NATÁLIA BAHIA BARBOSA

Copolimerização de estireno e VeoVa 10: determinação das razões de reatividade e estudo do processo de polimerização em emulsão

São Paulo

2018

NATÁLIA BAHIA BARBOSA

Copolimerização de estireno e VeoVa 10: determinação das razões de reatividade e estudo do processo de polimerização em emulsão

Dissertação a ser apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Titular Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de setembro de 2018.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Barbosa, Natália Bahia

Copolimerização de estireno e VeoVa 10: determinação das razões de reatividade e estudo do processo de polimerização em emulsão. – Versão Corrigida – São Paulo, 2018.

86 p.

Dissertação (Mestrado) -- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Polimerização 2. Processos químicos 3. Monitoramento 4. Resinas sintéticas. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

A Deus e à minha família

Gertrudes, Domingos e Jéssica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Criador dos céus e da terra, que me deu vida, discernimento e energia para enfrentar os desafios e conhecer um pouco das suas maravilhas.

Aos meus amados pais, Domingos e Gertrudes, que me incentivaram a conquistar este sonho e se envolveram no projeto com muito amor, paciência e sabedoria.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, por ter me dado a oportunidade de estudar na USP, por ter me incentivado a conquistar uma bolsa, por me orientar e, com seriedade e humildade, ter transmitido seu conhecimento e sua experiência.

À querida amiga e eterna professora Dra. Paula Maria Nogueira Ambroggi, por ter acreditado em meu potencial e por ter me ensinado muitas coisas. Muito obrigada pela sinceridade, pelo carinho e atenção.

Aos meus amigos e membros do grupo de polímeros, Dra. María Magdalena Espinola Cólman, Me. Maria Giuliana F. Torraga, Dr. Dennis C. Lara, Me. Esmar Faben, Murilo P. Santos, Me. Vinícius N. dos Santos e Dra. María Verónica Carranza Oropeza pelo suporte, paciência e por me darem força nas horas que mais precisei.

Aos pesquisadores e técnicos, Dr. Paulo F. Moreira Jr., Bel. Marcio N. Wandermuren, Me. Denise T. Tavares, Rodrigo Ramos, Joel M. dos Santos, Antonio Carlos Monteiro pela disponibilidade em me auxiliar nos laboratórios da USP.

À empresa Oswaldo Cruz Química, pela oportunidade de utilizar as instalações laboratoriais durante o projeto *Assessment of functional monomers for production of pressure - sensitive adhesives via emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate*.

Aos professores Dr. Wilson H. Hirota, Dr. Leandro G. de Aguiar e Dr. Antonio Carlos S. C. Teixeira pela participação em minha qualificação, pelas sugestões e correções.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade de utilizar a infraestrutura disponível para a realização deste trabalho, inclusive de estudar com os melhores professores.

Agradeço, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa (Processo 2015/08299-0) e pelo suporte financeiro a este projeto (Processo 2013/50218-2).

RESUMO

Neste trabalho foram determinadas as razões de reatividade para a copolimerização entre estireno e VeoVa-10 através de estudo experimental de copolimerização em solução em tolueno. Os parâmetros foram obtidos através do ajuste aos dados experimentais dos modelos de Mayo-Lewis e Meyer-Lowry, utilizando o critério dos erros-nas-variáveis (método dos mínimos quadrados não-linear que considera a existência de erros em todas as variáveis medidas). A metodologia experimental desenvolvida, de polimerização em solução em ampolas preparadas dentro de uma *glove box* e submetidas a temperatura de 80°C, resultou em baixa conversão dos monômeros, adequada para a estimação das razões de reatividade pelos modelos. As amostras foram analisadas quantitativamente por espectroscopia de infravermelho para determinar, ao longo da reação, a conversão e as frações molares de cada um dos monômeros na mistura, sendo a composição do copolímero obtida pelo consumo dos monômeros. Foram obtidos valores de razões de reatividade bastante diferentes ($r_{\text{estireno}} = 49.926$ e $r_{\text{VeoVa10}} = 1,062$), evidenciando que a copolimerização destes monômeros em batelada leva a grandes desvios de composição, com tendência à formação de dois homopolímeros. O mesmo sistema de copolimerização foi também estudado no processo de polimerização em emulsão, em processos batelada alimentada e batelada intermitente. A conversão global dos monômeros e a distribuição de diâmetro médio das partículas foram analisadas durante a reação através das amostras coletadas ao longo do processo. Os efeitos das estratégias de alimentação avaliados foram apenas preliminares, pois não apresentaram resultados conclusivos.

Palavras-chave: copolimerização, razão de reatividade, estireno, Veova-10.

ABSTRACT

In this work the reactivity ratios for the copolymerization between styrene and VeoVa-10 were determined through an experimental study of solution copolymerization in toluen. The parameters were obtained by fitting the experimental data with the Mayo-Lewis and Meyer-Lowry models using the error-in-variables criterion (non-linear least squares method that considers the existence of errors in all measured variables). The experimental methodology developed, solution polymerization in ampoules prepared in a glove box and reacted at 80 °C, resulted in low conversion of the monomers, suitable for estimation of the reactivity ratios by the models employed. The samples were analyzed quantitatively by infrared spectroscopy to determine, during the reaction, the conversion and the mole fractions of each monomer in the mixture, the composition of the copolymer being obtained by the consumption of the monomers. Very different reactivity ratios were obtained ($r_{\text{styrene}} = 49.926$ and $r_{\text{VeoVa10}} = 1.062$), showing that the batch copolymerization of these monomers leads to large composition drift, with a tendency to form two homopolymers. The same copolymerization system was also tested in emulsion polymerization process, in semi-continuous and intermittent batch modes. The overall conversion of the monomers and the mean particle diameter distribution were analyzed during the reaction through the samples collected throughout the process. The effects of the feeding strategies evaluated were only preliminary, as they did not present conclusive results.

Keywords: copolymerization, reactivity ratios, styrene, Veova-10.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama representativo de reatores batelada, batelada alimentada e batelada intermitente.	22
Figura 2	Reação de H. Koch para a produção de neo-ácidos.	31
Figura 3	Estrutura química do monômero VeoVa, onde R1 e R2 são grupos alquila contendo um total de 7 átomos de carbono.	32
Figura 4	Volume global do mercado de monômero de acetato de vinila (VAc) por aplicação, 2012-2020 (Kt).	33
Figura 5	Formação de filme de látex.	34
Figura 6	Desenho técnico do projeto da <i>glove box</i> .	37
Figura 7	Diagrama experimental das instalações da <i>glove box</i> .	38
Figura 8	Esquema do aparato utilizado para a polimerização em ampolas.	38
Figura 9	Sistema de reator batelada alimentada e batelada intermitente utilizado nos experimentos.	39
Figura 10	Esquema do aparato experimental da polimerização em solução em ampolas.	40
Figura 11	Esquema representativo da análise gravimétrica por volatilização.	43
Figura 12	Esquema representativo das etapas do preparo dos padrões analíticos até a análise por IV.	48
Figura 13	Representação do método EVM.	52
Figura 14	Gráfico do comportamento dos monômeros, estireno e VeoVa-10 com razão molar 85/15 e 15/85 respectivamente em processo batelada no modelo de Mayo-Lewis.	55
Figura 15	Gráfico de $F_{1,inst}$ (composição instantânea do copolímero) em função de f_1 (composição da mistura de monômeros não reagidos) para a copolimerização de estireno e VeoVa-10 (usando as razões de reatividade de $r_1=30,318$ e $r_2=0,023$) — curva contínua — e para um sistema ideal sem deriva de composição ($r_1=r_2=1$) ----linha tracejada.	56

Figura 16	Conversão dos monômeros a partir da técnica de gravimetria.	57
Figura 17	Conversão global dos monômeros a partir da técnica de gravimetria da polimerização em solução em 12h.	58
Figura 18	Espectro de IV das amostras da reação de 12 horas.	59
Figura 19	Espectro de IV das amostras da reação de 12 horas (repetição autêntica).	60
Figura 20	Consumo de estireno em função do tempo de reação medido por espectrometria de IV.	60
Figura 21	Gráfico da fração molar consumida dos monômeros estireno/VeoVa-10 pelo tempo de reação.	62
Figura 22	Gráfico da conversão dos monômeros, estireno e VeoVa-10 a partir do modelo Mayo-Lewis aplicando o EVM.	63
Figura 23	Gráfico da correlação entre o modelo Mayo-Lewis e os pontos experimentais de composição obtidos por espectroscopia por IV.	64
Figura 24	Gráfico da conversão dos monômeros estireno e VeoVa-10 a partir do modelo de Meyer-Lowry aplicando o EVM.	64
Figura 25	Gráfico da correlação entre o modelo Meyer-Lowry e os pontos experimentais de composição obtidos por espectroscopia IV.	65
Figura 26	Gráfico da conversão global a partir da técnica de gravimetria e gráfico da distribuição de diâmetro médio das partículas poliméricas das polimerizações em emulsão em processo batelada alimentada.	66
Figura 27	Gráfico da distribuição dos diâmetros médios de partícula e fotos da última amostra da reação Semi_A.	67
Figura 28	Fotos das últimas amostras das reações Semi_C e Semi_D.	68
Figura 29	Gráfico da conversão global a partir da técnica de gravimetria das polimerizações em emulsão em processo batelada intermitente.	70
Figura 30	Gráfico da variação da temperatura ao longo do tempo de reação dos experimentos em batelada intermitente.	70
Figura 31	Gráfico dos diâmetros de partícula das sínteses de copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa-10 em batelada intermitente.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais modelos estatísticos de composição copolimérica.	28
Tabela 2	Razões de reatividade dos monômeros VAc e VeoVa-10.	32
Tabela 3	Propriedades dos compostos utilizados nos experimentos.	37
Tabela 4	Formulação e composição das soluções utilizadas nos experimentos de polimerização em solução.	40
Tabela 5	Formulações utilizadas nas reações em emulsão em regime batelada alimentada (% mássica).	41
Tabela 6	Formulações utilizadas nas reações em emulsão em regime batelada intermitente (% mássica).	42
Tabela 7	Condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas das polimerizações em solução.	45
Tabela 8	Razão de reatividade dos monômeros obtidos pelo método Q-e Scheme (fonte: ficha técnica da empresa Hexion).	54
Tabela 9	Conversão global dos monômeros a partir da técnica de gravimetria da polimerização em solução a 80°C.	58
Tabela 10	Comparação entre os parâmetros estimados na literatura e os estimados neste trabalho para as diferentes técnicas. MMQ se refere ao método dos mínimos quadrados e EVM Simpl. se refere ao método EVM simplificado.	61
Tabela 11	Dados experimentais da baixa conversão da copolimerização de estireno/VeoVa-10.	62
Tabela 12	Razões de reatividade estimadas para o copolímero estireno/VeoVa-10 (baixa conversão) baseados nos modelos de Mayo-Lewis e Meyer-Lowry. Comparação com os valores preditos pelo esquema Q-e.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIBN	Azobisisobutironitrila
ATR	Refletância total atenuada
CG	Cromatografia gasosa
CGL	Cromatografia gasosa em fase estacionária líquida
CGS	Cromatografia gasosa em fase estacionária gasosa
CMC	Concentração micelar crítica
CPG	Cromatografia com permeação em gel
CSTR	Reator tanque agitado contínuo
DCE	Detector de condutividade por captura de elétrons
DCT	Detector por captura de elétrons
DIC	Detector por ionização em chama
EVM	Critério dos erro-nas-variáveis
FID	Detector por ionização em chama
FTIR	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier
IV	Infravermelho
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados
NIPALS	<i>Non-linear Iterative Partial Least Squares</i>
PLS	<i>Partial Least Squares</i>
PSA	Adesivo sensível à pressão
RCPPP	Reator tubular pulsado de pratos perfurados
T _g	Transição vítrea
TLS	<i>Total Least Square</i>
TMFF	Temperatura de formação de filme
VAc	Vinil acetato
Veova-10™	Vinil neodecanoato
VOC	Compostos orgânicos voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

A	absorbância.
b	caminho óptico.
c	concentração da espécie.
d_p	diâmetro hidrodinâmico equivalente.
$D(d_p)$	coeficiente de difusão de uma partícula com diâmetro d_p .
e	estrutura radical-monômero.
f_1	fração molar do monômero 1.
f_2	fração molar do monômero 2.
F_1	composição instantânea do monômero 1 no copolímero.
F_2	composição instantânea do monômero 2 no copolímero.
$\bar{F}_1$	composição acumulada do monômero 1 no copolímero.
K	constante da taxa de propagação.
k_b	constante de Boltzmann.
k_p	constante da taxa de propagação
k_t	constante da taxa de terminação irreversível
M_1	monômero 1.
M_2	monômero 2.
m_1	massa da placa com a solução de hidroquinona.
m_2	massa da placa com a massa da amostra somada às gotas de solução de hidroquinona.
m_3	massa da placa com a amostra seca.
P	estabilização da ressonância de R^*
Q	constante da reatividade geral dos monômeros.
r_1 e r_2	razões de reatividade do monômero 1 e do monômero 2.
R_1^* e R_2^*	concentrações totais dos centros ativos dos tipo 1 e 2.
R_p	taxa de polimerização global
T	temperatura.
V	matriz variância-covariância.
v	número de variáveis para o método EVM.
x	conversão total dos monômeros.
$X_{glob_{grav}}$	conversão experimental global pelo método da gravimetria.

x_i	vetor das medidas obtidas para o método EVM.
X_n	conversão molar.
y_{m0}	fração mássica de monômero no meio reacional inicial.

Letras Gregas

ε	coeficiente de absorvidade molar.
ε_i	erro para i-ésimo experimentos.
η	viscosidade do diluente.
θ^*	vetor dos valores verdadeiros dos parâmetros a serem estimados pelo método EVM.
ξ_i	vetor dos valores reais não-conhecidos para o método EVM.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Justificativa.....	16
1.2 Objetivos.....	17
1.3 Estrutura do trabalho.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Processos de polimerização.....	19
2.1.1 Polimerização.....	19
2.1.2 Polimerização em solução.....	21
2.2 Polimerização em reatores batelada, batelada alimentada e batelada intermitente.....	21
2.3 Composição do copolímero.....	23
2.4 Determinação das razões de reatividade.....	26
2.5 Predição aproximada das razões de reatividade.....	28
2.6 Copolimerização de estireno e VeoVa-10.....	31
2.7 Formação de filme látex.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1 Materiais.....	36
3.2 Equipamentos.....	37
3.2.1 Glove Box.....	37
3.2.2 Equipamento para polimerização em solução em ampolas.....	38
3.2.3 Equipamento para polimerização em solução em reator.....	38
3.3 Metodologias experimentais.....	39
3.3.1 Polimerização em solução.....	39
3.3.2 Polimerização em emulsão.....	41
3.4 Técnicas de caracterização e análise.....	42
3.4.1 Gravimetria.....	42
3.4.2 Cromatografia Gasosa.....	44
3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho....	45

3.4.4	Difração dinâmica de luz.....	48
3.5	Métodos para determinação das razões de reatividade.....	49
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1	Estudo teórico das razões de reatividade do copolímero estireno e VeoVa-10.....	54
4.2	Ensaio de polimerização em solução e verificação da reprodutibilidade.....	56
4.3	Análise dos resultados da conversão por espectroscopia por IV.....	59
4.4	Estimativa das razões de reatividade para o copolímero estireno/ VeoVa-10.....	61
4.5	Estudo experimental da copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa-10.....	66
4.5.1	Análise das polimerizações em emulsão em processo batelada alimentada.....	66
4.5.2	Análise das polimerizações em emulsão em processo batelada intermitente.....	68
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	72
5.1	Conclusões.....	72
5.2	Sugestões.....	73
	REFERÊNCIAS.....	74
	APÊNDICE – CALIBRAÇÕES.....	79
1.	Curvas de calibração por CG para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida na polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 70/30.....	79
2.	Curvas de calibração por IV para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida na polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 70/30.....	80
3.	Curvas de calibração por CG para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida durante a reação de polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 7/93 de fração monomérica.....	82
4.	Curvas de calibração por IV para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida durante a reação de polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 7/93 de fração monomérica.....	84

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

Nas últimas décadas a indústria de resinas sintéticas tem empregado esforços para reduzir o impacto ambiental causado pelos solventes petroquímicos de alta toxidez (formaldeído, tolueno, acetona, álcool isopropílico, dentre outros). Tais solventes podem ser usados na formulação da resina para sua aplicação final como em tintas e vernizes, ou mesmo podem decorrer do uso dos mesmos como solventes na reação de polimerização utilizada na fabricação da resina polimérica. Tais esforços são dirigidos no sentido de substituição de processos e produtos à base de solvente por outros que usam água como agente de dispersão da resina. Além dos solventes, os monômeros residuais do processo de polimerização, se não forem completamente reagidos ou completamente removidos do produto final, podem resultar também na formação de compostos orgânicos voláteis (VOCs), causando, durante a aplicação da resina, a emissão de vapores com agentes agressivos. Neste sentido, pesquisadores tanto da indústria como da academia têm estudado como reduzir o teor de monômeros residuais nos polímeros produzidos, seja pela intensificação do processo de polimerização via aumento da conversão dos monômeros no processo de polimerização, seja pela utilização de processos físicos pós-polimerização (como o de desvolatilização) para a remoção destes compostos voláteis (ARAÚJO et al., 2002). A redução completa dos monômeros residuais é de difícil realização por qualquer das abordagens, pois as baixas concentrações de monômeros residuais naturalmente causam diminuição da velocidade das reações de polimerização e também reduzem a velocidade de transferência de massa nos processos de desvolatilização.

Outra possibilidade interessante de ser estudada e explorada é a utilização, no processo de polimerização, de comonômeros de baixa volatilidade, cuja concentração residual não cause a emissão de VOCs. O presente trabalho procura contribuir exatamente nesta abordagem, estudando o processo de copolimerização de estireno e VeoVa 10 (neodecanoato de vinila, éster vinílico do ácido

neodecanóico). O estireno é um monômero volátil (pressão de vapor: 600 Pa = 4,5 mmHg a 20 °C) mas o Veova 10 é um monômero de volatilidade relativamente baixa (pressão do vapor: 38,6 Pa = 0,29 mmHg a 20 °C). Assim, sendo o estireno mais reativo que o VeoVa 10, no processo de copolimerização destes monômeros a tendência será o esgotamento completo do estireno e a consequente sobra preferencial do VeoVa 10 como monômero residual.

O monômero neodecanoato de vinila (VeoVa 10), ainda relativamente pouco explorado pela literatura, é resistente à degradação, possui alta hidrofobicidade com dez átomos de carbono em estrutura altamente ramificada e tem sido aplicado na produção de adesivos sensíveis à pressão (PSA), como monômero funcional, e em resinas para proteção de superfícies não metálicas.

Para atender às legislações ambientais, a síntese do copolímero de estireno e VeoVa-10 demanda o estudo do mecanismo cinético das reações em solução para que se compreenda os níveis da polimerização com abordagem sistemática de uso de modelos matemáticos. Há informações muito escassas na literatura sobre este par de monômeros, mas sabe-se que o VeoVa-10 apresenta propriedades químicas semelhantes ao vinil acetato (VAc). Na literatura é possível observar que há grande diferença nas razões de reatividade no par de monômeros estireno e VAc, sendo elas $r_{\text{estireno}} = 48$ e $r_{\text{vinil acetato}} = 0,05$ (NAKATA; OTSU; IMOTO, 1965). Isto cria uma dificuldade na manutenção da composição copolimérica desejada quando o processo for realizado em batelada. Para contornar a dificuldade na manutenção copolimérica, pretende-se avaliar os efeitos das estratégias de alimentação fazendo polimerização em emulsão em batelada alimentada e batelada intermitente.

No presente trabalho, além do estudo do processo de copolimerização em emulsão, foi introduzido o estudo para a determinação experimental das razões de reatividade dos monômeros estireno e VeoVa 10 na copolimerização. Este estudo das razões de reatividade foi feito usando o processo de polimerização em solução, onde o problema torna-se mais simples do que em emulsão por não haver diferentes fases com diferentes composições e também pelo controle térmico durante a síntese ser maior que na polimerização em massa.

1.2 Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são:

- a. determinar os valores de razão de reatividade dos comonômeros estireno e VeoVa-10 via polimerização em solução;
- b. avaliar os efeitos das estratégias de alimentação em reator batelada, batelada alimentada e batelada intermitente para as copolimerizações em emulsão destes monômeros, avaliando conversão, composição do copolímero e tamanho das partículas poliméricas.

O trabalho torna-se relevante ao passo que as algumas referências da literatura serão vistas adiante sobre copolimerização com neodecanoato de vinila (VeoVa 10) e, em especial, sobre copolimerização de VeoVa 10 com estireno.

1.3 Estrutura do trabalho

A presente dissertação está estruturada da seguinte forma. No capítulo 2 estão descritas as principais informações encontradas na literatura sobre os processos de polimerização em emulsão e solução, diferentes perfis de alimentação dos reagentes na síntese de polimerização, composição do copolímero e copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa-10. No capítulo 3 é detalhada a metodologia do estudo cinético e experimental, incluindo a descrição das técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e o tratamento dos dados usando os modelos do processo, e a discussão destes resultados. No capítulo 5 são apresentadas as considerações finais, resumindo as principais conclusões e contribuições, e também são apresentadas sugestões para a continuação do estudo em futuros trabalhos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Processos de polimerização são usados para transformar moléculas pequenas (monômeros) em macromoléculas (polímeros) com elevadas massas molares, da ordem de 10^3 a 10^6 g mol⁻¹.

As propriedades dos polímeros dependem de vários fatores, tais como a natureza química das unidades estruturais (unidades monoméricas), do tamanho médio das cadeias poliméricas (grau de polimerização), da distribuição de tamanhos das cadeias, da estrutura morfológica das macromoléculas (linear, ramificada, reticulada), da composição (no caso de copolímeros). No caso dos polímeros sintéticos, o entendimento dos processos de polimerização em nível microscópico e mais fundamental (mecanismo e cinética de polimerização) é importante para produzir polímeros com as propriedades desejadas, uma vez que estas decorrem da microestrutura das macromoléculas, que por sua vez dependem fortemente das condições de operação do reator de polimerização.

2.1 Processos de polimerização

Os processos de polimerização podem ser realizados em massa (sem solvente, sem meio dispersante), em solução (monômeros e polímero dissolvidos em um solvente), e em meio heterogêneo (categoria com diferentes tipos de processos, tais como, em emulsão, em suspensão, com precipitação, etc.). A seguir apresentam-se os processos em emulsão e em solução, que são os processos que foram usados na parte experimental do presente trabalho.

2.1.1 Polimerização em emulsão

O processo de polimerização em emulsão requer basicamente um monômero, água como meio dispersante, um emulsificante, um iniciador (solúvel em água) e aditivos. O emulsificante (em concentração acima da CMC, concentração micelar crítica) forma micelas que são o embrião para a formação das partículas de polímero. O emulsificante também propicia a estabilidade coloidal para as gotas de monômeros e para as partículas de polímero. Por meio da decomposição do iniciador na fase

aquosa tem-se a formação de radicais livres, cujo ataque ao monômero gera radicais oligoméricos, os quais entram nas micelas, formando partículas de polímero, ou entram nas partículas de polímero já existentes (ZUBITUR; ASUA, 2001). As gotas de monômero agem como reservatórios que fornecem o monômero para a polimerização que ocorre principalmente dentro das partículas de polímero, via transferência de massa através da fase aquosa. Os aditivos são adicionados ao sistema com o objetivo de controlar o pH do meio, aumentar a eficiência dos iniciadores, controlar a massa molar do polímero, controlar o tamanho das partículas de polímero e aumentar a estabilidade coloidal (LEIZA; MEULDIJK, 2005).

A natureza heterogênea e compartimentalizada da polimerização em emulsão apresenta vantagens em relação a outros processos de radicais livres, como (THICKETT e GILBERT, 2007; KEMMERE et al., 1999; MARINANGELO, 2010):

- a taxa de reação relativamente elevada e produção de polímeros de alto massa molecular;
- possibilidade de obter um produto com elevado teor de sólidos e com viscosidade moderada;
- torna o aumento de viscosidade do meio mais brando com o uso de água como meio dispersante e, conseqüentemente, permite um bom controle da temperatura do processo, o que facilita a transferência de calor entre o conteúdo do reator e a camisa;
- possibilidade de se alcançar altas conversões, obtendo assim elevada eficiência e menores problemas com monômeros residuais.

Entretanto, o processo também apresenta desvantagens, como a necessidade de aplicação de grande quantidade de aditivos (plastificantes, antioxidantes, biocidas e agentes de transferência de cadeia), o que pode afetar a qualidade do produto final, principalmente elevando o grau de impureza. O processo pode envolver um custo maior se o produto final desejado for constituído de polímero seco, uma vez que é preciso fazer a remoção do meio dispersante. Também há dificuldade de estabilização da emulsão e, conseqüentemente de se evitar a formação de coágulos (MARINANGELO, 2010).

2.1.2 Polimerização em solução

A polimerização em solução é um processo homogêneo que pode envolver um ou mais monômeros, iniciador e um solvente. O solvente age como diluente e auxilia na transferência de calor no meio reacional. O solvente dissolve tanto os monômeros como o polímero, de maneira que no processo haja uma solução molecular dos monômeros no começo da reação e uma solução molecular das diferentes espécies de polímero no final da reação (HANSEN, 2005).

O solvente permite a fácil agitação, desde que a viscosidade da mistura seja baixa, porém seu uso junto ao monômero requer maior segurança. O controle térmico é muito mais fácil na polimerização em solução comparado à polimerização em massa (ODIAN, 1991). Contudo, o solvente pode ser inconveniente durante a reação se houver a reação de transferência de cadeia para solvente. A purificação do polímero sintetizado via solução pode ser afetada devido à dificuldade de se remover o solvente (HAMIELEC; TOBITA, 1992). As polimerizações em emulsão e em solução podem ser realizadas em diferentes tipos de operações: batelada, batelada alimentada e contínuo.

2.2 Polimerização em reatores batelada, batelada alimentada e batelada intermitente

Os perfis de alimentação dos reagentes no processo (Figura 1) afetam diretamente a taxa de polimerização. No processo tipo batelada, todos os componentes são carregados no reator no começo do processo (FELDER; ROUSSEAU, 2012), o que torna a taxa de polimerização no início da reação maior. No entanto, no processo não há um adequado controle da composição do polímero formado, sendo essa falta de controle mais acentuada em processos em que a copolimerização usa monômeros com diferentes razões de reatividade. Nestes casos, é comum usar o processo de batelada alimentada, no qual o monômero menos reativo é colocado no início e o monômero mais reativo é alimentado gradativamente (ou então ambos os monômeros são alimentados gradativamente). No regime de batelada intermitente, por sua vez, a alimentação do monômero mais reativo é feita através de alíquotas em tempos determinados, os quais simulam, de certa forma, a operação de alimentação lateral no reator tubular.

Figura 1 – Diagrama representativo de reatores batelada, batelada alimentada e batelada intermitente (Assua, 2015; figura adaptada).

Chicoma (2006) estudou o efeito da alimentação lateral do monômero mais reativo no sistema de copolimerização em emulsão de acetato de vinil acrilato de butila em reator tubular pulsado de pratos perfurados (RCPPP). Esses resultados foram comparados aos obtidos em regime batelada e batelada intermitente utilizando-se um reator tanque de mistura em condições similares de operação ao reator tubular. Para comparar os diferentes regimes, os tempos de adição intermitente (do regime batelada intermitente) foram correspondentes ao tempo espacial do reator tubular. Portanto, cada adição intermitente no reator de tanque de mistura foi equivalente a uma alimentação lateral produzida no RCPMP. Para o cálculo da composição do copolímero foram realizadas análises de cromatografia gasosa (CG). A distribuição das massas moleculares foi analisada pela cromatografia com permeação em gel (CPG). Os resultados indicaram que é possível explorar o reator tubular, testar e comparar seu desempenho com um reator batelada intermitente.

A batelada intermitente influencia diretamente a taxa de polimerização do monômero menos reativo tornando-a mais controlada (CHICOMA, 2009). Ambos os perfis de alimentação (batelada alimentada e batelada com alimentação intermitente) são indicados para extinguir a deriva de composição. A batelada intermitente e batelada alimentada causam variação da fração de monômeros adicionados no copolímero ao longo da reação, trazendo deformidades que comprometem o desempenho do material. Isso ocorre tanto pela variação da composição de

monômero não reagido na mistura reacional, quanto pela diferença das razões de reatividade dos monômeros.

A principal característica do processo de polimerização em reator batelada alimentada é a sua maior flexibilidade operacional em relação aos outros processos, pois permitem manipular independentemente diversas variáveis, como alimentação de monômeros (puros, em solução ou emulsionados), iniciadores, emulsificantes, protetores coloidais e aditivos, agitação (velocidade e tipo de agitador) e temperatura (fixa ou variável) (PALMA, 2002).

2.3 Composição do copolímero

A copolimerização permite sintetizar polímeros com melhores balanços das propriedades para aplicações comerciais. A copolimerização é usada para produzir polímeros com valores de temperatura de transição vítrea (T_g) bem definida para aplicações específicas. Isto é feito copolimerizando monômeros cujo homopolímero apresenta alta T_g junto com monômeros cujo homopolímero apresenta T_g muito baixa. Adequando o teor dos dois comonômeros, é possível produzir copolímeros com T_g intermediária entre as T_g s dos respectivos homopolímeros.

A composição do copolímero não pode ser determinada exclusivamente através do conhecimento das taxas de homopolimerização de cada monômero. A equação da composição instantânea de um copolímero assume que a atividade química de uma cadeia em propagação depende apenas da unidade monomérica terminal. Esta cadeia de copolímero pode ser considerada como cadeia de primeira ordem de Markov. No sistema binário a possibilidade de acontecer quatro reações de propagação:

em que $R_{m,n,1}^*$ é a cadeia do copolímero vivo com m unidades monoméricas 1 (M_1) e n unidades monoméricas 2 (M_2) presas na cadeia do polímero, com centro ativo localizado no monômero terminal (M_1).

Os radicais $R_{m,n,1}^*$ e $R_{m,n,2}^*$ reagem com os monômeros M_1 e M_2 , produzindo os radicais poliméricos, $R_{m+1,n,1}^*$, $R_{m,n+1,2}^*$, $R_{m+1,n,1}^*$ e $R_{m,n+1,2}^*$. A microestrutura da cadeia é controlada pela reação de propagação, o que envolve a preferência de um radical por um ou outro monômero, propriedade conhecida como razão de reatividade. Além disso, o tipo de iniciador tem efeito desprezível.

A reatividade das espécies de propagação pode ser afetada pela unidade do penúltimo monômero e, nesses casos, o modelo é denominado cadeia de Markov de segunda ordem e a propagação consiste em oito reações.

A constante da taxa de propagação é geralmente assumida independente do comprimento da cadeia. Considerando uma copolimerização binária em batelada na qual as reações de propagação seguem o modelo terminal, as taxas específicas de polimerização serão determinadas pelas equações de balanço:

$$-\frac{1}{V} \frac{d(V[M_1])}{dt} = k_{11}[R_1^*][M_1] + k_{21}[R_2^*][M_1] \quad (5)$$

$$-\frac{1}{V} \frac{d(V[M_2])}{dt} = k_{12}[R_1^*][M_2] + k_{22}[R_2^*][M_2] \quad (6)$$

em que $[R_1^*]$ e $[R_2^*]$ são as concentrações totais dos centros ativos dos tipos 1 e 2 com

$$[R_1^*] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R_{m,n,1}^*] \quad (7)$$

$$[R_2^*] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R_{m,n,2}^*] \quad (8)$$

Dividindo a Equação 5 pela Equação 6 e considerando a hipótese de cadeia longa $k_{21}[R_2^*][M_1] = k_{12}[R_1^*][M_2]$, obtêm-se a equação da composição instantânea do copolímero, conhecida como equação de Mayo-Lewis:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{-(V[M_1])}{-(V[M_2])} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (9)$$

ou

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (10)$$

em que F_1 e F_2 são frações molares instantâneas dos monômeros 1 e 2 no copolímero produzido:

$$F_1 = \frac{d(V[M_1])/dt}{d(V[M_1])/dt + d(V[M_2])/dt} \quad (11)$$

$$F_2 = 1 - F_1 \quad (12)$$

e f_1 e f_2 são as frações molares dos respectivos monômeros na mistura de monômeros não reagidos.

$$f_1 = \frac{V[M_1]}{V[M_1] + V[M_2]} \quad (13)$$

$$f_2 = 1 - f_1 \quad (14)$$

As razões de reatividade são definidas por:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (15)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (16)$$

A equação de Mayo-Lewis é estritamente válida para cadeias de copolímero infinitamente longas, mas pode apresentar erro significativo aplicada a cadeias curtas.

Na síntese de copolimerização em batelada poderá ocorrer desvio na composição do copolímero ao longo do tempo devido à mudança na mistura de monômeros que não reagiu, esse desvio se relaciona com as razões de reatividade que podem, dependendo de seus valores, causar um consumo maior de um ou outro tipo de monômero. A fração molar f_1 do monômero 1 não reagido se relaciona com a conversão total dos monômeros x pela equação:

$$\frac{df_1}{dx} = \frac{(f_1 - F_1)}{(1 - x)} \quad (17)$$

sendo $f_1 = f_{10}$, $F_1 = F_{10}$ para $x = 0$ (HAMIELEC; TOBITA, 1992).

A relação entre f_1 e F_1 dada pela Equação 10 deve ser substituída na Equação 17, que pode ser resolvida numericamente ou analiticamente. A solução analítica para a equação (17), usando a equação (10) resulta na seguinte equação:

$$x = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{10}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{20}}\right)^\beta \left(\frac{f_{10} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma \quad (18)$$

em que α , β , γ e δ são definidos pelas equações:

$$\alpha = \frac{r_2}{(1 - r_2)} \quad (19)$$

$$\beta = \frac{(r_1)}{(1 - r_1)} \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{(1 - r_1 r_2)}{[(1 - r_1)(1 - r_2)]} \quad (21)$$

$$\delta = \frac{(1 - r_2)}{(2 - r_1 - r_2)} \quad (22)$$

Por fim a composição acumulada do copolímero ($\bar{F}_1$) é dada pela Equação 23.

$$\bar{F}_1 = \frac{[f_{10} - f_1(1 - x)]}{x} \quad (23)$$

A solução numérica da equação (17) é mais intensiva computacionalmente, porém oferece grande vantagem de calcular explicitamente f_1 em função da conversão global x , ao passo que na solução analítica (18) o cálculo de f_1 para um dado valor de x é implícito (i.e., requer procedimento iterativo).

2.4. Determinação das razões de reatividade

Para determinar os valores de razão de reatividade, usualmente se realizam ensaios experimentais de copolimerização em reator de batelada, medindo-se ao longo do tempo o consumo de cada um dos monômeros (e com isso determinando-se f_1 , f_2 e x) e medindo-se também a composição acumulada do copolímero ($\bar{F}_1$ e $\bar{F}_2$) ou calculando-a, por balanço de massa, a partir do consumo dos monômeros 1 e 2.

Se as conversões forem suficientemente pequenas, pode-se aproximar as composições medidas (acumuladas) como se fossem as instantâneas ($\bar{F}_1 \cong F_1$ e

$\bar{F}_2 \cong F_2$) e então usar a Equação 10 (Mayo-Lewis) para ajustar os valores de r_1 e r_2 . Considera-se que a polimerização é controlada quimicamente e não há limitações difusionais. Isto é geralmente verdade apenas para conversões muito pequenas, i.e. <5% com valores variando levemente de sistema para sistema (POLIC et al., 1998; O'DRISCOLL & REILLY, 1987). A geometria também é importante. O sistema deve ter pequeno diâmetro, para evitar efeitos difusionais.

Esta suposição não precisa ser feita ao se usar a fórmula integrada (equação 14 e 19), o que permite o trabalho em faixas maiores de conversões. O método obtido com a integração analítica é descrito por Meyer & Lowry e pode ser utilizado para estimar valores de razões de reatividade de reação a taxas de conversão baixas para moderadas, com um limite superior de 30-50% (KAZEMI et al., 2011).

Da mesma forma, pode-se trabalhar com a integração numérica da equação (13), junto com a equação (19), também igualmente válida para conversões mais elevadas.

Algumas suposições deste modelo incluem: a reação deve ser isotérmica – o que não é tão problemático já que as razões de reatividade são funções fracas da temperatura para vários sistemas – e o volume da solução não deve diminuir consideravelmente. Além disso, a principal suposição é a de que as razões de reatividade ficam constantes durante a reação e independem da conversão. No entanto, é notório que em altas conversões, até as reações de propagação passam a ser controladas pela difusão, o que leva a um erro associado ao cálculo em estudos cinéticos para moderadas a altas conversões (KAZEMI et al., 2011).

Os métodos encontrados na literatura utilizam valores de f_1 e F_1 obtidos experimentalmente para estimar os valores das razões de reatividade do copolímero usando algum método de regressão. A Tabela 1 contém os principais métodos de estimação das razões de reatividade.

Tabela 1 - Principais modelos estatísticos de composição copolimérica.

Métodos	Utilidade	Equação de copolimerização diferencial	Referência
Walling-Briggs	Modelo simples e confiável de cálculo da composição do copolímero para conversão zero a partir de dados de conversão não-zero.	Modelo penúltimo (2 parâmetros)	Czerwinski, 1997
Integração numérica	Modelo de integração numérica do modelo de Mayo-Lewis. Comparado com Meyer-Lowry é mais intensivo computacionalmente, porém evita transformações que podem distorcer a estrutura do erro.	Modelo penúltimo (4 parâmetros)	Czerwinski, 1997
Fineman-Ross	Modelo tendencioso em direção a pontos com baixa ou alta concentração de monômeros.	Linear	Puskas et al., 2006
Kellen Tüdös	Modelo aplicado em reações de baixos e altos níveis de conversão. Reduz o erro em r_1 e r_2 . Seu gráfico com distribuição linear permite melhor distribuição simétrica dos dados e pode produzir melhores resultados.	Linear	Puskas et al., 2006
Meyer-Lowry	Modelo resultante da integração analítica da equação de Mayo-Lewis usado em reações de baixo a moderados níveis de conversão (30 – 50%) sendo o alcance de 25 a 30% de conversão mais segura.	Linear	Kazemi et al., 2011
Tidwell-Mortimer	Modelo utiliza apenas um par ideal de valores de r_1 e r_2 e o erro é quantificado em termos significativos.	não-linear	Tidwell e Mortimer, 1965

2.5 Predição aproximada das razões de reatividade

Para as copolimerizações mais usadas industrialmente e mais estudadas na literatura científica, encontram-se tabelados os valores experimentais de razões de reatividade para diferentes pares de monômeros. No entanto, para situações em que o sistema de copolimerização ainda não foi estudado experimentalmente, e para o qual não existem valores reportados de razões de reatividade na literatura, foram desenvolvidos alguns métodos de previsão de r_1 e r_2 . Tais métodos se baseiam em algumas premissas teóricas sobre as reações entre um radical livre e uma molécula do monômero, buscando correlacionar a estrutura química com a reatividade, e as equações resultantes contém parâmetros que dependem da estrutura dos monômeros e dos correspondentes radicais. Tais parâmetros podem ser ajustados usando os valores de razão de reatividade já determinados experimentalmente para

alguns sistemas. Com estes parâmetros, os valores de r_1 e r_2 para outros sistemas podem ser então estimados.

Três fatores podem afetar a capacidade de um determinado monômero de participar de uma copolimerização. O primeiro fator está relacionado com monômeros que possuem estruturas volumosas e alguns monômeros 1,2-dissubstituídos. Esses monômeros, embora possam ser modificados com outros radicais, em geral não sofrem homopolimerização e, conseqüentemente seus valores de reatividade são geralmente próximos a zero. O segundo fator é considerado no método *Q-e Scheme*, em que está associado à estabilização por ressonância do radical que resulta na diminuição de sua reatividade e em sua capacidade de atacar outra molécula monomérica. O terceiro fator que pode afetar a copolimerização está relacionado à polaridade da dupla ligação em que um substituinte doador de elétrons polariza a dupla ligação até certo ponto e um substituinte que faz o processo inverso, ou seja, retira elétrons. Um monômero portador de um substituinte doador de elétrons tenderá adicionar-se preferencialmente a um radical derivado de um monômero, transportando um elétron com uma configuração substituinte, e vice-versa. Pode até acontecer de um complexo de transferência de carga se formar entre monômeros (REMPP; MERRILL, 1991).

O método *Q-e Scheme* de Alfrey e Price (1947) é um dos métodos mais utilizados, em que compreende encontrar constantes que caracterizam a reatividade de cada radical ou monômero a partir de seus parâmetros de ressonância e polarização que caracterizam a estrutura radical-monômero (e) e a constante Q que descreve a reatividade geral dos monômeros. A constante é proporcional às cargas eletrostáticas residuais nos respectivos grupos de reação (REMPP; MERRILL, 1991).

Na copolimerização há possibilidade de aplicar o método *Q-e Scheme* para fazer previsão do valor da razão de reatividade dos pares de monômeros que ainda não foram submetidos a uma copolimerização. Para a reação entre radical e monômero as constantes de propagação são descritas pelas seguintes equações:

$$K_{11} = P_1 Q_1 \exp - e_1^2 \quad (24)$$

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp - e_1 e_2 \quad (25)$$

$$K_{22} = P_2 Q_2 \exp - e_2^2 \quad (26)$$

$$K_{21} = P_2 Q_1 \exp - e_2 e_1 \quad (27)$$

em que P e Q são relacionados com a estabilização da ressonância do radical R^* e do monômero M , respectivamente, e e_1 e e_2 são parâmetros relacionados com as suas propriedades polares. Assumindo que o valor semelhante de e se aplica para o monômero e para o seu correspondente radical, em que e_1 define a polaridade de M_1 e R_1^* , enquanto que e_2 define a polaridade de M_2 e R_2^* , pode-se escrever expressões para K_{11} , K_{12} , K_{21} e K_{22} . Para determinar a razão de reatividade dos monômeros M_1 e M_2 combinando as Equações 24 a 27 com as Equações 15 e 16 obtêm-se as equações (ODIAN, 1991):

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp - e_1 (e_1 - e_2) \quad (28)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp - e_2 (e_2 - e_1) \quad (29)$$

Na formulação deste método, os valores de Q e e são atribuídos aos monômeros com base nos valores conhecidos (medidos) de razão de reatividade, sendo que para o estireno, tomado como padrão, foi atribuído arbitrariamente os valores de referência $Q = 1$ e $e = -0,80$ (ODIAN, 1991). Valores de Q e e dos demais monômeros podem ser obtidos, primariamente, a partir de valores experimentais de razões de reatividade entre estireno e estes monômeros aplicando as equações (28) e (29), ou então, secundariamente, a partir das razões de reatividade experimentais dos pares de co-monômeros para os quais os valores de Q e e de um dos monômeros já tenham sido determinados.

Com os valores de Q e e assim determinados, é possível aplicar as equações (28) e (29) para calcular valores aproximados das razões de reatividade para pares de monômeros que ainda não foram estudados experimentalmente.

Apesar das considerações teóricas, o esquema Q - e pode ser considerado como uma abordagem empírica para correlacionar os valores de razão de reatividade com um parâmetro Q que descreve um fator de ressonância (incluindo

em algum grau também efeitos estéricos) do monômero e um parâmetro e que descreve a fator de polaridade.

2.6 Copolimerização de estireno e VeoVa 10

O monômero neodecanoato de vinila é comercializado com o nome VeoVa-10™ e também é conhecido na indústria como monômero éster vinílico do ácido neodecanóico (UNZUÉ; URRETABIZKAIA; ASUA, 2000).

A descoberta do monômero neodecanoato de vinila (Veova 10) se deu a partir da reação de olefinas com monóxido de carbono e água, na presença de ácidos fortes, para formar ácidos neocarboxílicos ramificados. O pesquisador Herbert Kock, na década de 1950, observou que as reações de isomerização ocorrem antes de o carbocátion reagir com o monóxido de carbono e o ácido resultante é composto por um número de isômeros (SMITH et al., 1993). O ácido neocarboxílico pode ser convertido em monômero vinil éster pela reação com acetileno como é representado na Figura 2 (ARRIAGA; VANAKEN, 2013).

Figura 2 - Reação de H. Koch para a produção de neo-ácidos (Arriaga e Vanaken, 2013).

O monômero VeoVa possui alta hidrofobicidade com uma estrutura α -carbono substituída na ramificação terciária (Figura 3). O VeoVa 10 possui dez átomos de carbono na ramificação. Os grupos alquílicos neocarboxílicos presentes na estrutura deste monômero são resistentes à degradação em condições alcalinas, pois não há hidrogênio no átomo de carbono α . A estrutura terciária é ramificada com grupos de hidrocarbonetos hidrófobos volumosos e fornece aos monômeros de neo-ésteres uma natureza altamente hidrofóbica e uma baixa tensão superficial. Além disso, eles possuem uma forte resistência à hidrólise e não degradam sob a influência da radiação ultravioleta (SIMAL; HAVAUX; VANAKEN, 2015).

Figura 3 - Estrutura química do monômero VeoVa, onde R1 e R2 são grupos alquila contendo um total de 7 átomos de carbono.

Na indústria, o monômero VeoVa-10 é importante na fabricação de látex à base de água e também é usado como um aditivo na produção de látex de menor custo com base em acetato de vinila, para melhorar a resistência à água do filme seco. A copolimerização de VAc e VeoVa-10 apresenta valores de razão de reatividade dos monômeros muito próximos, se não idênticos, como mostra a Tabela 2. A grande adição de alquila também pode melhorar a resistência à hidrólise alcalina e pode reduzir a temperatura de transição vítrea do polímero.

Tabela 2 – Razões de reatividade dos monômeros VAc e VeoVa-10.

r_1	r_2	Fonte bibliográfica
0,744	1,382	Wu et al. (2002)
0,99	0,92	Momentive Ind. (2012)
≈0,99	≈0,99	Agirre et al. (2013)

O mercado de resinas é limitado a preço e não acompanha evolução tecnológica desenvolvida em laboratório por pesquisadores especializados. Esta dificuldade tem exigido atenção das indústrias a investirem em tecnologia e ampliação de seus polos para acompanharem a demanda, principalmente a demanda de insumos customizados para clientes específicos.

Nos anos de 2010, a indústria de resinas sofreu com a alta do preço dos monômeros acrílicos. Para contornar o problema, os fabricantes passaram a ampliar o uso de monômeros alternativos e, com o corte da taxa de importação do monômero VAc como incentivo fiscal, o consumo desse cresceu consideravelmente e a previsão para 2020 é que chegue a 8 quilo toneladas, conforme a Figura 4, publicada em 2015 pelo site Grand View Research.

Figura 4 - Volume global do mercado de monômero de acetato de vinila (VAc) por aplicação, 2012-2020 (Kt) (<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/vinyl-acetate-monomer-vam-market>, acesso 20/03/2018).

Os monômeros estireno e VeoVa-10 apresentam baixa solubilidade em água a 20°C: 0,03g/100g de água e 0,001g/100g de água, respectivamente. Portanto, por serem pouco solúveis, estes monômeros dependem de emulsificantes para proporcionar estabilidade coloidal para suas gotas e para as partículas de polímero. Na polimerização em emulsão pode ocorrer limitação na difusão do monômero VeoVa-10 na fase aquosa desde as gotículas de monômero até as partículas de polímero, reduzindo assim a taxa de polimerização global (R_p) (BALIC et al. 1997).

A diferença de razão de reatividade entre um monômero éster vinílico e o estireno torna quase impraticável a copolimerização em emulsão, visto que haverá variação na composição do meio reacional.

Visando evitar a coagulação das partículas de látex, faz-se necessário o uso de dois emulsificantes na formulação, sendo estes aniônico e não-iônico (SMITH et al., 1993). O emulsificante aniônico confere uma camada eletricamente carregada ao redor da superfície da partícula, causando a repelência destas partículas por meio de forças eletrostáticas. O emulsificante não-iônico ou emulsificante reativo, por sua vez, proporciona a estabilização estérica das partículas por meio do mecanismo de atração da água ao redor das mesmas, impossibilitando a dessorção e migração do emulsificante durante a formação do filme (OLIVEIRA; MEI, 2009).

2.7 Formação de filme de látex

A formação de filme de látex é um processo complexo no qual as etapas mais importantes como a evaporação da água, a coalescência das partículas de polímero e a interdifusão (autoadesão) são representadas na Figura 5. A evaporação da água conduz em primeiro lugar a uma redução da distância média interpartículas. As principais forças envolvidas são a repulsão eletrostática e as forças de Van der Waals (dispersivas).

Figura 5 - Formação de filme de látex.

Quando há um teor de sólidos crítico, as partículas entram em contato umas com as outras e começam a se deformar. Alguns estudos explicam essa deformação por meio das forças motrizes, porém são recentes e demonstram-se contraditórios. As forças de resistência para o processo de coalescência, ainda são pouco caracterizadas (HEYMANS; DANIEL, 1995).

O grau de fusão de partículas de látex consiste no mecanismo em que as forças capilares e as forças de superfície agem em conjunto e promovem a coalescência. A facilidade com a qual ocorre a formação de película depende das propriedades viscoelásticas do polímero e a sua temperatura de formação de filme (TMFF). Por outro lado, abaixo da TMFF, a formação do filme não ocorre e, após a evaporação da água, o produto resultante é um pó sem qualquer coesão, em vez de uma película lisa contínua (ECKERSLEY; RUDIN, 1990).

Na literatura são encontrados resultados experimentais e modelagens matemáticas de copolimerização em emulsão de VeoVa-10 e acetato de vinila. Unzué, Urretabizkaia e Asua (2000) estudaram a cinética de polimerização em emulsão dos dois monômeros (VAc - VeoVa 10) controlando a temperatura do reator e considerando o valor da taxa de geração de calor igual à taxa de remoção de calor. Verificou-se que a alta massa molecular do polímero pode ser obtida ao se conduzir

o processo a altas temperaturas. Também houve redução de 40% no tempo de processo, mantendo a qualidade do produto (UNZUÉ; URRETABIZKAIA; ASUA, 2000).

Wu et al. (2002) estudaram experimentalmente a diferença entre a taxa de alimentação dos monômeros e o modo de alimentação dos mesmos. Através da polimerização em miniemulsão dos monômeros VeoVa-10 e VAc em processo batelada alimentada os pesquisadores conduziram os experimentos de duas formas. Primeiro, o VeoVa-10 foi alimentado puro no reator durante toda a reação e na segunda forma o VeoVa-10 foi emulsionado com o acetato de vinila, emulsificantes e água e alimentado durante a reação. No primeiro processo houve fraca dispersão do VeoVa-10 mesmo durante o período de nucleação. As partículas pequenas diminuíram a velocidade de reação e modificou a evolução da composição do polímero. Nas reações em que houve a alimentação da pré-emulsão, o emulsificante residual da semente de látex, em conjunto com a propensão de nucleação homogênea, resultou na nucleação heterogênea durante todo o processo batelada alimentada. Em todos os experimentos foi observada apenas uma Tg, o que significa que ambas as alimentações foram eficazes. Porém, concluiu-se que a taxa de polimerização foi afetada principalmente pela taxa de alimentação dos monômeros ao invés do modo de alimentação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção contém a descrição da metodologia aplicada no projeto. Também apresenta a descrição de cada experimento, a parte analítica e o tratamento dos dados.

O projeto foi dividido em duas partes. Ensaios de copolimerização em solução foram realizados a fim de gerar dados para a determinação das razões de reatividade entre os monômeros estireno e VeoVa 10. Uma segunda fase do projeto envolveu a realização de ensaios de copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa 10 para verificar a possibilidade de obtenção de partículas poliméricas do copolímero dispersas em meio aquoso.

Nesta seção são descritos os materiais e equipamentos usados nos experimentos, bem como a descrição de cada processo realizado. Também são descritas as técnicas de caracterização utilizadas nas medições experimentais.

3.1 Materiais

A Tabela 3 lista as principais propriedades das substâncias químicas utilizadas nas reações e na caracterização do polímero obtido. Os reagentes apresentam a seguinte composição: a mistura de isômeros de neodecanoato de vinila (VeoVa-10), com 5 ppm de monometil éter de hidroquinona como inibidor (Sigma-Aldrich); estireno, >99% (Merck Millipore); tolueno, >99,5 (Química Moderna); hidroquinona, >99% (Sigma-Aldrich); acetona, >99,5% (Sigma-Aldrich) e azobisisobutironitrila.

Tabela 3 - Propriedades dos compostos utilizados nos experimentos.

Composto	Descrição	Massa Molar (g/mol)	Densidade relativa	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)
Estireno ^(a)	Monômero	104,15	0,909	145,0	-30,6
Veova 10 ^(b)	Monômero	198,0	6,8	247	-20
Tolueno ^(a)	Solvente	92,14	0,865	111,0	-95,0
AIBN ^(a)	Iniciador	164,21	1,100	236,2	103,0
Acetona ^(c)	Agente de precipitação	58,08	2,0	56,1	-17
Persulfato de amônia ^(c)	Iniciador	228,18	1,98	ND	120
Lauril éter sulfato de sódio ^(c)	Emulsificante	288,38	1,05	100	ND
Nonilfenol etoxilado ^(c)	Emulsificante	>500	ND	ND	<5
Carbonato de sódio	Agente tamponante	105,98	2,53	1600	854
Água destilada e deionizada	Meio dispersante	1	1	100	0
Hidroquinona ^(c)	Inibidor	110,11	1,33	285	170,3

*ND: não disponível.

Referências: ^(a) Aguiar (2013); Referências da internet: ^(b) Hexion (2015), ^(c) CETESB (2017).

3.2 Equipamentos

3.2.1 Glove Box

As polimerizações em solução foram feitas pela técnica da polimerização em ampolas. O preparo da mistura reagente a ser colocada nas ampolas deve ser feito em atmosfera inerte, sem oxigênio, pois este gás age como inibidor da polimerização por reagir com os radicais livres, diminuindo a taxa de propagação, afetando assim a conversão de polímero. A *glove box*, projetada e construída para este projeto (Figura 6), está provida de um medidor de concentração de oxigênio da Instrutherm modelo MO-900 com passagem constante de nitrogênio, a fim de evitar a presença de oxigênio no meio. A Figura 7 apresenta o diagrama experimental genérico das instalações em que foram preparadas as ampolas.

Figura 6 – Desenho técnico do projeto da *glove box*.

Figura 7 - Diagrama experimental genérico das instalações da *glove box*.

3.2.2 Equipamento para polimerização em solução em ampolas

Foi aplicada a técnica de polimerização em ampolas com objetivo de reduzir custos e evitar a liberação de compostos orgânicos voláteis. As ampolas de borossilicato com capacidade de 10 mL (comprimento 10 mm e diâmetro aproximado de 13 mm) foram preparadas dentro da *glove box*, preenchidas com volume de aproximadamente 7 mL, fechadas, e posteriormente adicionadas ao banho termostático. A Figura 8 mostra o esquema utilizado para a polimerização em ampolas.

Figura 8 – Esquema do aparato utilizado para a polimerização em ampolas.

3.2.3 Equipamento para polimerização em emulsão em reator

As reações de polimerização em emulsão foram realizadas em processo de batelada alimentada e batelada com alimentação intermitente de acordo com o esquema apresentado na Figura 9. O sistema foi composto de um reator encamisado equipado com condensador de bolas para refluxo, agitador mecânico modelo IKA-

WERKE Eurostar Power Control, hélice de vidro, receptor da pré-emulsão, dosador e controlador de temperatura. Para evitar a inibição da reação pela presença de oxigênio dentro do reator, foi necessário borbulhar gás nitrogênio no meio reacional.

O condensador de bolas interligado a uma torneira com saída de água à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) teve a função de condensar qualquer tipo de reagente que escapasse da reação. Por meio desse sistema é possível identificar se há perda de voláteis que possa afetar a conversão dos monômeros.

Figura 9 – Sistema de reator batelada alimentada e batelada intermitente utilizado nos experimentos.

3.3 Metodologias experimentais

3.3.1 Polimerização em solução

Os reagentes foram pesados antes de entrarem na *glove box*. O tolueno foi pesado em recipiente de vidro fechado contendo uma barra magnética e colocado no agitador magnético com corrente de gás nitrogênio para ser inertizado por 40 minutos (a perda por vaporização foi avaliada em um ensaio como menor que 0,02 g). Em seguida, os monômeros estireno e VeoVa-10 foram adicionados no mesmo recipiente. O iniciador AIBN foi pesado separadamente. Depois da verificação da presença de todos os equipamentos, vidrarias e reagentes necessários dentro da *glove box*, a mesma era vedada e, feita a aplicação alternada de vácuo e passagem de gás nitrogênio por quatro vezes, para inertizar a atmosfera do ambiente, o que

era verificado por meio de medidor de oxigênio. O controle da pressão e temperatura era feito manualmente a partir da leitura destes valores em um medidor Arduino Uno.

A solução de tolueno e monômeros era submetida à agitação magnética e borbulhamento de gás nitrogênio por 20 minutos. Logo após a adição do iniciador à solução, que se dissolvia em 10 minutos com a agitação magnética, as ampolas (tubos de ensaio de vidro com capacidade de 10 mL com tampa rosca) eram preenchidas com o auxílio de uma pipeta Pasteur, fechadas dentro da *glove box* e então levadas ao banho termostático à temperatura de 80°C (Figura 10).

Figura 10 - Esquema do aparato experimental da polimerização em solução em ampolas com a *glove box*.

As polimerizações em solução foram realizadas a 80°C durante 5 horas, com variação na composição de monômeros na solução com tolueno e na fração de monômeros inicial, mantendo a concentração de iniciador em 1% molar. Com isso, foram realizados quatro experimentos diferentes com duplicatas e em ordem aleatória, como ilustrado na Tabela 4. Além destes experimentos foi realizada uma reação (com repetição) às mesmas condições com duração de 12 horas, desejando-se obter máxima conversão possível dos monômeros em polímero.

Tabela 4 – Formulação e composição das soluções utilizadas nos experimentos de polimerização em solução.

Ensaio	Estireno (mol)	VeoVa 10 (mol)	Tolueno (mol)	AIBN (mol)	Porcentagem total de monômero (%)	Razão molar Estireno/VeoVa-10
1	10	10	79	0,8	20	50/50
2	14	6	79	0,8	20	70/30
3	15	15	69	0,8	30	50/50
4	21	9	69	0,8	30	70/30

3.3.2 Polimerização em emulsão

As reações de polimerização em emulsão em regime batelada alimentada foram realizadas em um reator encamisado, com produção de sementes poliméricas, dependendo de duas alimentações simultâneas durante quatro horas: uma alimentação da solução de iniciador em água e outra da pré-emulsão de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 5.

A pré-emulsão foi preparada em um recipiente de vidro com agitação mecânica com uma barra magnética. Primeiro foi adicionada água ao recipiente, e adicionados os emulsificantes, que foram homogeneizados individualmente com agitação de 200 rpm na temperatura de 50 °C por aproximadamente 15 minutos cada. Então foram adicionados carbonato de sódio (agente tamponante) e os monômeros. Para chegar à mistura homogênea e estável, a agitação da pré-emulsão foi elevada a agitação de 400 rpm por cerca de 5 minutos.

Foi adicionado ao reator a 80°C água, emulsificante, iniciador e 4% em massa da pré-emulsão para a produção de sementes durante 30 minutos. Após a produção de sementes, a pré-emulsão foi alimentada ao reator com o auxílio de uma mangueira interligada a uma bomba peristáltica, com vazão controlada. A solução aquosa de iniciador foi alimentada ao reator através de uma bureta.

Tabela 5 – Formulações utilizadas nas reações em emulsão em regime batelada alimentada (% mássica).

Reator (carga inicial)	Semi_A (% mássica)	Semi_C e Semi_D (% mássica)
Água	10,0	12,27
SDS	----	0,291
Nonilfenol (9.5)	----	0,245
Carbonato de sódio	0,047	0,045
Pré-emulsão		
Água	18,73	20,67
SDS	2,2	1,82
Nonilfenol (9.5)	1,99	1,60
Carbonato de sódio	0,053	0,052
Estireno	1,70	1,65
Veova10	41,4	40,11
Iniciador (semente)		
Água	5,33	3,88
Persulfato de amônia	0,80	0,530
Iniciador (alimentado)		
Água	16,13	15,63
Persulfato de amônia	1,61	1,21

As reações de polimerização em emulsão em regime batelada intermitente foram realizadas em um reator encamisado assim como a batelada alimentada, porém seguindo a formulação da Tabela 6 apenas o monômero mais reativo (estireno) foi alimentado em cinco alíquotas no intervalo de seis minutos, ou seja, foi adicionado estireno ao reator durante a reação nos tempos 6,12,18, 24 e 30 minutos com o auxílio de uma microseringa Hamilton, normalmente utilizada em amostradores automáticos.

Tabela 6 – Formulações utilizadas nas reações em emulsão em regime batelada intermitente (% mássica).

Reator (carga inicial)	BatInt_VVS1 BatInt_VVS2
Água	36,82
SDS	2,11
Nonilfenol (9.5)	1,85
Carbonato de sódio	0,097
Veova10	40,11
Iniciador	
Água	15,63
Persulfato de amônia	1,74
Alimentação Intermitente	
Estireno	1,65

3.4 Técnicas de caracterização e análise

3.4.1 Gravimetria

A técnica clássica de gravimetria por volatilização foi empregada para quantificar o teor de sólidos não voláteis. Este método analítico consiste no isolamento ou pesagem de um composto na forma mais pura possível, ou seja, a amostra sujeita à análise passa por perda de massa, por meio da evaporação dos componentes voláteis da amostra (monômero não polimerizado e água) em uma estufa (BARBOSA, 2015).

O método de análise por gravimetria é considerado simples e de baixo custo, apresenta resultados precisos e a medida é feita diretamente usando balança analítica e uma estufa com temperatura controlada. Contudo, apresenta desvantagens, como: o longo tempo de análise, requer grandes quantidades de

amostra e, conseqüentemente está susceptível ao acúmulo de erros (BARBOSA, 2015).

A técnica de gravimetria foi usada para obter dados do teor de sólidos, e a partir destes, foi calculada a conversão global e conversão instantânea. As amostras coletadas foram acondicionadas em cápsulas de alumínio contendo aproximadamente 1,2 g de solução aquosa de hidroquinona (que tem a função de interromper a polimerização) a 1%, para as amostras da polimerização em emulsão, e para as amostras da polimerização em solução, a solução foi feita em acetona. Posteriormente, a massa da amostra foi medida e as cápsulas foram conduzidas a uma estufa a 65°C por um período de 72 h ou até massa constante. As amostras foram recolhidas periodicamente durante a reação. Na primeira hora de alimentação, as amostras foram retiradas a cada dez minutos e, as demais amostras foram retiradas em intervalos de vinte e trinta minutos. A Figura 11 mostra o esquema representativo da técnica de gravimetria.

Figura 11 – Esquema representativo da análise gravimétrica por volatilização.

A conversão experimental global pelo método da gravimetria é dada pela Equação 30, em que y_{m0} é a fração mássica de monômero no meio reacional inicial, m_3 é a massa da placa com a amostra seca, m_2 é a massa da placa com a massa da amostra somada às gotas de solução de hidroquinona em acetona e m_1 é a massa da placa com a solução de hidroquinona.

$$X_{glob_{grav}} = \frac{(m_3 - m_0)}{(m_2 - m_1)y_{m0}} \quad (30)$$

3.4.2 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) é o método de separação de misturas através da interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária sólida (CGS) ou líquida (CGL) e uma fase móvel (líquido ou gás). Este fenômeno ocorre porque as interações moleculares atraem as moléculas da fase móvel para a fase estacionária em diferentes graus conforme a natureza das moléculas e da fase estacionária. A fase móvel, definida como gás de arraste quando gasosa, move sobre a fase estacionária, porém, a fase móvel não interage com a amostra, apenas a carrega através da coluna que contém a fase estacionária (DEL GRANDE, 2014).

A técnica de CG é aplicada à separação de misturas compostas por substâncias que podem ser arrastadas por um fluxo de gás, ou que se dissolvem parcialmente no gás, ou seja, misturas constituintes de voláteis ou semi-voláteis, que tenham ponto de ebulição até 300°C e que são termicamente estáveis.

Os detectores são dispositivos que examinam continuamente o material diluído que deixa a coluna, gerando um sinal na passagem da substância separada. Existem vários tipos de detectores, como: detector por condutividade térmica (DCT), detector por captura de elétrons (DCE) e detector por ionização de chama (DIC ou FID).

No presente trabalho foi utilizado o detector por ionização de chama FID, em que íons gerados durante a queima dos eluatos em uma chama de hidrogênio na presença de ar fornecem as concentrações de monômeros residuais ao longo das reações.

As análises cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo gasoso GC-17A com amostrador automático Headspace HSS 4^a, ambos da marca Shimadzu, e um detector de ionização de chamas (FID), coluna Phoenomenex, tipo Zebron ZB Wax-Plus com 15 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme; acoplado a um microprocessador com software CLASS GC 10 para aquisição, processamento e quantificação dos dados. As concentrações residuais de monômeros nas amostras retiradas ao longo das reações e o cálculo da composição do polímero foram determinados a partir do cromatógrafo gasoso e comparados aos resultados obtidos pelo espectrofotômetro por infravermelho.

A cromatografia gasosa (CG) foi utilizada para quantificar a fração de monômeros residuais. Foram adicionados aos frascos de aproximadamente 10 mL, 0,01 g de amostra e 0,003 g de solução de hidroquinona 1% em acetona, para impedir a polimerização após a amostragem. Os frascos foram selados e conduzidos ao sistema de amostragem automática com *head space*. O cromatógrafo foi programado com o aquecimento da amostra até 120°C e então a fase gasosa resultante da evaporação da amostra é injetada na coluna cromatográfica (acondicionada a 70°C). O aumento de temperatura da coluna foi programado a uma taxa de 10°C/min, por 7 minutos até 250°C. A pressão no interior da coluna, 178 kPa permaneceu constante nos primeiros 10 minutos, subindo a 185 kPa a uma taxa de 2 kPa/min e permaneceu constante até o tempo final de análise. A Tabela 7 mostra as condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas.

Tabela 7 - Condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas das polimerizações em solução.

Condição	Valor
Temperatura do injetor	200°C
Temperatura do detector	250°C
Temperatura da seringa	120°C
Pressão do ar sintético para o <i>head space</i>	3 kgf/cm ²
Pressão do ar sintético para a chama	30 kPa
Pressão de H ₂ para a chama	50 kPa
Pressão à entrada da coluna	178 kPa
Vazão de He na coluna	2,58 mL/min

3.4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho baseia-se na natural absorção, pelas moléculas orgânicas, da energia na região IV, que promove um aumento nos níveis de energia vibracional e rotacional molecular das ligações químicas existentes nestas moléculas. Os átomos que compõem a molécula oscilam ou vibram constantemente em torno das ligações moleculares em frequências definidas pela força das ligações e pela natureza dos átomos envolvidos (TAVARES, 2015).

No espectro de IV, um pico de absorção irá aparecer se a frequência da radiação incidente corresponder exatamente à frequência da vibração das ligações moleculares (ou seus tons e sobretons) e, sua intensidade é diretamente proporcional ao quadrado da variação do momento dipolar. Portanto, modos

vibracionais de grupos funcionais específicos são conhecidos e podem ser utilizados para a identificação de moléculas orgânicas.

O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, da sigla em inglês) é utilizado para obtenção dos espectros IV e permite a decomposição da radiação registrada no detector em suas diferentes frequências, obtendo-se vários interferogramas (intensidade registrada no detector em função do tempo) que são acumulados e transformados em espectros no domínio de cada frequência.

A espectroscopia de IV pode ser utilizada também quantitativamente do mesmo modo que outros tipos de espectroscopias como o UV-Visível, por meio de uma calibração prévia que relaciona a concentração do analito com a absorbância da amostra em um ou mais comprimentos de onda, classicamente pela Lei de Lambert-Beer (Equação 31), e assim construindo-se uma curva de calibração que, após testes de validação, podem prever as concentrações do analito em reações,

$$A = \varepsilon bc \quad (31)$$

em que A é a absorbância, ε é o coeficiente de absortividade molar, b é o caminho óptico e c é a concentração da espécie.

Portanto, as grandes vantagens da utilização do equipamento de FTIR estão na rápida obtenção de espectros, na pequena quantidade de amostra necessária e na possibilidade do monitoramento da conversão e das frações molares de cada monômero na mistura não reagida e no copolímero.

Assim neste estudo, para quantificar as frações dos monômeros residuais, as análises foram feitas pelo espectrofotômetro por Infravermelho na marca *Mettler Toledo*, modelo React 45m IR por Transformada de Fourier, ATR (Refletância Total Atenuada) com uma célula de amostragem com sonda de diamante e controle de temperatura para análise de amostras líquidas. O analisador é acoplado a um microprocessador com software IC-IR™, versão 4.2.26.0, para aquisição e processamento de espectros, construção de modelos de calibração univariado e multivariado e quantificação. A solução líquida foi retirada da ampola, em que ocorreu a reação, e injetada diretamente na célula de amostragem.

As análises quantitativas por espectroscopia no IV também possibilitaram o monitoramento da conversão e das frações molares de cada monômero na mistura não reagida durante a reação. Para tal quantificação foi necessário fazer curvas de calibração específicas, ajustes iniciais e descontar os espectros de *background*. No caso das polimerizações em solução foram consideradas como *background* os espectros de amostras contendo apenas as quantidades em massa de tolueno e iniciador.

Considerando a complexidade de identificar regiões espectrais específicas de cada monômero e do polímero do sistema, o método de calibração multivariada foi empregado para tratar os dados espectrais. Devido ao número considerável de espécies químicas da amostra em estudo, foi necessária a utilização de valores de absorvância em mais de um número de onda, possibilitando assim a extração de maior número de informações.

A calibração multivariada envolveu as seguintes etapas:

- a. Preparo e quantificação de amostras padrão, que integraram o conjunto de calibração ou treinamento (amostras *training*), cujo valor da propriedade de interesse era conhecido por construção da amostra e/ou previamente determinado por meio de uma técnica de referência.
- b. Registro do sinal analítico para obtenção da informação espectroscópica de cada amostra-padrão de calibração;
- c. Aplicação de tratamentos espectrais prévios, minimizando possíveis sinais indesejados nos espectros de IV;
- d. Construção do modelo de calibração, selecionando os espectros e atribuindo os valores de referência àqueles pertencentes ao conjunto de calibração que posteriormente foram correlacionados ao algoritmo de cálculo multivariado;
- e. Validação do modelo de calibração através da sua aplicação na quantificação de amostras de validação interna (predição de valores de amostras pertencentes ao conjunto de amostras teste) e externa (valor da propriedade de interesse conhecido das amostras externas e independentes daquelas usadas no conjunto de calibração);

Uma vez feita a calibração, o modelo de calibração validado pode ser usado na quantificação de amostras com concentrações conhecidas.

As soluções usadas como padrões analíticos na construção das curvas de calibração foram preparadas em faixa de concentrações que compreendeu as formulações empregadas no desenvolvimento das reações de polimerização em solução. Os reagentes foram pesados em balança analítica, em frascos de vidro tampados de acordo com as concentrações teóricas preestabelecidas. Posteriormente as amostras foram homogeneizadas em agitador magnético por um tempo mínimo de 10 minutos e analisadas no IV, conforme indicado na Figura 12.

Figura 12 – Esquema representativo das etapas do preparo dos padrões analíticos até a análise por IV.

Ao identificar a estabilização da medida no espectrofotômetro de IV, o procedimento de análise dos padrões analíticos sucedeu pela passagem dos monômeros puros para identificar os picos característicos de cada um deles, considerando o ar como *background*. A injeção das amostras na célula de líquido foi realizada pelo auxílio de uma seringa de vidro com volume entre 1 e 5mL não havendo a necessidade de diluição ou preparo das amostras. Foi coletado o espectro *background* (tolueno e iniciador) e descontado dos demais espectros pela ferramenta oferecida pelo *software*.

Posteriormente, as amostras-padrão foram analisadas e as curvas de calibração foram construídas com o emprego do algoritmo NIPALS (do inglês, *Non-linear Iterative Partial Least Squares*) pelo método de calibração multivariada Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* – PLS, da sigla em inglês).

3.4.4 Difração dinâmica de luz

A difração dinâmica de luz (também conhecida por espectroscopia de correlação de fótons) pode ser empregada para determinar o diâmetro médio das partículas poliméricas em processos de polimerização em emulsão. Por meio da

medida da velocidade de difusão das partículas pelo movimento Browniano, ou seja, à medida que as partículas se movimentam durante a passagem do feixe de luz, o tipo de interferência e a intensidade de luz são detectados a cada instante e a análise das flutuações de intensidade de luz no detector permite avaliar o coeficiente de difusão das partículas na amostra (HIROTA, 2009).

A equação de Stokes-Einstein, Equação 32, relaciona o coeficiente de difusão de partícula com o tamanho hidrodinâmico das mesmas

$$D(d_p) = \frac{k_b T}{3\pi\eta d_p} \quad (32)$$

em que $D(d_p)$ é o coeficiente de difusão de uma partícula com diâmetro d_p (diâmetro hidrodinâmico equivalente), k_b é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg/K), a temperatura (K) e η , a viscosidade do diluente.

O equipamento utilizado para estas medições foi o modelo Zetasizer Nano-S (Malvern Instruments) que também calcula a distribuição de tamanho de partículas usando DSL (Dynamic Light Scattering), adequada para amostras monomodais. Este equipamento pode analisar emulsões, partículas e moléculas em suspensão com diâmetros variando na faixa entre 0,3 nm e 6 μ m.

Neste trabalho as amostras das polimerizações em emulsão foram diluídas em água, transferidas para uma cubeta de vidro e conduzidas a um equipamento de difração de luz dinâmica para determinar o tamanho médio das partículas. O ângulo de incidência do laser foi ajustado a 90° com faixa de luz espalhada a $5 \times 10^4 - 1 \times 10^6$ contagens/segundo, faixa de velocidade recomendada para que os fótons de luz atinjam o fotomultiplicador.

3.5 Métodos para a determinação das razões de reatividade

Nesta seção apresenta-se a metodologia de tratamento de dados para a determinação das razões de reatividade entre estireno e VeoVa 10 a partir das medidas experimentais feitas em ensaios de copolimerização em solução em reator de batelada. As medições experimentais se referem à composição acumulada do copolímero $\overline{F}_1$ em função da composição da mistura de monômeros não regidos f_1 , ambas medidas experimentalmente durante um ensaio em batelada.

Três formas de tratamento de dados (estimação das razões de reatividade) foram empregadas. Na primeira, utilizam-se dados de ensaios feitos com pequenas conversões de monômero (até 5 a 10%), de maneira que se pode considerar que a composição acumulada pode ser aproximada pela composição instantânea ($\bar{F}_1 \cong F_1$ e $\bar{F}_2 \cong F_2$) e então usar diretamente a Equação 10, a equação de Mayo-Lewis (que relaciona a composição instantânea do copolímero com a composição dos monômeros livres):

$$\bar{F}_1 \approx F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (10)$$

A segunda forma utiliza a equação integrada analiticamente (equação de Meyer-Lowry):

$$x = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{10}} \right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{20}} \right)^\beta \left(\frac{f_{10} - \delta}{f_1 - \delta} \right)^\gamma \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{r_2}{(1 - r_2)} \quad (19)$$

$$\beta = \frac{(r_1)}{(1 - r_1)} \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{(1 - r_1 r_2)}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \quad (21)$$

$$\delta = \frac{(1 - r_2)}{(2 - r_1 - r_2)} \quad (22)$$

$$\bar{F}_1 = \frac{f_{10} - f_1(1 - x)}{x} \quad (23)$$

A terceira maneira utiliza a equação integrada numericamente:

$$\frac{df_1}{dx} = \frac{(f_1 - F_1)}{(1 - x)} \xrightarrow{\text{integração numérica}} f_1(x) \quad (17)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (10)$$

$$\bar{F}_1 = \frac{f_{10} - f_1(1 - x)}{x} \quad (23)$$

Os valores de r_1 e r_2 são estimados de maneira a minimizar o erro quadrático entre os valores experimentais medidos em laboratório e o valor obtido pelo modelo de simulação.

O método tradicional para a estimação das razões de reatividade é a linearização gráfica da fórmula de Mayo-Lewis e uso de regressão linear usando o critério de mínimos quadrados. Porém, este método resulta em perda de precisão das estimativas e discordância entre valores encontrados para as razões de reatividade. A determinação de parâmetros do modelo por ajuste do modelo aos dados experimentais usando o critério de mínimos quadrados admite como hipótese que: (1) o erro experimental nas variáveis "independentes" (x) é zero; (2) o erro experimental sobre as variáveis "dependentes" (y) se distribui segundo uma distribuição normal (Gaussiana) com média zero e variância constante. A não aderência a estas hipóteses pode implicar em desvios nos valores dos parâmetros ajustados. Uma das razões para o não atendimento a estas hipóteses é a transformação das variáveis necessárias para a linearização da fórmula: se o erro experimental sobre as variáveis originais tiver média zero e variância constante, as transformações podem distorcer as distribuições de erro, levando a não aderência com a segunda hipótese do método dos mínimos quadrados. Outra não aderência pode decorrer do fato de haver erros experimentais significativos, ou de mesma ordem de grandeza, em ambas as variáveis x e y , não atendendo, portanto à primeira hipótese do critério de mínimos quadrados. Assim, a determinação dos parâmetros r_1 e r_2 na equação Mayo-Lewis por linearização e critério de mínimos quadrados será enviesada pela propagação (não linear) dos erros experimentais para os parâmetros, distorcendo os valores destes parâmetros (O'DRISCOLL; REILLY, 1987).

Pode-se entender, então, que as transformações das variáveis originais do modelo (que foram medidas experimentalmente) devem ser evitadas, e se houver erros em ambas as variáveis (x e y) esta situação precisa ser considerada na estimação dos parâmetros. Assim, para o melhor critério para a estimação dos parâmetros é um método não-linear que leve em conta erros em todas as variáveis medidas, e o critério mais utilizado para isto é chamado de critério dos erros-nas-variáveis (EVM, da sigla em inglês). Este critério de ajuste do modelo é o mais

apropriado estatisticamente ao levar em conta o erro experimental existente em todas as variáveis. O EVM minimiza a soma dos quadrados das distâncias dos pontos observados até os pontos estimados pelo modelo. Estas distâncias ilustradas na Figura 13 são dadas pela medida de uma matriz de variância-covariância (POLIC et al., 1998).

As distâncias entre cada ponto mostrados na Figura 13 e a curva que descreve o modelo não são verticais nem ortogonais, e podem tomar qualquer sentido, dependendo basicamente da relação entre os erros sobre x e $y = f(x)$. O ponto (x,y) estimado será tangente às elipses de variância obtidas pela matriz variância-covariância, que deve ser conhecida a priori, podendo ser estimada por repetições de experimentos ou com base no conhecimento do processo (POLIC et al., 1998).

Figura 13- Representação do método EVM (KAZEMI et al., 2013).

A forma mais aceita do EVM foi detalhada por Kazemi et al. (2013). Todas as medidas são tratadas como se viessem de um valor real não-conhecido com a adição de um termo de erro experimental:

$$x_i = \xi_i + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (33)$$

em que x_i é o vetor das medidas experimentais, ξ_i é o vetor dos valores reais não-conhecidos e ε_i é o erro para i -ésimo experimento, com n sendo o número de experimentos (medidas não-duplicatas). O vetor erro é assumido ter distribuição normal com média zero possuindo uma matriz variância-covariância V de dimensões $v \times v$, sendo v o número de variáveis no problema. A relação entre os valores reais

das variáveis e os parâmetros estimados, ou seja, o modelo, originalmente na forma $y = f(x, \theta)$, deve ser reescrita na forma:

$$g(\xi_i, \theta^*) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (34)$$

em que θ^* é o vetor dos verdadeiros (mas ainda desconhecidos) valores dos parâmetros a serem estimados.

O método EVM minimiza, assim, a soma dos tamanhos das elipses de variância dos valores observados para estimar os parâmetros, pela minimização mostrada na Equação 3, e os valores dos parâmetros θ^* e das variáveis ajustadas ξ_i sendo encontrados.

$$\min \phi(\theta^*, \xi_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n p_i (\bar{x}_i - \xi_i) V^{-1} (\bar{x}_i - \xi_i) \quad (35)$$

em que p_i é o número de replicatas experimentais no ponto i .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo teórico das razões de reatividade do copolímero estireno e VeoVa-10

Inicialmente, os valores das razões de reatividade entre estireno e VeoVa-10 foram estimadas pelo método Q-e Scheme (Equações 28 e 29, seção 2.5) para prever o valor da razão de reatividade do par de monômero estireno e VeoVa-10, pois a literatura não reporta os valores de reatividade para este par de comonômeros nas temperaturas entre 60°C e 85°C (temperaturas utilizadas em polimerização em emulsão). A estrutura radical-monômero foi relacionada com os respectivos monômeros e com a polaridade das concentrações totais dos centros ativos, como mostra a Tabela 8.

Os valores de Q e e do estireno foram arbitrados como Q=1 e e=-0.80 (ODIAN, 1991). Os valores de Q e e do VeoVa-10 foram encontrados na ficha técnica da empresa HEXION®, calculados com os valores de Q e e do acetato de vinila (VAc) e das razões de reatividade entre VeoVa-10 e VAc.

Tabela 8 – Razão de reatividade dos monômeros obtidos pelo método Q-e Scheme (fonte: ficha técnica da empresa Hexion).

Monômero	Q	e	MM (g/mol)	Tg(°C)	Razão de reatividade (estimadas pelo esquema Q-e)
Estireno	1	-0,8	104,15	100	30,318
VeoVa-10	0,026	-0,53	198	-3	0,023

Com base nestes valores de razões de reatividade estimados pelo método Q-e Scheme (mostrados na última coluna da Tabela 8), foram simuladas as curvas das frações de unidades monoméricas no copolímero formado em cada instante (composição instantânea do copolímero) e no copolímero presente dentro do reator (composição acumulada do copolímero), além da composição da mistura de monômeros não reagidos. Aplicou-se a equação de Mayo-Lewis (Equação 10, seção

2.3) com os valores de reatividade da Tabela 8 supondo uma na proporção inicial de 85/15 e 15/85 (estireno e VeoVa-10).

Observa-se na Figura 14 que há alta probabilidade de se obter dois homopolímeros para os dois casos de composições iniciais (85/15 e 15/85 de estireno-VeoVa-10). Esse comportamento indesejado pode ser justificado pela grande diferença de valores de razão de reatividade do par de monômeros, pois as taxas de consumo dos monômeros serão bastante diferentes, ou seja, F_1 (fração molar do monômero no copolímero produzido em um dado instante) é diferente de f_1 (fração molar do monômero na mistura de monômeros não reagidos). A Figura 15 mostra a comparação da curva de composição instantânea do copolímero estireno-VeoVa-10 com a curva de um copolímero ideal sem “deriva” de composição (em que r_1 e r_2 são iguais a 1).

Figura 14 – Gráfico do comportamento dos monômeros, estireno e VeoVa-10 com razão molar 85/15 e 15/85 respectivamente em processo batelada no modelo de Mayo-Lewis.

Figura 15 - Gráfico de $F_{1,inst}$ (composição instantânea do copolímero) em função de f_1 (composição da mistura de monômeros não reagidos) para a copolimerização de estireno e VeoVa-10 (usando as razões de reatividade de $r_1=30,318$ e $r_2=0,023$) — curva contínua — e para um sistema ideal sem deriva de composição ($r_1=r_2=1$) ----linha tracejada.

As equações usadas no estudo teórico com os valores encontrados na literatura e na ficha técnica do VeoVa-10 foram obtidas adotando como uma das hipóteses o regime em batelada. Portanto, de acordo com os primeiros resultados teóricos do estudo, foi possível observar que a diferença entre as razões de reatividade dos monômeros torna a copolimerização em regime batelada inviável, por causa da forte deriva de composição causada pelas razões de reatividade muito diferentes.

4.2 Ensaios de polimerização em solução. Verificação da reprodutibilidade

Os ensaios da Tabela 4 foram realizados em duplicata, totalizando oito experimentos, a fim de avaliar a reprodutibilidade dos ensaios e das medições de conversão por gravimetria.

As formulações iniciais variaram a composição de monômeros na solução com tolueno e na fração de monômeros inicial, mantendo a concentração de iniciador em 1% molar. Foram realizados oito experimentos, sendo eles os Ensaios 1 a 4 (Tabela 4) nomeados de “A” com repetições autênticas dos mesmos ensaios em ordem aleatória, nomeados de “B” (Figura 16).

As reações de polimerização em solução em ampolas foram realizadas a 80°C. As amostras foram retiradas do banho térmico a cada 10 minutos na primeira hora de reação; a cada 20 minutos da segunda à quarta hora de reação; e, na última hora,

foram retiradas no intervalo de 30 minutos. Todas as amostras foram acondicionadas imediatamente no gelo após a retirada do banho térmico, para retardar a reação e obter as informações desejadas naquele tempo.

Como pode ser observada a evolução da conversão ao longo do tempo na Figura 16, os resultados gravimétricos apresentaram boa reprodutibilidade. Além disso, observou-se que a conversão cresceu rapidamente no início da reação e a taxa de formação de polímeros reduziu ao final, tendo comportamento esperado, visto que no início do processo há maior quantidade de iniciador e de monômeros para reagir. De acordo com a Figura 16 e Tabela 9, a conversão experimental global obtida após 5 horas de experimento (calculada pela Equação 30 da seção 3.4), para as reações com maior porcentagem de estireno, Ensaios 2A, 2B, 4A e 4B (70% razão molar de monômero estireno na formulação), aumentou consideravelmente. Esses resultados sugerem a confirmação da alta probabilidade de se obter dois homopolímeros no processo batelada, como na amostra final que poderia ter muito VeoVa-10 na solução (sem reagir) e ser rica em poliestireno, pois suas reatividades são, de fato, muito distintas.

Figura 16 - Conversão dos monômeros a partir da técnica de gravimetria.

Tabela 9 - Conversão global dos monômeros a partir da técnica de gravimetria da polimerização em solução a 80°C durante as reações com 5h de duração.

Ensaio	Conversão global (Ensaio A)	Conversão global Replicata (Ensaio B)	Conversão global Média
1	23,12	23,06	23,09
2	39,81	38,94	39,38
3	27,70	27,05	27,38
4	45,75	45,60	45,68

Outro experimento foi realizado para obter maior conversão dos monômeros. O ensaio com maior conversão da Tabela 9 (Ensaio 4) foi reproduzido com 12 horas de duração, à mesma temperatura (80°C), porém monitorando os monômeros residuais por espectroscopia por IV e gravimetria. Constatou-se conversões globais semelhantes ao tempo 5 horas do Ensaio 4 (média = 41,5%) e conversão média final de 56,7% no tempo 12 horas (Figura 17), o que indica uma taxa de formação de polímero muito menor comparada às horas iniciais de reação.

Figura 17 - Conversão global dos monômeros a partir da técnica de gravimetria da polimerização em solução em 12h.

Os resultados da gravimetria não permitem confirmar a formação de um copolímero de estireno e VeoVa-10. Portanto, as análises de espectroscopia por IV e CG foram empregadas para a verificação das frações mássicas de monômero residual durante a polimerização.

4.3 Análise dos resultados da conversão por espectroscopia por IV

Pelos espectros de infravermelho obtidos das amostras analisadas durante 12 horas de reação foi possível observar a diminuição dos picos do monômero estireno nas regiões definidas no modelo de calibração. As Figuras 18 e 19 apresentam um corte do espectro maior, em que o eixo x mostra apenas o número de ondas de 820 a 690 cm^{-1} e o eixo y mostra de -0,5 a -0,9 unidade de absorbância (U.A.). Os espectros de cor verde clara correspondem ao tempo inicial e os espectros de cor rosa claro ao tempo final (Figuras 18 e 19).

Comparando os espectros de cores verde e rosa (inicial e final, respectivamente), assim como as linhas internas às extremidades dos espectros inicial e final, pode-se dizer que houve a quebra da dupla ligação do estireno e em seguida a formação do poliestireno, pelo surgimento do pico de absorção na região 768 a 772 cm^{-1} . Esta região corresponde às bandas internas C=C olefinas ou C aromático.

Figura 18 – Espectro de IV das amostras da reação de 12 horas.

Figura 19 – Espectro de IV das amostras da reação de 12 horas (repetição autêntica).

A Figura 20 apresenta o consumo de estireno em função do tempo de reação medido por espectrometria de IV. Pelo fato de as conversões gravimétricas (Figura 17) serem similares às conversões medidas por FTIR, considerando apenas o consumo do estireno (Figura 20), pode-se concluir que houve formação de homopolímero de estireno, sem reação significativa do VeoVa-10.

Figura 20 – Consumo de estireno em função do tempo de reação medido por espectrometria de IV.

4.4 Estimativa das razões de reatividade para o copolímero estireno/VeoVa-10

A metodologia desenvolvida para estimar as razões de reatividade pelo critério dos erros-nas-variáveis foi primeiro testada utilizando um conjunto de dados de baixa conversão extraídos do trabalho de Madruga e Fernandez-Garcia (MADRUGA, FERNANDEZ-GARCIA, 1994) para o sistema de copolimerização entre di-n-butil itaconato (DBI) e metil metacrilato (MMA). O objetivo, neste caso, foi verificar se a metodologia usada estava corretamente formulada e para isso foi conveniente fazer o teste com um conjunto de dados da literatura para verificar se os resultados aqui obtidos eram coerentes com os da literatura. As razões de reatividade obtidas foram comparadas com os resultados obtidos por Kazemi et al. (KAZEMI et al., 2011), como mostra a Tabela 10.

Tabela 10 – Comparação entre os parâmetros estimados na literatura e os estimados neste trabalho para as diferentes técnicas. MMQ se refere ao método dos mínimos quadrados e EVM Simpl. se refere ao método EVM simplificado. (MADRUGA e FERNANDEZ-GARCIA, 1994) (KAZEMI, DUEVER e PENLIDIS, 2011).

Origem	Modelo	Técnica	r_1	r_2
Madruga & Fernandez-Garcia	Mayo-Lewis	Linearização	0,717	1,329
Kazemi et. al	Mayo-Lewis	EVM	0,710	1,313
Kazemi et. al	Meyer-Lowry	EVM	0,713	1,310
Kazemi et. al	Integração Numérica	EVM	0,716	1,310
Trabalho atual	Mayo-Lewis	MMQ	0,467	1,064
Trabalho atual	Meyer-Lowry	MMQ	0,513	1,291
Trabalho atual	Integração Numérica	MMQ	0,477	1,064
Trabalho atual	Mayo-Lewis	TLS	0,467	1,066
Trabalho atual	Meyer-Lowry	TLS	0,685	1,325
Trabalho atual	Integração Numérica	TLS	0,853	1,375
Trabalho atual	Mayo-Lewis	EVM Simpl.	0,674	1,329
Trabalho atual	Meyer-Lowry	EVM Simpl.	0,658	1,286
Trabalho atual	Integração Numérica	EVM Simpl.	0,729	1,310

A metodologia anteriormente testada foi então aplicada ao presente estudo pelos dados obtidos através da polimerização em solução da nova formulação de copolimerização em solução de estireno e VeoVa-10. Identificou-se baixa conversão dos monômeros, como mostra a Figura 21. Na Tabela 11 estão inclusos os dados da baixa conversão do estireno obtidos no experimento, suficientes para a estimação de r_1 e r_2 usando o modelo de Mayo-Lewis, o modelo de Meyer-Lowry e a integração numérica direta.

Figura 21 – Gráfico da fração molar consumida dos monômeros estireno/VeoVa-10 pelo tempo de reação.

Tabela 21 – Dados experimentais da baixa conversão da copolimerização de estireno/VeoVa-10.

Composição alimentada (f_0)	Conversão (X_w)	Composição copolímero (f_1 medido)
0,070	8,17	0,0608
0,070	7,22	0,0598
0,070	8,18	0,0563
0,070	9,11	0,0544
0,070	9,28	0,0525
0,070	11,74	0,0517
0,070	12,32	0,0470

O modelo Mayo-Lewis calculou as frações molares dos monômeros no copolímero produzido em um dado instante (F_1) com os dados da Tabela 12. A entrada no modelo foi: a composição alimentada do estireno f_{10} , a conversão global

mássica adquirida na gravimetria e f_1 , as frações molares de monômeros não reagidos na mistura. Estimando os valores de r_1 e r_2 , foi calculado novamente F_1 e comparado ao F_1 experimental. A linha que passa sobre os pontos experimentais da Figura 25 é resultante do modelo e, observando-a, é possível concluir que o modelo ficou bem ajustado às razões de reatividade. Também é importante ressaltar que os dados da conversão foram obtidos experimentalmente e são independentes dos valores calculados de r_1 e r_2 .

Nos gráficos de fração molar versus conversão apresentados nas Figuras 22 e 24, f_1 e f_2 são as frações molares dos monômeros não reagidos experimentais. A integração numérica aproximada, equação de Skeist (Equação 10), também foi usada no modelo. Essa equação consiste no modelo que relaciona a composição do copolímero acumulada pela fração molar do monômero não reagido (f_1) na mistura e pela conversão molar X_n (Equação 38) em que f_{10} e f_1 são frações molares do estireno, alimentadas no início da reação.

$$X_n = 1 - \frac{[M_1] + [M_2]}{[M_{10}] + [M_{20}]} \quad (38)$$

Figura 22 – Gráfico da conversão dos monômeros, estireno e VeoVa-10 a partir do modelo de Mayo-Lewis aplicando o EVM.

Os modelos aplicados com o software Ms. Excel® por meio do suplemento Solver, foram otimizados pelo método EVM com menos transformações, considerando mais erros em todas as variáveis medidas. Os parâmetros foram estimados pelo método dos mínimos quadrados não-linear, aplicado com o propósito

de ajustar as retas de regressão ao conjunto de pontos do diagrama. O EVM minimizou a soma quadrada das distâncias dos pontos observados até os pontos estimados pelo modelo. Os gráficos das retas de 45°, Figuras 23 e 25, mostram que há forte correlação entre os modelos e os pontos experimentais de composição obtidos por IV.

Figura 23 – Gráfico da correlação entre o modelo Mayo-Lewis e os pontos experimentais de composição obtidos por espectroscopia por IV.

Figura 24 – Gráfico da conversão dos monômeros estireno e VeoVa-10 a partir do modelo de Meyer-Lowry aplicando o EVM.

Figura 25 – Gráfico da correlação entre o modelo Meyer-Lowry e os pontos experimentais de composição obtidos por espectroscopia IV.

O modelo Meyer-Lowry minimizou as diferenças entre os valores experimentais e calculados de conversão global X_n e reestimou as variáveis r_1 , r_2 , f_{10} e f_1 . A Tabela 12 apresenta os resultados das razões de reatividade estimadas para o copolímero estireno/VeoVa-10 baseados nos modelos estudados, bem como sua comparação com os valores previamente preditos pelo esquema Q-e. Observa-se que os valores encontrados pelo ajuste (usando o critério EVM) das equações de Mayo-Lewis e de Meyer-Lowry são similares. Diferenças maiores são observadas quando se compara os valores ajustados das razões de reatividade com os valores preditos pelo esquema Q-e. Qualitativamente, o esquema Q-e indica corretamente que haverá grande diferença entre r_1 e r_2 , mas os valores quantitativos diferem significativamente dos estimados via ajuste dos dados experimentais.

Tabela 12 – Razões de reatividade estimadas para o copolímero estireno/VeoVa-10 (baixa conversão) baseados nos modelos de Mayo-Lewis e Meyer-Lowry. Comparação com os valores preditos pelo esquema Q-e.

Modelo Copolimerização	r_1	r_2
Mayo-Lewis	49,929	0,863
Meyer-Lowry	49,926	1,062
Q-e	30,318	0,023

4.5 Estudo experimental da copolimerização em emulsão de estireno e Veova-10

As reações de copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa-10, em processo de batelada alimentada e batelada intermitente, foram realizadas a 80°C. A conversão dos monômeros em polímero foi feita com amostras retiradas periodicamente do reator e analisadas por gravimetria de acordo com a metodologia no item 3.4.1. O diâmetro médio das partículas poliméricas foi analisado conforme a metodologia no item 3.4.4.

4.5.1 Análise das polimerizações em emulsão em processo batelada alimentada

A evolução das conversões das reações em processo batelada alimentada apresentou comportamento indesejado, como pode se observar na Figura 26, na qual apresenta baixa conversão nas reações Semi_A e Semi_C. Mesmo trabalhando com as razões de reatividade encontradas no estudo cinético, não foi possível analisar a formação de homopolímeros e copolímeros, apenas as conversões globais.

Figura 26 – Gráfico da conversão global a partir da técnica de gravimetria e gráfico da distribuição de diâmetro médio das partículas poliméricas das polimerizações em emulsão em processo batelada alimentada.

Na Figura 27 pode-se observar que a amostra final da polimerização Semi_A sofreu coalescência aproximadamente 2 horas após a finalização do experimento. A separação de fase havia sido identificada visualmente durante as análises de diâmetro de partícula, pois, as amostras de aspecto leitoso, quando diluídas em

água, apresentaram partículas grandes brancas difíceis de serem homogeneizadas. Certamente a qualidade final do experimento foi definida pela distribuição de tamanhos de partícula muito irregular, variando consideravelmente nos 100 primeiros minutos de reação, e pela composição (formulação). Logo, a estrutura molecular das cadeias poliméricas também foi influenciada pelas condições operacionais do reator, pela quantidade de reagentes e pelo perfil de alimentação dos reagentes, no caso, a alimentação inconstante do iniciador, variando no tempo o volume de alimentação.

Figura 27 – Gráfico da distribuição dos diâmetros médios de partícula e fotos da última amostra da reação Semi_A.

As dificuldades encontradas no experimento Semi_A foram contornadas nos experimentos seguintes, corrigindo a formulação e as condições operacionais para obter produto mais estável. Portanto, foi necessário aumentar a quantidade de emulsificante para diminuir a tensão interfacial, diminuir a quantidade de iniciador e, adicionar à carga inicial do reator uma porcentagem 14% de emulsificante da porcentagem total de emulsificante da formulação. Além da correção da formulação, o processo também foi ajustado, com a agitação mecânica a 280 rpm para manter a dispersão, ou seja, reduzir a energia de interface e fornecer energia suficiente ao sistema, permitindo que a interface orgânica se mantivesse dispersa no meio aquoso prevenindo a separação de fase durante a reação.

As curvas de conversão dos experimentos Semi_A e Semi_C mantiveram-se praticamente estáveis após a formação de sementes. Ao observar que o último ponto das curvas Semi_A e Semi_C (Figura 28) tinham a tendência de subir levemente a

conversão após 5 horas de reação, o experimento Semi_D foi prolongado por mais 40 minutos e foram retiradas duas amostras para avaliar a conversão. Constatou-se pela gravimetria que houve um salto na conversão, resultando praticamente na conversão completa dos monômeros.

A Figura 28 apresenta as fotografias das amostras Semi_C e Semi_D que foram submetidas à análise de TMFF. Apesar das amostras serem visualmente semelhantes, a amostra Semi_C não formou filme e a amostra Semi_D formou filme a 2,5°C.

Figura 28 –Fotos das últimas amostras das reações Semi_C e Semi_D.

4.5.2 Análise das polimerizações em emulsão em processo batelada intermitente

Foram realizadas duas reações com a mesma formulação do último experimento feito em batelada alimentada, Semi_D. A batelada intermitente teve como estratégia a alimentação do monômero mais reativo (estireno) nos tempos de reação 6, 12, 18, 24 e 30 minutos.

O primeiro experimento, Batelada Intermitente 1 (BatInt_VVS1), foi iniciado a 80 °C, temperatura desejada a ser mantida durante toda a reação. Diferentemente da batelada alimentada, a batelada intermitente apresentou, ao longo dos 5 primeiros minutos de reação, alta taxa de exotermia (Figura 30), elevando a temperatura a aproximadamente 100°C. O controle da temperatura foi feito visualmente, pois houve a necessidade de força-la para baixo alimentando água fria na camisa rapidamente

a fim de não perder o experimento. Esse aumento de temperatura afetou diretamente a velocidade de reação e consequentemente a conversão do monômero VeoVa-10. Como pode ser observado na Figura 29, no tempo zero de reação, em que havia todos reagentes da formulação menos o estireno, podemos afirmar que o VeoVa-10 teve 15% de conversão em polímero.

No experimento Batelada Intermitente 2 (BatInt_VVS2), buscou-se diminuir a temperatura de início de reação para 60°C. A estratégia consistia em alcançar a temperatura de reação planejada (80°C) considerando o aumento 20°C referente a taxa de exotermia. Como pode ser observado na Figura 29, o primeiro ponto da curva Batelada Intermitente 2 marca o tempo zero de reação, tempo em que a solução em agitação atingiu a temperatura desejada e houve o início da alimentação intermitente do estireno. Observa-se que nesse mesmo ponto zero houve a conversão de 10% de VeoVa-10, pois, o estireno passou ser alimentado depois de seis minutos de reação. As curvas de conversão de ambos experimentos apresentaram comportamento semelhante, porém com uma diferença média de 61,5% na conversão global na primeira hora de reação.

Após 60 minutos de reação da Batelada Intermitente 2, depois que todo o estireno havia sido alimentado no reator e a temperatura estava aparentemente estável ($78^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$), constatou-se a elevação repentina de 20°C em menos de 10 minutos, chegando a 100°C no tempo de reação 68 minutos. A conversão global da Batelada Intermitente 2 ultrapassou a diferença média de conversão em relação ao experimento Batelada Intermitente 1 mantendo-se relativamente constante nas demais horas de reação. Devido a variação, foi necessário diminuir a temperatura do reator alimentando na camisa água a aproximadamente 10°C para estabilizar a temperatura de reação a 80°C.

Figura 29 – Gráfico da conversão global a partir da técnica de gravimetria das polymerizações em emulsão em processo batelada intermitente.

Figura 30 – Gráfico da variação da temperatura ao longo do tempo de reação dos experimentos em batelada intermitente.

A Figura 31 apresenta os resultados do monitoramento da distribuição de tamanho médio de partículas (D_p) correspondentes às amostras retiradas periodicamente do reator desde a formação das primeiras partículas de homopolímero de VeoVa-10 até a conversão global máxima dos monômeros. No início da reação BatInt_VVS1 a distribuição variou consideravelmente, pois as amostras se apresentaram mais adesivas e difíceis de serem homogêneas em água.

Figura 31 – Gráfico da distribuição de diâmetro médio das partículas poliméricas das sínteses de copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa-10 em batelada intermitente.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O presente trabalho teve como principais objetivos determinar os valores de razão de reatividade do par de comonômeros estireno e VeoVa-10 via polimerização em solução e avaliar os efeitos das estratégias de alimentação em reator batelada, batelada alimentada e batelada intermitente para as copolimerizações em emulsão destes monômeros, avaliando conversão, composição do copolímero e tamanho das partículas poliméricas.

A imprecisão dos dados obtidos nos primeiros ensaios experimentais e o desafio de encontrar parâmetros confiáveis para a possível copolimerização dos dois monômeros estudados, com razões de reatividade tão distintas, motivaram o estudo mais aprofundado desses parâmetros. A introdução do estudo experimental da polimerização em solução em ampolas possibilitou identificar o consumo individual dos monômeros com a técnica de espectroscopia de IV.

As curvas de calibração por IV quantificaram as frações molares de cada monômero na mistura não reagida. Os valores de conversão e composição assim obtidos permitiram a estimação dos valores de razão de reatividade pelos métodos Mayo-Lewis ($r_1 = 49,929$ e $r_2 = 0,863$) e Meyer-Lowry ($r_1 = 49,926$ e $r_2 = 1,062$). Estes valores determinados concordaram qualitativamente com os valores estimados pelo método Q-e Scheme, porém quantitativamente são diferentes.

O estudo da estimativa das razões de reatividade para o copolímero estireno/VeoVa-10 é de extrema relevância para o desenvolvimento de novas polimerizações com esses monômeros. O levantamento do estado da técnica apontou que a metodologia e os dados apresentados neste relatório são inéditos, pois nenhuma referência semelhante a este trabalho, utilizando os mesmos monômeros, foi encontrada na literatura. Uma das grandes contribuições deste trabalho também foi o estudo da técnica experimental dentro de uma *glove box*, para

evitar a inibição pelo oxigênio, em combinação com a metodologia diferenciada da polimerização em ampolas rosqueáveis, pois, trouxe uma metodologia segura e eficiente, em que o operador tem mínimo contato com solventes orgânicos e o consumo de reagentes também é menor.

A avaliação dos efeitos das estratégias de alimentação em reator batelada, batelada alimentada e batelada intermitente para as copolimerizações em emulsão dos monômeros estireno e VeoVa-10 foi apenas preliminar e não apresentou resultados conclusivos.

5.2 Sugestões

Os seguintes temas são sugeridos para futuros trabalhos:

- i.) Estimação dos valores de razão de reatividade do copolímero estireno e VeoVa-10 medindo-se a composição do copolímero não via balanço dos monômeros consumidos, mas através da técnica de ressonância magnética nuclear.
- ii.) Estudo da influência do regime de alimentação em diferentes condições operacionais da copolimerização em emulsão de estireno e VeoVa-10.

REFERÊNCIAS

AGIRRE, A.; WEITZEL, H.; HERGETH, W. **Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and VeoVa10**. Industrial and Engineering Chemistry Research, p A–N, novembro 2013.

ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., GIUDICI, R., & POCO, J. G. **Techniques for reducing residual monomer content in polymers: a review**. Polymer Engineering & Science, 42(7), 1442-1468, 2002.

ARRIAGA, V., VANAKEN D. **Branched vinyl ester monomers for hydrophobic emulsion polymers**. Paint & coatings industry magazine, 2013.

ASSUA, J. M. **Features of Emulsion Polymerization**. Emulsion Polymerization Processes Course – POLYMAT, Donostia-São Sebastião – Espanha, 2015.

BALIC, R. GILBERT R., ZAMMIT M., DAVIS T., MILLER C. **Propagation rate coefficient of vinyl neo-decanoate by pulsed laser polymerization**. Macromolecules, v. 30, p. 3775-3780, 1997.

BARBOSA, N. B. **Copolimerização de estireno e acrilato de butila: estudo experimental em reator batelada e semicontínuo**. Relatório de IC – FAPESP, 2015.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**, A Wiley-Interscience Publication, 4 ed. John Wiley e Sons, Inc., 1999.

CHERN, C. S. **Emulsion polymerization mechanisms and kinetics**. Progress in Polymer Science, v. 31, n. 5, p. 443–486, maio 2006.

CHICOMA, D. L.; SAYER, C.; GIUDICI, R. **Comparison of VAc – BuA emulsion copolymerizations conducted in a continuous pulsed sieve plate column reactor and in a batch stirred tank reactor**. In: PRE 2006 – Polymer Reaction Engineering Congress IV. Halifax – Canada, 2006.

CHICOMA, D. L. **Monitoramento em linha de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em um reator contínuo pulsado**

de pratos perfurados usando espectroscopia NIR. Tese de doutorado São Paulo, 2009.

CZERWINSKI, W. K. **Copolymerization at moderate to high conversion levels: 1. New evaluation procedure of the relative reactivity ratios in terms of the terminal model.** Polymer, v. 39 n. 1, p. 183–187, 1997.

CZERWINSKI, W. K. **Copolymerization at moderate to high conversion levels: 2. Estimation of relative reactivity ratios in terms of preultimate model for systems $r_2=0$.** Polymer, v. 39 n. 1, p. 189–192, 1997.

ECKERSLEY, S. T.; RUDIN, A. **Mechanism of film formation from polymer latexes.** Journal Coatings Technol, v. 62, p. 89–100, 1990.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU R. W. **Princípios elementares dos processos químicos.** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GILBERT, R.G. **Emulsion polymerization a mechanistic approach.** San Diego: Academic Press Inc., 1995.

HAMIELEC, A. E.; TOBITA, H. **Polymerization processes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A21, VCH Publishers, Inc., 1992.

HANSEN, F. K. **Historic overview**, in: Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization, ed. VAN HERK, A., Blackwell Publishing Ltd., 2005.

HARKINS, W. D. **A general theory of the mechanism of emulsion polymerization.** Journal of the American Chemical Society, v. 69, n. 6, p. 1428–44, jun. 1947.

HEYMANS, D. M. C.; DANIEL, M. F. Glass Transition and Film Formation of VeoVaNinyl Acetate Latices; Role of Water and Co-solvents. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 6(5), n. 1994, p. 291–295, 1995.

HIROTA, W. H. **Monitoramento de processos químicos.** Tese de doutorado, São Paulo, 2009.

KAZEMI, N.; DUEVER, T. A.; PENLIDIS A. **Reactivity Ratio Estimation from Cumulative Copolymer Composition Data**. Macromolecular Reaction Engineering, Wiley-VCH 5 ed. p. 385–403, 2011.

KEMMERE, M. F.; MEULDIJK, J.; DRINKEN BURG, A. A. H.; GERMAN, A. L. **Colloidal Stability of High-Solids Polystyrene and Polyvinyl Acetate Latices**. Journal of Applied Polymer Science 74 (1999) pp. 1780–1791.

LEIZA, J. R.; MEULDIJK J. **Emulsion Copolymerisation: Process Strategies and Morphology**. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization/ Professor van Herk - 1 ed. p. 3–23. Oxford: Blackwell, 2005.

MADRUGA, E. L.; FERNÁNDEZ-GARCÍA M. **Free-radical homopolymerization and copolymerization of di-n-butyl itaconate**. Polymer, vol. 35, n. 20, p. 4437–4442, 1994.

MARINANGELO, G. **Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos : estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo**. Tese de doutorado, São Paulo, 2010.

MARINANGELO, G.; HIROTA, W. H.; GIUDICI, R. **Semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate for production of high solids content latexes: experiments and mathematical model**. Chemical Engineering Science, v. 66, n. 23, p. 5875–5890, dez. 2011.

NAKATA, T.; KINOSHITA, Y.; OTSU, T.; IMOTO, M. **Vinyl polymerization CXIV. The polymerization of styrene initiated by metal peroxides as solid radical initiators**. Kagaku Zasshi v.68, p. 858-864, 1965.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Wiley-Interscience, Third Edition. 1991.

O'DRISCOLL, K. F.; REILLY, P. M. **Determination of Reactivity Ratios in Copolymerization**. Macromolecular Symposium 10/11, p. 355-374, 1987.

OLIVEIRA, J. M. DE; MEI, L. H. I. **Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látices de acetato de vinila - vinil neodecanoato :**

influência nas propriedades de barreira à água. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* v. 19, p. 22–30, 2009.

PALMA, M. S. A. **Polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em coluna pulsada de pratos perfurados.** Tese de doutorado, 2002.

POLIC, A. L.; DUEVER, T. A.; PENLIDIS, A. **Case Studies and Literature Review on the Estimation of Copolymerization Reactivity Ratios.** *Journal of Polymer science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, p. 813-822, 1998.

PUSKAS, J. E.; McAULEY, K. B.; CHAN, S. W. P. **Fundamental aspects of Measuring copolymerization reactivity using real-time FTIR monitoring.** *Macromolecular Symposia*, v. 243 p. 46–52, 2006.

QIU, J.; CHARLEUX, B.; MATYJASZEWSKI, K. **Controlled / living radical polymerization in aqueous media : homogeneous and heterogeneous systems.** *Progress in Polymer Science*, 2001.

REMPP, P.; MERRILL, E. W. **Polymer Synthesis.** 2 ed. Michigan: Hüthig & Wepf, p.100–107, 1991.

SIMAL, F.; HAVAUX, N.; VANAKEN, D. **Expanding the PSA formulator's toolbox with new hydrophobic vinyl ester monomers.** Pressure Sensitive Tape Council, 2015.

SMITH, O. W. COLLINS M., MARTIN P., BASSETT D. **New vinyl ester monomers for emulsion polymers.** *Progress in Organic Coatings*, v. 22, n. 1-4, p. 19–25, maio 1993.

TAVARES, D. T. **Análise quantitativa de alcanolaminas e CO₂ no processo de absorção química via espectroscopia no infravermelho.** Tese de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2015.

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. **Emulsion Polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms.** *Polymer* 48 (2007) p.6965–6991.

TIDWELL, P. W.; MORTIMER, G. A. **An Improved Method of Calculating Copolymerization Reactivity Ratios.** Journal of Polymer science: Part A, v. 3, p. 369-387, 1965.

UNZUÉ, M. J.; URRETABIZKAIA, A.; ASUA, J. M. **Maximizing production rate and scrub resistance of vinyl acetate-VeoVa 10 latexes.** Journal of Applied Polymer Science, v. 78, n. 3, p. 475–485, 17 out. 2000.

URBAN, D.; SCHULER B.; SCHMIDT-THÜMMES J. **Large-Volume Applications of Latex Polymers.** Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization/ Professor van Herk - 1 ed. Oxford: Blackwell, 2005.

WU, X. Q. HONG, X. M., CORDEIRO, C., & SCHORK, F. J. **Miniemulsion and macroemulsion copolymerization of vinyl acetate with vinyl versatate.** Journal of Applied Polymer Science, v. 85, n. 10, p. 2219–2229, 6 set. 2002.

ZUBITUR, M.; ASUA, J. . **Factors affecting kinetics and coagulum formation during the emulsion copolymerization of styrene/butyl acrylate.** Polymer, v. 42, n. 14, p. 5979–5985, jun. 2001.

APÊNDICE - CALIBRAÇÕES

1. Curvas de calibração por CG para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida na polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 70/30

Apresenta-se, neste item, a determinação das curvas de calibração do método de cromatografia gasosa para determinação da concentração dos monômeros não reagidos. No desenvolvimento do modelo de calibração foi utilizado um conjunto de amostras preparadas a partir das frações mássicas dos reagentes do Ensaio 4 (estireno e VeoVa-10 a 70/30 fração monomérica) e isentas de polímero. As amostras variaram proporcionalmente à quantidade de monômero de acordo com as Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Preparo das amostras de calibração do CG para a concentração residual do estireno de acordo com a formulação do Ensaio 4.

	Massa (g) s/ iniciador	1	2	3	4	5
Estireno	20,44	0,1	0,35	0,60	0,85	1,10
VeoVa-10	17,30	0	0	0	0	0
Tolueno	62,26	4,90	4,65	4,40	4,15	3,90

Tabela 2 – Preparo das amostras de calibração do CG para a concentração residual do VeoVa-10 com a formulação base do Ensaio 4.

	Massa (g) s/ iniciador	1	2	3	4	5
Estireno	20,44	0	0	0	0	0
VeoVa-10	17,30	0,3	0,45	0,6	0,75	0,9
Tolueno	62,26	4,70	4,55	4,40	4,25	4,10

Para cada amostra preparada, portanto, de concentração conhecida de cada monômero, foram determinadas as áreas dos picos cromatográficos referentes aos dois monômeros. Na Figura 1 são apresentadas as curvas resultantes de calibração das análises cromatográficas, mostrando que as áreas dos picos se relacionam linearmente com a fração mássica dos monômeros em estudo.

Os resultados indicaram que as curvas foram suficientes para quantificar os monômeros residuais.

Figura 1 – Ajuste da curva de calibração do CG para a concentração residual de estireno e VeoVa-10 com a formulação base do Ensaio 4.

2. Curvas de calibração por IV para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida na polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 70/30

A técnica de espectroscopia por IV também foi utilizada para quantificar as frações molares de cada monômero na mistura não reagida durante polimerização em solução. O desenvolvimento analítico contou com a combinação de técnicas instrumentais para preparar o conjunto de calibração a partir de amostras padrão com proporções previamente determinadas. A curva de calibração pôde ser facilmente construída com o auxílio do software disponível. Com o propósito de extrair maior número de informações contidas nos espectros, aplicou-se o método de calibração multivariada para tratar os dados espectrais.

A metodologia envolveu os reagentes puros, uma balança de precisão e frascos de vidro com tampa. Uma solução de iniciador (AIBN) e tolueno (solvente) foi preparada para ser analisada como espectro de *background*. Também foram preparadas soluções com mesma concentração do *background*, porém adicionando os monômeros em proporções variadas (0 a 100%), como no esquema apresentado na Figura 2. Para cada amostra foi medido o espectro IV.

Figura 2 – Esquema do preparo das amostras usadas na calibração do espectrofotômetro por IV.

O modelo multivariado, com apenas um fator responsável por 90% do ajuste, com as regiões 771 a 778 cm^{-1} , 891 a 920 cm^{-1} e 981 a 1001 cm^{-1} de número de onda do espectro (Figura 3) foi escolhido para a quantificação do estireno após a aplicação de tratamentos espectrais prévios, minimizando os sinais indesejados do IV.

Figura 3 – Espectro de IV da solução de estireno a 69,2% molar em tolueno.

A Figura 4 apresenta a curva de calibração, comparando as concentrações obtidas do modelo de calibração (concentrações obtidas a partir dos espectros IV e da curva de calibração) com as concentrações conhecidas das amostras preparadas.

Figura 4 – Curva de calibração da solução de estireno com base tolueno a 69,2% molar.

A curva de calibração foi validada com amostras preparadas com a mesma base de tolueno e iniciador, variando as massas dos monômeros. A curva demonstrou-se aplicável à quantificação dos monômeros residuais de acordo com os resultados da validação.

O mesmo processo foi realizado para a construção da curva de calibração para a quantificação do VeoVa-10. As regiões espectrais 1775 a 1715 cm^{-1} e 1319 a 1050 cm^{-1} de número de onda do espectro foram escolhidas para a quantificação do VeoVa-10 com base tolueno 69,2% molar, obtendo-se o erro de validação cruzada também muito próximo de 1,00.

3. Curvas de calibração por CG para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida durante a reação de polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 7/93 de fração monomérica

Para evitar que a alta diferença de razão de reatividade causasse variação na composição do meio reacional, foi formulada uma reação com proporção maior de VeoVa-10 para compensar a baixa reatividade do monômero. A hipótese partiu do design D-ótimo proposto por Tidwell e Mortimer (TIDWELL; MORTIMER, 1965), de acordo com as Equações 1 e 2.

$$f'_{21} = \frac{r_1}{2 + r_1} \quad (1)$$

$$f'_{22} = \frac{2}{2 + r_2} \quad (2)$$

Os cálculos estimativos de razões de reatividade sugeriram uma fração molar de estireno inicial entre 2 e 8%. Portanto, a nova condição trabalhada tratou da polimerização em solução em ampolas, com fração monomérica de estireno e VeoVa-10 a 7% / 93% a 80°C, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Novas condições usadas nos experimentos de polimerização em solução em ampolas com fração monomérica de estireno e VeoVa-10 a 7/93 (Exp_5).

Reagente	% molar
Estireno	2,1
VeoVa-10	28,0
Tolueno	69,2
AIBN	0,69

A metodologia de polimerização em solução em ampolas foi aplicada, com retiradas periódicas de amostra (ampola) durante a reação para análises de CG, espectroscopia por IV e gravimetria com o propósito de validar a conversão e estimar as razões de reatividade. Novas calibrações foram feitas, pois mudou a base de solvente e iniciador (*background*) na formulação do Experimento 5.

As Tabelas 4 e 5 apresentam o preparo das amostras de calibração do CG para análise das concentrações residuais dos monômeros em massa, porém com a mesma proporção molar de reagentes usados na nova condição experimental (Tabela 3). As curvas resultantes são apresentadas na Figura 5.

Tabela 4 – Preparo das amostras de calibração do CG para a concentração residual do estireno de acordo com a formulação do Experimento 5.

	Massa (g) s/iniciador	1	2	3	4	5
Estireno	1,73	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02
VeoVa-10	45,48	0	0	0	0	0
Tolueno	52,8	4,90	4,92	4,94	4,96	4,98

Tabela 5 – Preparo das amostras de calibração do CG para a concentração residual do estireno de acordo com a formulação do Experimento 5.

	Massa (g) s/iniciador	1	2	3	4	5
Estireno	1,73	0	0	0	0	0
VeoVa-10	45,48	2,3	1,84	1,38	0,92	0,46
Tolueno	52,8	2,70	3,16	3,62	4,08	4,54

Figura 5 – Ajuste da curva de calibração do CG para a concentração residual de estireno e VeoVa-10 com a formulação base do Experimento 5.

4. Curvas de calibração por IV para a quantificação das frações molares de cada monômero na mistura não reagida durante a reação polimerização em solução de estireno e VeoVa-10 a 7/93 de fração monomérica

Nova identificação dos espectros de estireno e VeoVa-10 puros foi feita e os picos de absorção dos mesmos foram demarcados em linhas tracejadas, linha vermelha para os picos característicos do VeoVa-10 e linha verde para os picos característicos do estireno, de acordo com a Figura 6. Os picos de absorção selecionados para quantificação das amostras do experimento posterior para ambos monômeros aparecem em frequências diferentes, ou seja, os picos não incidem um no outro e foram os picos onde os grupos funcionais são diferentes e foram identificados o domínio de cada frequência.

Figura 6 – Espectro de IV dos monômeros estireno e VeoVa-10 puros.

As novas curvas de calibração por IV (Figuras 8 e 10) foram feitas para quantificar as frações molares não reagidas de cada monômero na mistura durante o Experimento 5. As regiões 764 a 790 cm^{-1} do espectro foram escolhidas para a quantificação do estireno (Figura 7) e as regiões 1714 a 1767 cm^{-1} e 1035 a 1275 cm^{-1} do espectro foram escolhidas para a quantificação do VeoVa-10 (Figura 9). Para cada curva de calibração foi feita a validação cruzada pelo coeficiente de correção linear, obtendo-se uma correlação positiva, ou seja, ambas validações próximas de 1 (o que indica alto nível de confiabilidade nas análises posteriores de espectroscopia por IV com a nova formulação com base molar de 68,5% de tolueno).

Figura 7 – Espectro de IV da solução de estireno com base tolueno a 68,5% molar.

Figura 8 – Curva de calibração da solução de estireno com base tolueno a 68,5% molar.

Figura 9 – Espectro de IV da solução de VeoVa-10 com base tolueno a 68,5% molar.

Figura 10 – Curva de calibração da solução de VeoVa-10 com base tolueno a 68,5% molar.