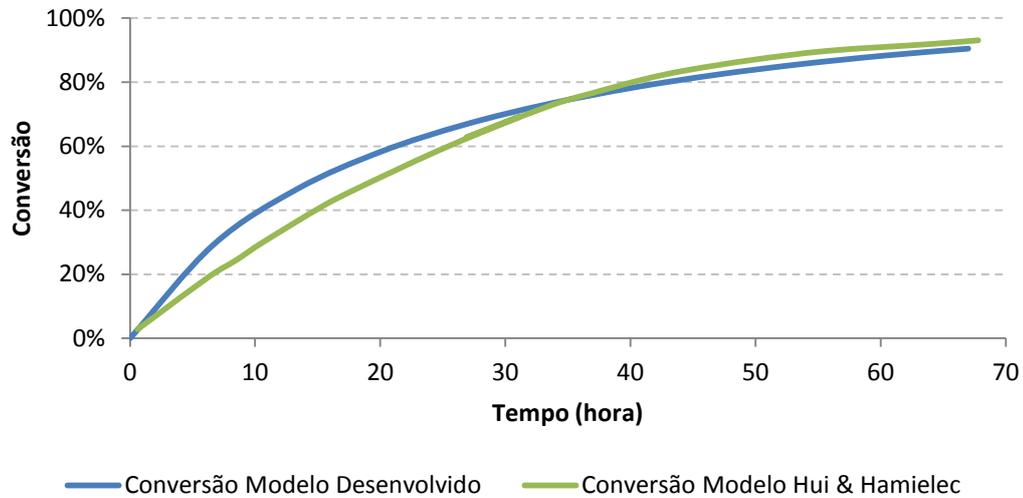


Figura 5-69 - Comparação da conversão do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: elaboração própria.

A mesma comparação entre o modelo proposto nesse trabalho e proposto por Hui e Hamielec (1972) foi feita para a temperatura $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ e apresentada nas Figura 5-70 (comparação entre massas molares) e Figura 5-71 (comparação entre conversões). As figuras mostram que, para a temperatura de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ os resultados foram ainda melhores que para a temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Massa molares: Modelo Proposto x Modelo Hui & Hamielec - T = 140°C

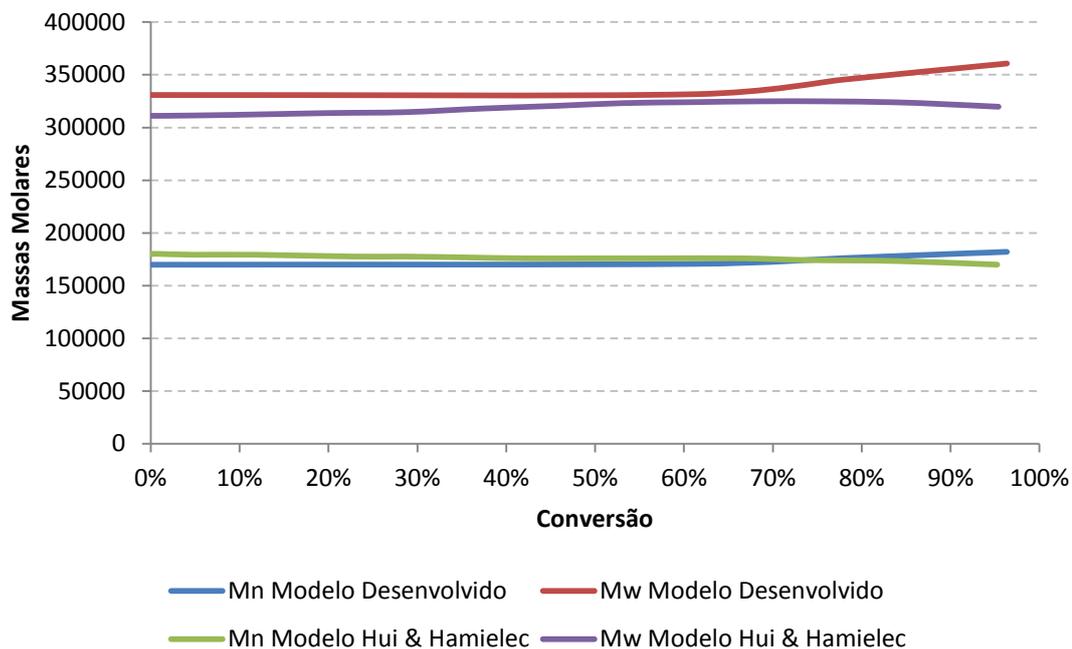


Figura 5-70 - Comparação das massas molares do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 140 °C.

Fonte: elaboração própria.

Conversão: Modelo Proposto x Modelo Hui & Hamielec - T = 140°C

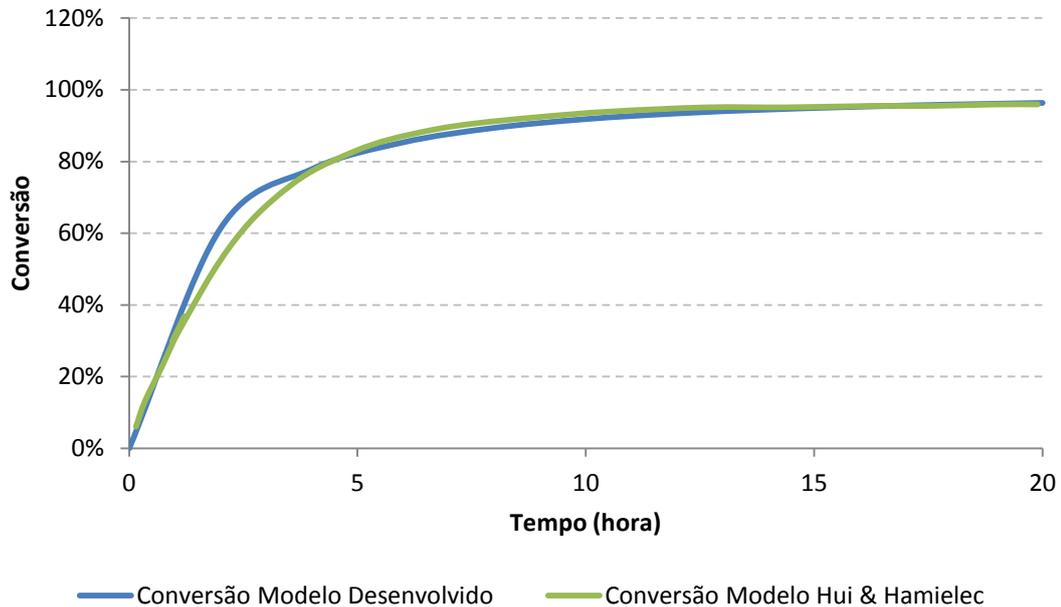


Figura 5-71 - Comparação da conversão do modelo desenvolvido, com efeito gel e vítreo baseados em volume livre, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 140 °C.

Fonte: elaboração própria.

Dessa forma, pode-se concluir que para o modelo proposto nesse trabalho, utilizando efeito gel e efeito vítreo baseado na Teoria de Volume Livre, representa uma boa aproximação do modelo proposto por Hui e Hamielec (1972). Vale observar que, quanto maior a temperatura reacional, mais radicais livres são formados e mais rápida é a reação. Logo, o tempo reacional para a temperatura de 140 °C foi bem inferior ao observado para 100 °C (20 e 70 horas, respectivamente). Então, quanto maior a temperatura, menor é a sensibilidade do modelo com o tempo, coerente com os resultados apresentados, que mostram que o modelo proposto nesse trabalho teve uma melhor correspondência com o modelo analisado na temperatura de 140 °C. Deve-se salientar que as pequenas diferenças observadas são devidas ao fato de que os modelos não são idênticos, mas suficientemente próximos.

Como mencionado anteriormente, para o modelo proposto com efeito gel relacionado apenas com variação de temperatura e sem efeito vítreo, também foram testadas as temperaturas 100 e 140 °C e comparadas com o modelo proposto por Hui e Hamielec (1972). Os resultados para a temperatura de 100 °C são apresentados na Figura 5-72 e Figura 5-73.

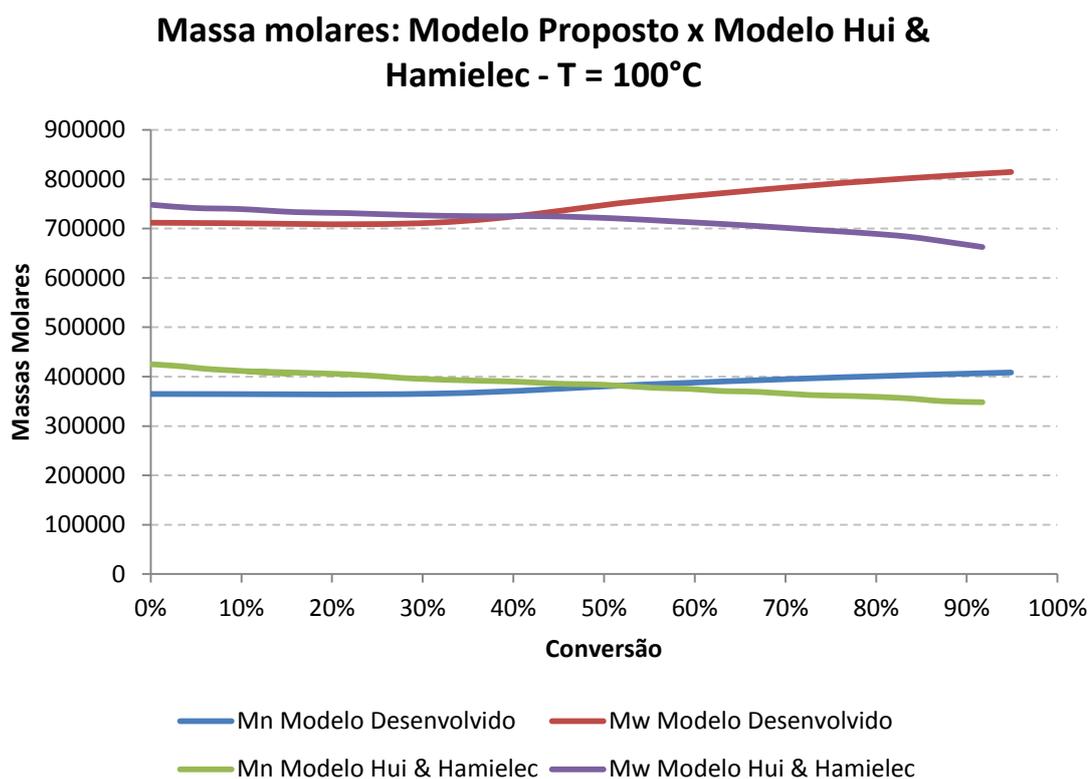


Figura 5-72 - Comparação das massas molares do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 100 °C.

Fonte: elaboração própria.

Conversão: Modelo Proposto x Modelo Hui & Hamielec - T = 100°C

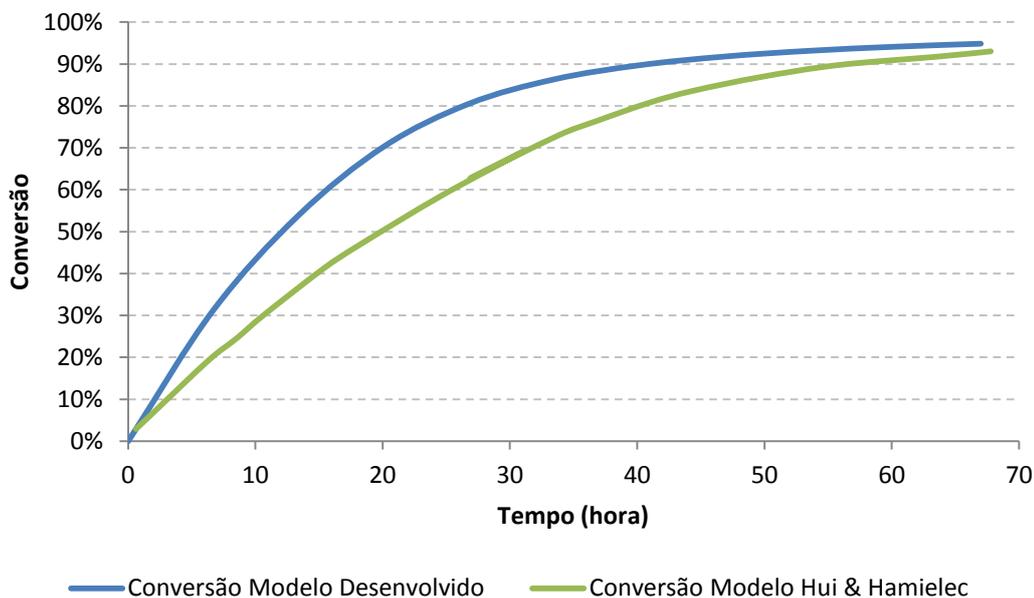


Figura 5-73 - Comparação das conversões do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 100 °C.

Fonte: elaboração própria.

É possível observar que, para a temperatura de 100 °C o modelo proposto, com efeito gel baseado na variação de temperatura e sem efeito vítreo, que as massas molares se aproximam das massas do modelo proposto por Hui e Hamielec (1972), porém que há uma diferença maior na conversão durante todo o tempo reacional.

Os resultados das comparações de massas molares e conversões são apresentados a seguir, na Figura 5-74 e Figura 5-75, respectivamente.

Massa molares: Modelo Proposto x Modelo Hui & Hamielec - T = 140°C

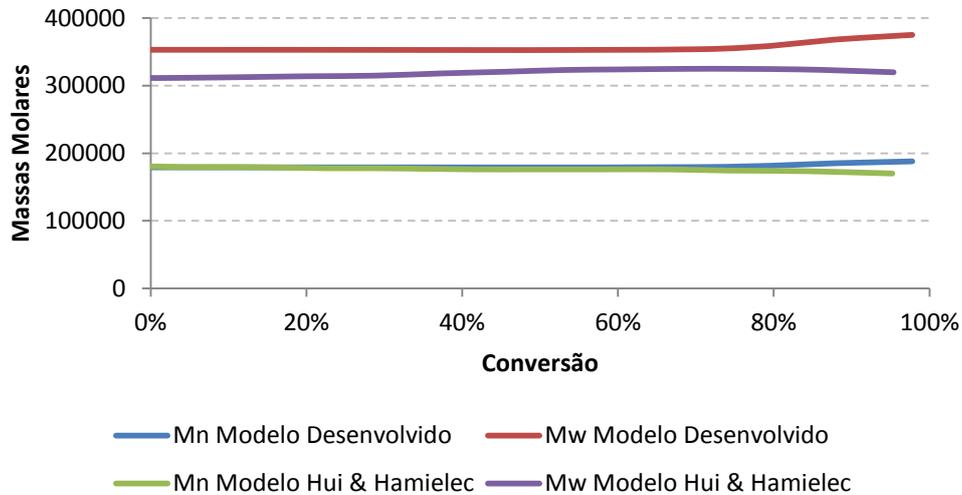


Figura 5-74 - Comparação das massas molares do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 100 °C.

Fonte: elaboração própria.

Conversão: Modelo Proposto x Modelo Hui & Hamielec - T = 100°C

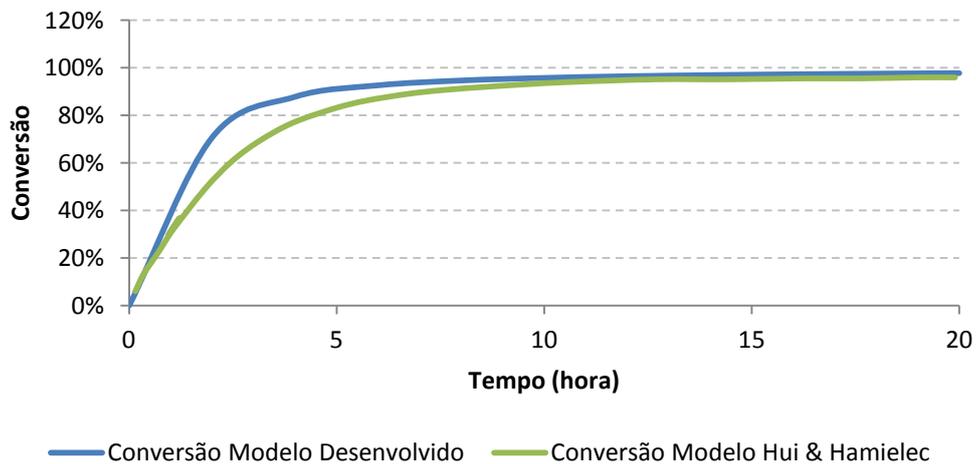


Figura 5-75 - Comparação das conversões do modelo desenvolvido com efeito gel relacionado com a temperatura e sem efeito vítreo, com o modelo de Hui & Hamielec (1972) para T = 100 °C.

Fonte: elaboração própria.

Assim como para a temperatura de 100 °C, o segundo modelo proposto não conseguiu descrever exatamente o modelo de Hui e Hamielec (1972) para a temperatura de 140 °C. Para essa temperatura é possível notar algumas diferenças em relação tanto à massa molar média, quanto à conversão.

Com base no que foi exposto é possível concluir que o modelo proposto com os efeitos gel e vítreo baseados na Teoria de Volume Livre representa melhor os dados clássicos de polimerização de estireno apresentados por Hui e Hamielec (1972). Sendo assim, apenas esse modelo será utilizado para a estimativa de parâmetros apresentada na próxima Seção.

5.2.2 Estimativa de Parâmetros

Anteriormente a estimativa de parâmetros, é necessária a validação do modelo proposto com os dados de homopolimerização de estireno obtidos nos experimentos de polimerização em massa 5 e 6. As Figura 5-76, Figura 5-77 e Figura 5-78 apresentam os resultados de conversões e massas molares obtidas pelo modelo *versus* os dados experimentais para as reações conduzidas a 90 °C.

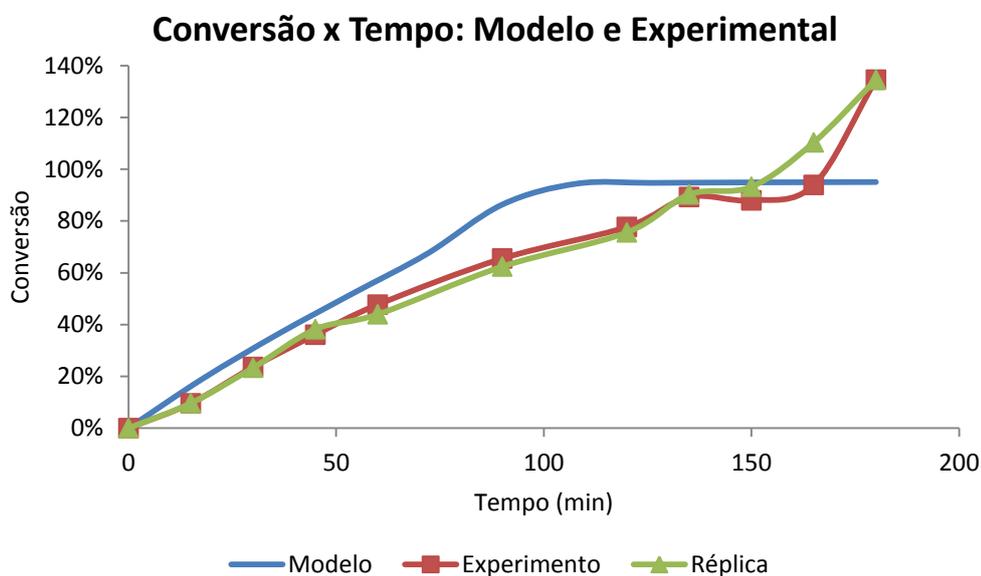


Figura 5-76 – Comparação entre conversões obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 90$ °C.

Fonte: elaboração própria.

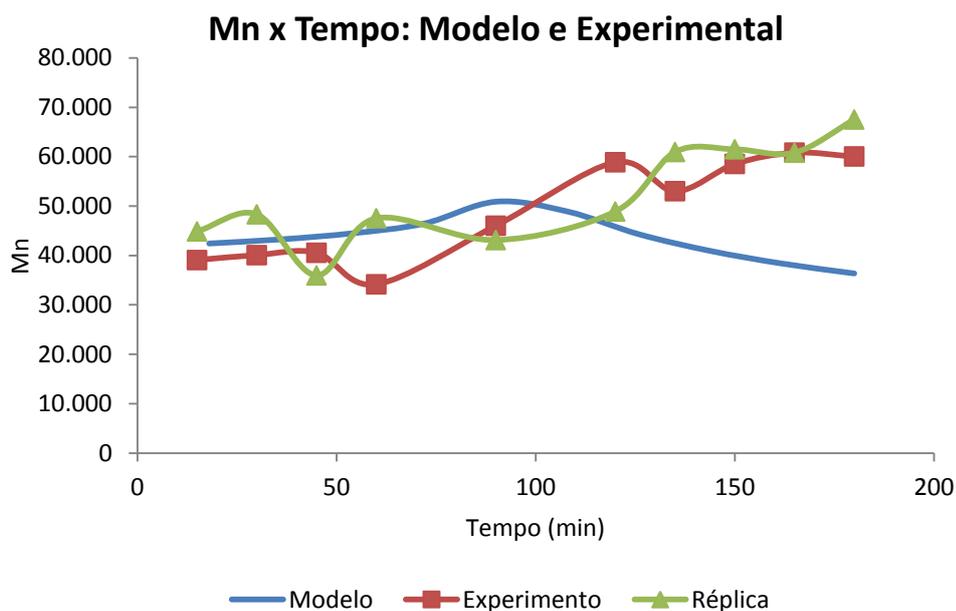


Figura 5-77 - Comparação entre Mn obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a T = 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

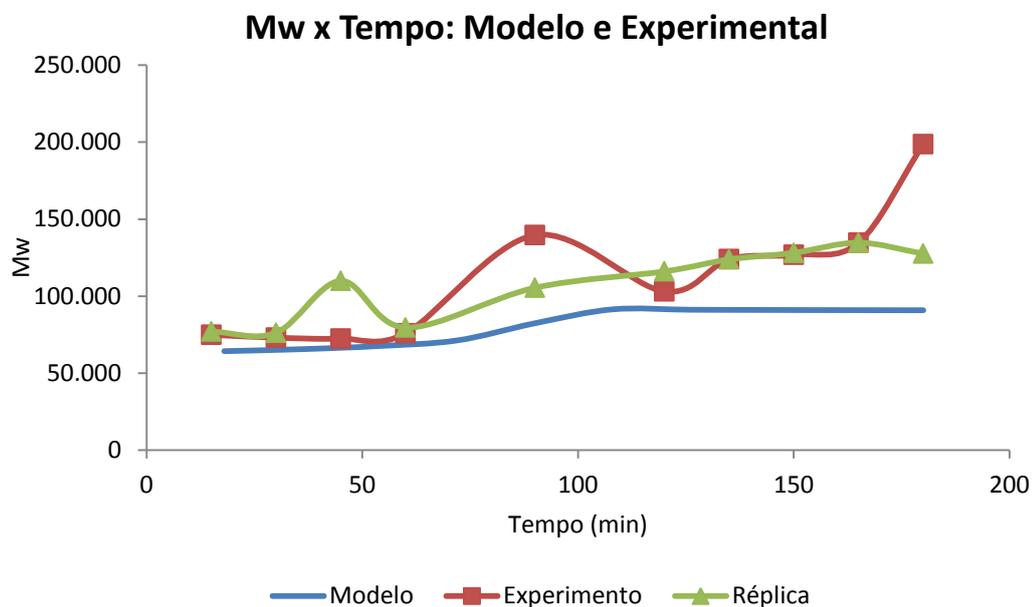


Figura 5-78 - Comparação entre Mw obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a T = 90 °C.

Fonte: elaboração própria.

Nas Figura 5-76, Figura 5-77 e Figura 5-78 é possível observar que o modelo apresenta boa correlação com os dados experimentais. Para a conversão notam-se valores levemente maiores dos resultados obtidos pelo modelo em relação aos dados experimentais (correlação 0,89). Em relação às massas molares é possível apontar que até em torno de 120 min (conversão em torno de 80%) de reação o modelo representa adequadamente o comportamento do sistema (correlação 0,55 para Mn e 0,88 para Mw). Entretanto para tempos de reação elevados a diferença entre os dados do modelo e experimental ficam superiores aos erros referentes à análise de GPC, que é aproximadamente igual a $\pm 10\%$, podendo ser maior ou menor, dependendo do ajuste do modelo da curva de calibração. O aumento da massa molar obtidas experimentalmente é causado tanto pelo Efeito Gel, que diminui a constante de terminação e favorece a propagação (ACHILAS *et al.*, 1992), quanto a redução da concentração do iniciador.

As Figura 5-79, Figura 5-80 e Figura 5-81 apresentam as comparações entre os dados obtidos pelo modelo e os dados experimentais de conversão, Mn Mw, respectivamente. É possível perceber que o modelo só representa adequadamente os dados experimentais de Mn. Para conversão o modelo consegue enxergar apenas a etapa rápida, na qual os radicais primários gerados pelo iniciador são consumidos. Vale lembrar que o tempo de meia-vida do iniciador utilizado é de 8,4 min para a temperatura de 110 °C. Posteriormente tem uma redução na taxa de conversão, devido ao aumento de viscosidade do meio, que não é representado pelo modelo. Além disso, o modelo não consegue descrever o Efeito Vítreo, chegando a conversões de quase 100%. O mesmo ocorre para Mw, o modelo só consegue representar adequadamente o início da reação, quando os radicais livres são reduzidos no sistema, há o aumento das massas molares, que não é representado pelo modelo matemático proposto. As correlações entre o modelo e o experimento para conversão, Mn e Mw foram respectivamente: 0,70, 0,64 e 0,67. Para a réplica as correlações foram: 0,56, 0,48 e 0,56 para conversão, Mn e Mw. Todas correlações moderadas.

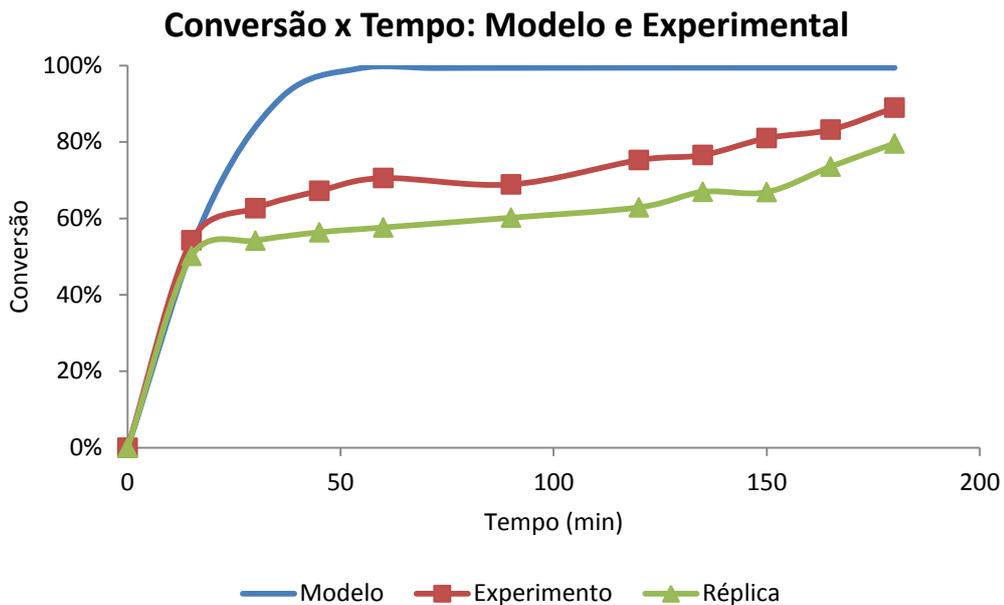


Figura 5-79 - Comparação entre conversões obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: elaboração própria.

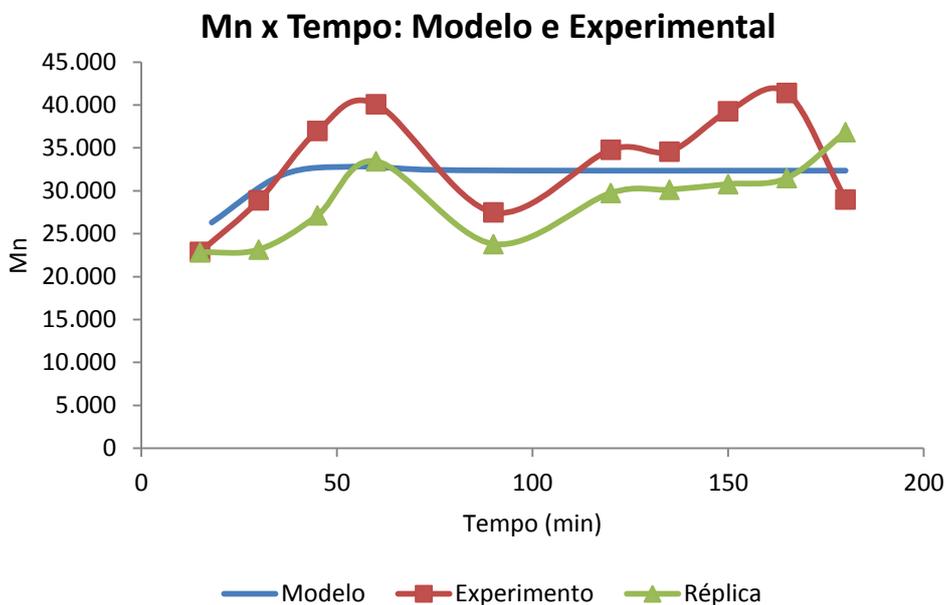


Figura 5-80 - Comparação entre Mn obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fonte: elaboração própria.

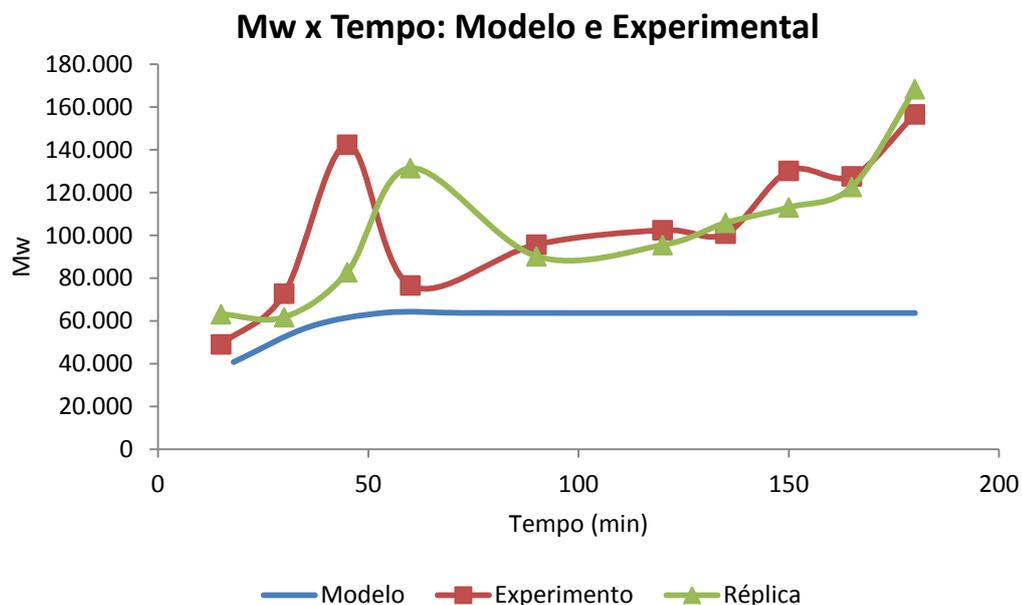


Figura 5-81 - Comparação entre Mw obtidas através do modelo e dos dados experimentais para a homopolimerização de estireno a T = 110 °C.

Fonte: elaboração própria.

A fim de melhorar a representação dos dados experimentais pelo modelo, foram feitas tentativas ajustar os parâmetros cinéticos relacionados aos Efeitos Gel e Vítreo. Dessa forma, através de estimação de parâmetros, visava-se obter fatores que ajustassem as constantes de propagação e terminação. Infelizmente, não foi possível realizar esse ajuste, para obter um modelo que representasse os dados experimentais.

Por fim, a presença de impurezas e efeito inibitório foram adicionados ao modelo e testados para a homopolimerização. As Figura 5-82, Figura 5-83 e Figura 5-84 apresentam os dados do modelo *versus* dados experimentais para a conversão, Mn e Mw. É possível observar que todos os dados experimentais de conversão e Mn encontram-se dentro do intervalo de confiança do modelo. Para Mw apenas um dados experimental não é descrito pelo modelo que considera presença de impureza e efeito inibitório no meio reacional. Dessa forma, o modelo é muito satisfatório para as reações com temperatura de 90 °C. Para 110 °C todos os dados experimentais de conversão, Mn

e Mw (Figura 5-85, Figura 5-86 e Figura 5-87, respectivamente) são descritos pelo modelo proposto, confirmando a eficiência desse modelo para as reações a 110 °C.

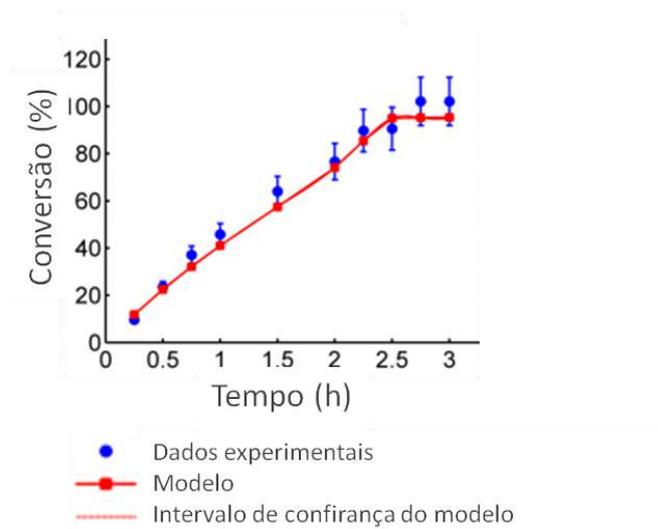


Figura 5-82 – Resultados experimentais x modelo para conversão da homopolimerização a 90 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

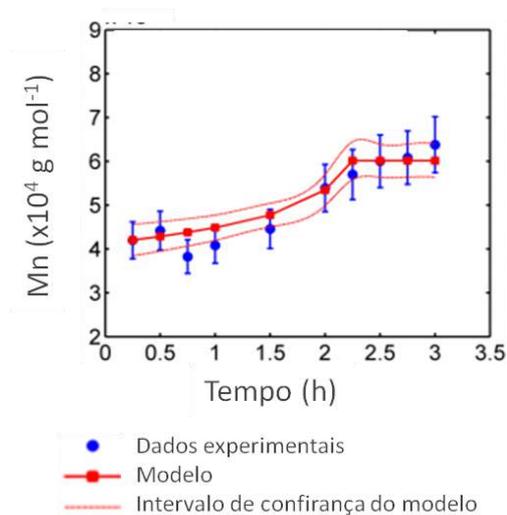


Figura 5-83- Resultados experimentais x modelo para Mn da homopolimerização a 90 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

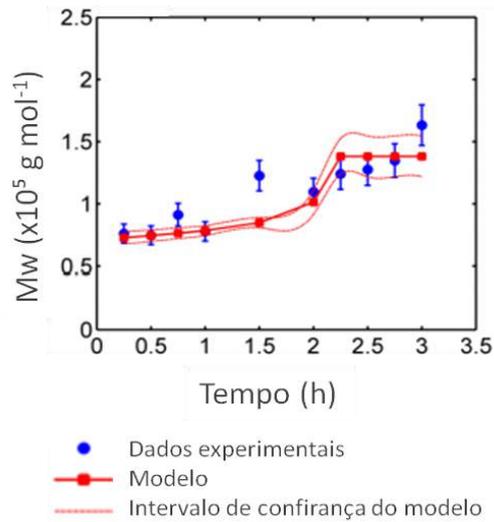


Figura 5-84 - Resultados experimentais x modelo para Mw da homopolimerização a 90 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

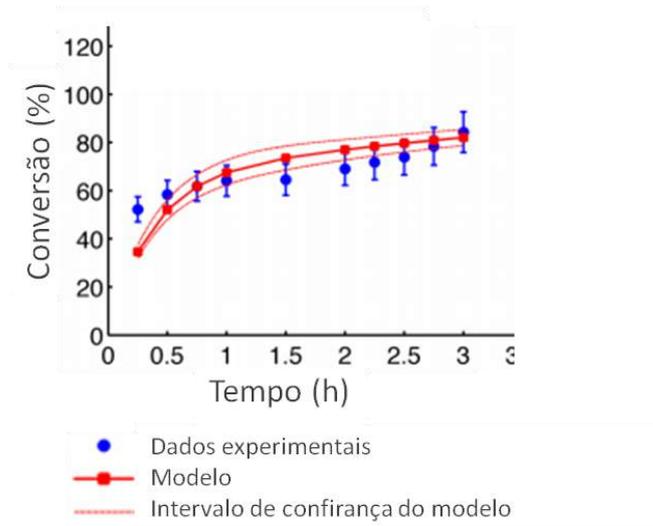


Figura 5-85 – Resultados experimentais x modelo para conversão da homopolimerização a 110 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

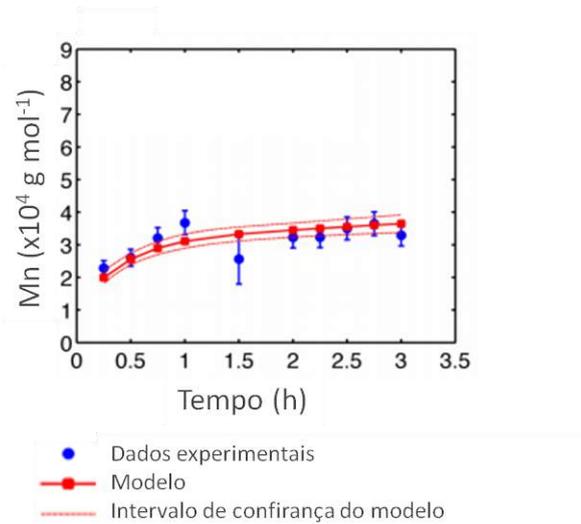


Figura 5-86 – Resultados experimentais x modelo para Mn da homopolimerização a 110 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

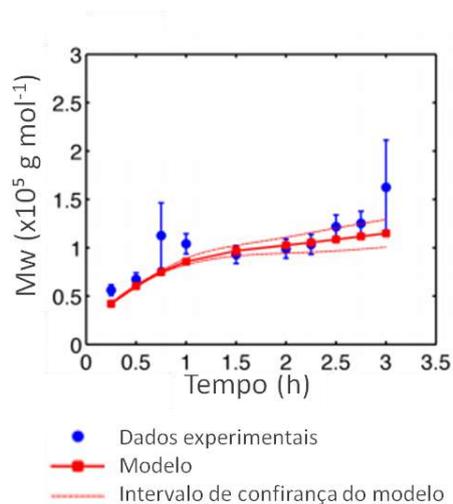


Figura 5-87 – Resultados experimentais x modelo para Mw da homopolimerização a 110 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

A partir da estimação da concentração de impurezas, da constante cinética de transferência de cadeia para impureza e do efeito inibitório (através da correção da concentração do iniciador) para a homopolimerização do estireno foi possível adequar o modelo para a estimação dos parâmetros de interesse, razão de reatividade e constante de terminação cruzada, para a copolimerização. Não foi possível estimar esses

parâmetros para todas as concentrações reacionais para cada temperatura e foi necessário definir a razão de reatividade $r_2 = 1$. Assim foram estimados os parâmetros r_1 , ψ_{12} e concentração do iniciador, que representa o efeito inibitório, para cada condição reacional (concentração e temperatura).

Para as copolimerizações conduzidas a 90 °C, a conversão e pesos moleculares médios diminuíram conforme o aumento de cardanol. É possível sugerir alguma impureza presente no cardanol que age como inibidor e também como cadeia agente de transferência. O inibidor é responsável para a conversão diminuir enquanto o agente transferência de cadeia reduz as massas molares. Os resultados para as copolimerizações a 90 °C são apresentadas na Figura 5-88.

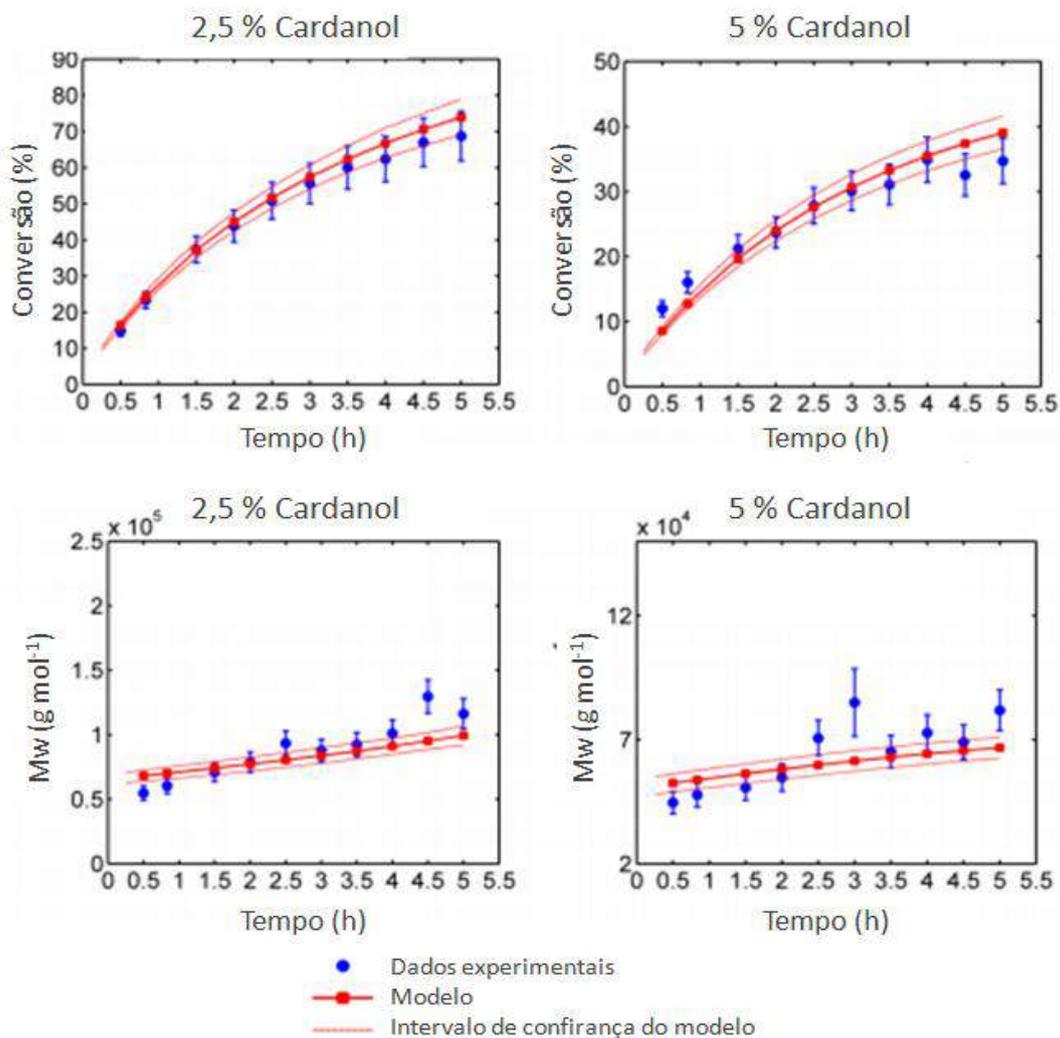


Figura 5-88 – Resultados experimentais x modelo experimentais para as copolimerizações a 90 °C.

Fonte: Elaboração Própria.

É importante destacar que a razão de reatividade para as duas condições (2,5 e 5% de cardanol) se manteve praticamente constante, em torno de 528. Esse valor maior que 1 sugere que o monômero de estireno reage preferencialmente com outro monômero de estireno do que com um monômero de cardanol. Além disso, foi possível observar que o aumento da concentração de cardanol aumentava a concentração de impurezas, confirmando a relação com o efeito inibitório. Por fim, a constante de terminação cruzada mostrou que o aumento de cardanol no meio também aumenta a terminação entra cadeias terminadas em estireno com cadeias terminadas em cardanol.

A Figura 5-89 apresenta os resultados do modelo e dados experimentais para as copolimerizações realizadas a 110 °C. Para tais reações a princípio a transferência de cadeia para impureza parece não ocorrer. Uma possível explicação seria que nessa temperatura as impurezas são degradadas interferindo pouco na reação. Nessa temperatura a razão de reatividade estudada foi acima de 1 (em torno de 63) sugerindo a preferência de cadeias terminadas em estireno por outras terminadas em estireno.

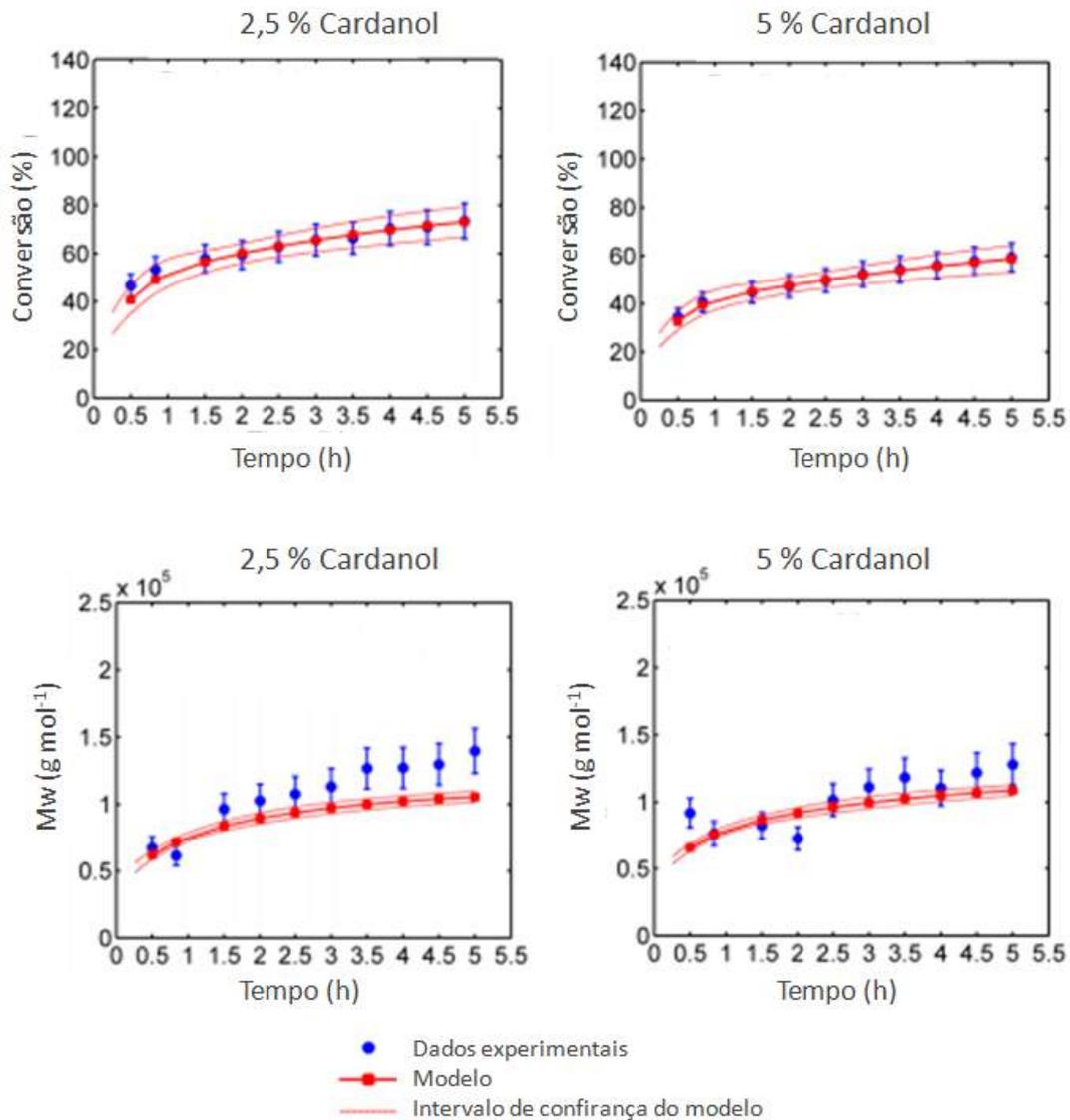


Figura 5-89 – Resultados experimentais x modelo experimentais para as copolimerizações a 110 °C.
 Fonte: Elaboração Própria.

5.2.3 Considerações Finais

O modelo cinético proposto para a copolimerização de estireno e cardanol foi eficaz quando consideradas as etapas de inibição e transferência de cadeia para impurezas. Para 90 °C impurezas presente no cardanol agem como inibidor e também como cadeia agente de transferência, reduzindo a conversão e as massas molares. Para as copolimerizações conduzidas a 110 °C foi possível observar que as impurezas presentes no cardanol parecem não afetar a copolimerização. Além disso, foi possível concluir que cadeias poliméricas vivas terminadas em estireno preferencialmente reagem com outra cadeia terminada em estireno.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

Foi possível concluir que a copolimerização de estireno e cardanol ocorre em todas as técnicas de polimerização empregadas nesse trabalho. Além disso, as partículas casca núcleo obtidas apresentaram características ainda mais promissoras que de Besteti *et al.* (2011), sugerindo que as condições reacionais ainda podem ser otimizadas. Mesmo sem reduzir a tensão interfacial, como era esperado, o cardanol causa estabilidade nas partículas casca núcleo alterando a hidrofobicidade da casca.

Os experimentos que empregaram a técnica de polimerização em massa mostraram que a copolimerização do estireno e cardanol ocorre. Também foi possível concluir através do uso dessa técnica que o cardanol causa um efeito inibitório na reação. Além disso, para as copolimerizações observou-se que, maior a temperatura, maiores as conversões.

A técnica em suspensão também confirmou a copolimerização do estireno e cardanol com o uso tanto de PBO, quanto AIBN, como iniciadores. Entretanto ao utilizar o iniciador PBO, foram observados resultados surpreendentes para as copolimerizações, com sistemas multifásicos com diversas camadas, que pelas análises de GPC e microscópio, sugeriram que foram compostas de partículas de mesma massa molar, distribuídas conforme seu tamanho. Para a reação com AIBN, observaram-se conversões e massas molares semelhantes aos de reações sem a presença de cardanol, sugerindo alta eficiência na copolimerização com esse iniciador. Dessa forma, sugere-se um estudo mais aprofundado sobre a influência desse iniciador na copolimerização de cardanol e estireno.

A copolimerização de estireno e cardanol empregando a polimerização de emulsão também gera resultados muito satisfatórios. Entretanto, como a fase orgânica é hidrofóbica, mesmo com a presença de cardanol, apenas na presença de agente emulsificante, houve a formação de polímeros a altas taxas e com altas massas molares. O iniciador solúvel em água pouco afeta a reação sem a presença de SLS.

Para as polimerizações combinando emulsão e suspensão observou-se que, ocorre a reticulação de PVA na presença $K_2S_2O_8$, não sendo possível copolimerizar estireno e cardanol na presença dessas duas moléculas. Empregando essa técnica, novamente foi confirmada a necessidade do uso de SLS para sistemas com iniciador solúvel em água. Vale destacar que nos experimentos em que a concentração de SLS era 2 vezes acima da CMC sugeriu a ocorrência de reações em miniemulsões, com altas conversões e massas molares.

Para a técnica de polimerização em suspensão-emulsão simultâneas, conclui-se que os resultados se mostraram bastante promissores para a produção de suporte de imobilização de enzimas, com suporte com área específica similar a de suportes comerciais. Entretanto, como houve formação de aglomerados poliméricos, sugere-se um estudo mais profundo das reações que produzem partículas casca-núcleo.

Por fim, o modelo cinético proposto foi eficiente para representar os dados experimentais quando consideradas as etapas de inibição e transferência de cadeia para impurezas. Foi possível sugerir que as impurezas presentes no cardanol agem como inibidor e também como cadeia agente de transferência para 90 °C, entretanto copolimerizações conduzidas a 110 °C elas não afetaram as reações.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As copolimerizações em suspensão utilizando o iniciador AIBN se mostraram bastante promissoras. Assim, sugere-se um estudo mais profundo sobre a influência desse iniciador, alterando sua concentração e temperatura reacional. Além disso, o agente emulsificante SLS proporcionou resultados interessantes para a copolimerização de estireno e cardanol e foi pouco estudado. Dessa forma, diferentes concentrações desse agente deveriam ser utilizadas, em experimentos futuros, para a melhor compreensão da relação de SLS na copolimerização. Além disso, sistemas que combinem o iniciador na fase orgânica AIBN e o agente emulsificante SLS deveriam ser testados.

Para as reações de polimerização em suspensão- emulsão simultâneas foi possível observar resultados muito satisfatórios para suporte de imobilização de

enzimas. Logo, sugere-se empregar as partículas obtidas em imobilização de enzimas, para confirmar sua eficiência. Além disso, como nas condições reacionais empregados houve formação de partículas aglomeradas, deveriam ser estudadas condições reacionais, com menor vazão de alimentação da etapa de emulsão e maior agitação do sistema, a fim de se obter a condição ótima reacional.

Em relação ao modelo matemático, sugere-se para trabalhos futuros o estudo mais profundo da cinética da reação entre cardanol e estireno para se obter um conjunto de parâmetros que represente todas as condições experimentais. Além disso, também deveria ser estudado o modelo cinético para outras técnicas de polimerização, como suspensão e emulsão.

7 BIBLIOGRAFIA

ACHILIAS, D. S., KIPARASSIDES, C., Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions, *Macromolecules*, v. 25, pp. 3739-3750, 1992.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATDS), *Styrene*, Disponível em <<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=74>>. Acesso em: 19/01/2016.

ANTONY, R., *Synthesis, characterization and thermal behaviour of chemically modified Phenolic and substituted Phenolic polymers*, Tese de Doutorado, Cochin University of Science and Technology, India, 1993.

ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., POÇO, J. G. R., *et al.*, Techniques for Reducing Residual Monomer Content in Polymers: A Review, *Polymer Engineering and Science*, v. 42, pp. 1442 – 1468, 2002.

ARSHADY, R., Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey, *Colloid and Polymer Science*, v. 270, pp. 717 – 732, 1992.

ASUA, J. M., Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, pp. 1025 – 1041, 2004.

BALGUDE, D. & SABNIS, A. S., CNSL: an environment friendly alternative for the modern coating industry, *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 11, pp. 169-183, 2014.

BESTETI, M. D., FREIRE, D. M. G. & PINTO, J. C., Production of Core-Shell Particles by Semibatch Combined Emulsion/Suspension Polymerizations, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 5, pp. 518-532, 2011.

BESTETI, M., *Produção e Caracterização de Partículas Casca-Núcleo Obtidas pela Polimerização Simultânea em Suspensão e Emulsão*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

BOLBOA, B.. *Styrene*. ICIS Chemical Business 19375786, Estados Unidos, v. 282, no. 16. 12/3/2012.

BRAUN, D., CHERDRON, H., REHAHN, M., RITTER, H. e VOIT, B., *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments*, 5ª Edição, Springer, Berlim, 2005.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A., Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

BROOKS, B. W., Suspension Polymerization Processes, *Chemical Engineering and Technology*, v. 33, pp. 1737 – 1744, 2010.

CANEVAROLO Jr., S. V., *Ciência dos polímeros*, 2ª Edição, Artliber Editora, São Paulo, 2006.

CARDOCHEM INDUSTRIES, *Cardanol*, Disponível em < <http://www.cardochem.com/cardanol.html> >. Acesso em: 07/01/2016.

CARVALHO, E. P., Uso do Persulfato de Amônio para Estabilização da Polimerização em Suspensão do Estireno, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

FERREIRA, J. C., TEIXEIRA, A. & ESTEVES, P. M., A polyether glycol derived from cashew nutshell as a kinetic inhibitor for methane hydrate formation, *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, vol.23, no.1, 2012.

FREIRE, D. M. G., *Imobilização da Amiloglicosidade em Quitina-Characterização e Testes em reatores contínuos de Leito Expandido*. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1988.

GOODWIN, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers*, 1ª Edição, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex, Inglaterra, 2004.

HUI, A. W. & HAMIELEC, A. E., Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures: An Experimental Study, *Journal Of Applied Polymer Science*, v. 16, pp. 749-769, 1972.

KIM, Y. H., AN, E. S., SONG, B. K., KIM, D. S. & CHELIKANI, R., Polymerization of cardanol using soybean peroxidase and its potential application as anti-biofilm coating material, *Biotechnology Letters*, v. 25, pp. 1521–1524, 2003.

KIPARISSIDES, C., Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions, *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 1637 – 1659, 1996.

KUMAR, A. & GUPTA, E R. K., *Fundamentals of Polymers*, 2ª Edição: Revista e Ampliada, MARCEL DEKKER, INC., New York, 2003.

LENZI, M. K., *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

LENZI, M. K., SILVA, F. M., LIMA, E. L., *et al.*, Semibatch Styrene Suspension Polymerization Processes, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, pp. 3021 – 3038, 2003.

M. SCHWAAB, J. C. PINTO, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, E-papers, Rio de Janeiro, 2007.

MACHADO, F., LIMA, E. L. & PINTO, J. C., Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 2, p. 166-179, 2007.

MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, pp. 166 – 179, 2007.

MANO, E. B. & MENDES, L. C., *Introdução a polímeros*, 2ª Edição: Revista e Ampliada, Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 2004.

MELO, C. K., SOARES, M., CASTOR, C. A., MELO, P. A. & PINTO, J. C. , In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, no. 1, p. 46-60, 2013.

MELO, C. K., *Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação In Situ na Polimerização em Suspensão do Estireno*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

MEYER, T. & KEURENTJES, J., *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 1ª Edição, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.

MISHRA, V. & KUMAR, R., Living Radical Polymerization: A Review, *Journal of Scientific Research*, v. 56, pp. 141-171, 2012.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, *Styrene Report on Carcinogens, Twelfth Edition (2011)*. Disponível em: <<http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/twelfth/profiles/styrene.pdf>>. Acesso em 13/12/2015.

O'NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELSON, J. M., An Evaluation of Free Volume Approaches to Describe the Gel Effect in Free Radical Polymerization, *Macromolecules*, v. 31, p. 4537-4545, 1998

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*, 4ª Edição, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004.

P. A. MELO Jr., J. C. PINTO, *Introdução à Modelagem Matemática e Dinâmica Não-Linear de Processos Químicos*, Escola Piloto Virtual Giulio Massarani, PEQ, COPPE, Rio de Janeiro, 2008.

PEREIRA, J. O., *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.

PINTO, J. C., ALVES, T. L. M., LIMA, E. L., *et al.*, *Processo de Preparação de Resina Polimérica com Distribuição Bimodal de Pesos Moleculares e/ou com Estrutura Casca-Núcleo e seu Uso*, Patente nº PI0400803-0, 2004.

PINTO, M., *Influência de Variáveis Operacionais na Morfologia de Suportes Enzimáticos Preparados por Polimerização em Suspensão-Emulsão*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.

SAI CHEMICALS, *Cardanol*, Disponível em <http://www.saichemicals.co.in/Carda_nol.html>. Acesso em: 22/12/2015.

SALIS, A., SANJUST, E., SOLINAS, V., *et al.*, Characterization of Accurel MP1004 polypropylene powder and its use as a support for lipase immobilization, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 24 - 25, pp. 75 – 82, 2003.

SECCHI, A. R., DASSLC: User's Manual Version 3.7, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em <<http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/numeric.html>>, 2010.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7ª Edição, New York, USA, LTC, 2006.

SOUZA JUNIOR, F. G.; RICHA, P.; SIERVO, A.; OLIVEIRA, G. E.; RODRIGUES, C. H. M.; NELE, M.Ç PINTO, J. C., New in situ Blends of Polyaniline and Cardanol Bio-Resins, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 293, p. 675-683, 2008.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno, *Química Nova*, v. 24, pp. 808 – 818, 2001.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., An Updated Review on Suspension Polymerization, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 939 – 965, 1997.

WANG, Q., FU, S., YU, T., Emulsion Polymerization, *Progress in Polymer Science*, v. 19, pp. 703 – 753, 1994.

ZALDÍVAR, C., IGLESIAS, G., SOL, O. & PINTO, J. C., On the preparation of acrylic acid/vinyl acetate copolymers with constant composition: 4. Modelling batch and continuous free-radical AA/VA copolymerization, *Polymer*, v. 38, no. 23, p. 5823-5833, 1997.