UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

GABRIEL MARIANO ARAUJO

**Síntese de um polímero superabsorvente e estudo cinético da homopolimerização do
ácido acrílico**

São Paulo
2021

GABRIEL MARIANO ARAUJO

**Síntese de um polímero superabsorvente e estudo cinético da homopolimerização do
ácido acrílico**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de mestre em ciências.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2021

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 corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de Fevereiro de 2021

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Mariano Araujo, Gabriel

Síntese de um polímero superabsorvente e estudo cinético da homopolimerização do ácido acrílico / G. Mariano Araujo -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

97 p.

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

1.polimerização 2.cinética 3.modelos matemáticos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

GABRIEL MARIANO ARAUJO

**Síntese de um polímero superabsorvente e estudo cinético da homopolimerização do
ácido acrílico**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de mestre em ciências.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

São Paulo

2021

Dedicatória

Aos meus pais Maria Regina e Ramiro
e à minha futura esposa Tainã.

Agradecimento

Agradeço primeiramente aos meus orixás que me guiam por toda trajetória da minha vida e mais uma vez não me deixaram desistir de mais uma caminhada difícil.

Meus mais sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. Reinaldo Giudici, sempre muito paciente e pronto para ajudar, sem o qual, não teria chegado até aqui.

A minha futura esposa, Tainã, pela paciência e principalmente pelo apoio, nunca me deixando desistir naqueles dias mais difíceis que todos nós temos, sabendo sempre dosar entre a motivação carinhosa e dura que às vezes precisamos.

Aos meus pais, Maria Regina e Ramiro, por todo apoio, incentivo e dedicação em me proporcionar sempre o melhor que puderam. Reconheço todo esforço que fizeram a vida toda para me manter no ensino privado e agradeço imensamente pelo privilégio de possuir acesso a profissionais sublimes que me deram suporte para enfrentar mais esta batalha.

Agradeço a Target Industria Química pelo investimento e por acreditar no meu trabalho.

Epígrafe

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar ao objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar).

Resumo

ARAÚJO, Gabriel Mariano – Síntese de um polímero superabsorvente e estudo cinético da homopolimerização do ácido acrílico. 2020. Dissertação (Mestrado em ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Os polímeros acrílicos são de grande importância e amplamente utilizados na indústria química. Sua síntese em solução aquosa é de fundamental importância devido a possíveis interações de seus monômeros com a água, podendo desviar a polimerização de comportamentos usuais. Apesar de muitas patentes serem protocoladas e da relevância da polimerização radicalar do ácido acrílico, ainda há algumas dúvidas sobre sua cinética e a produção de poli (ácido acrílico) (PAA). No presente trabalho, estudou-se a cinética química e a modelagem matemática do processo de homopolimerização do ácido acrílico. Com base nas reações executadas, foi possível determinar parâmetros cinéticos e simular a conversão de monômero e as massas molares médias em função do tempo. Um polímero superabsorvente foi sintetizado utilizando ácido acrílico e o trimetilolpropano triacrilato e algumas caracterizações foram realizadas (fração gel e duplas ligações pendentes). As reações foram feitas em solução aquosa com persulfato de sódio como iniciador. A conversão foi medida pelo método gravimétrico e para as caracterizações do polímero reticulado foram utilizadas as técnicas de extração com água para a fração de gel e titulação para determinação do teor de duplas ligações pendentes. Paralelamente, um modelo cinético desenvolvido na literatura (Minari et al., 2011) foi implementado e validado para o processo de homopolimerização. As análises mostraram um comportamento clássico tanto da conversão quanto das massas molares médias. Estudos das reações em diferentes pHs foram realizados nos quais verificou-se uma forte influência do grau de neutralização do ácido sobre a velocidade de polimerização (constante de propagação). O efeito do pH (e grau de neutralização do meio reacional) sobre a propagação foi adequadamente representado quando se considera um valor de constante de propagação para o monômero não ionizado (baixo pH) e outro valor para o monômero na forma ionizada (pH mais altos, próximo do neutro). Para aproximar o estudo a processos industriais, foi desenvolvido um equacionamento baseado nas reações do inibidor para explicar o comportamento observado do tempo de indução, o qual foi validado com dados experimentais.

Palavras-chave: Polimerização. Cinética. Modelos matemáticos. Ácido acrílico.

Abstract

ARAÚJO, G. M. Synthesis of a superabsorbent polymer and kinetic study of acrylic acid homopolymerization. 2020. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Acrylic polymers are of great importance and widely used in the chemical industry. Acrylic acid polymerization studies in aqueous solution are of fundamental importance due to possible interactions of monomers with water, which can divert the reaction of usual behaviors. Chemical kinetics and mathematical modeling of the acrylic acid homopolymerization process were studied in the present work. Through the reactions performed, it was possible to determine kinetic parameters and simulate average molar masses over time. Also, a superabsorbent polymer was synthesized using acrylic acid and trimethylolpropane triacrylate and some important characterizations were performed, such as gel fraction and double pending bonds. The reactions were carried out in aqueous solution with sodium persulfate as initiator. The conversion was measured by gravimetric method and for crosslinked polymer features, water extraction technique was used to quantify gel fraction among with titration technique for double pendent bonds. After that, a model developed in the literature (Minari et al., 2011) was implemented for the homopolymerization process. The analyzes showed a classic behavior both for the conversion and the average molar masses. Studies of the reactions at different pHs were carried out where the monomer degree of neutralization showed a strong influence on the polymerization rate (propagation constant). This effect was attributed to the electrostatic repulsion between monomers, beyond that a model was proposed to represent this phenomenon where a propagation constant is considered for the nonionized form (low pH) and another value for the ionized form (higher pH, nearly 7). Furthermore, an equation was developed based on the reactions of the inhibitor to explain the observed behavior of the induction time, which was validated with experimental data.

Keywords: Polymerization. Kinetic. Mathematical modeling. Acrylic acid.

Lista de figuras

Figura 1 - Exemplo de uma distribuição de massas moleculares e suas médias numéricas e mássicas.....	23
Figura 2 - Termo decomposição do persulfato de sódio	25
Figura 3 - Iniciação do monômero ácido acrílico.....	25
Figura 4 - Orbital desemparelhado após termo decomposição homolítica do iniciador	26
Figura 5 - Estrutura molecular de dois monômeros acrílicos.....	28
Figura 6 - Taxa de polimerização conforme grau de neutralização do ácido acrílico.....	29
Figura 7 - $\diamond$ NaA (20 %m/m), --- AA (50 %m/m) e $\cdots$ AA (10 %m/m) – gráfico linearizado de Arrhenius para as constantes cinéticas de (a) propagação e (b) backbiting sob a influência do grau de ionização e concentração monomérica inicial	30
Figura 8 - Principais monômeros utilizados para produção de polímeros superabsorventes e sua classificação.....	32
Figura 9 – Estrutura de uma rede polimérica superabsorvente	33
Figura 10 - Representação de um ácido poli(acrílico) neutralizado com hidróxido de sódio ..	34
Figura 11 - Representação da interação: Hidratação	34
Figura 12 - Representação da segunda interação: Ligações de hidrogênio	35
Figura 13 - Exemplos de monômeros multivinílicos utilizados para realizar crosslinking covalente em hidrogéis	37
Figura 14 - Pós-esterificação para formação de uma ligação cruzada covalente de um poliacrilato com glicerol.....	38
Figura 15 - Ligação cruzada formada por: (a) atração de cadeias com cargas opostas (poliaacrilamida e poliacrilato) e (b) presença de um íon trivalente (alumínio)	38
Figura 16 - Mecanismo de gel blocking	39
Figura 17 - Estrutura <i>core-shell</i> de uma partícula de polímero tratada superficialmente	40
Figura 18 - Algoritmo para resolução do método dos momentos aplicado a polimerização ...	43
Figura 19 - Banho termostático Tecnal TE-184	46

Figura 20 - Sistema reacional utilizado para todo o projeto.....	46
Figura 21 - Variação da conversão no ensaio com 10%(g/g) de ácido acrílico com a curva do ajuste dos experimentos modelado pela equação 3.14 com os parâmetros cinéticos apresentados na tabela 6 do ensaio à 55°C.....	54
Figura 22 - Variação da conversão e temperatura ao longo da polimerização (YAA,0=6,5%; YI,0=0,08% e T=50°C).	55
Figura 23 - Variação da conversão em ensaios com diferentes concentrações iniciais de iniciador (YAA,0=6,5% e T=60°C).	57
Figura 24 - Resultados de conversão dos ensaios H1 (55°C), H2 (60°C) e H3 (65°C), realizado com 0,10%mol de iniciador e 6,5% massa de monômero. (Exp: experimental, Mod: previsão do modelo).....	60
Figura 25 - Catálise ácida do persulfato de sódio.....	61
Figura 26 - Efeito da temperatura sobre os parâmetros obtidos: (a) valores de kd; (b) valores de A.	62
Figura 27 - - Efeito do teor de sólidos a 70°C e pH 4,68 na taxa de decomposição do persulfato de sódio.....	63
Figura 28 - Efeito do pH na taxa de decomposição do persulfato de sódio a 70°C e concentração inicial monomérica de 4,0 mol/L.....	63
Figura 29 - Resultados de conversão dos ensaios H2 (pH=2), H8 (pH=4) e H9 (pH=5) nas mesmas concentrações iniciais de monômero	64
Figura 30 - Valores da constante de decomposição do persulfato de sódio ajustadas individualmente para os ensaios H2, H8 e H9 (efeito do pH).....	65
Figura 31 - Ajuste forçando um decaimento linear da constante de decomposição do iniciador e seu tempo de indução.....	66
Figura 32 - Resultados de conversão dos ensaios H2 (pH=2), H8 (pH=4) e H9 (pH=5) nas mesmas concentrações iniciais de monômero com a constante de decomposição apresentando um decaimento linear com a diminuição do pH.	66
Figura 33 - Efeito do pH na taxa de decomposição do persulfato de sódio a 60°C e concentração inicial monomérica de 0,9 mol/L.....	67

Figura 34 - Efeitos de pH e temperatura sobre a constante A	67
Figura 35 - Taxa de polimerização em diversos graus de neutralização calculado pelo modelo	69
Figura 36 - Verificação da Eq 4.13 usando os valores ajustados de k_d e t_{ind} calculados.....	71
Figura 37 - Validação do modelo proposto com os dados experimentais proposto por Lacík et al. (2004).....	75
Figura 38 - Validação do modelo proposto para constante de propagação de acordo com o incremento do grau de neutralização ($pK_a = 4,5$)	76
Figura 39 - Simulação da constante de propagação em diferentes graus de neutralização	77
Figura 40 - Comparação dos valores de k_p medidos para diferentes valores de pH.....	79
Figura 41 - Modelo proposto por (MINARI et al., 2011) comparado com os dados de conversão do (GIZ; ALB; REED, 2003)	82
Figura 42 - Modelo proposto por (MINARI et al., 2011) comparado com os dados de massa molar do (GIZ; ALB; REED, 2003).....	83
Figura 43 - Comparação do modelo de Minari et al. (2011) usando os parâmetros da Tabela 10 com os dados de conversão dos ensaios H2, H4 e H5.....	84
Figura 44 - Comparação do modelo de Minari et al. (2011) usando os parâmetros da Tabela 10 (exceto $k_D = 2,38E-3$), com os dados de conversão dos ensaios H2, H4 e H5.....	85
Figura 45 - Previsão dos valores de massa molar média mássica do modelo de Minari usando os parâmetros da Tabela 10 (exceto $k_D = 2,38E-3$), para as condições dos ensaios H2, H4 e H5	86
Figura 46 - Modelo proposto por Minari et al. (2011) implementado nos dados de conversão dos ensaios H2, H6 e H7	86
Figura 47 - Modelo proposto por Minari et al. (2011) implementado nos ensaios H3, H6 e H7	87
Figura 48 - Variação da conversão de monômero durante ensaios de copolimerização	88
Figura 49 - Fração gel das copolimerizações realizadas	88
Figura 50 - Fração gel em função da conversão dos ensaios de copolimerização	89

Figura 51 - Duplas ligações pendentes em função do tempo dos ensaios de copolimerização 90

Figura 52 - Duplas ligações pendentes com o passar da conversão dos ensaios de copolimerização..... 90

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de monômeros acrílicos (BROTHERTON, 1961)...	28
Tabela 2 - Absorção de materiais absorventes e SAP(BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).....	36
Tabela 3 - Planejamento experimental utilizado.	44
Tabela 4 - - Funcionalidades do sistema reacional.....	47
Tabela 5 - Reações químicas considerada no modelo cinético	52
Tabela 6 - Parâmetros estimados usando o solver do Excel para minimizar o erro quadrático das conversões experimentais e calculadas em diferentes temperaturas	60
Tabela 7 - Valores (em s-1) de constante cinética de decomposição do persulfato de sódio em diferentes soluções.....	62
Tabela 8 - Parâmetros ajustados para os ensaios mostrados na Figura 29, realizados a diferentes valores de pH.....	65
Tabela 9 - Constantes de propagação calculadas a partir dos ajustes realizados neste trabalho	73
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos ajustados comparados com outras referências	81

Lista de símbolos

$\bar{M}_n$	Massa molecular numérica
$\bar{M}_w$	Massa molecular mássica
P_D	Polidispersidade
I	Persulfato de sódio (iniciador)
f	Eficiência do iniciador
R_{in}^*	Radical iniciador
R_1^*	Radical monomérico de tamanho 1
R_j^*	Radical monomérico de tamanho j
R_{tert}^*	Radical com seu centro ativo no carbono terciário
R_{sec}^*	Radical com seu centro ativo no carbono secundário
P_j	Polímero morto
M	Ácido acrílico (monômero)
k_I	Constante de velocidade da iniciação monomérica
k_D	Constante de velocidade da decomposição do iniciador persulfato de sódio
k_P	Constante de velocidade da etapa de propagação
k_{TC}	Constante de velocidade da etapa de terminação por combinação
k_{TD}	Constante de velocidade da etapa de terminação por desproporcionamento
R_P	Taxa de polimerização
$[AA^-]$	Concentração molar do ânion acrilato

[HA]	Concentração molar do ácido acrílico em sua forma associada
α	Grau de neutralização do ácido acrílico
SAP	Polímero superabsorvente
Y_i	Momento de uma distribuição para os radicais poliméricos de ordem i
Q_i	Momento de uma distribuição para os polímeros morto de ordem i
T	Temperatura reacional (°C)
$Y_{I,0}$	Fração molar inicial de persulfato de sódio
$Y_{AA,0}$	Fração mássica inicial de ácido acrílico
TMPTA	Monômero trivinílico utilizado
$Y_{ret,0}$	Fração molar utilizada do monômero trivinílico (TMPTA)
C_{PDB}	Concentração (mol/g) das duplas ligações pendentes no copolímero sintetizado
W	Fração gel do polímero superabsorvente sintetizado
Δt	Passo da integração do cálculo numérico de Euler
A	Relação das constantes cinéticas de propagação, decomposição do iniciador e terminação por desproporcionamento (L/mol)
E_a	Energia de ativação
R	Constante universal dos gases ideais
t_{ind}	Tempo de indução reacional
[Z]	Concentração de hidroquinona no meio reacional (inibidor)
$[Z_0]$	Concentração inicial de hidroquinona presente no monômero ácido acrílico
γ	Coefficiente estequiométrico da reação de inibição

PSSH	Estado pseudo estado estacionário para os radicais livres
β	Relação entre concentração inicial de inibidor com concentração inicial de ácido acrílico
α	Concentração molar inicial monomérica com molaridade do iniciador
pK_a	Correlação com a constante de equilíbrio para ácidos
K_a	Constante de equilíbrio para ácidos
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia

SUMÁRIO

1. Introdução	21
1.1 Objetivo geral	22
1.2 Objetivos específicos	22
2 Revisão Bibliográfica.....	23
2.1 Polimerização por radicais livres	23
2.2 Polímeros acrílicos.....	28
2.3 Polímeros superabsorventes.....	31
2.3.1 Mecanismo de intumescimento	33
2.3.2 Cross-linking em polímeros superabsorventes	36
2.4 Métodos de produção de hidrogel.....	40
2.5 Modelagem matemática.....	41
3 Materiais e Métodos	44
3.1 Parte experimental	45
3.1.1 Determinação da conversão de monômero por análise gravimétrica	47
3.1.2 Determinação da fração de gel por extração com água	48
3.1.3 Quantificação das duplas ligações pendentes via titulação	49
3.2 Simulação.....	50
3.2.1 Conversão	50
3.2.2 Modelo cinético incluindo a previsão de massas molares	51
3.2.3 Método de Euler	53

4	Resultados e discussão.....	54
4.1	Ensaio preliminares	54
4.2	Efeito da concentração inicial de iniciador	56
4.3	Estudo cinético da homopolimerização do ácido acrílico.....	58
4.3.1	Efeito da temperatura.....	59
4.3.2	Efeito do pH	64
4.3.3	Modelagem para o tempo de indução.....	69
4.4	Análise do efeito do pH sobre a constante de propagação.....	72
4.5	Modelagem matemática	80
4.6	Copolimerização ácido acrílico com TMPTA	87
5	Conclusões e Recomendações	91
6	Referências	94

1. Introdução

Polímeros podem ser sintetizados por diferentes rotas, como policondensação, polimerização catiônica, aniônica, via radicais livres, entre outras. Polimerização radicalar (FRP – *Free radical polymerization*) é um método muito utilizado e aplicado em diversas rotas de produção de diversos monômeros vinílicos.

A estrutura monomérica tem um grande impacto nas propriedades físicas do material, bem como a distribuição de massas molares e microestrutura. Portanto, com a mesma matéria prima e a mesma composição, é possível sintetizar polímeros com características físicas diferentes. A modelagem de processos poliméricos é fundamental para simular e prever as propriedades do material antes que se tenham gastos com testes laboratoriais.

Uma grande parte dos polímeros acrílicos possuem, em sua composição, ácido acrílico ou ácido metacrílico. Sua aplicação é muito abrangente, incluindo os ramos de tratamento de água, têxtil, polímeros superabsorventes, entre outros.

Uma extensa variedade de processos é utilizada comercialmente para homopolimerizar e copolimerizar esses monômeros. Quando se olha pelo lado econômico e ambiental, a água é o solvente preferido para produção de polímeros acrílicos; por outro lado, é um complicador para o entendimento da cinética e modelagem do material, uma vez que os estudos não estão tão avançados quanto nos sistemas orgânicos. Como resultado da forte interação entre monômero e água, os coeficientes das taxas de polimerização não serão apenas dependentes da temperatura, mas também do pH (FISCHER, 2017).

Diversos estudos foram e são realizados avaliando a grande influência que o meio aquoso exerce na polimerização de monômeros de ácidos insaturados fracos utilizados na polimerização via radical livre (FRP). Há diversos trabalhos publicados, citados na revisão bibliográfica seção 2.3 acerca da influência do pH e força iônica do meio sobre a cinética. Além do mais, em polímeros superabsorventes, existe a complicação das ligações cruzadas que formam a rede capaz de reter grande quantidade de água.

O desafio na cinética das ligações cruzadas é um problema existente devido a diversos fatores, como complexidade de diferentes tipos de radicais formados e duplas ligações pendentes assim como o aumento da viscosidade, responsável pelo efeito da auto aceleração (efeito detalhado na seção 2.4) e a presença de reações intramoleculares (ciclização) principalmente em valores mais altos de reticulante.

1.1 Objetivo geral

Visando avaliar a influência e a interação da água com parâmetros chave da homopolimerização do ácido acrílico, decidiu-se estudar a cinética e realizar uma modelagem determinística do processo de homopolimerização, bem como realizar ensaios da copolimerização do ácido em questão com trimetilol propano triacrilato (TMPTA), um monômero trí-vinílico, focando na produção de um polímero superabsorvente em um reator batelada.

1.2 Objetivos específicos

- a. Estudo cinético da homopolimerização do ácido acrílico com relação aos seguintes efeitos:
 - Temperatura
 - pH
 - tempo de indução devido ao inibidor presente no monômero
- b. Investigação detalhada do efeito do pH na constante de propagação
- c. Modelagem matemática, a fim de prever perfis de conversão e de massas molares média, considerando as seguintes etapas:
 - Iniciação
 - Propagação
 - Transferência para polímero
 - Backbiting
 - Terminação por combinação
- d. Síntese de um polímero superabsorvente e sua caracterização via
 - Conversão
 - Fração gel
 - Duplas ligações pendentes

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Polimerização por radicais livres

O processo de polimerização via radicais livres envolve a adição, em sequência, de monômeros vinílicos a um centro ativo, neste caso, radicais livres. O aumento no tamanho de cadeia é muito rápido; uma cadeia individual é iniciada, cresce até grandes massas molares e termina em poucos segundos (ASUA, 2007).

Como uma cadeia polimérica é formada pela adição de uma grande quantidade de unidades monoméricas, o massa molecular do polímero está relacionado diretamente com o tamanho da cadeia. No entanto, devido à natureza dos processos de polimerização, cadeias com diferentes comprimentos serão formadas e, portanto, uma distribuição de comprimentos de cadeia será obtida. Consequentemente, a massa molecular de um material polimérico é melhor descrito em termos de uma distribuição de massas moleculares.

As propriedades de homopolímeros são controladas pelos tamanhos médios poliméricos e sua distribuição (figura 1), em alguns casos, sua estrutura, como o grau de ramificação, alteram suas propriedades e ramo de aplicação (ASUA, 2007).

Figura 1 - Exemplo de uma distribuição de massas moleculares e suas médias numéricas e mássicas

Fonte: (MACHADO, 2004)

As duas medidas mais importantes de uma distribuição polimérica são as massas moleculares numérica e mássica. Com eles, calcula-se a polidispersidade, uma medida fundamental que nos dá a informação da estreiteza de nossa distribuição.

$$\overline{M}_n = \frac{\text{Peso total do polímero}}{n^\circ \text{ total de moléculas de polímero}} = \sum n_i M_i \quad (2.1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = \sum w_i M_i \quad (2.2)$$

Sendo,

C_i é a concentração total das moléculas poliméricas de tamanho i

M_i é a massa molecular do polímero de tamanho i

w_i é a fração mássica polimérica do polímero de tamanho i

Apenas com essas duas medidas não é possível saber o quão larga é a distribuição; a polidispersidade (P_D) é a razão entre a massa molecular mássica e numérica e quantifica o grau de “espalhamento” da distribuição de massas moleculares.

$$P_D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2.3)$$

Denomina-se uma distribuição monodispersa quando o valor da polidispersidade for aproximadamente igual a 1,0. Um processo que apresenta essa característica é a polimerização “viva”.

As técnicas de medição mais comuns para se determinar essa distribuição são: determinação de grupos terminais, espalhamento de luz, viscosimetria e cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia de exclusão por tamanhos (SEC).

2.2 Etapas típicas de uma polimerização radicalar

Iniciação: A iniciação é a primeira etapa de uma polimerização. Normalmente para a produção de um polímero superabsorvente utilizam-se termo iniciadores como o persulfato de sódio (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Nessa etapa da reação, radicais primários são formados e, posteriormente, adicionados em moléculas de monômeros formando novos radicais, como mostram as equações 2.4 e 2.5.

Figura 2 - Termo decomposição do persulfato de sódio

Fonte: (SANTOS, 2015)

Figura 3 - Iniciação do monômero ácido acrílico

Fonte: (SANTOS, 2015)

Essa reação possui como principal característica a formação de um radical livre que por sua vez será responsável por iniciar a reação de propagação e, conseqüentemente, a formação das primeiras cadeias poliméricas. Um orbital desemparelhado é formado, conforme Figura 4. Vale ressaltar que um radical livre não é um íon, não há excesso nem falta de elétrons, mas sim um orbital desemparelhado.

Figura 4 - Orbital desemparelhado após termo decomposição homolítica do iniciador

Fonte: (SANTOS, 2015)

Propagação: A fim de se obter um polímero de alta massa molecular, essa etapa tem de apresentar uma velocidade considerável, quando comparada com as outras reações elementares desse processo, para que a adição sucessiva de monômeros na cadeia aconteça rapidamente. No entanto, vários fatores podem afetar essa velocidade, como polaridade do meio, ressonância e efeitos estereoquímicos (MOAD *et al.*, 2002).

Terminação: Em reações de polimerização via radicais livres e na ausência de inibidores, a terminação é, geralmente, bimolecular, ou seja, envolve um par de cadeias poliméricas vivas. A terminação bimolecular pode ocorrer de duas formas: por combinação (eq. 2.7) e por desproporcionamento (eq. 2.8). Em ambos os casos, as cadeias perdem seu centro ativo. Esta etapa é controlada pela difusão dos radicais poliméricos grandes (KOBATAKE; YAMADA, 1995).

Além das etapas descritas acima, quando o centro ativo dos radicais é transferido para outra espécie, como, solvente, polímero, impurezas, chama-se essa etapa de transferência de cadeia. Vale ressaltar que, nesse estágio, a concentração de radicais não é alterada, limitando-se somente o tamanho da cadeia polimérica, o que pode ser desejado ou não. A polimerização de acrilatos é normalmente afetada por reações de transferência inter- e intra-molecular.

Existem alguns efeitos difusionais importantes a serem considerados em mecanismos cinéticos radicalares, chamados de efeito gaiola e Trommsdorff Norrish ou efeito gel.

O efeito gaiola está relacionado a etapa de iniciação (equações 2.4 e 2.5). Radicais livres são formados em pares pela ruptura homolítica da ligação química. Não obstante, nem todo radical formado por essa quebra se transformará em radicais poliméricos primários, justamente pela “gaiola” formada por outras espécies presentes no meio reacional que dificultam a saída do radical inicial, possibilitando o ataque ao monômero. Já que são espécies muito reativas, esse aprisionamento pode ser suficiente para os radicais iniciais reagirem entre si, rearranjarem-se quimicamente diminuindo sua eficiência, tendo assim a família dos azos iniciadores.

O segundo efeito provoca um fenômeno chamado auto aceleração no qual a viscosidade do meio reacional é o principal responsável desse acontecimento. O encontro de dois radicais é prejudicado comprometendo a etapa de terminação; dessa forma, há um incremento significativo na concentração total de radicais no reator afetando diretamente a taxa de polimerização.

Do ponto de vista industrial, este efeito é extremamente indesejado, pois causa um aumento rápido e drástico da temperatura do meio reacional, resultando em instabilidades e formação de hot spots, além de afetar a qualidade do produto polimérico.

A interpretação atualmente aceita para explicar a ocorrência do efeito gel é que a constante cinética de terminação é afetada não apenas pela pressão e temperatura, mas também pelo tamanho das cadeias poliméricas e pela viscosidade do meio reacional.

Para baixas conversões, a viscosidade é baixa e, portanto, a difusão translacional das cadeias poliméricas é rápida. Dessa forma, a constante cinética de terminação é controlada apenas pela difusão segmental, pois as cadeias devem alinhar os centros ativos para que a reação ocorra. Conforme a conversão aumenta, a viscosidade do meio reacional aumenta rapidamente, dificultando o encontro de duas cadeias poliméricas. Portanto, a terminação passa a ser controlada pela difusão translacional.

2.3 Polímeros acrílicos

Polímeros acrílicos possuem uma excelente resistência aos raios ultravioletas, ao calor, ao ozônio, aos ataques químicos, à exposição aquosa, e apresentam ótimas propriedades quando envelhecidos. Por isso, são utilizados nas pinturas de carros, tecidos para estofados, carpetes, cortinas, entre outros.

Por ter um processo de produção atualmente mais simples, o ácido acrílico é o monômero mais utilizado, dominando o mercado de polímeros acrílicos, exceto na área de emulsões acrílicas.

Propriedades físico-químicas do ácido propenóico e do ácido 2-metilpropenoico, comumente chamados, respectivamente, de ácido acrílico e de ácido metacrílico, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas de monômeros acrílicos (BROTHERTON, 1961)

Propriedades	Ácido Acrílico	Ácido Metacrílico
Massa molecular	72,06	86,10
Ponto de ebulição (°C a 101kpa)	141	159-163
Pressão de vapor (kpa a 25°C)	0,57	0,13
Entalpia de vaporização (J/g)	435	418
Entalpia de polimerização (KJ/mol)	76,99	56,32
Constante de dissociação (10 ⁵)	5,5	2,2

Figura 5 - Estrutura molecular de dois monômeros acrílicos

Fonte: (BROTHERTON, 1961)

Uma variedade de processos é utilizada para homopolimerizar e copolimerizar o ácido acrílico, como polimerização em massa, emulsão, solução inversa e em solução. Atualmente, com o

apelo ambiental mundial, a água é normalmente o solvente preferencialmente utilizado pelas indústrias.

A cinética de polimerização do ácido acrílico em solução aquosa é fortemente afetada pela concentração monomérica, pelo grau de ionização e pela força iônica (DRAWE; BUBACK; LACÍK, 2015)

Apesar de muitas patentes serem protocoladas e da relevância da polimerização radicalar do ácido acrílico, ainda há algumas dúvidas sobre sua cinética e a produção de poli (ácido acrílico) (PAA). Um dos fenômenos ainda pouco compreendidos diz que a taxa de polimerização em solução aquosa diluída de ácido acrílico decresce com o aumento do grau de ionização (α), o que pode ser confirmado na Figura 6. A taxa de polimerização (R_p) é alta em pH baixo e decresce rapidamente atingindo seu mínimo em pH de 6-7.

Figura 6 - Taxa de polimerização conforme grau de neutralização do ácido acrílico

Fonte: (ANSETH; SCOTT; PEPPAS, 1996)

A mínima taxa de polimerização é geralmente explicada pela taxa de propagação mais lenta que os ânions acrilatos apresentam, quando comparados com a sua forma associativa. Contudo, após pH 6,5 (neutralização quase completa), a taxa de polimerização volta a aumentar devido ao decréscimo da taxa de terminação provenientes da repulsão coulombiana que ânions radicais apresentam (BROTHERTON *et al.*, 1961). 2

$$\alpha = \frac{[AA^-]}{[AA^-] + [HA]} \quad (2.9)$$

onde, $[AA^-]$ é a concentração molar do monômero dissociado e $[HA]$ se refere a forma associativa.

A partir da técnica analítica de polimerização por pulso de laser LACIK et al. 2004 determinaram a constante de propagação em função do grau de ionização para uma reação a 6°C contendo 0,69 mol/L de ácido acrílico. Nesse trabalho, ocorreu um decréscimo da constante de propagação partindo de 111000 L/mol.s até 13000 L/mol.s no momento onde a dissociação do ácido estava completa. DRAWE et al. 2015 chegaram à conclusão de que a magnitude dessa queda na taxa de polimerização é função da concentração do álcali presente e do tipo do contra íon da base adicionada. Além do atraso da polimerização devido a repulsão eletrostática, os ânions acrilatos são blindados pelo complexo formado com a água o que agrava ainda mais a redução da velocidade da polimerização. Além do efeito na propagação, neste mesmo artigo verificou-se uma alteração na decomposição do persulfato utilizado causada também pelo pH. No capítulo 4, seção 4.2 deste trabalho, uma discussão mais profunda sobre o assunto será abordada.

Ademais do efeito na propagação causado pelo grau de ionização, monômeros acrílicos em meio aquoso sofrem uma típica reação conhecida como *backbiting* (transferência do seu centro ativo para o próximo carbono) gerando dois tipos de radicais, SPRs (*second propagation chain-end*) e MCRs (*midchain radicals*), o que também interfere no crescimento das cadeias poliméricas e em sua velocidade, como é mostrado na figura 7. (BARTH; BUBACK, 2012; WITTENBERG et al., 2016).

Figura 7 - $\diamond$ NaA (20 %m/m), --- AA (50 %m/m) e $\cdots$ AA (10 %m/m) – gráfico linearizado de Arrhenius para as constantes cinéticas de (a) propagação e (b) backbiting sob a influência do grau de ionização e concentração monomérica inicial

Fonte: (BARTH; BUBACK, 2012)

A partir da figura 7 quando se utilizou 10 % (m/m) de monômero há uma maior velocidade de propagação quando comparado a 50% (m/m), bem como acontece com o *backbiting*, o que pode ser explicado pela maior dificuldade de mobilidade das cadeias poliméricas de um meio mais concentrado. A curva do terceiro ensaio, feito a 20% (m/m) de ácido acrílico neutralizado apresenta a menor velocidade de propagação além de apresentar menos reações por abstração de hidrogênio intermolecular (*backbiting*).

Wittenberg et al. (2016) investigaram os tamanhos das cadeias poliméricas com um agente de transferência de cadeia (CTA), assim como *backbiting* responsável pela transferência do centro ativo do radical proporcionando diferentes reatividade entre SPRs (radicais secundários) e MCRs (radicais terciários). Notou-se influência do CTA na cinética polimérica devido a redução do tamanho das cadeias finais.

Com referência a massa molar, a força iônica exerce alterações na distribuição polimérica formada. Foi observado uma maior MWD (distribuição de massa molecular) média quando se utilizou monômero em sua forma associativa, no entanto, ao passo que se aumentava a força iônica do meio, o monômero em sua fase dissociada alcançava valores cada vez mais próximos daquelas atingidas anteriormente. (DRAWE; BUBACK; LACÍK, 2015).

Exposto todas essas influências na cinética da polimerização de monômeros acrílicos na fase aquosa, buscou-se entender melhor o que aconteceria com o mesmo polímero, mas agora, reticulado, formando um polímero superabsorvente, como apresentado na seção 2.3.

2.4 Polímeros superabsorventes

Géis hidrofílicos, normalmente referidos como hidrogéis ou SAP (*superabsorbents polymers*), são redes de cadeias poliméricas que possuem um potencial muito grande de aumentarem seu volume quando postos em contato com água (AHMED *et al.*, 2013).

Pesquisas, ao longo dos anos, têm definido hidrogéis de várias maneiras. A mais comum delas o descreve como uma rede polimérica hidrofílica reticulada por uma reação de um ou mais monômeros.

Resumidamente, a habilidade de absorver água surge dos grupos hidrofílicos presentes em sua estrutura, enquanto sua insolubilidade deriva das ligações cruzadas resultantes das ligações covalentes, pontes de hidrogênio, da força de Van der Waals presentes entre as cadeias poliméricas. Essa rede tridimensional proporciona a absorção de água ou outro fluido em sua estrutura em uma razão de até 400 vezes em relação à sua massa seca. Muitos materiais, naturais ou sintéticos, encaixam-se na definição de hidrogéis.

Tais características possibilitam sua utilização em aplicações em que a absorção de água é necessária, como em fraldas, na agricultura, no ramo têxtil, no tratamento de água, ou até mesmo na liberação controlada de algum ativo agrícola ou farmacêutico, quando exposto a algum estímulo externo (p.ex. pH, temperatura, força iônica, etc).

Polímeros superabsorventes podem ser classificados em diferentes categorias, das quais as mais utilizadas são: origem e carga. A figura 8 mostra os monômeros mais utilizados e suas classificações.

Figura 8 - Principais monômeros utilizados para produção de polímeros superabsorventes e sua classificação

Monômero	Estrutura Monomérica	Origem	Carga
Ácido acrílico		Sintético	Não-iônico
Acrilamida		Sintético	Não-iônico
Acrilato de sódio		Sintético	Iônico (Aniônico)
Amônio acrilamida		Sintético	Iônico (Catiônico)
1-Vinil- 3-Hidróxido de sulfopropilimidazol		Sintético	Iônico (Zwitteriônico)
Quitosana		Natural	Não-iônico
Amônio quitosana		Natural	Iônico (Catiônico)

Fonte: (SANTOS, 2015)

Para um polímero ser solúvel em água, a presença de grupos polares em sua composição é indispensável. Os grupos hidrofílicos são responsáveis por atraírem as moléculas de água que possuem átomos eletronegativos geradores de cargas parciais positivas e negativas dentro da sua estrutura. Essas cargas geradas, por sua vez, regem o processo de solubilização, solvatando as moléculas de água ao seu redor.

Quando esses materiais apresentam ligações cruzadas, forma-se uma rede tridimensional interligada, o que impossibilita a solubilização e capacita o polímero de inchar perante soluções aquosas. Essa rede é demonstrada na Figura 9 para maior entendimento.

Figura 9 – Estrutura de uma rede polimérica superabsorvente

Fonte: (SANTOS, 2015)

2.4.1 Mecanismo de intumescimento

Há diversas variáveis que influenciam o processo de intumescimento e todas contribuem para a capacidade final de absorção de água ou CRC (*Centrifuge retention capacity*). A CRC é a quantidade de solução salina 0,9% m/m que um SAP consegue reter sob condições livres de intumescimento quando a água superficial foi removida por uma centrífuga (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Figura 10 - Representação de um ácido poli(acrílico) neutralizado com hidróxido de sódio

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997)

A Figura 10 representa um poliacrilato de sódio reticulado em que a cauda polimérica é hidrofílica por apresentar o grupo carboxílico ($-\text{COOH}$). Quando a água é adicionada ao polímero, há interações polímero/solvente chamadas de hidratação (Figura 11) e ligações de hidrogênio (Figura 12).

Figura 11 - Representação da interação: Hidratação

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997)

Figura 12 - Representação da segunda interação: Ligações de hidrogênio

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Os grupos hidrofílicos característicos de SAPs possuem a tendência de se dissolverem em uma quantidade de água, mas são impossibilitados devido à rede formada, o que leva a um número grande de configurações do sistema. Essas diversas possíveis configurações aumentam a entropia do sistema, e as interações (hidratação e ligações de hidrogênio) diminuem a energia, tornando o processo de intumescimento espontâneo e possível.

Além das interações já discutidas, não se pode esquecer o íon de sódio presente na neutralização do ácido poli(acrílico). A carga total do sistema é balanceada pelas cargas negativas presentes nos grupos carboxilatos e cargas positivas presentes nos íons de sódio. Quando o sistema entra em contato com a água, os íons de sódio são hidratados (Figura 11), o que reduz sua atração pelos íons carboxilatos (devido à alta constante dielétrica da água). Isso permite os íons de sódio se moverem livremente pela rede, contudo não conseguem sair do gel, uma vez que continuam levemente atraídos pelos íons carboxilatos. Esse efeito contribui para o aumento da pressão osmótica dentro da estrutura. Então, conclui-se que a principal força motriz, nesse caso, é a diferença da pressão osmótica dentro e fora do gel. Aumentando-se a concentração de sódio fora do gel, essa diferença diminuirá, e, por conseguinte, será reduzida a capacidade de intumescimento. Logo, a capacidade máxima de absorção do gel acontecerá em água deionizada.

Esse inchamento da rede acontecerá até as pressões se igualarem ou até essa força osmótica não ser suficiente para ganhar da força do gel, proporcional ao número de ligações cruzadas presentes.

Sabe-se que neutralizar as cadeias poliméricas aumentará a pressão osmótica do sistema e, consequentemente, sua capacidade de intumescimento, a qual é restringida pelo grau de ligações cruzadas presentes na rede. Por isso, a capacidade de absorção de água é uma combinação desses dois efeitos.

O que os diferencia de outros materiais absorventes, como algodão, polpa de celulose, entre outros é sua capacidade de reter o fluido mesmo sob pressão e a quantidade de água e/ou solução aquosa que é capaz de segurar dentro de sua partícula. A tabela 2 mostra essa diferença.

Tabela 2 - Absorção de materiais absorventes e SAP(BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Materiais	Absorção de água (g água/g polímero)
Filtro de papel	1,8
Papel toalha	4,0
Esponja de acetato de celulose	7,8
Esponja de poliuretano	10,5
Polpa de celulose	12,0
Algodão	18,9
Polímeros superabsorventes	≥ 1000

2.4.2 Cross-linking em polímeros superabsorventes

Há três tipos principais de ligações cruzadas que podem ser formadas na produção de hidrogéis, as quais desempenham um papel fundamental na característica do produto: *crosslink* covalente, iônico e por ligação de hidrogênio.

Dentre as covalentes existem duas principais maneiras de se efetuar uma ligação cruzada. A primeira e mais utilizada (método utilizado neste projeto), realizando a copolimerização de um monômero di-, tri-, tetra-vinílico (Figura 13) com algum monômero principal hidrofílico.

Figura 13 - Exemplos de monômeros multivinílicos utilizados para realizar crosslinking covalente em hidrogéis

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Ligações cruzadas covalentes também são realizadas reagindo, por condensação ou adição, à cadeia polimérica já formada. Esse método é análogo à vulcanização de borrachas. Uma simples esterificação pode exemplificar a formação de um crosslinking covalente via condensação, como mostra a figura 14.

Figura 14 - Pós-esterificação para formação de uma ligação cruzada covalente de um poliacrilato com glicerol

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Já o *crosslink* iônico é menos utilizada por ser menos estável. Se o líquido a ser absorvido contiver íons em sua composição, pode ocorrer troca de íons na rede polimérica, o que mudará a estabilidade da ligação cruzada, sendo praticamente impossível prever o comportamento do material polimérico.

Normalmente, o crosslink iônico é formado de duas maneiras: a) por meio de cadeias com cargas opostas (Fig. 15a), b) ou pela adição de um íon polivalente, tais como cálcio, alumínio, entre outros (Fig. 15b).

Figura 15 - Ligação cruzada formada por: (a) atração de cadeias com cargas opostas (poliacrilamida e poliacrilato) e (b) presença de um íon trivalente (alumínio)

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

Finalmente, o terceiro tipo de *crosslinking*, forma o gel físico, por meio de ligações de hidrogênio. Este tipo de ligação cruzada é facilmente quebradas pelo simples aquecimento do

polímero, o que faz com que esse tipo de ligação cruzada seja o mais instável. Muito presente em acrilatos, ocorre pela atração entre o elétron de átomos de hidrogênio por elemento mais eletronegativos, neste caso o oxigênio.

Historicamente, SAPs que não possuem tratamento superficial e apresentam baixa densidade de ligações cruzadas tendem a mostrar alta capacidade de intumescimento, mas baixa absorção sob pressão. Melhorar a capacidade de intumescimento diminuindo a densidade de crosslinking é uma técnica limitada, visto que aumentamos a porcentagem da fração solúvel (fração sol), diminuindo a eficiência da formação do gel, além de facilitar a ocorrência de *gel blocking*, (efeito que ocorre quando partículas de SAP se expandem rapidamente impedindo o fluxo de líquido para outras partículas encontradas no interior da estrutura – figura 16), fenômeno conhecido por ser o responsável pelos vazamentos nas fraldas.

Figura 16 - Mecanismo de gel blocking

Fonte: (Wack e Ulbrich, 1992)

A melhora da absorção sob pressão pode ser atingida realizando um tratamento na partícula de polímero e introduzindo ligações cruzadas na superfície. Normalmente, os reagentes utilizados para esse tipo de tratamento são componentes multifuncionais como glicerina ou cátions, exemplificando, o alumínio.

Um aumento na densidade de ligações cruzadas na superfície é alcançado com esse tipo de tratamento evitando o efeito de gel blocking, sendo que o interior continua com uma menor densidade proporcionando uma grande taxa de intumescimento. Quanto à partícula polimérica (figura 17) ela é conhecida, na literatura, como “*core-shell particles*”.

Figura 17 - Estrutura *core-shell* de uma partícula de polímero tratada superficialmente

Fonte: (BUCHHOLZ; GRAHAM, 1997).

2.5 Métodos de produção de hidrogel

Como descrito anteriormente, hidrogel é, simplificada, uma rede polimérica hidrofílica reticulada. Essas ligações cruzadas podem ser feitas de diversas maneiras, a fim de se produzir uma estrutura reticulada e elástica. A copolimerização via radical livre de um monômero hidrofílico vinílico com um co-monômero multifuncional é a mais utilizada, podendo ser feita em solução ou suspensão.

No geral, necessita-se de três partes fundamentais para realizar a reação: monômero, iniciador e reticulante. Esses polímeros, em sua maioria, são feitos a partir do ácido acrílico, por apresentar uma relação custo/benefício interessante, com possíveis agentes de reticulação. Dentre os mais utilizados estão: N,N'-metilenobisacrilamida (MBA), trimetilolpropano triacrilato (TMPTA), etileno glicol dimetacrilato (EGDMA).

Na prática, utilizam-se agentes de reticulação na faixa de 0,01 a 2% (g/g) visando obter materiais com uma alta taxa de intumescimento e uma baixa fração de cadeias solúveis. Vale lembrar que essas propriedades são inversamente proporcionais. Quanto maior a taxa de intumescimento (menor a densidade de ligações cruzadas) maior a probabilidade de se obter cadeias solúveis (GONÇALVES *et al.*, 2011).

A polimerização em solução aquosa é, geralmente, o caminho escolhido para se produzir esse tipo de material. Além de ser a rota ambientalmente mais sustentável, tende a ser a mais simples de se produzir, porém os problemas de troca de calor têm de ser destacados. O ganho de viscosidade, com o passar da reação, é muito grande e a exotermia reacional é pronunciada.

As desvantagens da polimerização em solução aquosa podem ser solucionadas utilizando outra rota de produção, a polimerização em suspensão. Nesse caso, necessita-se de um solvente orgânico, o que pode dificultar certas aplicações, como nas aplicações higiênicas (fraldas) e na agricultura.

Com relação ao processo produtivo, o solvente orgânico presente mantém a viscosidade do meio reacional controlada, facilitando a troca de calor e produzindo hidrogéis já na forma esférica que eliminam a etapa de dimensionamento da partícula. Diferente da polimerização em solução aquosa, na qual se forma a rede polimérica, o próprio produto absorve o solvente (água) do meio reacional trazendo a necessidade de se ter um misturador eficiente facilitando a troca térmica.

A iniciação térmica, redox ou por radiação são as mais utilizadas para produção de hidrogéis, em que as temperaturas reacionais variam de 40 a 70°. Em alguns estudos cinéticos, há de ser necessária a utilização de temperaturas menores, principalmente quando se utiliza ácido acrílico ou metacrílico. Todavia, para se obter conversões aceitáveis industrialmente, temperaturas mais altas são utilizadas. Outros parâmetros como grau de neutralização do ácido apresentam grande impacto na polimerização de monômeros iônicos (GONÇALVES *et al.*, 2011).

2.6 Modelagem matemática

A modelagem matemática é essencial para se antever o comportamento da polimerização, o que é importante por questões de segurança e controle de qualidade quando se consegue quantificar as propriedades dos polímeros que serão produzidos.

A modelagem polimérica pode ser dividida em duas grandes classes: a determinística (cinética) ou estatística. Esta última utiliza teorias de probabilidade para reconstruir o problema, como

Monte Carlo, deixando o histórico reacional para trás. Por outro lado, o método dos momentos, determinístico, é baseado na cinética reacional e geralmente envolve o balanço dos reagentes e produtos em seu modelo (MASTAN; ZHU, 2015).

Com o principal objetivo de elucidar a influência de parâmetros chave (temperatura e pH, por exemplo) na taxa reacional e na previsão de algumas características do produto (taxa de intumescimento, por exemplo), durante anos, vêm-se estudando homopolimerizações do ácido acrílico e sua copolimerização com monômeros polivinílicos devido à complexidade cinética inerente ao processo. Não obstante, apenas informações superficiais são encontradas com relação à predição das propriedades de polímeros superabsorventes.

Graças ao método dos momentos desenvolvido, é possível supor (antes e depois de formado o gel) propriedades importantes associadas a parâmetros chave da síntese de materiais superabsorventes em reatores batelada, como taxa de propagação do monômero monofuncional (ácido acrílico), reatividade das duplas ligações pendentes, concentração molar do comonômero (GONÇALVES *et al.*, 2011).

A modelagem determinística de reações poliméricas se fundamenta em escrever o balanço molar para todos os tipos de cadeia de todos os tamanhos. Esses balanços podem ser resolvidos simultaneamente, para se obter as características de cada cadeia individual, mas isso requer a resolução de infinitas equações diferenciais, o que é inviável computacionalmente.

Reduzir infinitas equações simplificando o sistema para, na prática, apenas três equações diferenciais, é a principal vantagem da aplicação do método dos momentos. Em contra partida, obtemos apenas três informações da distribuição polimérica: tamanho de cadeia médio numérico, tamanho de cadeia médio mássico e polidispersidade. Um algoritmo simples é mostrado abaixo para resolução do problema.

As nomenclaturas de momento de um radical e de um polímero são dadas respectivamente por Y_i e Q_i e podem ser descritos, matematicamente, pelas equações 2.10 e 2.11.

$$\text{Momentos para os radicais} \quad Y_i = \sum_{j=0}^{\infty} j^i [R_j^*] \quad (2.10)$$

Momentos para polímeros

$$Q_i = \sum_{j=0}^{\infty} j^i [P_j] \quad (2.11)$$

Podem-se atribuir aos momentos de radicais, devido à sua alta reatividade, valores muito menores quando comparados aos polímeros mortos. Portanto, aproxima-se o momento total como sendo a soma dos momentos dos radicais e dos polímeros ($Q_i \approx Q_i + Y_i$).

Os momentos de ordem zero e um apresentam significados físicos nos quais a concentração total de todas as moléculas de polímero (independentemente do tamanho) pode ser interpretada a partir do valor de Q_0 , assim como a concentração de unidades monoméricas em todas as moléculas de polímero é extraída do valor de Q_1 . Um fluxograma simplificado para se aplicar o método dos momentos é apresentado na figura 18.

Figura 18 - Algoritmo para resolução do método dos momentos aplicado a polimerização

Fonte: (MASTAN; ZHU, 2015 Adaptado)

3 Materiais e Métodos

Como detalhado em capítulos anteriores, a complexidade do mecanismo cinético apresentada por polímeros superabsorventes é alta. Para se obter um maior entendimento deste processo investigou-se a influência de alguns parâmetros nas etapas de homopolimerização (Ensaio H1 ao 9) e copolimerização (ensaios C10 e C11).

Um planejamento experimental apresentado na tabela 3 foi desenvolvido com o objetivo de analisar o efeito da temperatura, concentração de monômeros e iniciador nas etapas descritas. A nomenclatura utilizada no planejamento é apresentada nas equações 3.1 a 3.4.

Tabela 3 - Planejamento experimental utilizado.

Ensaio	T	$Y_{I,0}$	$Y_{AA,0}$	$Y_{ret,0}$	pH
H1	55°C	0,10%	6,5%	-	2,0
H2	60°C	0,10%	6,5%	-	2,0
H3	65°C	0,10%	6,5%	-	2,0
H4	60°C	0,12%	6,5%	-	2,0
H5	60°C	0,08%	6,5%	-	2,0
H6	60°C	0,10%	8,0%	-	2,0
H7	60°C	0,10%	5,0%	-	2,0
H8	60°C	0,10%	6,5%	-	4,0
H9	60°C	0,10%	6,5%	-	5,0
C10	60°C	0,10%	6,5%	0,05%	2,0
C11	60°C	0,10%	6,5%	0,03%	2,0

Sendo,

$Y_{AA,0}$: Porcentagem mássica inicial do monômero principal no meio reacional

$$Y_{AA,0} = \frac{m_{\text{ácido acrílico}}}{m_{\text{água}} + m_{\text{ácido acrílico}} + m_{TMPTA} + m_{NPS}} \quad (\text{Eq.3.1})$$

$Y_{I,0}$: Porcentagem molar inicial de iniciador em relação as duplas ligações do monômero principal

$$Y_{I,0} = \frac{n_{NPS}}{n_{\text{ácido acrílico}}} \quad (\text{Eq.3.2})$$

$Y_{ret,0}$: Porcentagem molar inicial de reticulante em relação a quantidade total de monômeros no meio reacional

$$Y_{ret,0} = \frac{n_{TMPTA}}{n_{\text{ácido acrílico}} + n_{TMPTA}} \quad (\text{Eq.3.3})$$

3.1 Parte experimental

Utilizou-se ácido acrílico 99% de pureza (monômero principal), TMPTA (agente reticulante), persulfato de sódio (iniciador) fornecidos pela Sigma Aldrich

As reações foram realizadas em um reator batelada (1 litro) de vidro confeccionado pela FGG Vidrarias, conforme mostra a figura 20. Acoplou-se ao sistema uma agitação mecânica proveniente de um motor WEG de 0,5 CV conectado a um inversor também WEG (modelo CFW500), onde fixou-se a rotação em 350 rpm para todas as reações. Por motivos de segurança, fez-se um painel com uma chave liga/desliga e uma botoeira cogumelo de emergência. A troca térmica foi realizada através da camisa do reator conectada com mangueiras de silicone em um banho termostático Tecnal (modelo TE-184) mostrado na figura 19. A temperatura do meio reacional foi controlada pelo banho em questão e monitorada por um termômetro digital instrutherm.

A retirada do oxigênio do meio foi realizada injetando-se nitrogênio durante 1 hora antes de alimentar o iniciador. Após o início da reação, o nitrogênio continuou sendo injetado até o final da reação para assegurar que nenhum traço de oxigênio pudesse estar presente.

Figura 19 - Banho termostático Tecnal TE-184

Fonte: (O próprio autor)

As amostras foram retiradas pelo fundo do reator através de uma válvula stop flow (figura 20-D).

De modo a parar a reação, no momento de amostragem, uma solução mássica de hidroquinona (fornecida pela Sigma Aldrich 99% pureza) a 2% foi preparada. E a cada amostra retirada adicionou-se esta solução na proporção de 1 grama de solução de hidroquinona para 2 gramas de amostra do meio reacional.

Para alteração do grau de ionização reacional, utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio 1mol/L, gotejando-se para parcialmente neutralizar o ácido.

Figura 20 - Sistema reacional utilizado para todo o projeto.

Fonte: (O próprio autor)

Tabela 4 - - Funcionalidades do sistema reacional

Codificação	Funcionalidade
A	Botoeira cogumelo de emergência
B	Chave liga/desliga
C	Controle agitador
D	Inversor de frequência WEG CFW500
E	Motor WEG 0,5 CV
F	Injeção de nitrogênio
G	Medidor de temperatura Instrutherm
H	Entrada/saída camisa de troca térmica
I	Valvula stop flow (amostragem)

3.1.1 Determinação da conversão de monômero por análise gravimétrica

A conversão monomérica é um dado muito importante em uma polimerização, além de ser um indicativo da eficiência do processo reativo, permite saber a quantidade de monômero que foi incorporada na cadeia polimérica formada.

A análise gravimétrica foi a técnica escolhida para determinação da conversão monomérica. Para isso, uma balança Shimadzu UW-620-I, beakers previamente pesados de 50 ml foram utilizados. Buscou-se retirar do reator amostras grandes aproximadas de 20 gramas visando diminuir ao máximo o erro das pesagens. Em razão de se evitar altas viscosidade, trabalhou-se com o meio reacional bem diluído, sendo possível a retirada das amostras através da válvula stop flow localizada abaixo do reator.

Adicionou-se uma solução a 2% de hidroquinona às amostras retiradas do reator agitando levemente o frasco, de modo a promover o contato dos radicais com a hidroquinona parando a reação. Em seguida foram levadas a uma estufa de secagem Quimis Q317M-22. O processo de secagem ocorreu a 70°C onde as medições das amostras ocorreram até se obter massa constante, durando em média 3 dias. Finalmente, com essa sequência de pesagens, foi possível calcular a conversão experimental (X_{exp}) através da equação 3.4.

$$X_{EXP} = \frac{m_4 - m_3 \cdot 2\% - m_1}{(m_2 - m_1) \cdot y_{M,0}} \quad (3.4)$$

Sendo que,

m_4 : Massa do recipiente + amostra seca (polímero e hidroquinona)

m_3 : Massa da solução de hidroquinona a 2% (g/g) adicionada

m_2 : massa do recipiente + amostra retirada do reator

m_1 : massa do recipiente (Becker 50 ml)

$y_{M,0}$: fração mássica dos monômeros no meio reacional

3.1.2 Determinação da fração de gel por extração com água

Esta análise se aproveita dos grupos hidrofílicos presentes utilizando o solvente água para extrair as cadeias poliméricas não conectadas a rede e portanto, podendo ser solubilizadas. Deste modo, é possível calcular a quantidade de gel formado.

A extração ocorreu com papéis de filtros, previamente secos em uma estufa para remoção da umidade do ar. O polímero seco, juntamente com o papel de filtro após a secagem são pesados e posicionados no fundo de um béquer tampado onde foram imersos em 15 ml de água deionizada e deixados em repouso durante 24h, período em que ocorrerá a transferência da fração sol (cadeias solúveis, não conectadas a rede). Após o período de extração, é necessário filtrar este conjunto, restando no papel de filtro apenas a fração gel, onde após mais um período de secagem de 24 horas mediu-se a massa do conjunto seco e calculou-se a fração gel com a equação 3.5:

$$Fração_{Gel} = \frac{m_{G_2} - m_{G_0}}{m_{G_1} - m_{G_0}} \times 100 \quad (3.5)$$

Onde:

m_{G_0} : Massa do papel de filtro seco (g);

m_{G_1} : Massa do conjunto papel filtro e polímero seco (fração gel e sol)

m_{G_2} : Massa do conjunto papel de filtro e hidrogel (fração gel)

3.1.3 Quantificação das duplas ligações pendentes via titulação

A quantificação das duplas ligações pendentes, conhecidas por PDBs (*pendent double bonds*), foi realizada via titulação, por ser uma rota econômica e aceita no mundo científico para tal determinação. Primeiramente, é necessária uma amostra aproximada de no mínimo 0,5 g visando obter um bom intumescimento do material. Durante 90 horas o polímero ficou exposto a 20 ml de tetracloreto de carbono PA 99,9% de pureza, em um ambiente escuro e seco. Após esse tempo necessário para o gel ficar em sua forma intumescida foi adicionada 25 ml de uma solução de iodo cloro (reagentes de Wijs), responsável por atacar as duplas ligações pendentes (equação 3.6) com um tempo de reação de 75 horas.

No final das 75 horas, adicionou-se 20 ml de uma solução de iodeto de potássio (99,5% de pureza) à mistura, com a finalidade de formar iodo (equação 3.7), deixando a solução com uma cor amarelada, acastanhada escuro. A intensidade da cor dependerá da quantidade de duplas ligações pendentes.

Após a formação do iodo, adicionou-se 150 ml de água e finalmente, a amostra está pronta para ser titulada com tiosulfato de sódio 0,1 N (98% de pureza) (equação 3.8) até a cor amarelo-acastanhado escuro quase desaparecer. Quando começar a clarear adiciona-se 1-2 ml de solução de amido 1% como indicador do ponto de viragem, e continua-se titulando até a amostra atingir uma coloração branca.

A quantificação das duplas ligações pendentes foi calculada a partir da diferença do volume titulado para o branco (sem polímero) comparada com a amostra apresentando o hidrogel, conforme equação 3.9.

$$C_{PDB} \left(\frac{mol}{g} \right) = \frac{(V_{tit_B} - V_{tit_S}) \times 0,5 C_{tit}}{m_S} \quad (3.9)$$

Sendo,

V_{tit_B} : Volume do titulante utilizado na titulação do branco (ml);

V_{tit_S} : Volume do titulante utilizado na titulação da amostra (ml);

C_{tit} : Concentração do titulante (tiosulfato de sódio) – (mol/L);

m_S : massa da amostra de hidrogel (g);

3.2 Simulação

3.2.1 Conversão

A conversão foi calculada partindo do balanço geral onde:

$$Acúmulo = Entrada - Saída \pm Geração \left[\frac{mol}{s} \right]$$

Para um reator batelada (entrada e saída iguais a zero) considerando mistura perfeita temos o seguinte balanço para o monômero.

$$\frac{d[M]}{dt} \left[\frac{mol}{s} \right] = -r_M \left[\frac{mol}{L \cdot s} \right] \cdot V[L] \quad (3.10)$$

É muito comum considerar o consumo de monômero se dar apenas pela etapa de propagação, o que é chamado de hipótese de cadeia longa, assim, a taxa de consumo de monômero (R_p) é reduzida a:

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][R^*] \quad (3.11)$$

Temos a partir do balanço de radicais e do pseudo estado estacionário:

$$0 = \frac{d[R^*]}{dt} = 2fk_D[I] - k_t[R^*]^2 \quad (3.12)$$

Sendo que a concentração de iniciador segue a equação 3.13

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_D[I] \quad (3.13)$$

Substituindo as equações 3.12 e 3.13 na 3.11 e aplicando o conceito de conversão (X), onde $M = (1 - X)M_0$, temos:

$$\frac{dX}{dt} = k_p \sqrt{\frac{2fk_D I_0 e^{(-k_D t)}}{k_t}} (1 - x) \quad (3.14)$$

3.2.2 Modelo cinético incluindo a previsão de massas molares

Um modelo cinético para a homopolimerização em solução de ácido acrílico que inclui a previsão de massas molares médias do polímero formado foi proposto por Minari *et al.* (2011), o qual, no presente trabalho, foi implementado e resolvido numericamente no software Excel considerando (a) reação isotérmica em solução diluída, (b) terminação por combinação, (c) propagação sendo a única etapa do mecanismo que consome o monômero ácido acrílico, (d) geração do radical R_{tert}^* pela reação intramolecular de abstração de hidrogênio gerando uma ramificação longa, representada pelo subscrito (l), (e) geração do radical R_{tert}^* pela reação intermolecular (*backbiting*) por abstração de hidrogênio gerando uma ramificação curta, representada pelo subscrito (s), (f) diferentes parâmetros cinéticos foram considerados para propagação referentes aos dois tipos de radicais gerados (R_{tert}^* e R_{sec}^*), (g) pseudo estado estacionário para os radicais. O modelo não levou em consideração as seguintes etapas cinéticas

(h) terminação por desproporcionamento, abstração de hidrogênio tanto para intramolecular ou intermolecular para os radicais R_{tert}^* , (i) consumo do persulfato de sódio pela catálise ácida apresentada mais a frente na figura 25, (j) os parâmetros cinéticos são independentes da difusão e do tamanho da cadeia polimérica. As etapas deste mecanismo estão mostradas na Tabela 5;

A hipótese (f) se baseia na constatação realizada por Minari *et al.* (2011), na qual foi verificada, através da técnica instrumental PLP em combinação com SEC, uma redução na taxa de propagação apresentada pelos radicais R_{tert}^* .

Tabela 5 - Reações químicas considerada no modelo cinético

Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{f, k_D} 2R_{in}^*$
Propagação SPR	$R_j^* + M \xrightarrow{k_P} R_{j+1}^*$
Transferência de cadeia para polímero	$R_j^* + P_i \xrightarrow{(i)k_{FP}} P_i + T_i^* + LCB$
Backbiting	$R_j^* \xrightarrow{k_{bb}} T_j^* + SCB$
Propagação MCR	$T_j^* + M \xrightarrow{k_P^*} T_{j+1}^*$
Terminação combinação	$R_j^* + R_k^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{j+k}$

A partir do mecanismo cinético definido na Tabela 5 foi possível deduzir a equação dos momentos de ordem zero (Eq. 3.15), um (Eq. 3.16) e dois (Eq.3.17) para um reator batelada (BSTR), com “SCB” e “LCB” referem-se respectivamente a “*short branch*” e “*long branch*”.

$$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{\beta}{2} R_P \quad (3.15)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = R_P \quad (3.16)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \left\{ 1 + 2 \left(\frac{1 + C_{fP} Q_2 / [AA]}{\beta + C_{fP} Q_1 / [AA]} \right) + \beta \left(\frac{1 + C_{fP} Q_2 / [AA]}{\beta + C_{fP} Q_1 / [AA]} \right)^2 \right\} R_P \quad (3.17)$$

onde,

$$\beta = \frac{k_{tc}[R^*]^2}{R_p} \quad (3.18)$$

$$R_p = (k_{p,sec}[R_{sec}^*] + k_{p,tert}[R_{tert}^*])[AA] \quad (3.19)$$

$$[R_{tert}^*] = \frac{k_{fp}Q_1 + k_{bb}}{k_{p,tert}[AA]} \quad (3.20)$$

$$[R^*] = [R_{sec}^*] + [R_{tert}^*] \quad (3.21)$$

3.2.3 Método de Euler

O método escolhido para resolução dos conjuntos de equações diferenciais, foi o método de Euler implementado no Excel devido a facilidade dos recursos e reprodutibilidade de qualquer núcleo de pesquisa, além de apresentar uma boa precisão. Trata-se de um método muito conhecido, um dos mais antigos, conhecido também como o método da reta secante e segue as equações abaixo:

$$t^{i+1} = t^i + \Delta t \quad (3.22)$$

$$f(t)^{i+1} = f(t)^i + \left(\frac{df(t)}{dt}\right)^i \Delta t \quad (3.23)$$

4 Resultados e discussão

4.1 Ensaios preliminares

Um primeiro ensaio foi realizado nas condições no ponto central do planejamento experimental: $Y_{AA,0} = 10\%$, $Y_{I,0} = 0,08\%$ e $T = 55^{\circ}\text{C}$, obtendo-se os resultados mostrados na Figura 21, que mostra a evolução da conversão ao longo da batelada da homopolimerização do ácido acrílico medida por gravimetria. Observa-se claramente a ocorrência de um tempo de indução (causado pela inibição) nos primeiros 10 minutos de reação. Esta inibição (efeito já esperado) é decorrente da presença de inibidor (hidroquinona) no monômero, que foi utilizado sem purificação. A prática de não remover o inibidor é usual em processos de polimerização industriais, uma vez que a remoção do inibidor presente no monômero é usualmente inviabilizada pelos custos envolvidos.

Figura 21 - Variação da conversão no ensaio com 10%(g/g) de ácido acrílico com a curva do ajuste dos experimentos modelado pela equação 3.14 com os parâmetros cinéticos apresentados na tabela 6 do ensaio à 55°C

Fonte: (O próprio autor)

Nesta reação também foi observado um aumento expressivo da viscosidade do meio reacional, que impossibilitou amostragem após 40 minutos. Com o objetivo de se obter dados em faixas

mais amplas de conversão e evitar os problemas de amostragem do meio reacional decorrentes da elevação de viscosidade, decidiu-se trabalhar com o meio diluído.

Dessa forma, o ponto central do planejamento experimental foi redefinido para $Y_{AA,0} = 6,5\%$, resultando um meio mais diluído, que foi utilizado no restante do trabalho e permitiu fazer amostragens adequadas ao longo de toda a reação. Neste novo ensaio, a temperatura reacional foi monitorada (Figura 22). Verificou-se que as primeiras amostras tomadas no começo da reação apresentaram valores de conversão zero ou negativos, (pontos não mostrados na Figura 22) devido à pouca ou nenhuma formação de polímero neste intervalo inicial. Os erros de medição podem ser explicados pela pequena quantidade de ácido acrílico e a massa formada de polímero nos instantes iniciais ser menor que a precisão da balança, aumentando a incerteza nestas medições iniciais. Além disso, durante a secagem da amostra, constatou-se a presença de hidroquinona sólida nas paredes dentro da estufa, proveniente dos pontos iniciais da curva, onde praticamente não se tem formação de polímero, o que explica os valores de conversão negativos nos primeiros pontos (perda de hidroquinona na estufa). A partir do momento que se tem a formação de polímero, esta perda de hidroquinona para estufa não acontece, e os pontos experimentais ficam mais definidos e precisos, o que pode ser constatado a partir do tempo 40 min.

Figura 22 - Variação da conversão e temperatura ao longo da polimerização ($Y_{AA,0}=6,5\%$; $Y_{I,0}=0,08\%$ e $T=50^{\circ}\text{C}$).

Fonte: (O próprio autor)

A curva da temperatura corrobora o momento em que a reação de polimerização exotérmica tem início, justamente onde a gravimetria começa a ser mais precisa. Como já comentado, a formação de polímero se inicia tardiamente, em 40 minutos aproximadamente, devido a utilização de monômero não purificado (portanto, com inibidor), concentrações baixas de iniciador, e baixas temperaturas, o que explica também o platô atingido na curva de conversão em 80%. Vale ressaltar que, apesar da variação da temperatura ser detectável, essa variação é bem pequena, menor que 2°C, sendo aceitável para os propósitos do presente estudo.

Com o intuito de acelerar a reação e diminuir o erro experimental presente no início da reação aumentou-se o valor da temperatura e da concentração inicial de iniciador para, respectivamente, 60°C e 0,10%, no ponto central do planejamento. Estas condições definiram o planejamento experimental adotado no restante do trabalho apresentado na tabela 3.

4.2 Efeito da concentração inicial de iniciador

A Figura 23 apresenta resultados de ensaios onde se variou a concentração inicial do iniciador (persulfato de sódio), com três concentrações diferentes ($Y_{I,0}$ = 0,08%; 0,10%; 0,12%; respectivamente, ensaios H5, H2 e H4), sendo fixadas a concentração inicial de monômero $Y_{AA,0}$ em 6,5% e a temperatura em 60°C.

Figura 23 - Variação da conversão em ensaios com diferentes concentrações iniciais de iniciador (YAA,0=6,5% e T=60°C).

Fonte: (O próprio autor)

Como esperado, a conversão de monômero cresceu de modo mais acelerado no início da reação, e atingiu patamares mais altos, conforme o aumento da concentração do iniciador. A Figura 23 evidencia uma diferença na conversão considerável no início da reação, e no tempo de indução (período inicial em que a conversão permanece nula). A partir de 150 minutos aproximadamente, a diferença entre as curvas é bastante reduzida.

Não foi constatada a presença de efeito “gel” (autoaceleração, efeito Trommsdorff-Norrish, ou terminação limitada por difusão), a curva de conversão versus tempo permaneceu com concavidade para baixo, sem inflexão visível para altas conversões.

Nos ensaios, foi constatado uma maior taxa inicial de polimerização (após o tempo de indução) à medida que se aumentou a concentração de iniciador. Porém, alcançou-se basicamente a mesma conversão final nas três polimerizações.

4.3 Estudo cinético da homopolimerização do ácido acrílico

As curvas de conversão versus tempo apresentaram claramente um tempo de indução como explicado, devido à presença de inibidor no monômero comercial, usado sem purificação. O tratamento dos dados deve, portanto, considerar a ocorrência de tempo de indução.

Pode-se considerar que a conversão começa a variar (deixa de ser zero) a partir do final do “tempo de indução” (t_{ind}). Dessa forma, o balanço de massa do monômero, equação 3.14, pode ser integrado adotando como condição inicial da polimerização $X=0$ em $t=t_{ind}$, onde t_{ind} é o tempo de indução, chegando-se à seguinte equação para $X(t)$:

$$X(t) = 1 - \exp \left((8A [I_0])^{1/2} \left[\exp \left(-\frac{k_D}{2} t \right) - \exp \left(-\frac{k_D}{2} t_{ind} \right) \right] \right) \quad (4.1)$$

onde

$$A = \frac{k_p^2 f}{k_D k_T} \quad (4.2)$$

A equação (4.1) pode ser entendida como uma variante da equação 3.14, mas considerando agora o efeito do tempo de indução. Deve-se notar que a equação 4.1 é apenas um simples deslocamento “horizontal” da curva da equação 3.14 do início $t=0$ para iniciar em $t=t_{ind}$. Isto porque na equação 4.1 se leva em conta, corretamente, que existe consumo de certa quantidade de iniciador entre $t=0$ e $t=t_{ind}$ e, portanto, a concentração de iniciador em $t=t_{ind}$ na equação 4.1 não corresponde exatamente ao valor inicial da concentração do iniciador em $t=0$. A diferença é sutil, pequena, pois em geral a concentração inicial de iniciador é grande o suficiente para que ainda exista iniciador ao final da polimerização. Mas o modelo dado pela equação 4.1 é rigoroso ao “descontar” uma pequena quantidade de iniciador que é consumida durante o período de indução, até que todo o inibidor existente no monômero tenha sido esgotado.

O teste da equação 4.1 com os dados experimentais pode ser visto nas Figuras 23, 24 e 29, onde a linha contínua (H_i mod) é exatamente a equação 4.1 ajustada aos dados experimentais de cada reação.

Note que ao ajustar a equação 4.1 aos dados experimentais, em princípio três parâmetros podem ser estimados: o tempo de indução (t_{ind}), a constante de decomposição do iniciador (k_D) e o grupo de constantes cinéticas (A).

Considerando que o comportamento da decomposição do iniciador pode ser diferente em diferentes meios reacionais e diferentes condições experimentais (DRAWE; BUBACK; LACÍK, 2015; HENTON; POWELL; REIM, 1997; KOLTHOFF; MILLER, 1951), a constante k_D também foi considerada um parâmetros ajustável nesta equação.

Ajustes individuais (um ajuste para cada curva) ou simultâneos (adotando um único conjunto de valores dos parâmetros para um conjunto de curvas) foram realizados. Este ajuste (e a estimação do valor destes parâmetros) foi realizado com o auxílio da ferramenta *solver* do Excel, minimizando-se a soma dos quadrados dos erros entre os N valores de conversão experimentais e calculados pela Eq. 4.1, estimando-se o valor dos parâmetros A , k_D e t_{ind} .

$$\min F(t_{ind}, k_D, A) = \sum_{i=1}^N (X_{exp,i} - X_{calc,i})^2 \quad (4.3)$$

4.3.1 Efeito da temperatura

Para o ajuste simultâneo envolvendo ensaios realizados a diferentes temperaturas (H1, H2 e H3), utilizou-se a equação de Arrhenius tanto para k_D como para A , e portanto, neste caso, foram estimados os valores de cinco parâmetros, a saber: $\ln(k_D(\bar{T}))$, (E_d/R) , $\ln(A(\bar{T}))$, (E_A/R) e t_{ind} .

$$\ln k_D = \ln k_D(\bar{T}) - \frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \quad (4.4)$$

$$\ln A = \ln A(\bar{T}) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \quad (4.5)$$

No ajuste simultâneo para ensaios de diferentes temperaturas, a estimação foi feita com os parâmetros tomados na temperatura média $\bar{T}$, seguindo recomendação bem conhecida na literatura para evitar a forte interação entre os parâmetros originais da equação de Arrhenius (k_{D0} e E_d/R , e A_0 e E_A/R). A estratégia foi bem-sucedida, o que pode ser comprovado pelo bom ajuste mostrado na figura 24. Os valores encontrados da constante de decomposição, constante A e tempo de indução estão mostrados na Tabela 6.

Figura 24 - Resultados de conversão dos ensaios H1 (55°C), H2 (60°C) e H3 (65°C), realizado com 0,10% mol de iniciador e 6,5% massa de monômero. (Exp: experimental, Mod: previsão do modelo).

Fonte: (O próprio autor)

Tabela 6 - Parâmetros estimados usando o solver do Excel para minimizar o erro quadrático das conversões experimentais e calculadas em diferentes temperaturas

Ensaio	Ajuste Individual				Ajuste Simultâneo				
	T (°C)	A (L/mol)	k_D (s ⁻¹)	t_{ind} (min)	A(60 °C) (L/mol)	E_A/R (K)	k_D (60 °C) (s ⁻¹)	E_d/R (K)	t_{ind} (min)
H1	55	3820	2,03E-04	58,5					58,5
H2	60	1931	4,41E-04	13,5	2234	-9946	3,95E-04	12808	13,5
H3	65	1485	6,92E-04	5,6					5,6

O valor de k_d do ensaio H2 (feito a 60°C) foi comparado com o encontrado na literatura apresentado na Tabela 7. A discrepância encontrada pode ser atribuída à diferença de pH. A literatura diz que a decomposição do persulfato segue dois caminhos. Em meios nos quais o pH é maior ou igual a 4, ocorre uma ruptura simétrica formando dois ânion-radicaís sulfato, enquanto, em meios no qual o pH é menor que 2, ocorre uma ruptura assimétrica formando peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico, causando uma perda de persulfato por um processo no qual não se gera radicais livres contribuintes para o processo de polimerização, de acordo com o trabalho de Brotherson et al (1961):

Figura 25 - Catálise ácida do persulfato de sódio

Fonte: (Brotherton, 1961)

Vale ressaltar a rapidez dessa reação, além do aumento da acidez pela formação do ácido sulfúrico caso o meio não esteja tamponado (BROTHERTON, 1961). Sabe-se que o grau de neutralização e o teor de sólidos (concentração inicial de monômero) afetam a constante de decomposição do iniciador (HENTON; POWELL; REIM, 1997).

Tabela 7 - Valores (em s-1) de constante cinética de decomposição do persulfato de sódio em diferentes soluções.

T (°C)	0,1 M NaOH	0,1 M HClO ₄	0,9 M ácido acrílico
60	5,00E-06	3,17E-05	4,41E-04
Ref.	Kolthoff e Miller, 1951	Kolthoff e Miller, 1951	presente trabalho

Na Fig. 26 (a) é possível avaliar com mais clareza o que foi exemplificado na Tabela 6. Pode-se avaliar um comportamento semelhante conforme altera-se a temperatura (duas retas praticamente paralelas), o que tudo indica que essa diferença de ordem de grandeza é proveniente do pH e o teor de sólidos. Essa diferença de ordem de grandeza atribuída ao teor de sólidos e pH é corroborada pela literatura (HENTON; POWELL; REIM, 1997) e ilustrada na Figura 27.

Figura 26 - Efeito da temperatura sobre os parâmetros obtidos: (a) valores de kd; (b) valores de A.

Fonte: (O próprio autor)

Figura 27 - - Efeito do teor de sólidos a 70°C e pH 4,68 na taxa de decomposição do persulfato de sódio

Fonte: (HENTON; POWELL; REIM, 1997 adaptado)

Figura 28 - Efeito do pH na taxa de decomposição do persulfato de sódio a 70°C e concentração inicial monomérica de 4,0 mol/L

Fonte: (HENTON; POWELL; REIM, 1997 adaptado)

4.3.2 Efeito do pH

Visto que o pH, assim como a concentração inicial de monômero parecem ter influência sobre a constante de decomposição do persulfato, decidiu-se manter constante o teor de sólidos (concentração inicial de monômero) para avaliar o efeito do pH. Para isso, foram realizados os ensaios H8 e H9 e comparados com o ensaio H2, conforme mostrado na Figura 29. Observa-se um bom ajuste aos dados experimentais, e os valores dos parâmetros obtidos estão mostrados na Tabela 8.

Figura 29 - Resultados de conversão dos ensaios H2 (pH=2), H8 (pH=4) e H9 (pH=5) nas mesmas concentrações iniciais de monômero

Fonte: (O próprio autor)

Tabela 8 - Parâmetros ajustados para os ensaios mostrados na Figura 29, realizados a diferentes valores de pH

Ajuste Individual				
Ensaio	pH	A (L/mol)	k_D (s ⁻¹)	t_{ind} (min)
H2	2	1930	4,41E-04	13,4
H8	4	73,13	3,36E-04	29,6
H9	5	38,12	5,62E-04	37,3

O comportamento da constante de decomposição observado não está de acordo com o efeito reportado na literatura (Henton et al., 1997), que observou um valor de k_D cerca de 3 vezes menor em pH 4,68 do que em pH 3,94 e pH=2,62, como já mostrado na Figura 28. O resultado das constantes obtidas foram plotadas na Figura 30, na qual se observa um comportamento diferente do reportado na literatura.

Figura 30 - Valores da constante de decomposição do persulfato de sódio ajustadas individualmente para os ensaios H2, H8 e H9 (efeito do pH).

Fonte: (O próprio autor)

Para investigar se este comportamento de k_D em relação ao pH seria por algum problema fortuito do ajuste individual do modelo aos ensaios, realizou-se outro ajuste, no qual se admitiu que a constante k_D varie linearmente com o pH, estimando-se os valores das constantes a e b:

$$k_D = a + b.pH \quad (4.6)$$

Com esta consideração, os valores ajustados de k_D são forçados a uma variação monotônica com o pH e os valores encontrados são mostrados na Figura 31, e as curvas ajustadas comparadas com os dados experimentais na Figura 32.

Figura 31 - Ajuste forçando um decaimento linear da constante de decomposição do iniciador e seu tempo de indução

Fonte: (O próprio autor)

Figura 32 - Resultados de conversão dos ensaios H2 (pH=2), H8 (pH=4) e H9 (pH=5) nas mesmas concentrações iniciais de monômero com a constante de decomposição apresentando um decaimento linear com a diminuição do pH.

Fonte: (O próprio autor)

O ajuste obtido na Figura 32 é bom e a qualidade do ajuste feito forçando a dependência linear com o pH não difere substancialmente do ajuste feito individualmente para cada ensaio (Figura 29). O efeito da variação de k_D com o pH pode ser observado na Figura 33 ilustrando a típica incerteza que a variação de pH pode causar.

Figura 33 - Efeito do pH na taxa de decomposição do persulfato de sódio a 60°C e concentração inicial monomérica de 0,9 mol/L

Fonte: (O próprio autor)

Observou-se também uma grande influência do pH sobre o agrupamento de constantes cinéticas chamadas neste trabalho de constante “A”. Os efeitos de pH e da temperatura sobre a constante “A” estão ilustrados na Figura 34

Figura 34 - Efeitos de pH e temperatura sobre a constante A

Fonte: (O próprio autor)

Esta perturbação no parâmetro A, apresentando um valor muito menor em pH mais próximos do neutro, está relacionada à repulsão eletrostática, pois nestas condições o monômero ácido acrílico estará na forma de ânions acrilato (pois o monômero foi neutralizado com uma base forte, NaOH). Dessa forma, o ataque do radical polimérico (que também tem unidades monoméricas em sua cadeia) ao monômero, ficaria dificultada nestas condições, reduzindo o valor da constante de propagação. Este efeito não ocorre em pH mais ácidos (pH menores), situação em que o monômero estará na forma associada (não ionizada) não afetando assim, a constante de propagação. (BROTHERTON, 1961; SANTOS, 2015)

Buscando se entender os efeitos da polimerização em solução aquosa na taxa de polimerização, construiu-se o gráfico apresentado na figura 35. Nota-se uma forte dependência do consumo de monômero em relação ao pH do meio reacional, quando se polimeriza ácido acrílico em água. A máxima taxa de polimerização decresce rapidamente com o incremento do pH, por sua vez, com o passar da ionização do monômero acrílico. Efeito esse, gerado pela já descrita repulsão eletrostática monomérica além de possíveis cargas parciais localizadas na cauda da cadeia de propagação.

Reações de terminação também são prejudicadas, o que elevaria a taxa de polimerização. No entanto, de acordo com a equação 3.14, a taxa de polimerização se relaciona com a raiz quadrada da constante cinética de terminação. Portanto no balanço geral, o impedimento das reações de propagação gera mais impacto no consumo monomérico do que a dificuldade em terminar cadeias que elevaria essa taxa.

Figura 35 - Taxa de polimerização em diversos graus de neutralização calculado pelo modelo

Fonte: (O próprio autor)

O mesmo comportamento é reportado no trabalho de Anseth *et al*, (1996), no qual nota-se uma boa diferença na ordem de grandeza da taxa de propagação (Figura 6), devido essa taxa descrita matematicamente pela equação 3.11 ser função da concentração monomérica e de radicais. No presente trabalho utilizou-se 6,5% (g/g) de ácido acrílico, já no trabalho acima citado 30% (g/g).

4.3.3 Modelagem para o tempo de indução

Pode-se admitir idealmente que, enquanto houver inibidor presente no meio reacional, a polimerização não se inicia devido ao fato de que todo radical gerado da decomposição do iniciador é consumido pela reação com o inibidor, não restando radicais disponíveis em quantidade suficiente para o ataque ao monômero. Nesta situação idealizada, as únicas reações ocorrendo no meio reacional seriam a decomposição do iniciador e a reação de inibição (reação entre os radicais fragmentos do iniciador e o inibidor, Z):

onde γ é o coeficiente estequiométrico da reação de inibição (γ mols de radicais são consumidos por mol de inibidor). Os balanços de massa de iniciador, de radicais fragmentos do iniciador e do inibidor, em um reator de batelada de volume constante, são descritos por:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_D[I] \quad [I]|_{t=0} = [I]_0 \quad (4.9)$$

$$\frac{d[R_0^*]}{dt} = +2fk_D[I] - \gamma k_z[R_0^*][Z] = 0 \quad (4.10)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = -k_z[R_0^*][Z] \quad [Z]|_{t=0} = [Z]_0 \quad (4.11)$$

onde foi admitida a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais. A solução destas equações resulta:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_D t) \quad (4.12)$$

$$[R_0^*] = \frac{2fk_D[I]}{\gamma k_z[Z]} \quad (4.13)$$

$$[Z] = [Z]_0 - \frac{2f[I]_0}{\gamma} [1 - \exp(-k_D t)] \quad (4.14)$$

O tempo de indução corresponderia ao tempo para o qual a concentração de inibidor se anula, $[Z]|_{t=t_{ind}} = 0$, resultando:

$$\exp(-k_D t_{ind}) = 1 - \frac{\gamma[Z]_0}{2f[I]_0} = 1 - \frac{\gamma[Z]_0/[M]_0}{2f[I]_0/[M]_0} = 1 - \left(\frac{\gamma}{2f}\right)\beta\alpha \quad (4.15)$$

onde $\alpha = [M]_0/[I]_0$ é a relação entre as concentrações iniciais de monômero e de iniciador e $\beta = [Z]_0/[M]_0$ é o teor inicial de inibidor no monômero. Usualmente não se conhece o valor de γ (radicais capturados por molécula de inibidor) nem de β (teor real de inibidor no monômero, apenas o teor nominal é conhecido). A equação 4.15 mostra que existe uma relação linear entre $\exp(-k_D t)$ e $\alpha (= [M]_0/[I]_0)$.

A equação acima deduzida pode ser testada experimentalmente. Se a dedução está correta, o gráfico de $\exp(-k_D t_{ind})$ versus $\alpha = [M]_0/[I]_0$ deve ser uma reta com coeficiente angular $\beta\gamma/(2f)$ e com coeficiente linear (interceptação do eixo y) igual a 1. Esta relação foi testada utilizando as constantes e os tempos de indução ajustados aos dados dos ensaios H4, H5, H6 e H7 com seus respectivos valores de concentração inicial de monômero e iniciador para o cálculo do α . Os dados obtidos estão apresentados na figura. 36, comparando-os com a Eq. 4.15, comprovando a validade da relação apresentada e, dessa forma, permitindo estimar o valor de $\beta\gamma = 3,06E-04$.

Figura 36 - Verificação da Eq 4.13 usando os valores ajustados de k_d e t_{ind} calculados

Fonte: (O próprio autor)

4.4 Análise do efeito do pH sobre a constante de propagação.

As informações sobre a cinética de polimerização do ácido acrílico em solução aquosa são bastante escassas, tendo sido explorada em literaturas mais recentes. De modo a se compreender melhor o problema, grupos de pesquisas vêm trabalhando nessas reações de modo a medir as velocidades de propagação e terminação deste processo em fase aquosa, considerando diferentes condições de síntese, como temperatura, pH e concentração de reagentes.

Outro complicador no estudo desta cinética está relacionado com o efeito gel, efeito esse que afeta diretamente a constante cinética de terminação (k_t), reduzindo a mesma e, com isso, ocasionando uma autoaceleração pela dificuldade de os radicais reagirem entre si e terminarem suas cadeias. Uma forma de evitar a manifestação deste efeito difusional é trabalhar em meio diluído, o que foi feito no presente trabalho.

Para poder analisar o efeito do pH sobre a constante de propagação k_p é necessário possuir o valor da constante de terminação k_t , pois a partir de dados de conversão versus tempo, como foi o caso tratado no presente trabalho, não é possível estimar separadamente k_p , e sim apenas o grupo $k_p(f/k_t^{1/2})$. De fato, observando as equações 4.1 e 4.2, verifica-se que foram estimados os valores da constante $A = k_p^2 f / (k_d k_t)$ e da constante de decomposição do iniciador k_d , além do tempo de indução t_{ind} .

Dessa forma, valores da constante de terminação foram procurados na literatura e o valor aqui adotado foi o do trabalho de Witteberg et al. (2106), dado por:

$$k_t = 5,87 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-1860}{T/k}\right) \cdot \zeta \quad (L.mol^{-1}min^{-1}) \quad (4.16)$$

$$\zeta = 1,56 - 1,77w_{AA0} - 1,2w_{AA0}^2 + 2,43w_{AA0}^3 \quad (4.17)$$

onde w_{AA0} é a fração mássica inicial de ácido acrílico. Também foi adotado o valor de eficiência do iniciador (f) igual a 0,8 (SOUZA, 2013)

Com estes valores, foi possível calcular valores da constante de propagação k_p , mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Constantes de propagação calculadas a partir dos ajustes realizados neste trabalho

	T (°C)	pH	k_D (s ⁻¹)	A (L/mol)	t_{ind} (min)	k_t (L/mol.min)	f	k_p (L/mol.min)
H1	55	2	2,03E-04	3820	58,5	2,92E+11	0,8	4,12E+06
H2	60	2	4,41E-04	1931	13,5	3,18E+11	0,8	4,50E+06
H3	65	2	6,92E-04	1485	5,6	3,45E+11	0,8	5,15E+06
H2	60	2	4,41E-04	1931	13,5	3,18E+11	0,8	4,50E+06
H8	60	4	3,36E-04	73,13	29,6	3,18E+11	0,8	7,65E+05
H9	60	5	2,81E-04	38,12	37,3	3,18E+11	0,8	5,05E+05
H10	60	4	4,06E-04	122,61	42,58	3,18E+11	0,8	1,09E+6
H11	60	5	4,35E-04	42,79	35,67	3,18E+11	0,8	6,65E+05

Os valores de k_p assim obtidos para pH 2 estão dentro da faixa reportada na literatura e mesma ordem de grandeza dos valores 3,60E+06 L/(mol.min) a 20°C reportado por Gonçalves (2011), 1,914E+06 L/(mol.min) a 30°C reportado por Gromov (1980), 2,32E+06 L/(mol.min) a 55°C reportado por Li e Schork (2006), 6.46–6.97E+06 L/(mol.min) a 6°C reportado por Lasic et al, (2004).

Comparando-se os valores de k obtidos para os ensaios H2, H8 e H9, verifica-se que ocorre uma acentuada queda do valor de k_p com o aumento do pH. A explicação é que em meios mais ácidos (pH baixos), o ácido acrílico se encontra não dissociado e nestas condições a polimerização é rápida. Por outro lado, em menos ácidos (pH mais altos, tendendo à neutralidade) o monômero foi parcialmente neutralizado com uma base forte e se encontra dissociado. Nestas condições tanto as moléculas de monômero como os macro radicais poliméricos estão carregados negativamente e a repulsão eletrostática dificulta o ataque dos radicais ao monômero, reduzindo o valor da constante efetiva de propagação. Além disso, a presença de sais e íons provoca alteração da força iônica do meio reacional, também afetando a velocidade de polimerização. Portanto, explorar a relação do grau de ionização com essa constante é um dos pontos chave da dissertação.

Para isso, pode-se admitir um modelo simplificado onde se considera que a forma ionizada (grau de neutralização $\alpha = 1$) e a forma não dissociada (grau de neutralização $\alpha = 0$) apresentam valores diferentes de constante de propagação. O valor aparente, ou efetivo, observado, da constante de propagação pode ser calculada pela média ponderada de cada uma das constantes acima descritas, na forma:

$$k_P = \frac{(k_{P(\alpha=1)}[A^-] + k_{P(\alpha=0)}[HA])}{([A^-] + [HA])} \quad (4.18)$$

A dissociação pode ser simplificadamente descrita por:

E a constante de dissociação K_A é definida por

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (4.20)$$

ou

$$[H^+] = K_A \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (4.21)$$

da qual, aplicando-se o logaritmo negativo de base 10, chega-se a equação de Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (4.22)$$

onde,

$$pK_a = -\log K_a \quad (4.23)$$

Pode-se resolver a Eq. 4.24 para obter o grau de dissociação α

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 10^{pH - pK_a} \quad (4.24)$$

Então a Eq. 4.24 pode ser reescrita na forma:

$$k_p = \frac{\left(k_{P(\alpha=1)} \frac{[A^-]}{[HA]} + k_{P(\alpha=0)} \right)}{\left(\frac{[A^-]}{[HA]} + 1 \right)} = \frac{k_{P(\alpha=0)} + k_{P(\alpha=1)} 10^{pH - pK_a}}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (4.25)$$

Primeiramente, este modelo foi testado com valores de constantes de propagação de ácido acrílico medidas experimentalmente por Lacík et al. (2004) a 6°C usando a técnica de PLP (“*pulsed-laser polymerization*”), variando o grau de neutralização de 0 até 1. Os resultados experimentais de Lasic *et al.* (2004) são comparados com a equação 4.25 na Figura 37, onde se adotou o valor $pK_a = 4,5$. Observa-se que a Eq. 4.25 é capaz de representar corretamente as variações da constante de propagação do ácido acrílico com o pH do meio reacional.

Figura 37 - Validação do modelo proposto com os dados experimentais proposto por Lacík et al. (2004).

Fonte: (O próprio autor)

Validado o modelo dado pela Eq. 4.25, ele foi aplicado aos dados medidos no presente trabalho a diferentes valores de pH. Uma primeira comparação é apresentada na Figura 38, na qual o modelo foi calculado como mesmo valor de $pK_a = 4.5$ de Lacík *et al.* (2004).

Figura 38 - Validação do modelo proposto para constante de propagação de acordo com o incremento do grau de neutralização ($pK_a = 4,5$)

Fonte: (O próprio autor)

Observa-se que qualitativamente o modelo representa adequadamente a tendência, mas quantitativamente há desvios expressivos, especialmente em valores maiores de pH, sendo a representação não totalmente satisfatória. As polimerizações realizadas nos pH 4 e 5 foram realizadas em duplicata para confirmar a reprodutibilidade dos ensaios.

Diferentes curvas calculadas pela equação 4.25 foram calculadas para verificar a sensibilidade desta equação ao valor de pK_a . Os resultados, mostrados na Figura 39, claramente indicam que para que a curva do modelo seja deslocada para o lado esquerdo, é necessário empregar um valor menor de pK_a .

Figura 39 - Simulação da constante de propagação em diferentes graus de neutralização

Fonte: (O próprio autor)

Uma primeira tentativa para verificar o desvio dos pontos experimentais foi investigar se a temperatura afeta ou não o valor do pK_a do ácido acrílico. A constante de dissociação é uma constante de equilíbrio, portanto, está relacionada com a energia livre de Gibbs, conforme equação 4.26, conseqüentemente é função da temperatura (equação 4.27)

$$\Delta G = -RT \ln K_a = -2,303RT \log K_a = 2,303RT pK_a \quad (4.26)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.27)$$

$$pK_a = \frac{\Delta G}{2,303RT} \quad (4.28)$$

Devido aos pontos experimentais terem sido realizados a uma temperatura superior à do pK_a adotado no modelo ($25^\circ C$), uma queda na energia livre de Gibbs é esperada, assim como uma queda no pK_a .

Através das equações 4.26 e 4.27 é possível relacionar a constante de dissociação com relação a entalpia e entropia de protonação.

$$\ln(k_a) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.29)$$

A equação de *Van't Hoff* é obtida diferenciando a equação 4.29 com relação a temperatura podendo ser resumida pela equação 4.30.

$$\frac{\partial k_a}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.30)$$

Percebe-se que a dependência da constante de equilíbrio em relação a temperatura é governada pela entalpia de protonação. Os valores de pKa são dificilmente afetados pela temperatura quando a entalpia de ionização se aproxima de zero, um valor absoluto alto de ΔH significa uma forte dependência da temperatura (KAROW; BAHRENBURG; GARIDEL, 2013). Há uma clara correlação entre entalpias de dissociação próximas de zero e baixa sensibilidade perante a temperatura. (SAMUELSEN et al., 2019)

Buscou-se na literatura e realmente pKa de ácidos carboxílicos são dificilmente afetados pela temperatura devido a entalpias de protonação serem próximas de zero, quando são comparados a compostos orgânicos que apresentam grupos amina, como por exemplo, tris(hidroximetil)aminometano (Tris) que exibe uma entalpia para sua primeira protonação, aproximadamente, 40 vezes maior do que a do ácido acrílico (KAROW; BAHRENBURG; GARIDEL, 2013; MAUGER, 2017; SAMUELSEN et al., 2019)

Além da temperatura, é bastante reportado pela literatura a influência que a força iônica exerce na dissociação de ácidos carboxílicos. Em geral, há um decréscimo do pKa com o aumento da força iônica até se atingir um mínimo. Assim como para entalpia, o contrário acontece para a substância Tris apresentada. (DE STEFANO et al., 2003; SAMUELSEN et al., 2019; STEFANO et al., 2000)

Íons apresentam fortes interações em solução, resultando em desvios do comportamento usual levando a diferentes modelos para se determinar a constante de dissociação, como mostra a equação 4.31

$$k_a = \frac{\gamma[H^+].\gamma[A^-]}{\gamma[HA]} \quad (4.31)$$

Utilizando o coeficiente de atividade (γ), constantes mais precisas de equilíbrio podem ser determinadas, o que afeta diretamente a cinética de propagação do ácido acrílico.

Apresentadas essas considerações referentes à influência da temperatura e da força iônica, há uma justificativa para os pontos estarem mais à esquerda do modelo, a qual está relacionada com a força iônica do meio. No entanto, é necessária uma maior investigação para se discutir quantitativamente o ocorrido. No entanto, a força iônica, de fato, exerce uma grande influência na polimerização do ácido acrílico em solução aquosa.

Seria necessário um pKa aproximado de 3,90 para se obter um bom ajuste aos pontos experimentais, como mostra a figura 40.

Figura 40 - Comparação dos valores de k_p medidos para diferentes valores de pH.

Fonte: (O próprio autor)

4.5 Modelagem matemática

Para a modelagem mais completa do processo de polimerização em solução de ácido acrílico, incluindo a previsão de massas molares, foi estudado o modelo desenvolvido por Minari *et al.* (2011), no qual as seguintes etapas são consideradas no mecanismo cinético:

- i. Decomposição térmica do persulfato de sódio
- ii. Iniciação a partir da reação do carbono monomérico secundário com os radicais-íons sulfato de acordo com a reação

- iii. Propagação dos radicais (contendo s ramificações curtas e l ramificações longas) com o ácido acrílico de acordo com a equação abaixo o que permite o crescimento dos radicais poliméricos.

- iv. Terminação bimolecular entre os radicais poliméricos
- v. Transferência intermolecular para polímero por extração de hidrogênio do carbono terciário de acordo com a equação abaixo

- vi. Extração de hidrogênio intramolecular (“backbiting”) a partir de um carbono terciário do radical polimérico crescente, gerando um radical terciário e uma nova ramificação curta

- vii. Propagação para o radical do carbono terciário de acordo com a equação

Considerando este mecanismo, as equações do modelo cinético ficam descritas pelas equações apresentadas no item 3.2.2 (equações 3.15 a 3.21).

Como os dados de massas molares experimentais dos ensaios realizados não estavam disponíveis, este modelo foi testado para os dados experimentais reportados no trabalho de Giz *et al.* (2003). As figuras 41 e 42 retratam a comparação dos dados experimentais de 3 ensaios daquele trabalho com as curvas simuladas por este modelo. Nesse conjunto de ensaios a variação da concentração de persulfato de sódio foi objeto de estudo, onde os ensaios P-II, P-III e P-IV referem-se, respectivamente, às concentrações de persulfato de 0,0133, 0,0296 e 0,0517 mol/L. As linhas contínuas nas Figuras 41 e 42 referem-se às curvas calculadas pelo modelo, após ajustes realizados nos parâmetros cinéticos, mostrado na Tabela 10. Nesta Tabela os valores ajustados dos parâmetros são comparados com valores reportados em outros trabalhos da literatura. Observa-se que o modelo consegue representar corretamente o comportamento dos dados experimentais de conversão e de massa molar média mássica, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos ajustados comparados com outras referências

	(MINARI et al., 2011)	(CHEVREL et al., 2014)	(WITTENBERG et al., 2016)	(CUTIÉ et al., 1997)	Presente trabalho**
f	0,2-0,5				0,8
k_D	8,83E-03	6,30E-04		1,29E-03	9,00E-04
k_p	2,79E+07	9,15E+06	1,75E+07		2,79E+07
k_p^*/k_p	0,71		0,00046		0,008
k_{tc}	8,91E+11	1,86E+11			8,91E+11
k_{fp}	4,24E+02				1,00E+02
k_{bb}	7,93+04		6,42E+04		7,93E+04
k_{fm}/k_p			7,50E-05		

** ajustados aos dados dos ensaios P-II, P-III e P-IV de GIZ; ALB; REED (2003).

Figura 41 - Modelo proposto por (MINARI et al., 2011) comparado com os dados de conversão do (GIZ; ALB; REED, 2003)

Fonte: (O próprio autor)

Durante toda polimerização o pH se manteve em 2-2,5, o que significa 98% do ácido acrílico presente em sua forma associada (GIZ; ALB; REED, 2003). Como já esperado, os ensaios que utilizaram maiores concentrações de iniciador apresentaram taxas de polimerização mais acentuadas representada por curvas de conversões mais rápidas.

Geralmente, no início das reações, cadeias poliméricas maiores são formadas, e conforme a conversão avança há um decréscimo da massa molecular. Essa tendência é consistente com a cinética clássica de polimerização (DOTSON et al., 1996; ODIAN, 2004) e confirmada pela figura 42

Figura 42 - Molelo proposto por (MINARI et al., 2011) comparado com os dados de massa molar do (GIZ; ALB; REED, 2003)

Fonte: (O próprio autor)

Como já foi dito, conforme se aumenta a concentração de iniciador, a figura 41 mostrou uma taxa de polimerização mais acentuada e, em contrapartida, um decréscimo da massa molecular média foi constatado, figura 42.

Uma vez validado o modelo de Minari et al. (2011) com os dados de Giz et al. (2003), o modelo foi então testado com os dados dos ensaios experimentais realizados neste projeto, nas Figuras 43 e 44, para ensaios com diferente concentrações de persulfato de sódio.

A figura 43 mostra que o modelo representou os dados experimentais (H2, H4 e H5) adequadamente do ponto de vista qualitativo, quando usado com os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 10, ajustados aos dados dos experimentos (P-II, P-III e P-IV) de Giz et al. (2003)

Figura 43 - Comparação do modelo de Minari et al. (2011) usando os parâmetros da Tabela 10 com os dados de conversão dos ensaios H2, H4 e H5.

Fonte: (O próprio autor)

No entanto, observam-se desvios significativos do ponto de vista quantitativo. No entanto, fazendo um pequeno ajuste (feito “manualmente”, por tentativas) no valor de um dos parâmetros, a constante de decomposição do iniciador ($k_D = 2,38E - 3$), foi possível atingir um ajuste substancialmente melhor, quase que perfeito aos dados, como mostrado na Figura 44.

Figura 44 - Comparação do modelo de Minari et al. (2011) usando os parâmetros da Tabela 10 (exceto $kD = 2,38E-3$), com os dados de conversão dos ensaios H2, H4 e H5

Fonte: (O próprio autor)

Na figura 45 apresentam-se os perfis das massas molares médias mássicas previstas pelo modelo para os ensaios H2, H4 e H5. Constatou-se uma coerência com os dados já apresentados, ou seja, valores maiores de massa molar para reações realizadas com valores menores de persulfato. Infelizmente, pela falta de dados experimentais de massas molares, não foi possível fazer, para estes ensaios, uma validação quantitativa do modelo para as massas molares.

Figura 45 - Previsão dos valores de massa molar média mássica do modelo de Minari usando os parâmetros da Tabela 10 (exceto $kD = 2,38E-3$), para as condições dos ensaios H2, H4 e H5

Fonte: (O próprio autor)

O mesmo estudo foi realizado para os experimentos H6 e H7, nos quais o fator em observação passa a ser a concentração monomérica inicial, os perfis são apresentados nas figuras 46 e 47.

Figura 46 - Modelo proposto por Minari et al. (2011) implementado nos dados de conversão dos ensaios H2, H6 e H7

Fonte: (O próprio autor)

Figura 47 - Modelo proposto por Minari et al. (2011) implementado nos ensaios H3, H6 e H7

Fonte: (O próprio autor)

4.6 Copolimerização ácido acrílico com TMPTA

Os dois ensaios pertencentes a família “C” deste trabalho contemplam os estudos experimentais da conversão, fração gel e duplas ligações pendentes de um poli(acido acrílico) reticulado com o agente de reticulação TMPTA (um co-monômero tri-vinílico). Os ensaios foram feitos com dois níveis de concentração de TMPTA, conforme Tabela 3.10.

Devido a rápida absorção de água durante a formação do polímero reticulado, foram utilizados baixos níveis de reticulante, evitando assim a total incorporação da água na estrutura do gel formado, possibilitando amostragens durante toda reação. Outros níveis do monomero trí-vinílico foram testados, como 0,25; 0,15; 0,10, no entanto, a amostragem já ficava comprometida em tempos muito baixos.

Avaliou-se a possibilidade de realizar amostragens descontínuas realizando as reações em tubos de ensaio, todavia, por problemas de homogeneização os valores encontrados nos tubos e no reator não foram os mesmos. Portanto dentre as possibilidades preferiu-se trabalhar em reator agitado, mas com uma menor concentração de TMPTA, o que justifica as baixas frações de gel encontradas.

Figura 48 - Variação da conversão de monômero durante ensaios de copolimerização

Fonte: (O próprio autor)

Os perfis das curvas de conversão nos ensaios de copolimerização em questão são mostrados na Figura 48. A única diferença entre esses dois ensaios é a quantidade de TMPTA utilizada. Observa-se um comportamento muito parecido, com uma leve tendência mais acelerada do ensaio C10, onde se tem um pouco mais de reticulante.

A Figura 49 representa as amostras de fração gel das copolimerizações realizadas.

Figura 49 - Fração gel das copolimerizações realizadas

Fonte: (O próprio autor)

Os perfis de fração gel encontrados são crescentes, tanto em relação ao tempo quanto pela conversão (Figura 4.22), onde o ensaio que se utilizou mais reticulante observou-se coerentemente uma maior fração gel. Quanto maior a quantidade de reticulante, maior o número de ligações cruzadas, o que acelerará a gelificação, ou seja, maior a fração gel para aquele mesmo instante.

Figura 50 - Fração gel em função da conversão dos ensaios de copolimerização

Fonte: (O próprio autor)

Saber como as insaturações dos monômeros se comportam em função do tempo e da conversão é muito importante o estudo de modelagem. O objetivo desta quantificação seria analisar a quantidade de duplas ligações existentes naquele instante ou naquela conversão, de modo que se percebe se essas insaturações estão ou não sendo afetadas pelas reações de ciclização e com isso avaliar se, para a modelagem, essas reações de ciclização deveriam ser ou não consideradas no mecanismo cinético. O aumento do consumo dessas ligações por ciclização diminui o consumo pelas reações de ligações cruzadas, competindo entre si. Deste modo, ocorre uma redução na formação de radicais de PDBs que são menos reativos.

Observa-se na figuras 51 e 52 que quanto maior a quantidade de reticulante (C10) maior a concentração de PDBs, a qual diminui com o passar da reação, como era esperado. Apesar de

utilizados dois níveis de reticulante, observa-se curvas muito parecidas, mas coerentemente, a curva para o ensaio C10 ligeiramente acima da do ensaio C11.

Existem alguns fatores que dificultaram o sucesso desta análise, como massa insuficiente da amostra final e quantidade muito baixa de reticulante utilizada, como é o caso neste trabalho.

Figura 51 - Duplas ligações pendentes em função do tempo dos ensaios de copolimerização

Fonte: (O próprio autor)

Figura 52 - Duplas ligações pendentes com o passar da conversão dos ensaios de copolimerização

Fonte: (O próprio autor)

5 Conclusões e Recomendações

As principais contribuições do presente trabalho podem ser assim sumarizadas.

- (1) A influência da temperatura e do pH na cinética da homopolimerização do ácido acrílico em solução aquosa foi estudada, e se verificou que, ao contrário de outros trabalhos da literatura, nas condições estudadas o modelo cinético clássico de polimerização representou adequadamente os dados medidos.
- (2) Os valores estimados dos parâmetros cinéticos são coerentes e dentro do esperado em relação à literatura.
- (3) Quando a temperatura foi variada, os valores das constantes de decomposição diferiram de alguns dados encontrados na literatura, o que foi atribuído aos diferentes valores de pH e concentrações de monômeros iniciais entre os ensaios realizados e referências.
- (4) No tratamento de dados com o modelo clássico de polimerização radicalar foi introduzido no equacionamento o efeito do tempo de indução, correspondente ao atraso do início efetivo da polimerização e que é causado pela presença de inibidor no monômero comercial utilizado sem purificação, para melhor aproximar o estudo de situações encontradas em processos industriais.
- (5) Para explicar o comportamento observado do tempo de indução, foi também desenvolvido um equacionamento baseado nas reações do inibidor, o qual foi validado com os dados experimentais.
- (6) Foi verificada uma forte influência do pH do meio reacional sobre a cinética de polimerização, o aumento do pH de 2 para 5 (quando o sistema é neutralizado) provoca uma forte redução da cinética de polimerização, reduzindo a constante efetiva de propagação em uma ordem de grandeza. Um modelo da literatura foi adaptado e utilizado para explicar este comportamento e para prever a constantes de propagação aparente do ácido acrílico em função do pH do meio ou do grau de neutralização. Este

efeito está diretamente ligado com a repulsão eletrostática entre monômero e os radicais poliméricos quando, em pHs menos ácidos, o grupo ácido encontra-se dissociado.

- (7) A conversão apresentou uma forte dependência direta ao aumento da concentração de iniciador que por sua vez, diminui a massa molecular final do polímero.
- (8) Um modelo cinético mais completo reportado na literatura, que considerava transferência de cadeia intramolecular (“*backbiting*”) e intermolecular e transferência da cadeia a polímero, foi validado com dados experimentais de conversão e de massa molar (também obtidos da literatura) e mostrou-se capaz de representar corretamente os dados de conversão dos ensaios realizados no presente trabalho.
- (9) Ensaios preliminares de síntese de um polímero superabsorvente foram realizados com sucesso, nos quais foram observadas maiores conversões e maiores valores de fração de gel quando se utilizou uma maior concentração de agente reticulante. Baixas frações de gel foram encontradas devido às baixas concentrações do monômero trivinílico utilizadas (TMPTA). Foi possível quantificar experimentalmente as variações com o tempo de fração de gel e das ligações duplas pendentes.

Como sugestões para continuidade do estudo iniciado no presente trabalho, sugerem-se:

- (a) Realizar ensaios cinéticos com medições não apenas da conversão, mas também das massas molares médias e distribuição de massas molares. Estas medições permitiram estimar a constante cinética de terminação.
- (b) Realizar estudos cinéticos variando de maneira mais sistemática e variando com maior detalhamento o efeito do pH (e do grau de neutralização), assim como o da força iônica, sobre os parâmetros cinéticos do processo.
- (c) Continuar os estudos sobre a polimerização usando agente reticulante, cujos ensaios realizados e apresentados neste trabalho foram ainda preliminares e exploratórios.

- (d) Realizar ensaios em concentrações maiores de ácido acrílico o que adicionaria no modelo o efeito gel.

6 Referências

AHMED, E. M.; AGGOR, F. S; AWAD, A. M. An innovative method for preparation of nanometal hydroxide superabsorbent hydrogel. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 693–698, 2013.

ANSETH, K. S.; SCOTT, R. A.; PEPPAS, N. A. Effects of ionization on the reaction behavior and kinetics of acrylic acid polymerizations. **Macromolecules**, v. 29, n. 26, p. 8308–8312, 1996.

ASUA, J. M. **Polymer Reaction Engineering**, Blackwell Publishing Ltd, UK. [s.l: s.n.].

BARTH, J.; BUBACK, M. Termination and transfer kinetics of sodium acrylate polymerization in aqueous solution. **Macromolecules**, v. 45, n. 10, p. 4152–4157, 2012.

BROTHERTON, T. K. Acrylic (and Methacrylic) acid polymers. **Journal of Organic Chemistry**, v. 26, n. 4, p. 1283–1284, 1961.

BUCHHOLZ, F. L.; GRAHAM, A. T. **Modern Superabsorbent Polymer Technology**. [s.l.] Wiley-VCH, 1997.

CHEVREL, M.; BRUN, N.; HOPPE, S.; MEIMAROGLOU, D.; FALK, L.; CHAPRON, D.; BOURSON, P.; DURAND, A. In situ monitoring of acrylic acid polymerization in aqueous solution using rheo-Raman technique . Experimental investigation and theoretical modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 106, p. 242–252, 2014.

CUTIÉ, S. S.; SMITH, P. B.; HENTON, D. E.; STAPLES, T. L; POWELL, C. Acrylic acid polymerization kinetics. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 13, p. 2029–2047, 1997.

DE STEFANO, C.; GIUFRE'È, O.; PETTIGNANO, A.; SAMMARTANO, S. Thermodynamics of proton association of polyacrylates and polymethacrylates in NaCl(aq). **Journal of Solution Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 967–976, 2003.

DOTSON, N. A.; GÁLVAN, R.; LAURENCE, R.; TIRRELL, M. **Polymerization Process Modeling**. New York: Wiley-VCH, 1996.

DRAWE, P.; BUBACK, M.; LACÍK, I. Radical polymerization of alkali acrylates in aqueous solution. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 216, n. 12, p. 1333–1340, 2015.

FISCHER, E. J. *Polymerization Kinetics of Acrylic Monomers*. 2017.

GIZ, A.; ALB, A. M.; REED, W. F. Absolute Online Monitoring of Acrylic Acid Polymerization and the Effect of Salt and pH on Reaction. 2003.

GONÇALVES, M. A. D.; PINTO, D. V.; DIAS, C.R.; COSTA, M. N. Modeling Studies on the Synthesis of Superabsorbent Hydrogels Using Population Balance Equations. **Macromolecular Symposia**, v. 306–307, n. 1, p. 107–125, 2011.

HENTON, D. E.; POWELL, C.; REIM, R. E. The decomposition of sodium persulfate in the presence of acrylic acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 64, n. 3, p. 591–600, 1997.

KAROW, A. R.; BAHRENBURG, S.; GARIDEL, P. Buffer capacity of biologics-from buffer salts to buffering by antibodies. **Biotechnology Progress**, v. 29, n. 2, p. 480–492, 2013.

KOBATAKE, S.; YAMADA, B. Severely Hindered Propagation and Termination Allowing Radical Polymerization of α -Substituted Acrylate Bearing a Bis(carbomethoxy)ethyl Group. **Macromolecules**, v. 28, n. 12, p. 4047–4054, 1995.

KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3055–3059, 1951.

LACIK, I.; BEUERMANN, S.; BUBACK, M. PLP-SEC study into the free-radical propagation rate coefficients of partially and fully ionized acrylic acid in aqueous solution. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, n. 8, p. 1080–1087, 2004.

MACHADO, P. Polimerização via radical livre para polímeros lineares e ramificados usando iniciadores mono e difuncional. 2004.

MASTAN, E.; ZHU, S. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 139–160, 2015.

MAUGER, J. W. Physicochemical properties of buffers used in simulated biological fluids with potential application for in vitro dissolution testing: A mini-review. **Dissolution Technologies**, v. 24, n. 3, p. 38–51, 2017.

MINARI, R. J.; CACERES, G.; MANDELLI, PAOLA.; YOSSEN, M. M.; GONZALEZ-SIERRA, M.; VEGA, J. R.; GUGLIOTTA, L. M. Semibatch Aqueous-Solution Polymerization of Acrylic Acid: Simultaneous Control of Molar Masses and Reaction Temperature. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 5, n. 5–6, p. 223–231, 2011.

MOAD, G.; CHIEFARI, J.; MAYADUNNE, R. A.; MOAD, C. L.; POSTMO, A.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Initiating free radical polymerization. **Macromolecular Symposia**, v. 182, p. 65–80, 2002.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th. ed. [s.l.] Wiley-Interscience, 2004.

SAMUELSEN, L.; HOLM, R.; LATHUILE, A.; SCHONBECK, C. Buffer solutions in drug formulation and processing: How pK_a values depend on temperature, pressure and ionic strength. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 560, n. October 2018, p. 357–364, 2019.

SANTOS, R. V. A. Polímeros superabsorventes: processos de produção, aplicações e mercado. p. 191, 2015.

SOUZA, E. F. Estudo Experimental e Modelação Matemática do Processo de Produção de

Hidrogéis de Poli (ácido acrílico) Estudo Experimental e Modelação Matemática do Processo de Produção de Hidrogéis de Poli (ácido acrílico). 2013.

STEFANO, C. DE.; GIANGUZZA, A.; PIAZZESE, D.; SAMMARTANO, S. Polyacrylate Protonation in Various Aqueous Ionic Media at Different Temperatures and Ionic Strengths. p. 876–881, 2000.

WITTENBERG, N. F. G.; PREUSSER, C.; KATTNER, H.; STACH, M.; LACÍK, I.; HUTCHINSON, R. A.; BUBACK, M. Modeling Acrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 10, n. 2, p. 95–107, 2016.