



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL**

**ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO COM
DIMETACRILATO DE ETILENO GLICOL PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE
DE CATALISADOR**

Relatório final de iniciação científica

Aluna: Giovanna Costa Lima - 11202962

Orientador: Prof. Leandro Gonçalves de Aguiar

Instituição: Escola de Engenharia de Lorena (EEL - USP)

Agosto - 2023

RESUMO

O projeto foi focado no estudo de catalisadores suportados por resinas à base de estireno. Para realizar o objetivo do trabalho, fez-se primeiro a polimerização em solução para a análise cinética de estireno com dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA), a de estireno com Trimetilolpropano Triacrilato (TMPTA) e de Divinilbenzeno (DVB), sendo que a com TMPTA apresentou resultados mais promissores. Neste caso, modificou-se o projeto, utilizando o Trimetilolpropano Triacrilato para proporcionar a estrutura da rede polimérica responsável pelo suporte do catalisador. Fez-se a síntese da resina e a sua adequação através de modificações químicas, testando-as em uma reação de esterificação. Focou-se no estudo da copolimerização de estireno com Trimetilolpropano Triacrilato, realizando-se reações e o estudo cinético, primeiro produzindo as resinas em uma polimerização em suspensão, seguindo de uma sulfonação e no fim, a catálise. Os procedimentos utilizados para o cálculo da conversão foram a cromatografia gasosa e a gravimetria. Outro ponto que estudou-se foi o intumescimento da resina polimérica que ocasionará na gelificação do polímero durante a reação. Utilizou-se todos os dados coletados para a análise dos resultados da catálise e verificou-se a viabilidade do método, concluindo-se que o Trimetilolpropano Triacrilato é um reticulante viável e eficiente, com um índice de intumescimento de 1,578.

Palavras-chave: estireno, dimetacrilato, triacrilato, polimerização, catálise heterogênea, copolimerização

SUMÁRIO

RESUMO

1. Introdução	4
2. Objetivo	5
3. Materiais	6
3.1. Equipamentos e vidrarias	6
3.2. Reagentes	6
4. Metodologia	7
4.1. Polimerização em solução com EGDMA, TMPTA e DVB	7
4.1.1. Curva de Calibração para Dimetacrilato de etileno glicol	7
4.1.2. Curva de calibração com Trimetilolpropano Triacrilato	9
4.1.3. Curva de calibração com Divinilbenzeno	10
4.1.4. Copolimerização em batelada de Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato, Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução e Estireno / Divinilbenzeno	11
4.1.5. Copolimerização semi-contínua de Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato, Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução e Estireno / Divinilbenzeno	14
4.1.6. Cálculo das variáveis a partir das análises da copolimerização com EGDMA, TMPTA e DVB	20
4.2. Criação das resinas para utilizar no reator tubular com Estireno/ Trimetilolpropano Triacrilato	21
4.2.1. Polimerização em suspensão de Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato	21
4.2.2. Sulfonação, lavagem e análise da capacidade de troca iônica das resinas da polimerização em suspensão	23
4.3. Catálise no reator tubular com Trimetilolpropano Triacrilato	24
4.3.1. Montagem do reator tubular para a catálise	24
4.3.2. Catálise com Trimetilolpropano Triacrilato	25

4.4. Índice de Intumescimento	26
5. Resultados e Discussão	26
5.1. Procedimento para curva de calibração do EGDMA	26
5.2. Procedimento para curva de calibração do TMPTA	28
5.3. Procedimento para curva de calibração do DVB	30
5.4. Copolimerização em batelada do Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução	32
5.4.1. Copolimerização em batelada com 2% em massa de reticulante.	32
5.4.2. Copolimerização em batelada com 4% em massa de reticulante.	34
5.4.3. Copolimerização em Batelada com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.	35
5.5. Copolimerização em regime semi-contínuo com Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução.	37
5.5.1. Copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.	37
5.5.2. Copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.	40
5.5.3. Copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.	42
5.5.4. Copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 4% em massa de reticulante.	45
5.5.5. Copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado	48
5.5.6. Copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.	50
5.6. Copolimerização em batelada de Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução	53
5.6.1. Copolimerização em batelada com 1% em massa de reticulante.	53
5.6.2. Copolimerização em batelada com 2% em massa de reticulante.	55
5.7. Copolimerização em regime semi-contínuo com Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução.	58

5.7.1. Copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.	58
5.7.2. Copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.	61
5.7.3. Copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.	64
5.8. Copolimerização em batelada de Estireno / Divinilbenzeno em solução	66
5.8.1. Copolimerização em batelada com 6% em massa de reticulante.	66
5.8.2. Copolimerização em batelada com 10% em massa de reticulante.	69
5.8.3. Copolimerização em batelada com 14% em massa de reticulante.	72
5.9. Copolimerização em regime semi-contínuo com Estireno / Divinilbenzeno	74
5.9.1. Copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 6% em massa de reticulante.	74
5.9.2. Copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 6% em massa de reticulante.	77
5.9.3. Copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 10% em massa de reticulante.	79
5.9.4. Copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 10% em massa de reticulante.	82
5.9.5. Copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 14% em massa de reticulante.	84
5.9.6. Copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 14% em massa de reticulante.	87
5.10. Polimerização em suspensão com Trimetilolpropano Triacrilato	89
5.11. Catálise de Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato no reator tubular	92
6. Conclusão	93

REFERÊNCIAS

1. Introdução

O polímero reticulado apresenta-se com grande importância para a síntese de catalisadores, sendo a sua vantagem a obtenção de estruturas internas distintas conforme há a variação das condições de sínteses. Desta forma, mostra-se como uma grande alternativa para aplicação como suporte catalítico.^[1] Dentre todos, destaca-se o poliestireno, por possuir fácil funcionalização e um ótimo custo-benefício. Em se tratando de suportes utilizados com a finalidade de imobilização de catalisadores, há uma ênfase maior para compostos que possibilitam um melhor microambiente.^[2] Neste ponto, os catalisadores suportados por polímeros apresentam uma grande alternativa, principalmente, por apresentarem menores riscos de contaminação da reação, proporcionando resultados mais fidedignos.^[3]

Entre todos os suportes poliméricos, há um destaque para as resinas a base de estireno-divinilbenzeno devido a resistência a fatores de degradação, além de possuírem a função de catalisadores heterogêneos. As condições da polimerização, principalmente a razão molar entre o divinilbenzeno e o estireno, e a razão da diluição da mistura monomérica em relação a mistura solvente e não solvente, possibilitam a criação de diversas estruturas morfológicas.^[4,5]

Em relação a catálise, a sua eficiência está diretamente relacionada à acessibilidade dos sítios ativos, que está diretamente relacionada à distância entre as cadeias poliméricas, ou seja, ela apresentará uma eficiência maior conforme esta distância aumenta. Como esse tópico é proporcionado pelo reticulante utilizado, uma alternativa para um maior aproveitamento é a variação do reticulante, provocando um distanciamento maior. Nesse ponto, o uso do dimetacrilato apresenta-se, novamente, como uma alternativa muito viável por apresentar distâncias variáveis entre os grupos vinílicos

Recomenda-se o uso de reações de eterificação e esterificação para o uso de novos catalisadores devido às suas propriedades, como por exemplo, éteres lineares que apresentam alta octanagem.^[6,7]

Em relação a produção de polímeros, há, principalmente, duas técnicas aplicáveis, a polimerização em suspensão e em solução, em que a diferença base é relacionada a forma em que o monômero é dispersado na reação.^[6,7]

A polimerização em suspensão consiste em realizar a dispersão do monômero em um meio aquoso contendo um agente estabilizante com a finalidade de evitar a aglomeração das partículas. Há a adição do iniciador resultando na formação de partículas de polímero sólido, as quais são isoladas e lavadas a fim de remover os resíduos presentes.^[6,7]

Por outro lado, a polimerização em solução consiste em dissolver o monômero em um solvente orgânico, nesta solução é adicionado o iniciador, ao decorrer da reação, há a união das moléculas do monômero formando cadeias poliméricas dissolvidas no solvente. Em relação a separação do polímero, o processo pode ser realizado através da evaporação do solvente ou por precipitação em outro líquido.^[6,7]

A polimerização em suspensão é capaz de produzir partículas de polímero sólido de tamanho uniforme, este fator é importante em algumas aplicações, como tintas e revestimentos. Em contrapartida, a polimerização em solução é mais econômica e pode produzir polímeros em larga escala.^[6,7]

2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de catalisadores suportados por resinas à base de estireno/EGDMA, estireno/TMPTA e estireno/DVB, com a finalidade de realizar o estudo cinético da síntese dos copolímeros, verificando a viabilidade, através das análises das conversões, concentrações e índice de intumescimento.

3. Materiais

3.1. Equipamentos e vidrarias

- Micropipeta
- Pipeta volumétrica
- Pipeta graduada
- Tubo falcon
- Bastão de Vidro
- Béquer

- Erlenmeyer
- Conta gotas
- Termostato
- Balança analítica
- Cromatógrafo Shimadzu Nexis GC 2030,
- Banho térmico para regular a temperatura da reação
- Reator encamisado
- Reator tubular
- Compressor
- Agitador magnético
- Peneira

3.2. Reagentes

- Estireno (99% - Sigma Aldrich);
- Dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA) (98% - Sigma Aldrich);
- Peróxido de benzoíla (BPO) (72 - 80% - Vetec);
- Tolueno (99,5% - Isofar);
- Heptano (99% - Synth);
- Álcool metílico (100% - Synth);
- Hidroquinona (99% - Synth)
- Trimetilolpropano Triacrilato (TMPTA); (99% - Sigma Aldrich);
- Ácido sulfúrico (95 - 98% - Química Moderna);
- Ácido nítrico (1M - Dinâmica);
- Hidróxido de Sódio (2M - Ultra);
- Ácido Clorídrico (0,1 M - Ultra);
- Álcool polivinílico (PVA) (95% - Dinâmica);
- Glicerol (99,5% - Ultra);
- Ácido acético (99,8% - Ultra);
- Divinil benzeno (DVB); (80% - Sigma Aldrich);
- Água destilada.

4. Metodologia

4.1. Polimerização em solução com EGDMA, TMPTA e DVB

Produziu-se partículas de estireno-EGDMA, estireno-TMPTA e estireno-DVB, em processos diferentes, por meio de polimerização por radicais livres em suspensão aquosa em presença de tolueno (solvente) e Heptano (agente porogênico), tendo como iniciador o peróxido de benzoíla (BPO). Determinou-se a conversão dos monômeros através da gravimetria, analisou-se, assim, a forma mais pura do copolímero, dessa forma levantou-se resultados mais precisos e, assim, comparou-se as conversões calculadas. Obteve-se a composição do copolímero através de cromatografia gasosa, utilizando-se o cromatógrafo da marca Shimadzu Nexis GC 20-30, coluna SH-Rtx-5 com detector FID. Para analisar a amostra, utilizou-se dois métodos diferentes, um para a reação do EGDMA e outro para a reação do TMPTA, pois estes apresentam temperaturas diferentes para a aparição dos seus picos. Realizou-se primeiro as polimerizações em solução com EGDMA, em segundo com TMPTA e em terceiro com o DVB. Determinou-se as curvas de calibração para encontrar as equações dos gráficos dos reagentes, em seguida, utilizou-se as equações e calculou-se as concentrações da polimerização, em seguida realizou-se as polimerizações em batelada e semi contínuo e por fim os estudos cinéticos.

4.1.1. Curva de Calibração para Dimetacrilato de etileno glicol

Para a realização dessa etapa, primeiro, criou-se o método para usar no cromatógrafo e denominou-se de “TOLSTYEGDMA” . Em seguida, preparou-se a mistura para a base da curva de calibração da seguinte maneira: mediu-se, com a micropipeta, 0,14 mL de estireno e diluiu-se em 10 mL de Metanol, repetiu-se, em frascos diferentes, este mesmo procedimento para o tolueno e EGDMA, obteve-se 3 amostras diferentes, calculou-se as respectivas concentrações desses frascos através da Equação 1. Em seguida, coletou-se 2 mL de cada uma dessas soluções e homogeneizou-se em um frasco separado, sendo essa a amostra original, realizou-se, novamente, o cálculo das novas concentrações através da Equação 2.

Após esse processo, realizou-se 3 diluições, nas proporções de 1:1 utilizando-se 0,5 mL de cada, 1:2 utilizando-se 0,5 mL da original e 1 mL de metanol e 1:4 utilizando-se 0,5 mL da original e 2 mL de metanol. Calculou-se as respectivas concentrações através da Equação 2. No próximo passo, coletou-se 1mL de cada uma das 4 amostras e analisou-se no cromatógrafo. Construiu-se as rampas de análise, para isso, utilizou-se as temperaturas de injeção 300 °C, enquanto que o detector operou a 280 °C. Iniciou-se a rampa de análise a 50 °C terminando em 200 °C sob uma taxa de 10 °C.min⁻¹. No fim dessa análise, anotou-se os valores das áreas referentes aos picos de Estireno, tolueno e EGDMA de cada amostra.

$$C = \frac{d * 0,14}{m * mm * V_{total}} \quad (1)$$

Sendo:

C = Concentração (mol/L)

d = Densidade (g/cm³)

V_{total} = Volume Total (mL)

mm = Massa molar

$$C_1 * v_1 = C_2 * v_2 \quad (2)$$

Sendo:

C_1 = Concentração inicial (mol/L)

v_1 = Volume inicial (L)

v_2 = Volume final (L)

C_2 = Concentração final (mol/L)

Para a construção da curva de calibração, plotou-se os gráficos pelo LibreOffice correlacionando as áreas dos picos e a concentração das amostras analisadas pelo cromatógrafo, formou-se 3 gráficos distintos para cada reagente (Estireno, Tolueno e EGDMA). Através desses gráficos adquiriu-se as equações das retas conforme mostra a Equação 3 e o corr.

$$y = ax + b \quad (3)$$

Sendo:

y = Variável dependente

a = Coeficiente angular

b = Coeficiente linear

x = Variável independente

4.1.2. Curva de calibração com Trimetilolpropano Triacrilato

Para a realização dessa etapa, primeiro, criou-se o método para usar no cromatógrafo e denominou-se de “TMPTA”. Em seguida, preparou-se a mistura para a base da curva de calibração da seguinte maneira: preparou-se uma solução com 2% em mol de TMPTA em 10 mL de estireno, calculou-se as respectivas concentrações através da Equação 4. Em seguida, mediu-se, com a micropipeta, 0,14 mL dessa mistura e diluiu-se em 10 mL de metanol. Realizou-se, novamente, o cálculo das novas concentrações através da Equação 2. Após esse processo, realizou-se 3 diluições, seguindo as proporções, a primeira uso-se 1 mL da original em 10 mL de metanol, a segunda, 0,5 mL da original e 10 mL de metanol e a terceira 0,1 mL da original e 10 mL de metanol, também calculou-se as respectivas concentrações através da Equação 2, novamente. No próximo passo coletou-se 1 mL das 4 amostras e analisou-se no cromatógrafo. Construiu-se as rampas de análise, para isso, utilizou-se as temperaturas de injeção 300 °C, enquanto que o detector operou a 280 °C. A rampa de análise iniciou a 60 °C e terminou em 100 °C sob uma taxa de 10 °C.min⁻¹, depois foi de 100 °C até 200 °C sob uma taxa de 30 °C/min e por último, foi de 200 °C até 250 °C sob uma taxa de 8 °C/min. No fim desta análise, anotou-se os valores das áreas referentes aos picos de Estireno, Tolueno e TMPTA de cada amostra. Anotou-se os valores das áreas referentes aos picos de Estireno e TMPTA de cada amostra.

$$C = \frac{n_{mol}}{V_{total}} \quad (4)$$

Sendo:

C = Concentração inicial (mol/L)

n_{mol} = Número de mol

v_{total} = Volume total (L)

Para a construção da curva de calibração, plotou-se os gráficos pelo LibreOffice correlacionando as áreas dos picos e a concentração das amostras analisadas pelo cromatógrafo, originando-se 2 gráficos distintos para cada reagente (estireno e TMPTA). Através desses gráficos, obteve-se as equações das retas conforme mostra a Equação 3 e o corr.

4.1.3. Curva de calibração com Divinilbenzeno

Para a realização dessa etapa, utilizou-se o mesmo método para usar no cromatógrafo construído para o EGDMA. Em seguida, preparou-se a mistura para a base da curva de calibração da seguinte maneira: mediu-se, com a micropipeta, 0,14 mL de DVB e diluiu-se em 10 mL de Metanol (amostra A1). Em seguida, realizou-se 3 diluições da seguinte forma: diluiu-se 5 mL da amostra A1 em 5 mL de metanol (amostra A2), em seguida, diluiu-se 1 mL da amostra A2 em 10 mL de metanol (amostra A3) e, finalmente, diluiu-se 1 mL da amostra 3 em 10 mL de metanol (amostra A4), calculou-se a concentração da amostra A1 através da Equação 1 e as concentrações dos outros respectivos frascos (amostras A2, A3 e A4) através da Equação 2. No próximo passo, coletou-se 1 mL de cada uma das 4 amostras e analisou-se no cromatógrafo. No fim dessa análise, notou-se que o DVB possuía 4 picos, utilizou-se, para o experimento, os dados relacionados aos picos do m-DVB e p-DVB, com os valores das áreas referentes a esses picos construiu-se a curva de calibração referente ao DVB.

4.1.4. Copolimerização em batelada de Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato, Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução e Estireno / Divinilbenzeno

Realizou-se esse experimento com EGDMA em três condições, a primeira em 1% em massa, a segunda em 4% em massa e a terceira em 4% em massa com metade do volume. Em contrapartida, realizou-se o experimento com TMPTA em duas condições, uma com 1% em massa e a segunda com 2% em massa, para o DVB, também realizou-se o experimento em três condições, a primeira com 6% em massa, a segunda com 10% em massa e a terceira com 14% em massa. Promoveu-se os experimentos nessas condições com a finalidade de analisar o comportamento da reação e comparar os tempos de gelificação para determinadas concentrações. Realizou-se o mesmo processo para todos os experimentos, alterando-se, somente, o reticulante (TMPTA, EGDMA e DVB) e a quantidade de coletas de amostras para análise da gravimetria do experimento com DVB. Modificou-se essa condição devido ao fato do DVB apresentar ponto de gel com pouco tempo de reação, sendo necessária a coleta de mais amostras em um intervalo de tempo menor.

Separou-se o processo em dois formatos distintos, um com diluição em uma solução de hidroquinona e a replicata só com metanol. Isto deve-se ao fato da reação ainda continuar após a coleta das amostras, com a finalidade de analisar-se a diferença entre as concentrações dos experimentos com e sem hidroquinona. Analisou-se os resultados e avaliou-se qual apresentou continuidade da reação, assim, originou-se resultados mais precisos. Para a potencialização deste efeito, também utilizou-se a temperatura a favor, deixando as amostras sempre em banho de gelo.

Para início do experimento, ligou-se o banho e ajustou-se o set point para 80°C, em seguida, separou-se as vidrarias necessárias e preparou-se 5 cápsulas de alumínio para as coletas para análise dos monômeros por gravimetria e as nomeou de G1, G2, G3, G4 e G5, no caso do DVB, adicionou-se mais duas cápsulas, a G6 e G7, preparou-se em um erlenmeyer uma solução de hidroquinona 1% (massa) com metanol totalizando um volume de 150 mL, colocou-se a solução em um banho de gelo dentro da geladeira. Separou-se metanol puro em um outro frasco. Em seguida

pesou-se o Heptano, tolueno, estireno, reticulante (EGDMA ou TMPTA ou DVB) e BPO em frascos separados. Separou-se 18 tubos falcons e os nomeou de C1 a C9 e C1R a C9R; nos tubos C1 a C9 foi adicionado, com a pipeta volumétrica, 10 mL da solução de hidroquinona 1% e nos tubos de C1R a C9R foi adicionado 10 mL de metanol puro, separou-se esses tubos e os colocou na geladeira. Colocou-se os reagentes em um frasco de tampa azul, exceto o BPO, homogeneizou-se e coletou-se 2 amostras de 0,14 mL (normal e replicata) e transferiu-se para o tubo falcon C1 e C1R ($t=0$). Adicionou-se o BPO nos reagentes e homogeneizou-se a mistura. Quando atingiu-se a temperatura desejada, mergulhou-se o frasco no banho, acionou-se o cronômetro e aferiu-se a temperatura. Realizou-se o experimento em replicata, diluindo-se 0,14 mL da amostra nos tubos de C1 a C9 e a replicata, também, 0,14 mL, nos tubos C1R a C9R de acordo com os tempos estipulados na Tabela 1. Manteve-se as amostras resfriadas em banho de gelo e aferiu-se a temperatura em todas as coletas. Realizou-se a reação por 6 horas.

Tabela 1: Tempo das coletas para análise cromatográfica

Amostra	Tempo (min)
C1, C1R	0
C2, C2R	30
C3, C3R	60
C4, C4R	90
C5, C5R	120
C6, C6R	180
C7, C7R	240
C8, C8R	300
C9, C9R	360

Fonte: Autor

Após o fim da reação, centrifugou-se os tubos Falcon por 16 minutos, e assim decantou-se as partículas sólidas uma vez que estas não podem ser analisadas no cromatógrafo. Coletou-se 1 mL do sobrenadante de cada tubo, transferiu-se para o

vial e encaminhou-se para a análise no cromatógrafo, utilizando-se os mesmos métodos utilizados nas suas respectivas curvas de calibração. Ao final, anotou-se as respectivas áreas dos picos do estireno e reticulante (EGDMA ou TMPTA ou DVB) e calculou-se a concentração através da equação obtida pela curva de calibração e conversão.

Concomitantemente, realizou-se as coletas para análise dos monômeros por gravimetria de acordo com os tempos estipulados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tempos das coletas para análise da gravimetria

Amostra			
EGDMA e TMPTA	Tempo (min)	Amostra DVB	Tempo (min)
G1	20	G1	20
G2	45	G2	45
G3	75	G3	75
G4	150	G4	100
G5	330	G5	130
-	-	G6	160
-	-	G7	195

Fonte: Autor

Para o início da análise dos monômeros por gravimetria, pesou-se as cápsulas de alumínio e anotou-se os valores, em seguida coletou-se 5 mL da solução de Hidroquinona 1%, novamente utilizada com a finalidade de parar a reação. Adicionou-se na cápsula de alumínio e pesou-se novamente. Por fim, coletou-se, com a pipeta graduada, 5 mL da amostra e adicionou-se na cápsula de alumínio junto com a solução de hidroquinona. Pesou-se o conjunto e anotou-se o valor. Encaminhou-se a cápsula para a secagem em estufa a 50 °C e aferiu-se a massa todos os dias até permanecer com massa constante.

Por último, fez-se o estudo cinético calculando-se a fração de monômero e a conversão através das Equações 5 e 6, respectivamente.

$$f_{mon} = \frac{m_{(TMPTA \text{ ou } EGDMA)} + m_{estireno}}{m_{(TMPTA \text{ ou } EGDMA)} + m_{estireno} + m_{HEPTANO} + m_{BPO} + m_{TOLUENO}} \quad (5)$$

Sendo:

f_{mon} = Fração de monômero

$m_{(TMPTA \text{ ou } EGDMA)}$ = Massa reticulante (g)

$m_{estireno}$ = Massa estireno (g)

$m_{HEPTANO}$ = Massa Heptano (g)

m_{BPO} = Massa BPO (g)

$m_{TOLUENO}$ = Massa Tolueno (g)

$$x_{Grav} = \frac{m_{POLÍMERO}}{m_{AMOSTRA} * f_{mon}} \quad (6)$$

Sendo:

x_{grav} = Conversão da gravimetria

$m_{(POLÍMERO)}$ = Massa polímero (g)

$m_{AMOSTRA}$ = Massa amostra (g)

f_{mon} = Fração monômero

4.1.5. Copolimerização semi-contínua de Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato, Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução e Estireno / Divinilbenzeno

Realizou-se esse experimento com EGDMA em três condições, a primeira em 1% em massa, a segunda em 4% em massa e a terceira em 3% em massa. Em contrapartida, realizou-se o experimento com TMPTA em somente uma condição, em 2% em massa, para o DVB, também realizou-se o experimento em três condições, a primeira com 6% em massa, a segunda com 10% em massa e a terceira com 14% em massa. Assim, analisou-se com maior eficiência o efeito gel, o tempo de gelificação e as análises das conversões.

Nesta primeira etapa, realizou-se o mesmo procedimento, alterando-se, somente, o reticulante (TMPTA, EGDMA e DVB), para os três experimentos, com a

única diferença que no experimento com DVB não se utilizou o reagente heptano e sim dois frascos para o tolueno, um para a reação e outro para alimentação. Também, realizou-se esta etapa em dois formatos distintos, em replicata com soluções diferentes para diluição, diferenciou-se a solução em com e sem hidroquinona, com a mesma finalidade do experimento anterior. Ligou-se o banho e ajustou-se o set point para 80°C, em seguida, preparou-se 5 cápsulas de alumínio para as coletas da análise dos monômeros por gravimetria, e as nomeou de G1, G2, G3, G4 e G5, novamente, no caso do DVB, adicionou-se mais duas cápsulas, a G6 e G7. Preparou-se em um erlenmeyer uma solução de hidroquinona 1% (massa) com metanol totalizando um volume de 150 mL, colocou-se em um banho de gelo e reservou-se dentro da geladeira. Separou-se metanol puro em um outro frasco. Em seguida, pesou-se o heptano (no caso do DVB, não se pesou este), tolueno para reação, estireno, reticulante (EGDMA ou TMPTA ou DVB), BPO e para o caso do DVB, tolueno para a alimentação, em frascos separados. Separou-se 18 tubos falcons e os nomeou de C1 a C9 e C1R a C9R. Adicionou-se nos tubos C1 a C9, com a pipeta volumétrica, 10 mL da solução de hidroquinona 1%, e nos tubos de C1R a C9R 10 mL de metanol puro. Separou-se estes tubos e os colocou na geladeira.

Para esta segunda etapa, procedeu-se a mesma metodologia para o EGDMA e para o TMPTa, com o início do experimento misturou-se o tolueno e o heptano em um único frasco, coletou-se 5 mL desta mistura com a pipeta volumétrica e transferiu-se para o frasco contendo o reticulante (EGDMA ou TMPTA). Homogeneizou-se a mistura e coletou-se a alimentação deste frasco. Colocou-se os demais reagentes em um frasco de tampa azul, exceto o BPO. Homogeneizou-se e coletou-se 2 amostras de 0,14 mL (normal e replicata) e transferiu-se para o tubo falcon C1 e C1R ($t=0$). Adicionou-se o BPO nos reagentes e homogeneizou-se a mistura. Mergulhou-se o frasco contendo a mistura no banho, acionou-se o cronômetro e aferiu-se a temperatura.

Realizou-se o experimento em 3 regimes de alimentação, SC30, SC150 e SC270, em que a diferença está na quantidade de intervalos de tempo e no volume da alimentação, com o intuito de analisar o tempo de gelificação de cada condição. Promoveu-se o experimento em replicata, diluindo-se 0,14 mL da amostra nos tubos de C1 a C9 e a replicata, também, 0,14 mL, nos tubos C1R a C9R de acordo com os tempos estipulados na Tabela 1, manteve-se as amostras resfriadas em banho de

gelo. Aferiu-se a temperatura em todas as coletas. Alimentou-se a mistura com a solução de reticulante (EGDMA ou TMPTA), tolueno e heptano conforme os tempos estipulados na Tabela 3 e 4, para o EGDMA e TMPTA, respectivamente.

Tabela 3 - Tempo e volume das alimentações para análise cromatográfica do EGDMA

EXP: SC30		EXP: SC150		EXP: SC270	
Tempo (min)	Volume	Tempo	Volume	Tempo	Volume
1	1,47	1	0,59	1	0,37
10	1,47	10	0,59	10	0,37
25	1,47	25	0,59	25	0,37
40	1,47	40	0,59	40	0,37
		50	0,59	50	0,37
		70	0,59	70	0,37
		95	0,59	95	0,37
		110	0,59	110	0,37
		130	0,59	130	0,37
		160	0,59	160	0,37
				170	0,37
				190	0,37
				210	0,37
				230	0,37
				250	0,37
				270	0,37

Fonte: autor

Tabela 4 - Tempo e volume das alimentações para análise cromatográfica do TMPTA

EXP: SC30		EXP: SC150		EXP: SC270	
Tempo (min)	Volume	Tempo	Volume	Tempo	Volume
1	1,57	1	0,63	1	0,40
10	1,57	10	0,63	10	0,40
25	1,57	25	0,63	25	0,40
40		40	0,63	40	0,40
		50	0,63	50	0,40
		70	0,63	70	0,40
		95	0,63	95	0,40
		110	0,63	110	0,40
		130	0,63	130	0,40
				160	0,40
				170	
				190	0,40
				210	0,40
				230	0,40
				250	0,40
				270	0,40

Fonte: autor

Para o DVB utilizou-se a seguinte metodologia para esta segunda etapa: com o início do experimento colocou-se os demais reagentes em um frasco de tampa azul, exceto o BPO, em seguida, misturou-se, em outro frasco, o tolueno para alimentação e o reticulante DVB e homogeneizou-se a mistura (este é o frasco para alimentação), coletou-se 5 mL desta mistura de alimentação com a pipeta volumétrica e transferiu-se para o frasco em que estava a mistura dos outros

reagentes, novamente, homogeneizou-se e coletou-se 2 amostras de 0,14 mL (normal e replicata) e transferiu-se para o tubo falcon C1 e C1R (t=0). Adicionou-se o BPO nos reagentes e homogeneizou-se a mistura. Mergulhou-se o frasco contendo a mistura no banho, acionou-se o cronômetro e aferiu-se a temperatura.

Realizou-se o experimento em 2 regimes de alimentação, SC60 e SC120, em que a diferença também está na quantidade de intervalos de tempo e no volume da alimentação, neste caso, usou-se o volume de tolueno de 30 mL no sistema SC60 e 50 mL no sistema SC120, com o mesmo intuito do processo anterior. Promoveu-se o experimento em replicata, diluindo-se 0,14 mL da amostra nos tubos de C1 a C9 e a replicata, também, 0,14 mL, nos tubos C1R a C9R de acordo com os tempos estipulados na Tabela 1, manteve-se as amostras resfriadas em banho de gelo. Aferiu-se a temperatura em todas as coletas. Alimentou-se a mistura com a solução de reticulante DVB e Tolueno conforme os tempos estipulados na Tabela 5.

Tabela 5 - Tempo e volume das alimentações para análise cromatográfica do DVB

EXP: SC60		EXP: SC120	
Tempo (min)	Volume (mL)	Tempo (min)	Volume (mL)
0	5	0	5
20	5	20	5
40	5	40	5
60	5	60	5
		80	5
		100	5
		120	5

Fonte: autor

Iniciou-se a terceira etapa, realizou-se o mesmo procedimento para os três experimentos com os três reticulantes (EGDMA, TMPTA e DVB). Após o fim da reação, centrifugou-se os tubos Falcon por 16 minutos, também com a finalidade de não haver sólidos na análise do cromatógrafo. Coletou-se 1 mL do sobrenadante de cada tubo, transferiu-se para o vial e encaminhou-se para a análise no cromatógrafo.

Ao final, anotou-se as respectivas áreas aos picos do estireno e reticulante (EGDMA ou TMPTA ou DVB).

Concomitantemente, realizou-se as coletas para análise dos monômeros por gravimetria de acordo com os tempos estipulados na Tabela 2.

Iniciou-se a análise dos monômeros por gravimetria, pesou-se as cápsulas de alumínio e anotou-se os valores. Em seguida, coletou-se 5 mL da solução de Hidroquinona 1%, adicionou-se na cápsula de alumínio e pesou-se novamente. Por fim, coletou-se, com a pipeta graduada, 5 mL da amostra e adicionou-se na cápsula de alumínio junto com a solução de hidroquinona, e mais uma vez, pesou-se o conjunto e anotou-se o valor. Encaminhou-se a cápsula para a secagem em estufa a 50 °C e aferiu-se a massa todos os dias até permanecer com massa constante.

Por último, realizou-se o estudo cinético, calculou-se a fração de monômero e a conversão através das Equações 5 e 6, respectivamente.

4.1.6. Cálculo das variáveis a partir das análises da copolimerização com EGDMA, TMPTA e DVB

Para o estudo cinético, analisou-se as concentrações e conversões das reações, anotou-se as áreas relacionadas ao pico do estireno, EGDMA, TMPTA e DVB das amostras, substituiu-se na equação da reta obtida na calibração da curva, sendo a área a variável independente da reta. Com isso, obteve-se a concentração do reagente no vial. Em seguida, calculou-se a concentração do reagente no meio através da Equação 2.

Calculou-se a conversão (X) dentro do cromatógrafo do estireno e do reticulante (EGDMA, TMPTA e DVB) através das Equações 7.

$$X_{individual} = \frac{C_{meio\ inicial} - C_{meio}}{C_{meio\ inicial}} \quad (7)$$

Sendo:

$$X_{individual} = \text{Conversão individual (mol/L)}$$

$C_{\text{meio inicial}}$ = Concentração inicial no meio (mol/L)

C_{meio} = Concentração no meio (mol/L)

Fez-se a média entre as concentrações obtidas na coleta normal e replicata através da Equação 8.

$$C_{\text{Média}} = \frac{C_{\text{meio normal}} + C_{\text{meio replicata}}}{2} \quad (8)$$

Sendo:

$C_{\text{média}}$ = Concentração média (mol/L)

$C_{\text{meio normal}}$ = Concentração no meio da amostra normal (mol/L)

$C_{\text{meio replicata}}$ = Concentração no meio da amostra replicata (mol/L)

Anotou-se os valores das conversões da amostra normal, replicata e da gravimetria e plotou-se os gráficos em relação ao tempo da coleta.

4.2. Criação das resinas para utilizar no reator tubular com Estireno/ Trimetilolpropano Triacrilato

Primeiramente, realizou-se 5 processos de polimerização em suspensão, assim obteve-se uma quantidade suficiente de resinas para iniciar a catálise no reator tubular, realizou-se os processos nas mesmas condições, somente realizou-se em várias etapas devido a capacidade do reator. Em segundo momento, realizou-se a sulfonação de cada processo individualmente, com a finalidade de mudar a estrutura química. Desta forma, as resinas adquiriram a função de catalisadores. Realizou-se, também, a lavagem das resinas, e por fim, realizou-se a análise e verificou-se a capacidade de troca iônica.

4.2.1. Polimerização em suspensão de Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato

Primeiramente, preparou-se os reagentes necessários: estireno, tolueno, heptano, BPO e álcool polivinílico, pesando-os e colocando-os em vidrarias individuais. Adicionou-se a fase aquosa, contendo 0,027g de álcool polivinílico e 700 mL de água destilada, no reator de capacidade de 1 L, equipado com um agitador. Injetou-se, por uma hora, gás hidrogênio com o sistema em agitação. Após este processo, adicionou-se a fase orgânica com os outros reagentes, e realizou-se a reação por 6 horas em um sistema semi-contínuo com alimentação de 0,14 mL de TMPTA com intervalos de tempo conforme a Tabela 6 a seguir:

Tabela 6: Tempo das alimentações na polimerização em suspensão de TMPTA

Amostra	Tempo (min)
A1	0
A2	10
A3	20
A4	30
A5	50
A6	70
A7	90
A8	110
A9	130
A10	150
A11	170
A12	190
A13	210
A14	230
A15	250
A16	270

Fonte: autor

Após esta etapa, retirou-se e lavou-se as resinas formadas, guardando-as em cadim dentro da estufa até adquirir massa constante.

4.2.2. Sulfonação, lavagem e análise da capacidade de troca iônica das resinas da polimerização em suspensão

Após as resinas adquirirem massa constante, realizou-se a sulfonação. Inicialmente mediu-se o ácido sulfúrico, na proporção de 140 mL para cada 10g de resinas, em um frasco de tampa azul, adicionou-se um peixinho e colocou-se no agitador magnético com agitação 4 até adquirir a temperatura de 60 °C. Em segundo momento, adicionou-se as resinas no frasco deixando-as por 60 minutos. Em sequência, realizou-se a lavagem para retirar o excesso de ácido, transferindo-as para um béquer de 2L contendo água, e em seguida, realizou-se a filtração com um filtro e um fluxo de água corrente da torneira por 30 minutos. Concomitantemente, deixou-se um frasco azul de 500mL no agitador magnético, com agitação 4 e temperatura de 360 °C. Coletou-se as resinas do filtro e as levou para o frasco de tampa azul que estava aquecendo. Adicionou-se 5 mL de solução de hidróxido de sódio 1 M e aferiu-se o pH, e continuou-se aferindo-o a cada 30 minutos até manter-se constante. No próximo passo, novamente, filtrou-se as resinas e colocou-as em um cadim, pesou-as e colocou-as na estufa com a devida nomenclatura. Pesou-se estas amostras até adquirirem massa constante. Utilizou-se este sistema pois apresentava-se um processo mais rápido.

Adicionou-se ácido nítrico 1 M no polímero sulfonado e seco, e deixou-o em repouso por 4 horas. Em seguida, filtrou-se as partículas a vácuo, pesou-as novamente e deixou-as secarem na estufa. Esperou-se as resinas adquirirem massa constante e realizou-se a análise da capacidade de troca iônica. Para isso, coletou-se 0,5g do polímero e colocou em descanso em NaOH (2 M) por 24 horas. Prontamente, titulou-se a solução com ácido clorídrico 0,1 M, usando-se a fenolftaleína como indicador. Anotou-se os volumes utilizados e calculou-se, através da Equação 9, a capacidade de troca iônica.

$$Q = M_{HCl} \frac{V_{NaOH} - V_{titulado}}{m_{pol\ seco}} \quad (9)$$

Sendo:

Q = Capacidade de troca iônica (mmol.g^{-1})

M_{HCl} = Concentração molar de HCl (M)

V_{NaOH} = Volume de NaOH utilizado (mL)

$V_{titulado}$ = Volume titulado (mL)

$m_{pol\ seco}$ = Massa polímero seco (g)

Realizou-se estas etapas para os 5 processos da polimerização em suspensão, separadamente.

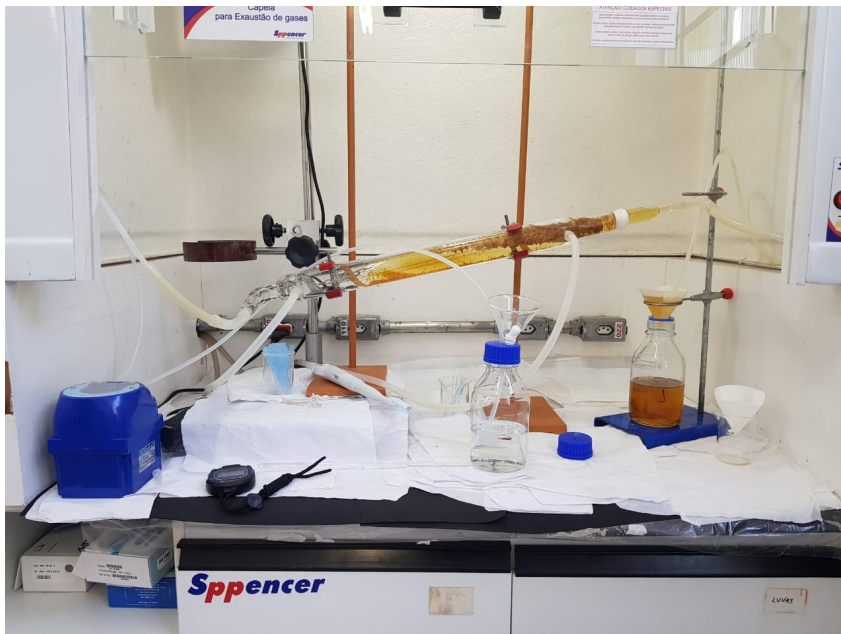
4.3. Catálise no reator tubular com Trimetilolpropano Triacrilato

Juntou-se todas as resinas dos 5 processos para realizar a catálise, utilizou-se as resinas com diâmetro maior que 2 mm com o intuito de não ocorrer a passagem de catalisador para fora do reator e haver interferência nos dados coletados. Utilizou-se o ácido acético e o glicerol como reagentes, realizou-se o processo com 3 passagens, cuidou-se para não misturar os líquidos contidos nos frascos de tampa azul de cada passagem. Primeiramente, montou-se o reator, e em segundo momento, preparou-se os reagentes. Numerou-se os frascos de 1 a 3, correspondente ao número da passagem vigente. Por último, iniciou-se a catálise.

4.3.1. Montagem do reator tubular para a catálise

Colocou-se toda a resina na parte interna do reator, conectou-se às mangueiras e à bomba. O meio reacional permaneceu em um recipiente à parte, rotulado com o número da passagem, conforme a Figura 1, a seguir:

Figura 1 - Montagem reator tubular



Fonte: autor

4.3.2. Catálise com Trimetilolpropano Triacrilato

Mediu-se 1137 mL de ácido acético e 364 mL de glicerol, misturou-se os reagentes em um béquer de 1000mL lacrado com papel filme, e deste realizou-se a alimentação ao frasco de tampa azul correspondente ao número da passagem vigente. Conduziu-se o meio reacional para o reator, esperou-se terminar o processo e repetiu-se este processo 3 vezes. Realizou-se as coletas das alíquotas para a conversão seguindo-se os intervalos da Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 - Tempo coleta

Amostra	Tempo (min)
A1	0
A2	30
A3	60
A4	120
A5	240
A6	360

Fonte: autor

Para a análise cromatográfica, coletou-se 0,14 da amostra e diluiu-se em 10 mL de metanol. Por fim, coletou-se 1 mL do sobrenadante do tubo, transferiu-se para o vial e encaminhou-se para a análise no cromatógrafo, utilizando o mesmo método utilizado na curva de calibração do EGDMA. Ao final, anotou-se as respectivas áreas dos picos de ácido acético, glicerol e os produtos (mono, di e triacetina) e calculou-se as concentrações e conversões através da Equação 8, respectivamente. Realizou-se este processo para todas as amostras coletadas.

4.4. Índice de Intumescimento

Concluiu-se o experimento, filtrou-se a resina sob vácuo e mediu-se a massa (resina intumescida). Em seguida, colocou-se para secar em uma estufa a 50 °C até que atingisse massa constante. Após a secagem, mediu-se a massa da resina e, a partir deste instante, determinou-se o índice de intumescimento através da equação 10.

$$I = \frac{m_{intumescida}}{m_{seca}} \quad (10)$$

Sendo:

I = Índice de intumescimento

$m_{intumescida}$ = massa da resina intumescida (g)

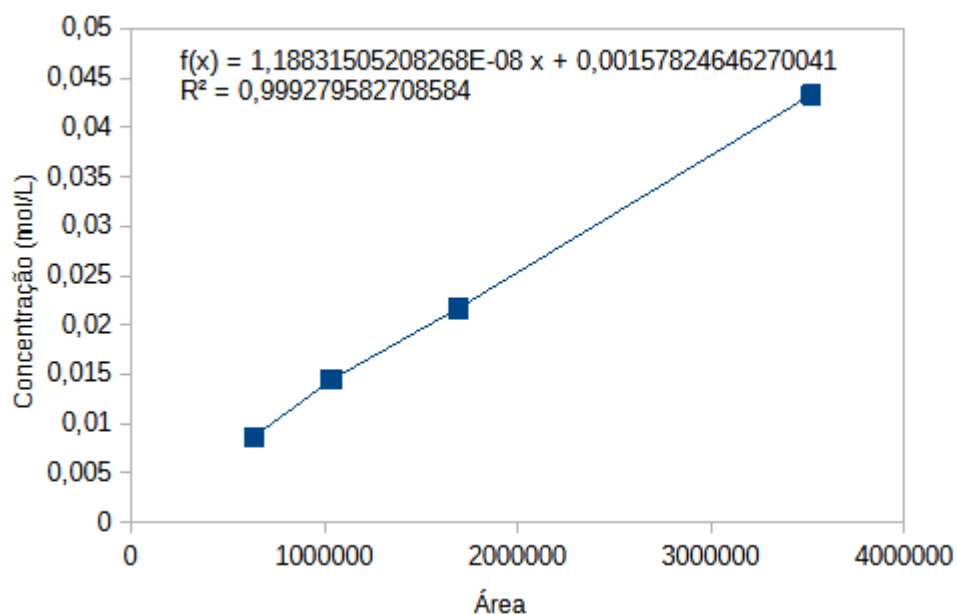
m_{seca} = massa da resina seca (g)

5. Resultados e Discussão

5.1. Procedimento para curva de calibração do EGDMA

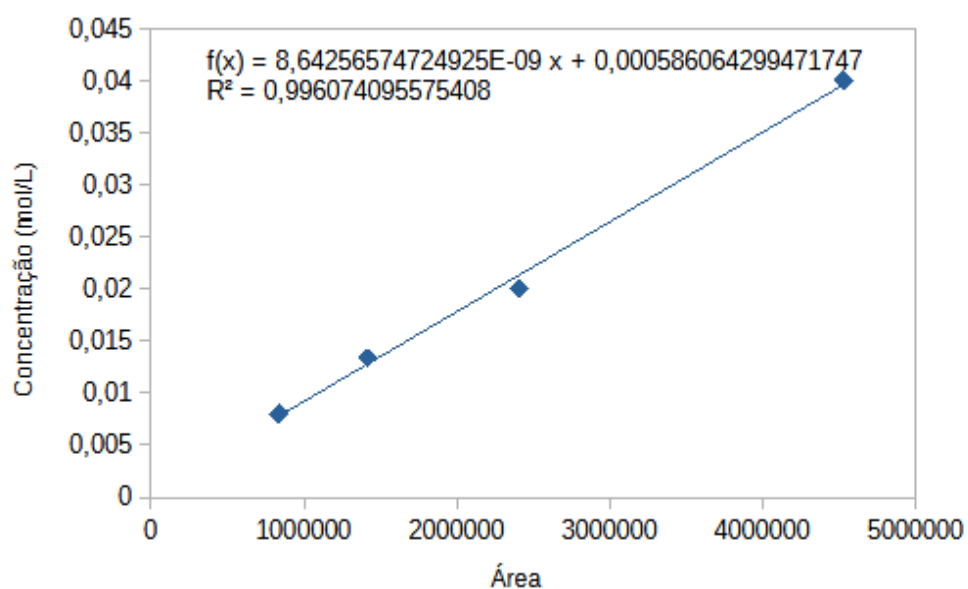
Realizou-se os cálculos com as equações 1 e 2 das concentrações das soluções que foram diluídas e serviram como base da curva de calibração. Com os dados obtidos nos cálculos e no cromatógrafo, montou-se a Figura 2, Figura 3 e Figura 4 das áreas dos picos dos reagentes em relação às suas respectivas concentrações, assim, construiu-se as curvas de calibração.

Figura 2 - Curva de calibração do tolueno



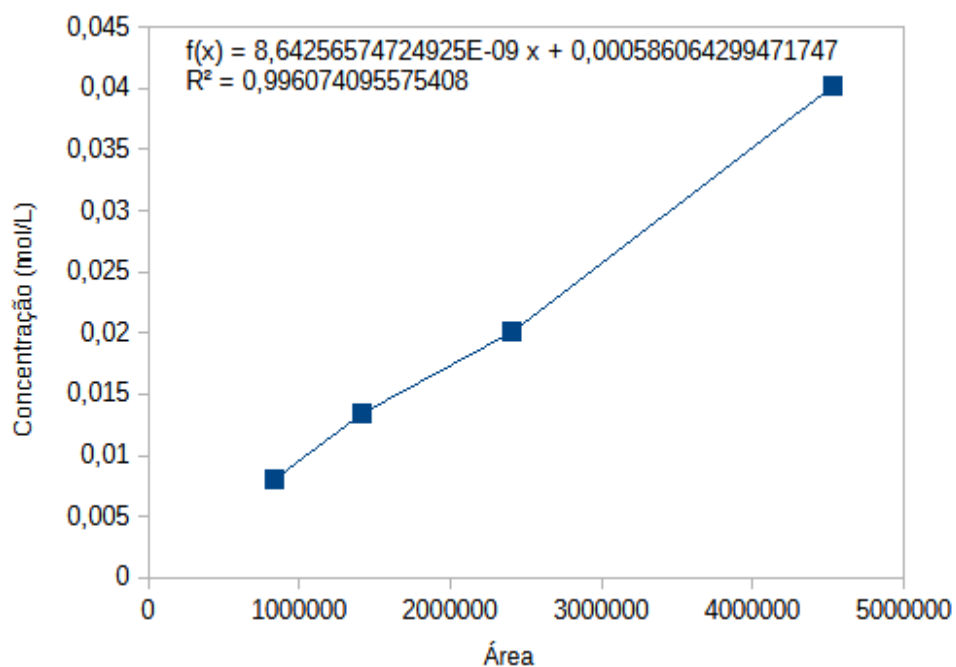
Fonte: autor

Figura 3 - Curva de calibração do estireno



Fonte: autor

Figura 4 - Curva de calibração do EGDMA

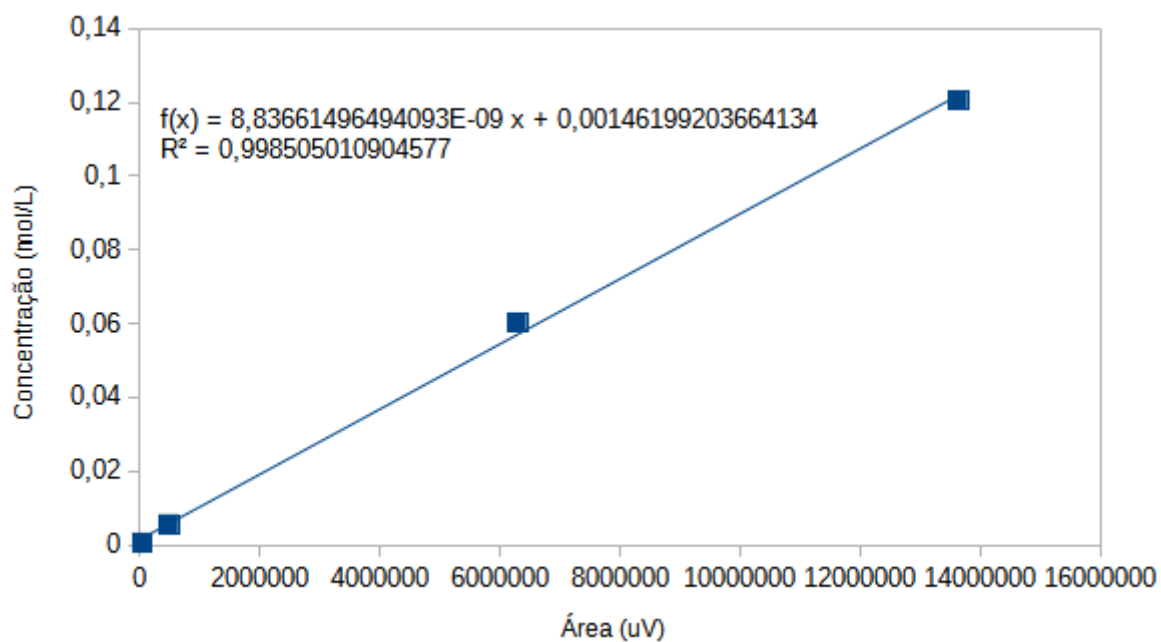


Fonte: autor

5.2. Procedimento para curva de calibração do TMPTA

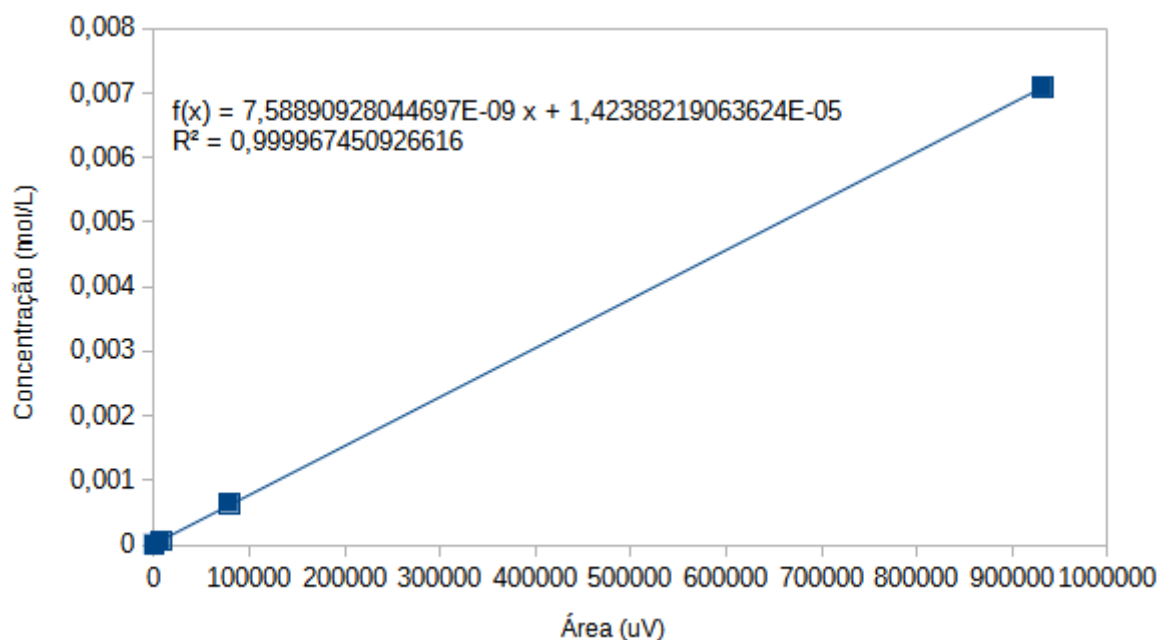
Realizou-se os cálculos com as equações 1 e 2 das concentrações das soluções que foram diluídas e serviram como base da curva de calibração. Com os dados obtidos nos cálculos e no cromatógrafo, montou-se as Figuras 5 e 6 das áreas dos picos dos reagentes em relação às suas respectivas concentrações, construiu-se, assim, as curvas de calibração.

Figura 5 - Curva de calibração do estireno



Fonte: autor

Figura 6 - Curva de calibração do TMPTA

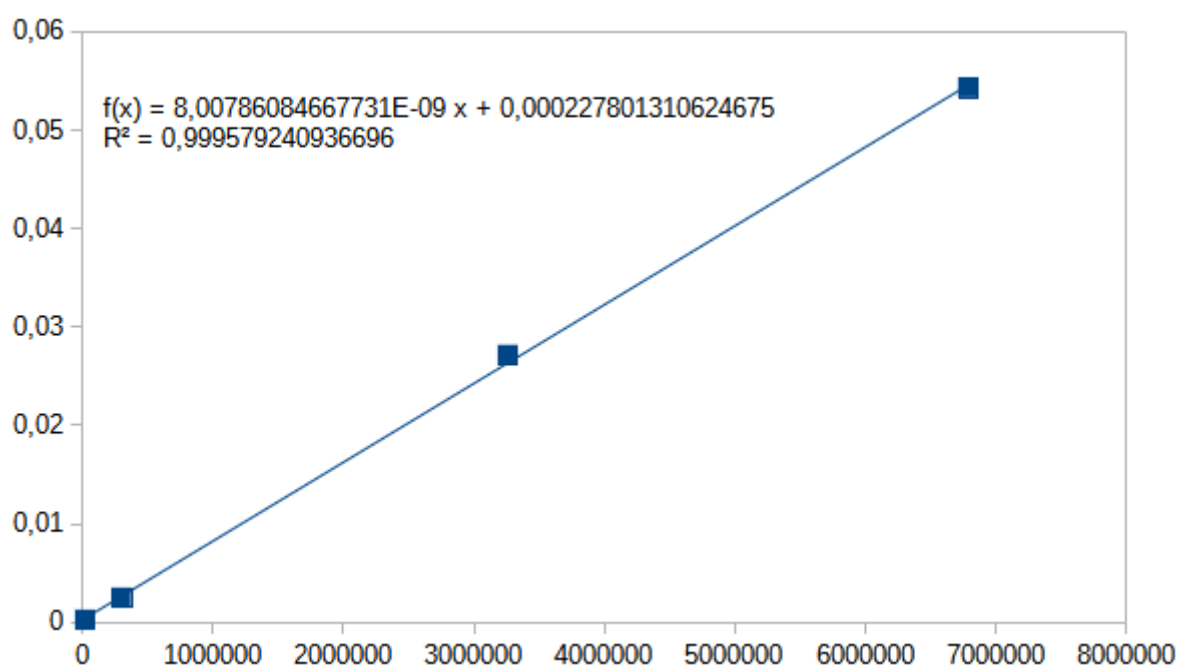


Fonte: autor

5.3. Procedimento para curva de calibração do DVB

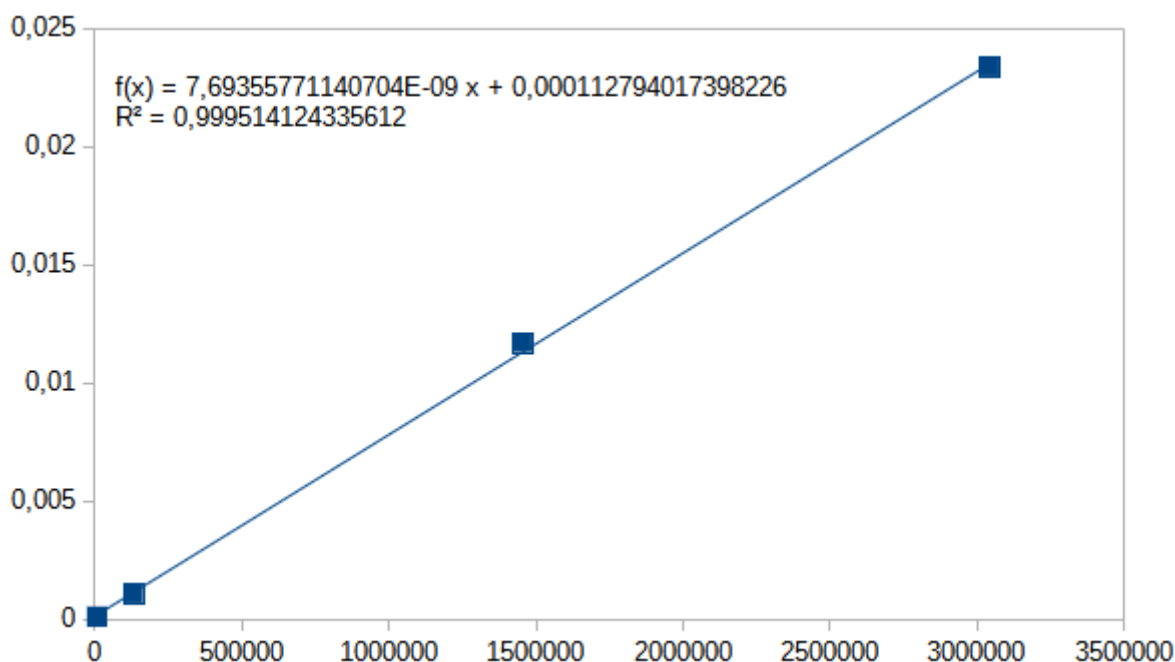
Realizou-se os cálculos com as equações 1 e 2 das concentrações das soluções que foram diluídas e serviram como base da curva de calibração. Com os dados obtidos nos cálculos e no cromatógrafo, montou-se as Figuras 7 e 8 das áreas dos picos dos reagentes em relação às suas respectivas concentrações, construiu-se, assim, as curvas de calibração.

Figura 7 - Curva de calibração do m-DVB



Fonte: autor

Figura 8 - Curva de calibração do p-DVB



Fonte: autor

5.4. Copolimerização em batelada do Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução

5.4.1. Copolimerização em batelada com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 8.

Tabela 8 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em Batelada com 2% em massa de reticulante

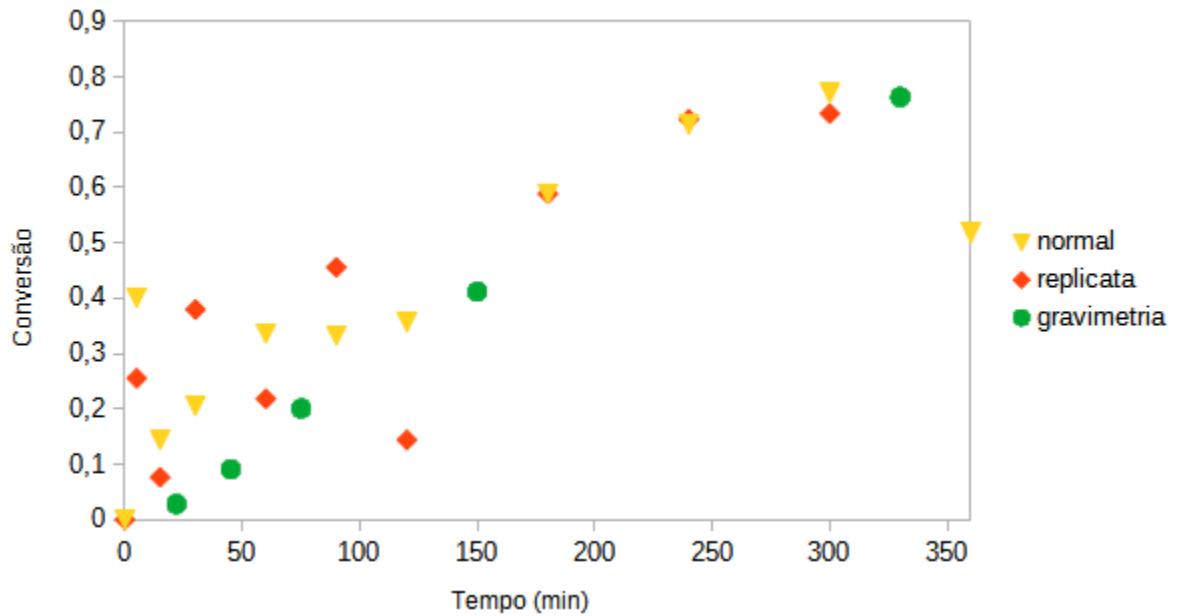
$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,5892	24,3577	0,9455	21,944	27,9436

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 9, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 10, apresentando as concentrações médias do estireno e a

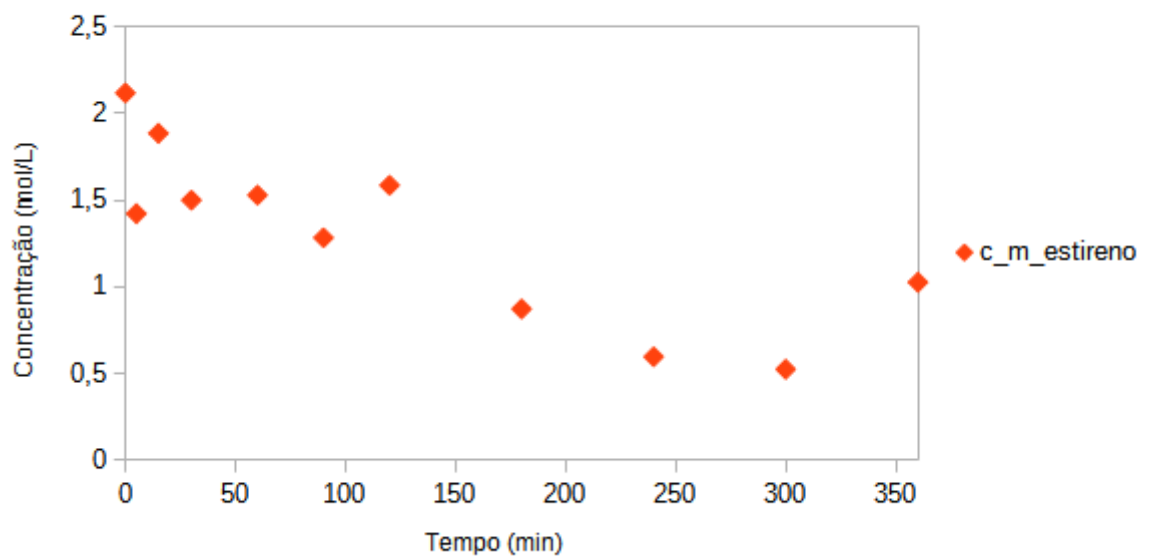
Figura 11 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 9 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada, 2% em massa de reticulante.



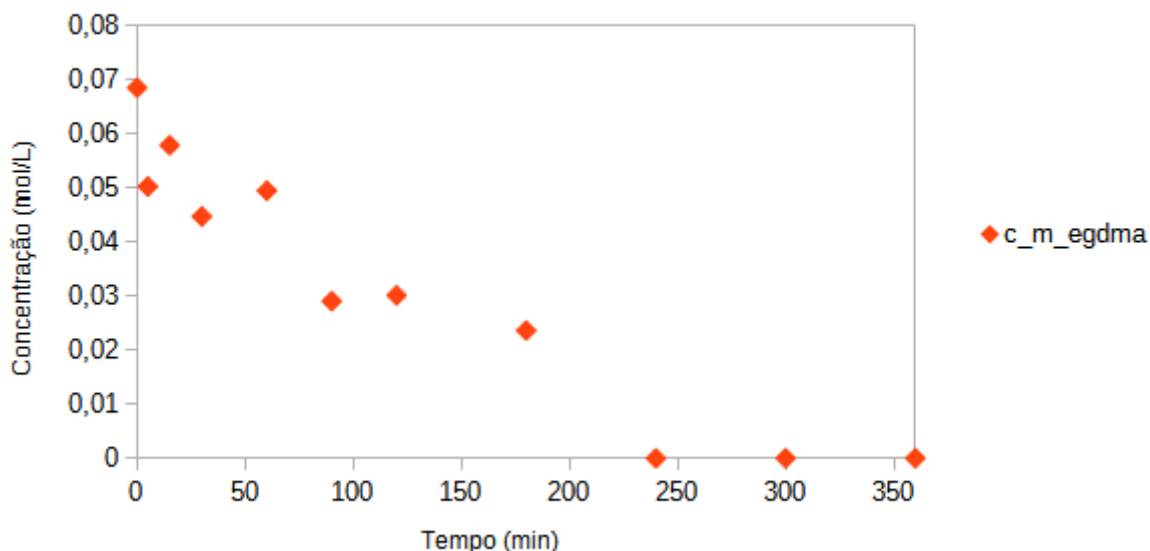
Fonte: autor

Figura 10 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada, 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 11 - Concentração média calculada para o EGDMA para a copolimerização em batelada, 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram uma faixa bem próxima ao esperado, com os dados do cromatógrafo assemelhando-se com os dados da gravimetria, obtendo-se uma alta conversão, com a da gravimetria bem próxima do 80%.

5.4.2. Copolimerização em batelada com 4% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e Heptano. Apresentou as massas na Tabela 9.

Tabela 9 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em Batelada com 4% em massa de reticulante.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,5938	23,5072	1,889	21,9506	27,962

Fonte: autor

A reação, após 2 horas e 30 minutos, foi gelificada, com isso aumentou-se a viscosidade e perdeu-se a fluidez, impossibilitando a continuidade da reação. Após

essa reação, iniciou-se um novo experimento utilizando a mesma proporção, entretanto, com a metade do volume dos reagentes, exceto o semicontínuo 30, neste, realizou-se o procedimento com 4% e volume total..

5.4.3. Copolimerização em Batelada com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 10.

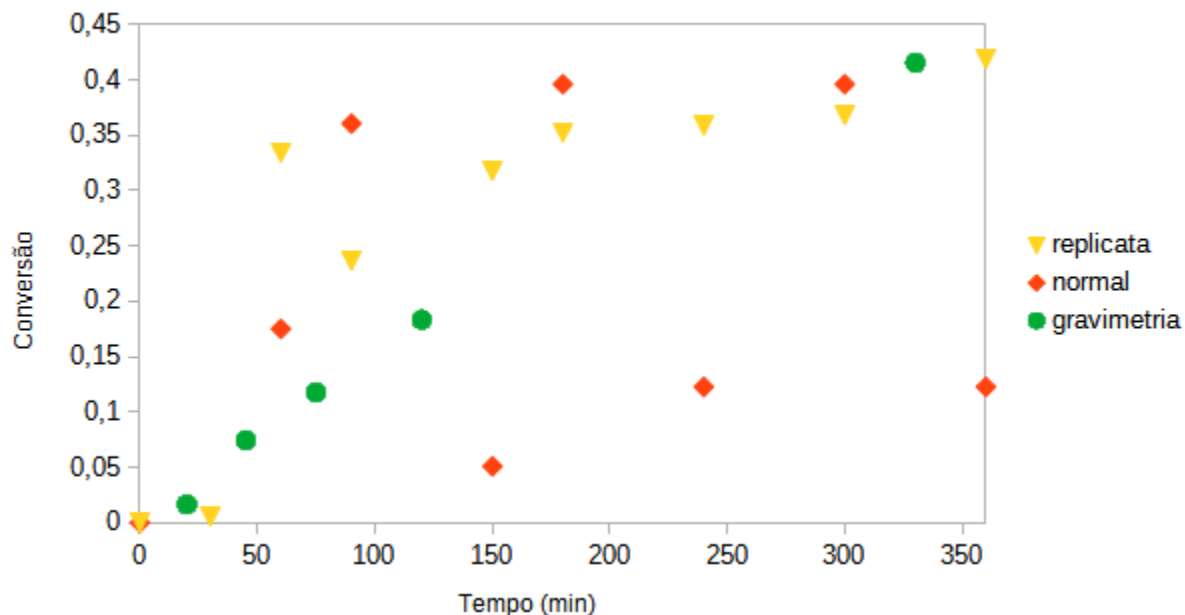
Tabela 10 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em Batelada com 4% em massa de reticulante com metade do volume

$M_{BPO}(g)$	$M_{estireno}(g)$	$M_{EGDMA}(g)$	$M_{HEP}(g)$	$M_{TOL}(g)$
0,2967	11,8086	0,9447	26,6064	33,9302

Fonte: autor

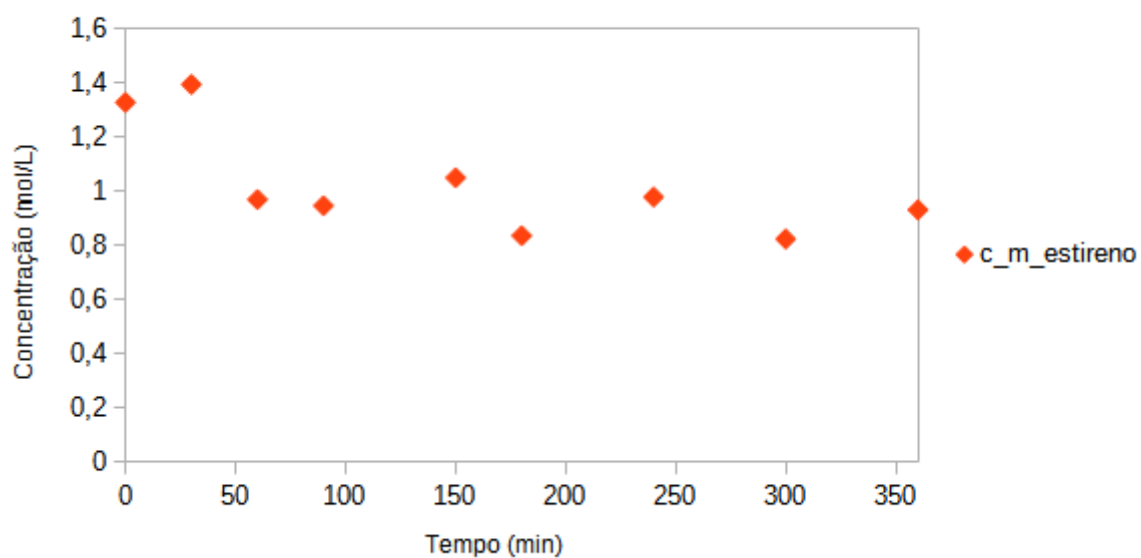
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 12, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 13, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 14 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 12 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



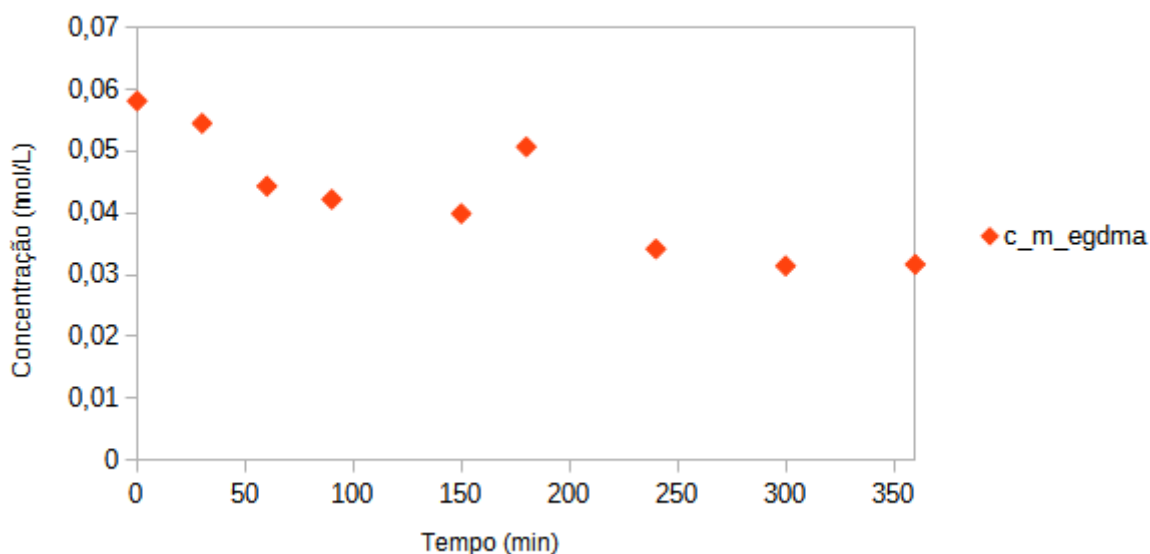
Fonte: autor

Figura 13 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



Fonte: autor

Figura 14 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em batelada com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume.



Fonte: autor

As figuras referentes a amostra normal e a gravimetria apresentaram uma faixa próxima ao esperado, com uma margem de erro pequena. Entretanto, a replicata apresentou pontos dispersos em relação à curva base. É muito provável que esta divergência seja causada por erros experimentais que possam ter ocasionado perda de reagente ou contaminação. A conversão apresentada não foi demasiadamente elevada.

5.5. Copolimerização em regime semi-contínuo com Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução.

5.5.1. Copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 11.

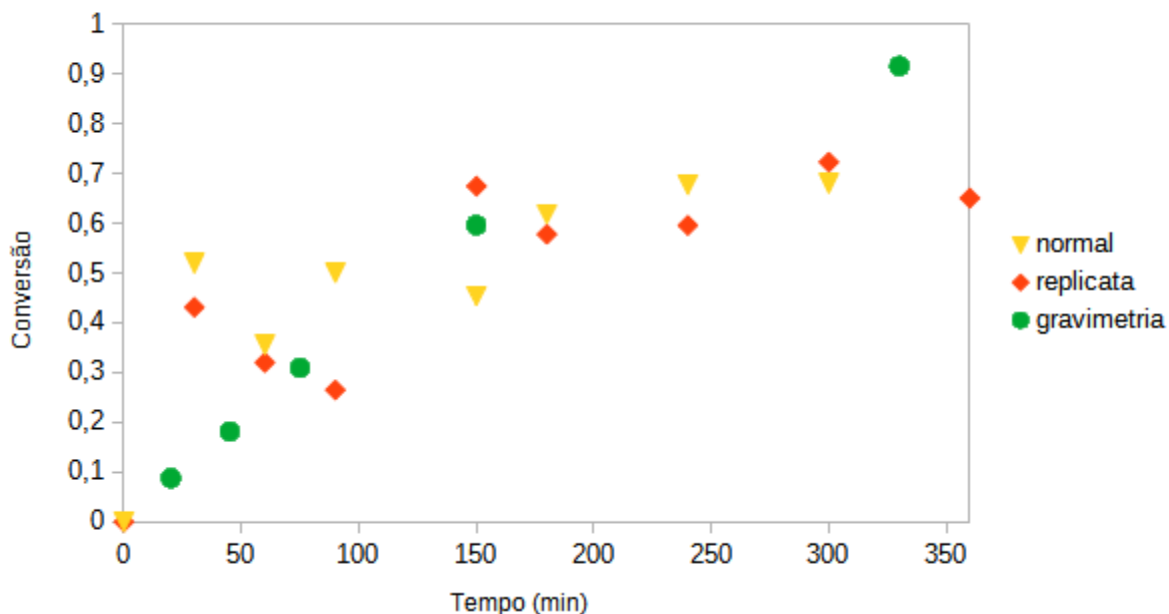
Tabela 11 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,588	24,2906	0,9606	21,923	27,948

Fonte: autor

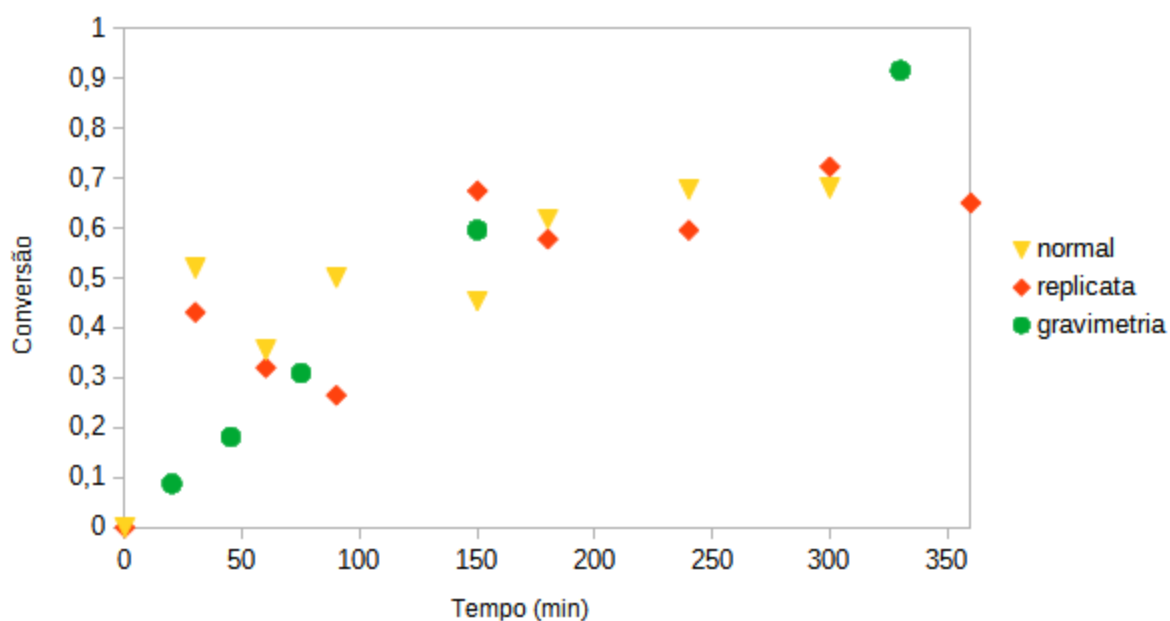
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 15, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 16, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 17 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 15 -Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.



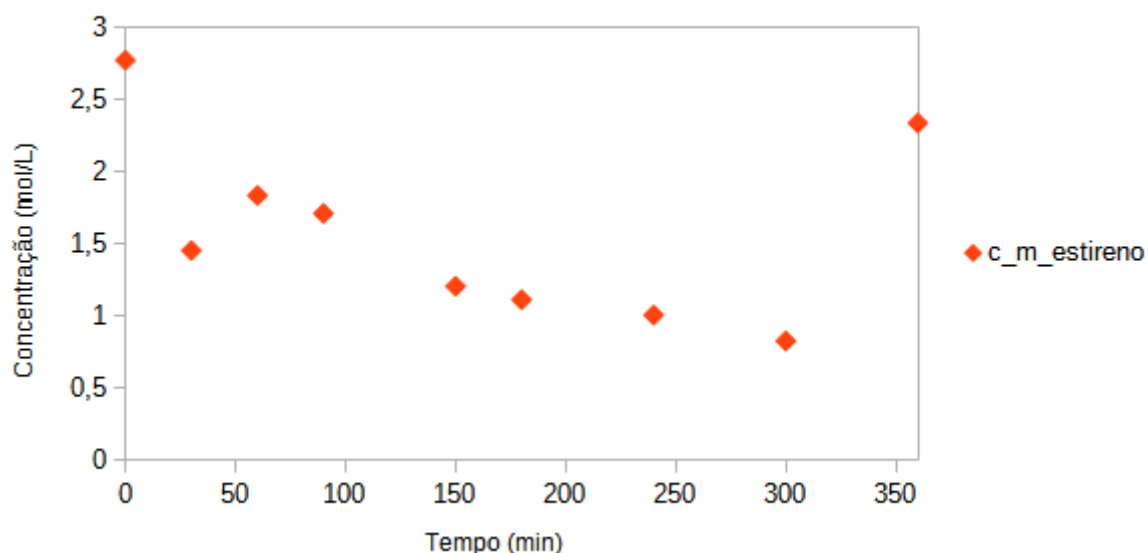
Fonte: autor

Figura 16 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM30 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 17 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM30 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Os gráficos, mesmo que apresentando poucos pontos fora da curva, apresentaram um comportamento semelhante ao esperado, com um perfil mais

regular, e finalizando em uma conversão próxima a 80% e a gravimetria chegando a próximo de 100%.

5.5.2. Copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 12.

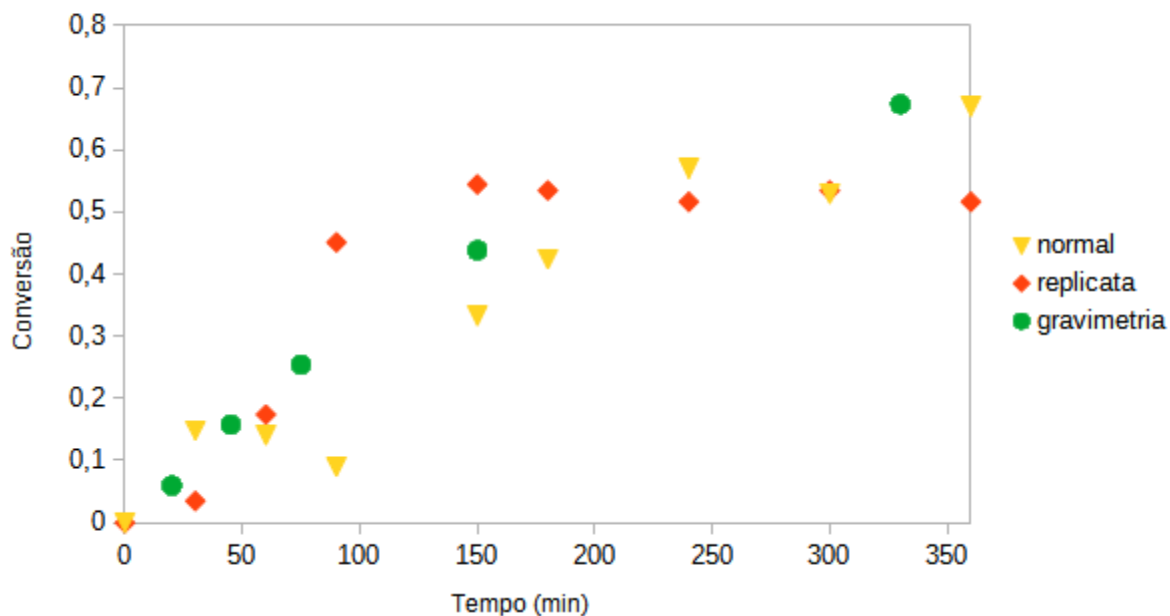
Tabela 12 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,5888	24,6445	0,9623	21,9327	27,9504

Fonte: autor

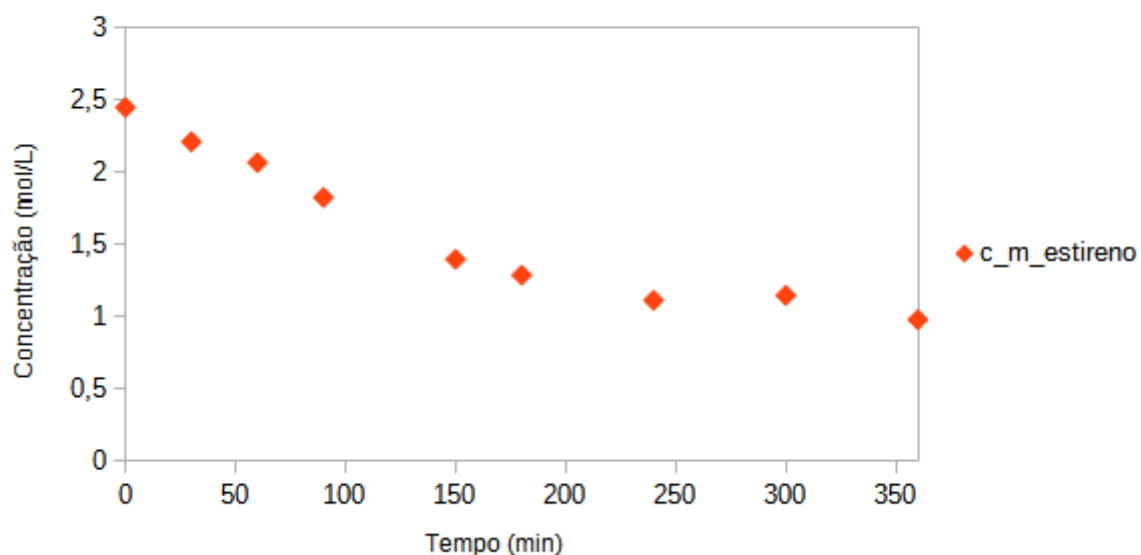
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 18, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 19, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 20 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 18 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.



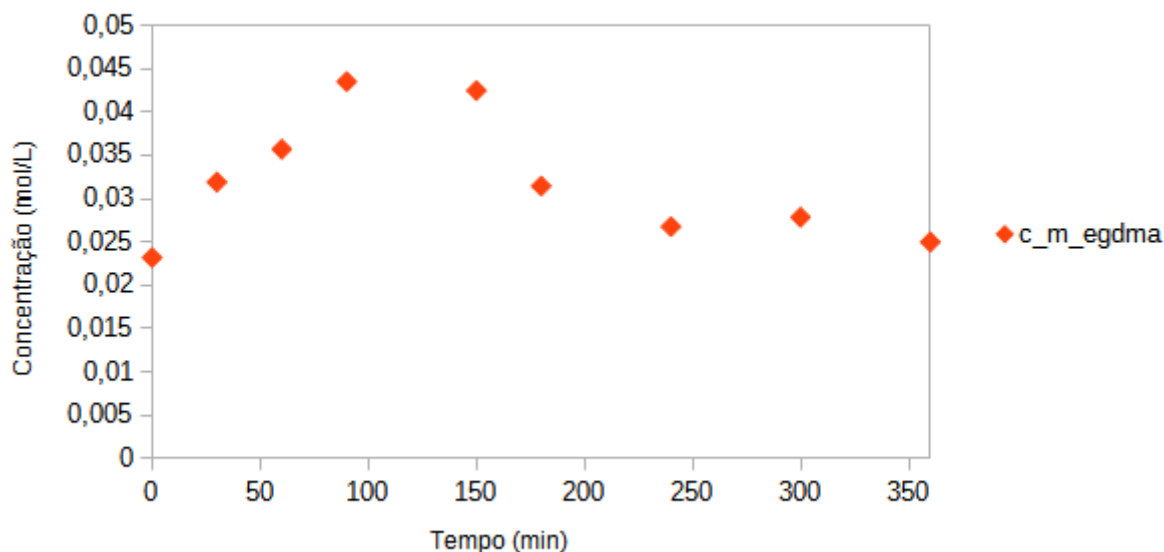
Fonte: autor

Figura 19 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM150 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 20 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM150 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram um comportamento similar ao esperado, os dados do cromatógrafo aproximam-se com os da gravimetria. A conversão aproximou-se de 70%.

5.5.3. Copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 13.

Tabela 13 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.

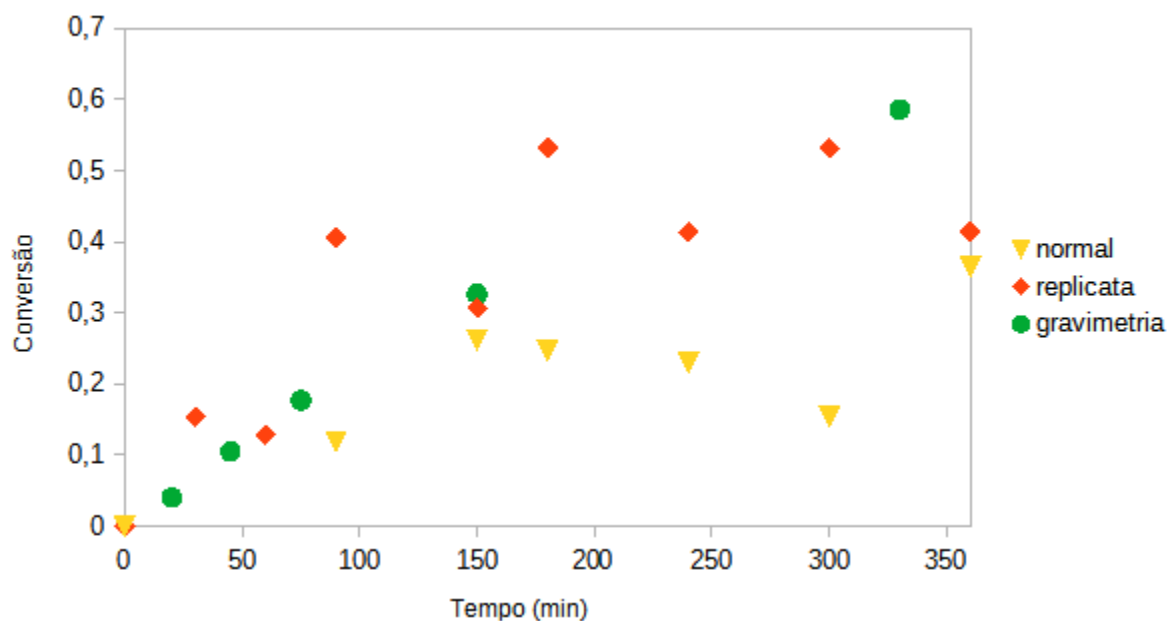
$M_{BPO}(g)$	$M_{estireno}(g)$	$M_{EGDMA}(g)$	$M_{HEP}(g)$	$M_{TOL}(g)$
0,5898	24,285	0,9488	21,9534	27,9975

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 21, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 22, apresentando as concentrações médias do estireno e a

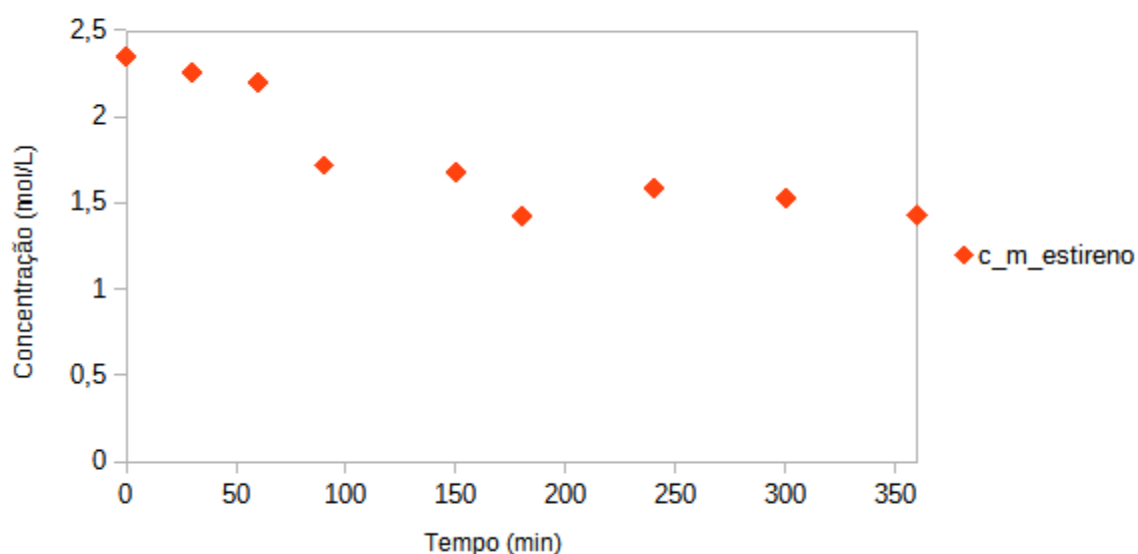
Figura 23 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 21 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.



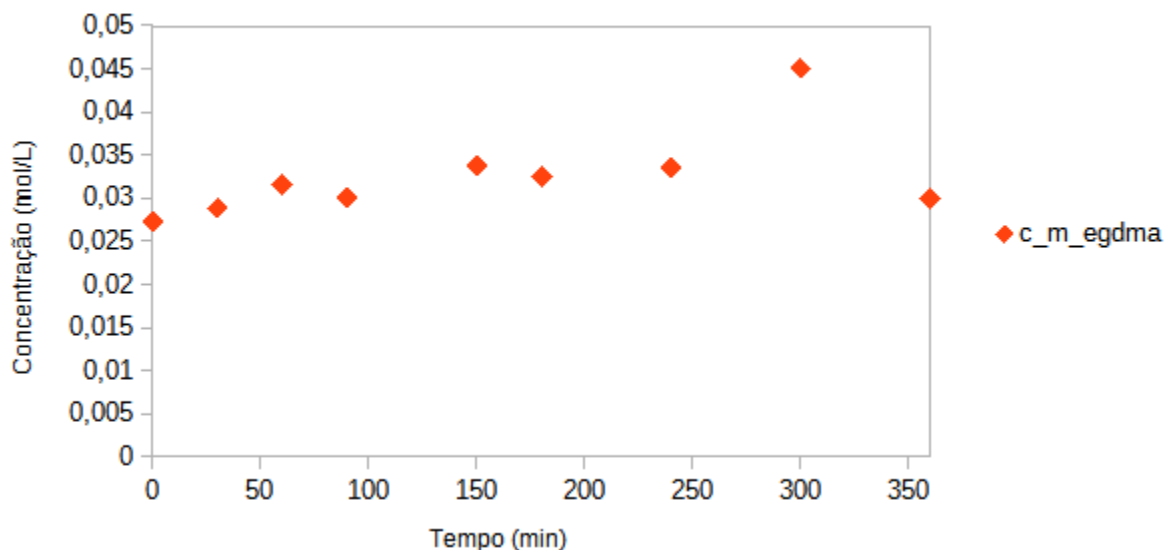
Fonte: autor

Figura 22 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM270 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 23 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM270 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O comportamento da curva da gravimetria aproximou-se da curva da replicata, evidenciando resultados próximos ao desejado. Porém o comportamento da curva da normal apresentou mais pontos distantes do esperado, esse fato pode ter ocorrido devido a erros experimentais ou de manuseio. A conversão apresentou resultados similares aos dos outros experimentos.

5.5.4. Copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 4% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 14.

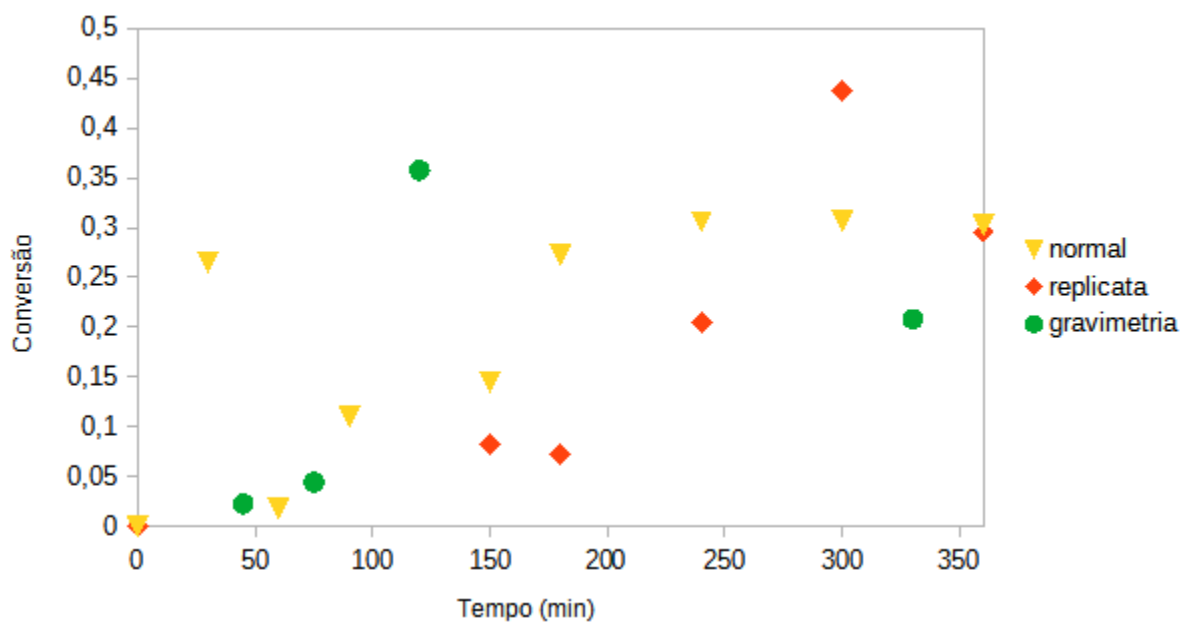
Tabela 14 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC30 com 4% em massa de reticulante.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,295	11,824	0,964	26,692	33,951

Fonte: autor

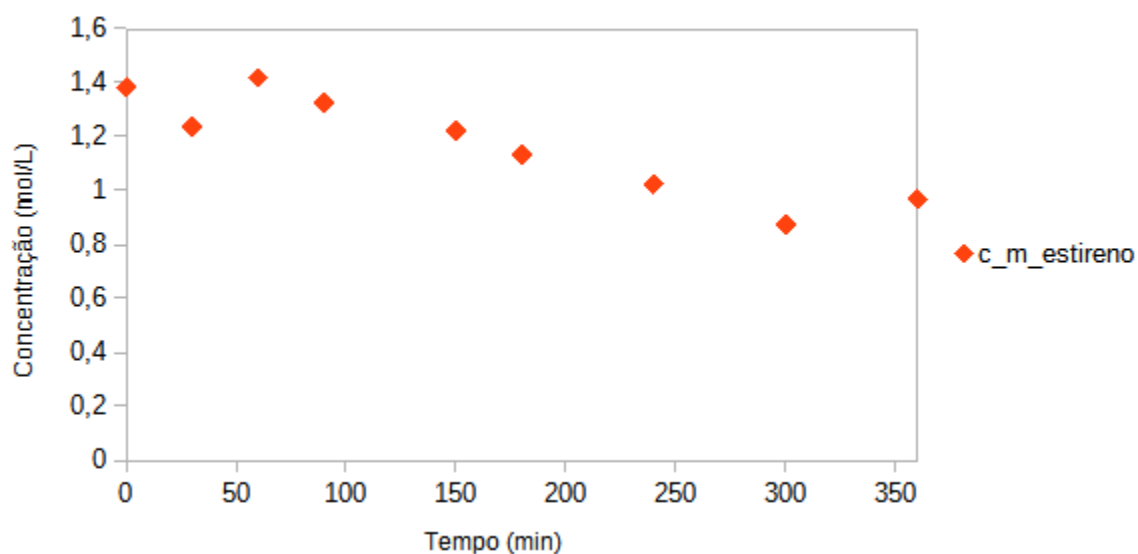
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 24, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 25, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 26 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 24 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 4% em massa de reticulante.



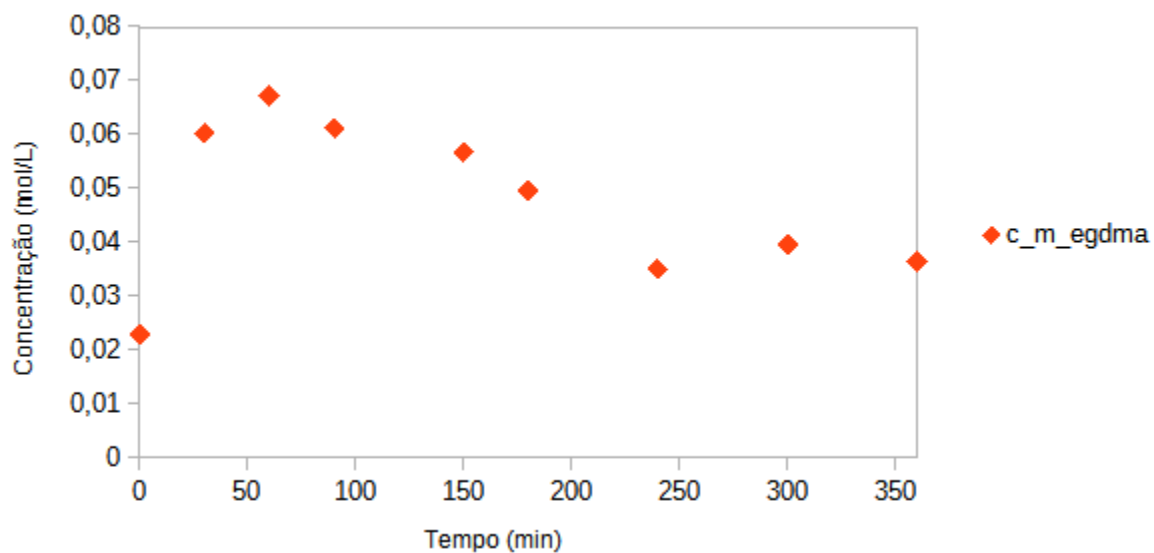
Fonte: autor

Figura 25 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM30 com 4% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 26 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM30 com 4% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram uma conversão mais baixa, este fato pode ser resultado de erros experimentais do início do procedimento

5.5.5. Copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 15.

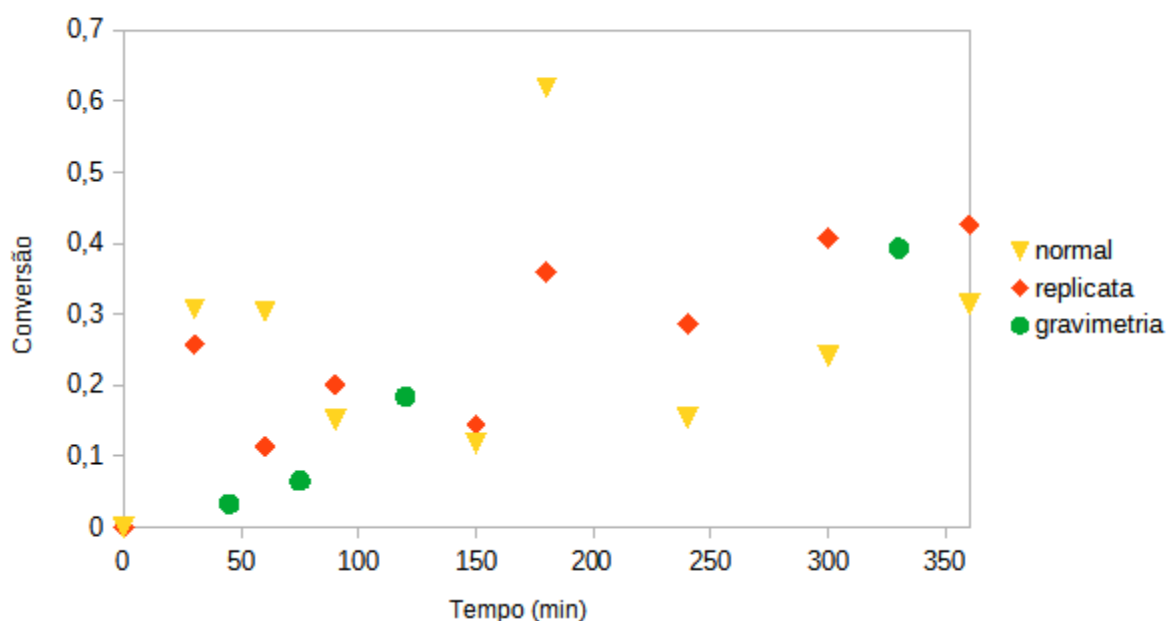
Tabela 15 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC150 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,297	11,775	0,961	26,686	33,948

Fonte: autor

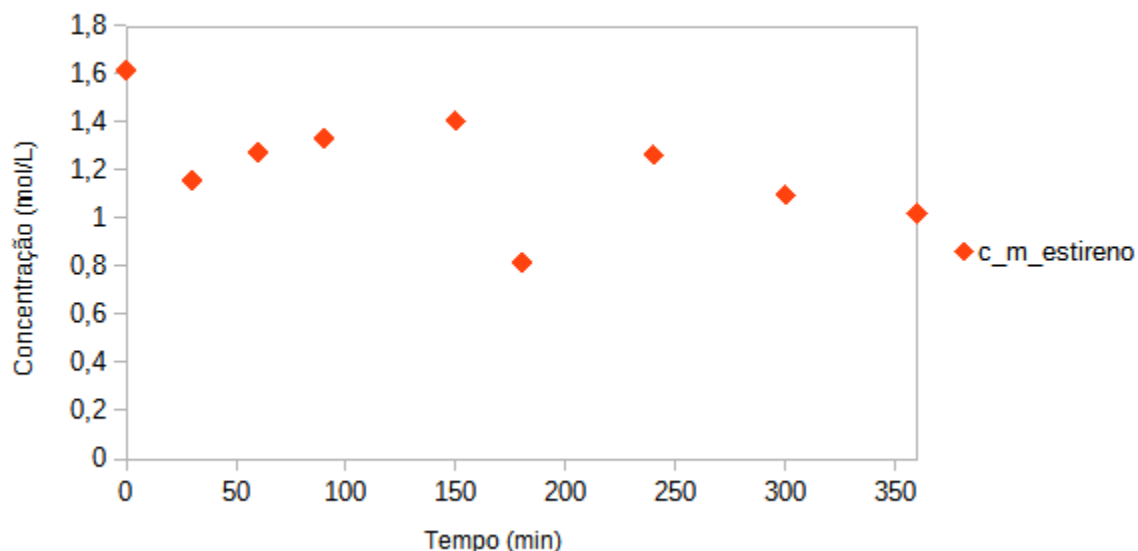
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 27, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 28, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 29 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 27 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



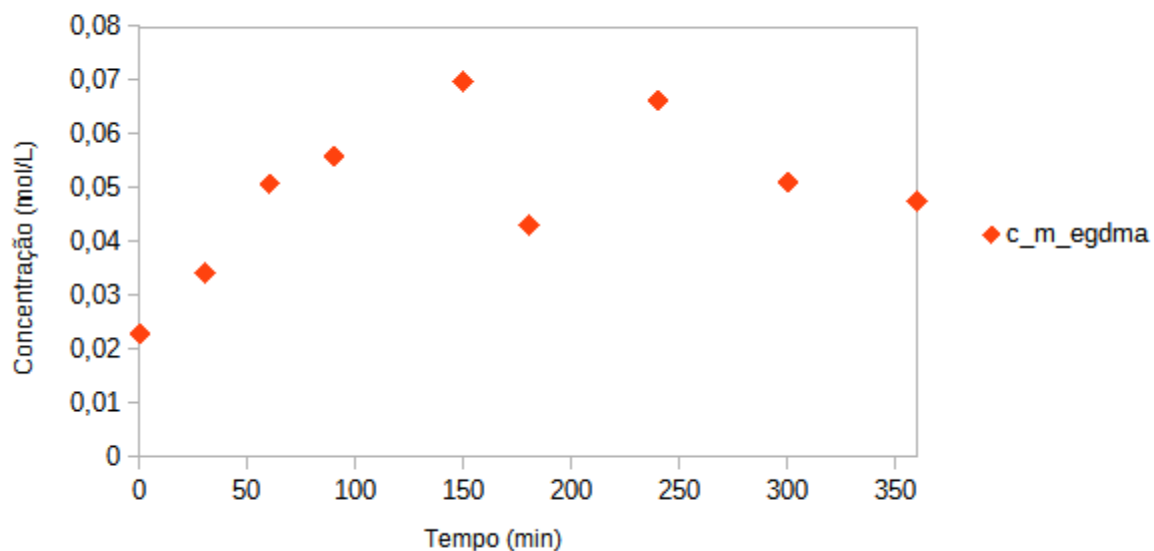
Fonte: autor

Figura 28 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM150 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



Fonte: autor

Figura 29 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM150 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram uma dispersão maior dos pontos, porém o comportamento seguiu-se no padrão do experimento anterior, este fato pode ter sido

ocasionado pelo fato da não desaceleração da reação, apresentando, novamente, uma conversão próxima de 40%.

5.5.6. Copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, EGDMA e heptano. Apresentou as massas na tabela 16.

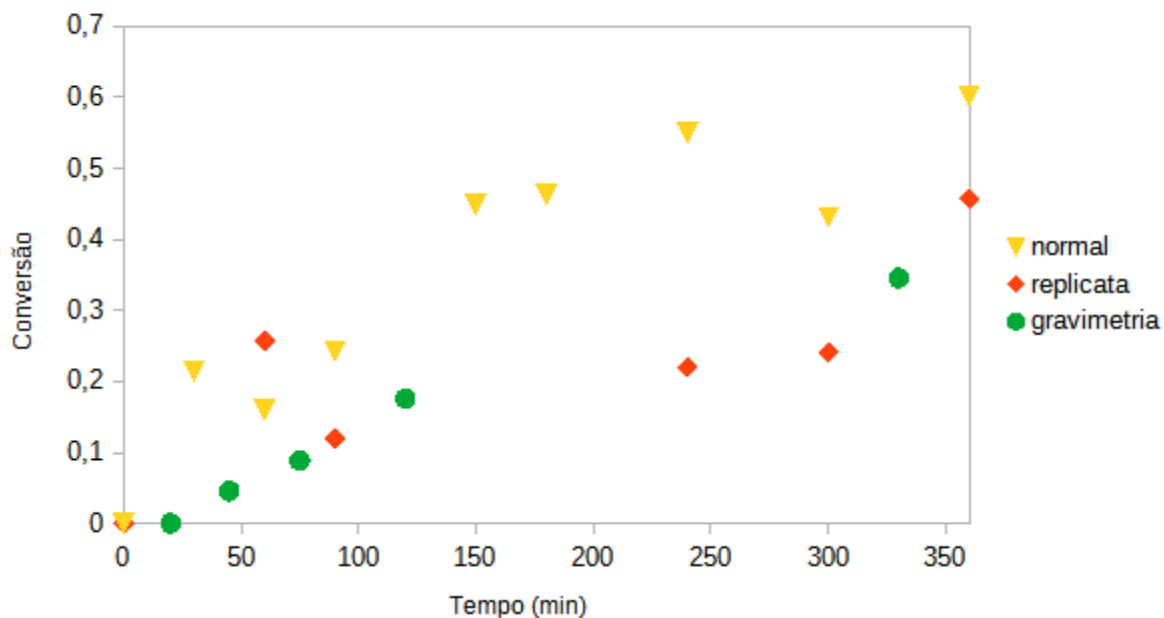
Tabela 16 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC270 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,297	11,775	0,958	26,628	34,021

Fonte: autor

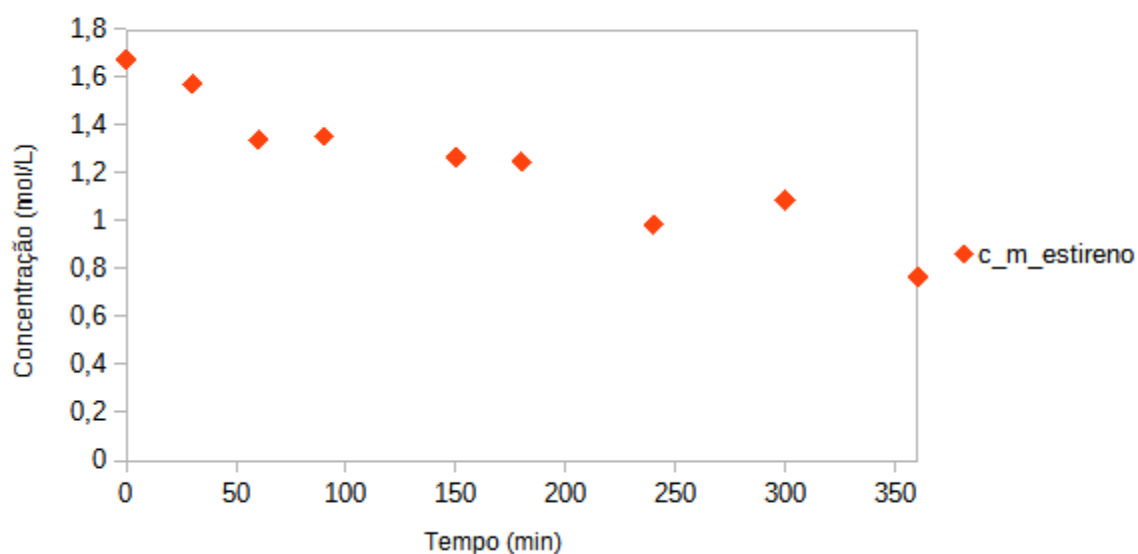
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 30, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 31, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 32 apresentando as concentrações médias do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 30 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



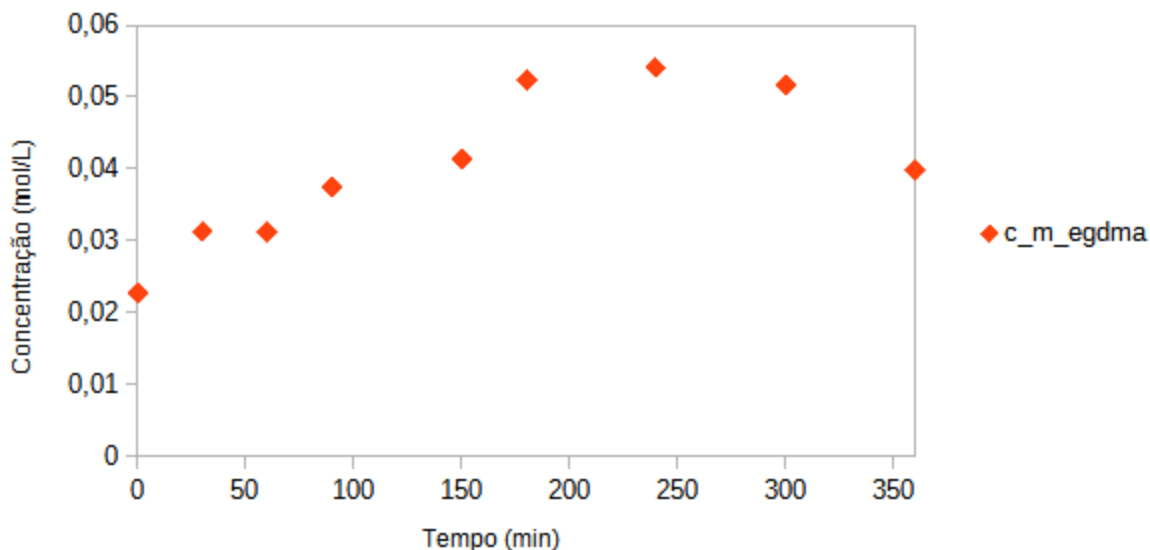
Fonte: autor

Figura 31 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM270 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



Fonte: autor

Figura 32 - Concentração média calculada do EGDMA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM270 com 4% em massa de reticulante utilizando metade do volume estipulado.



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram faixas distintas para as curvas, neste caso, houve um intervalo entre o fim da reação e a passagem no reator, com isso, as amostras que estavam nos tubos falcon podem ter continuado reagindo por mais tempo até a análise cromatográfica, resultando em um resultado mais distante do que o esperado. Em relação ao último experimento, este apresentou um leve aumento na conversão.

5.6. Copolimerização em batelada de Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução

5.6.1. Copolimerização em batelada com 1% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, TMPTA e heptano. Apresentou as massas na tabela 17.

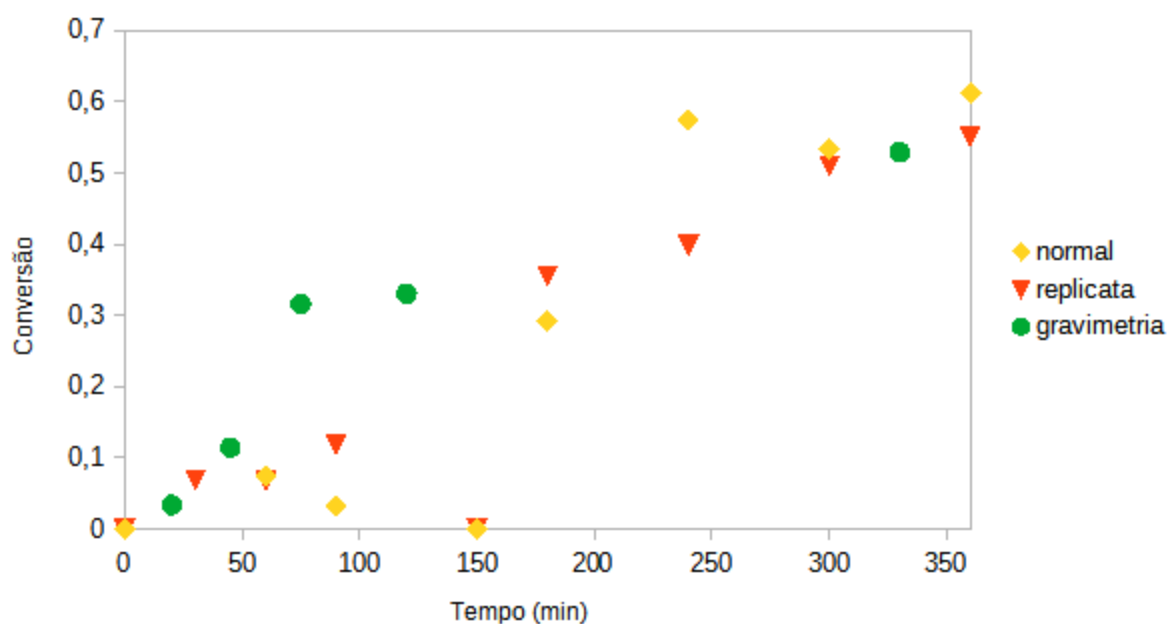
Tabela 17 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em Batelada com 1% em massa de reticulante

$M_{BPO}(g)$	$M_{estireno}(g)$	$M_{TMPTA}(g)$	$M_{HEP}(g)$	$M_{TOL}(g)$
0,5816	24,5158	0,704543	21,90442	27,9281

Fonte: autor

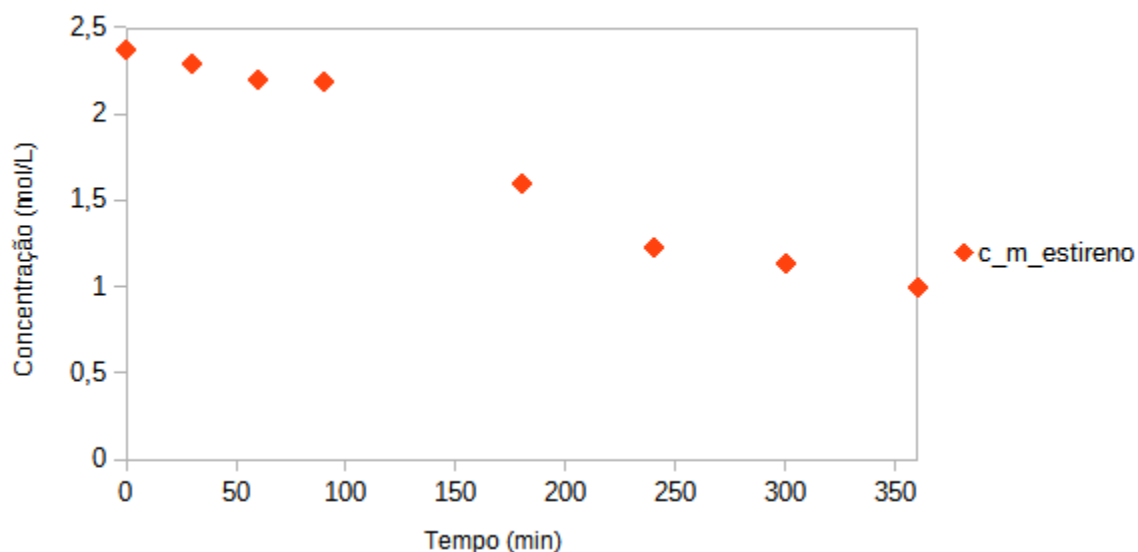
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 33, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 34, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 35 apresentando as concentrações médias do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 33 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada, 1% em massa de reticulante.



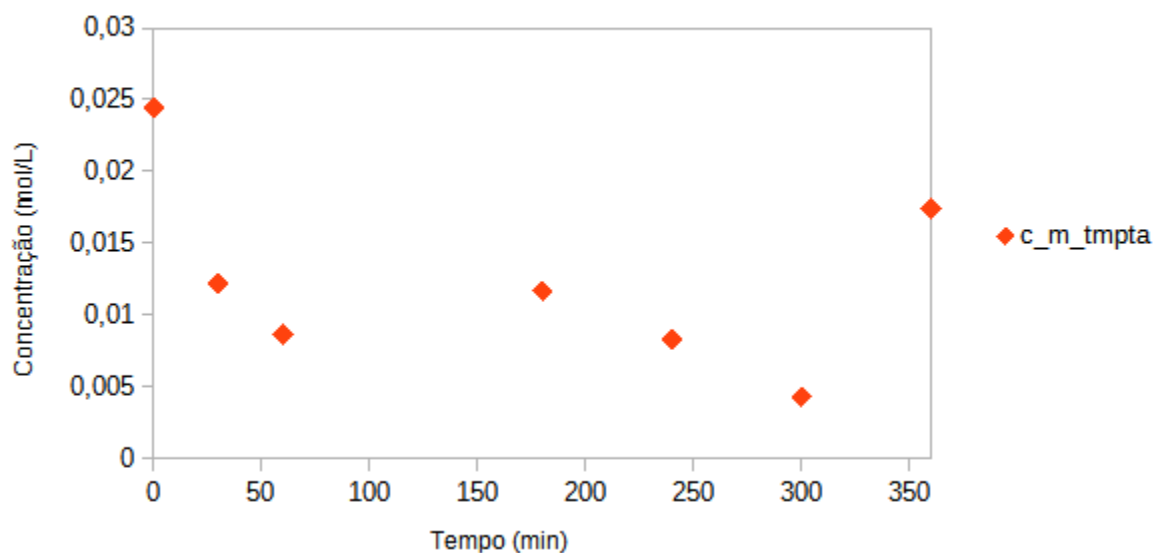
Fonte: autor

Figura 34 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada, 1% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 35 - Concentração média calculada para o TMPTA para a copolimerização em batelada, 1% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Os pontos apresentaram semelhança no comportamento, tendo, somente um ponto muito fora do esperado. A reação, no tempo estimado, não apresentou a formação de polímero insolúvel e apresentou uma conversão de 60%.

5.6.2. Copolimerização em batelada com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, TMPTA e heptano. Apresentou as massas na tabela 18.

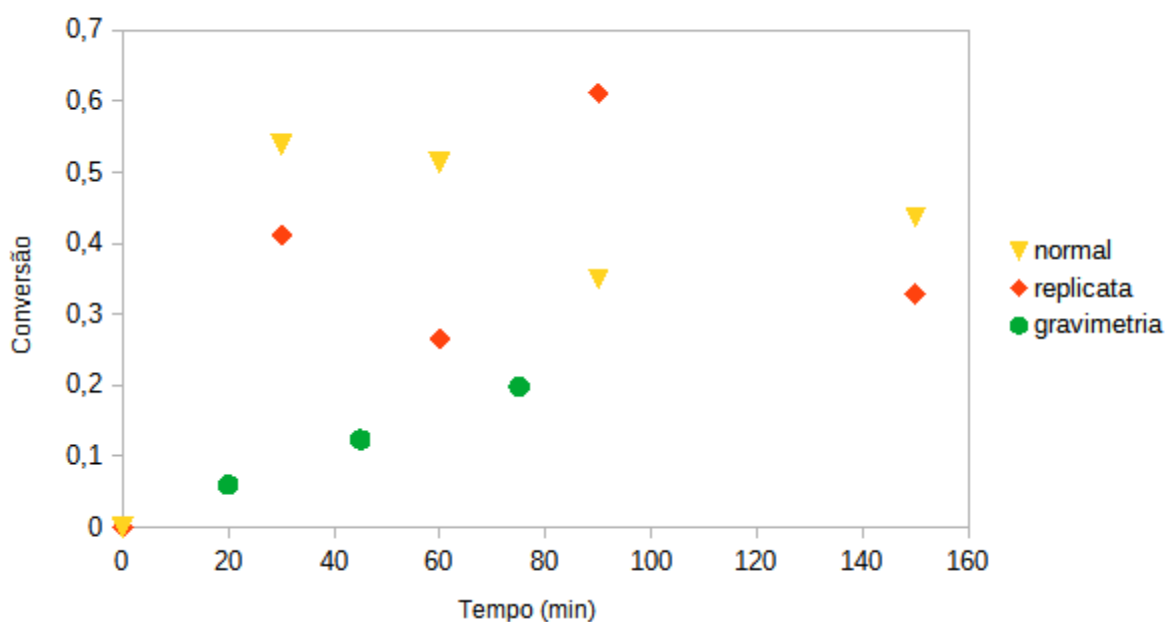
Tabela 18 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em Batelada com 2% em massa de reticulante

$M_{BPO}(g)$	$M_{estireno}(g)$	$M_{TMPTA}(g)$	$M_{HEP}(g)$	$M_{TOL}(g)$
0,583	23,98	1,393	22,049	27,953

Fonte: autor

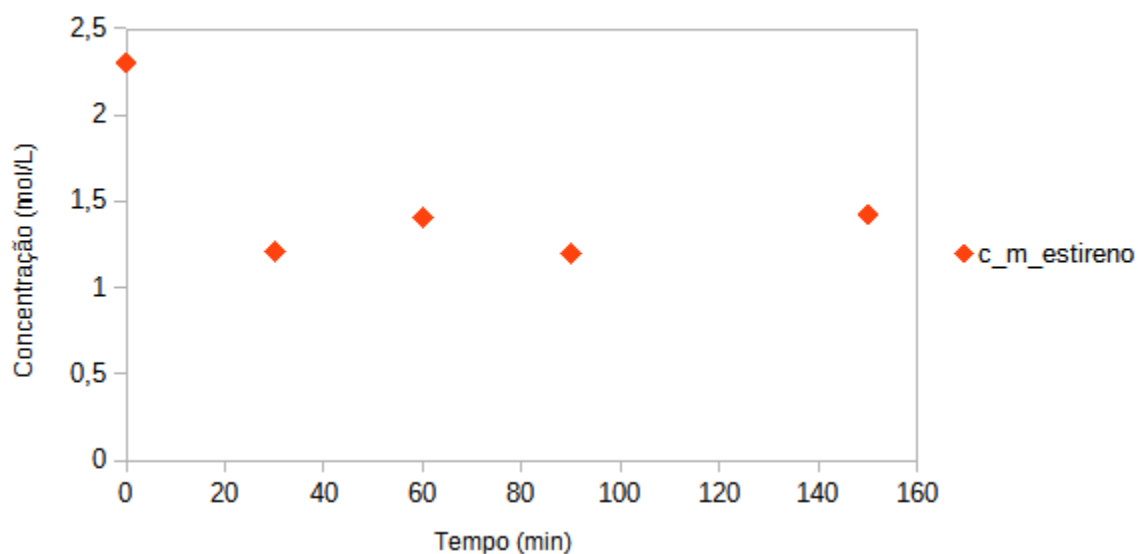
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 36, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 37, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 38 apresentando as concentrações médias do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 36 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada, 2% em massa de reticulante.



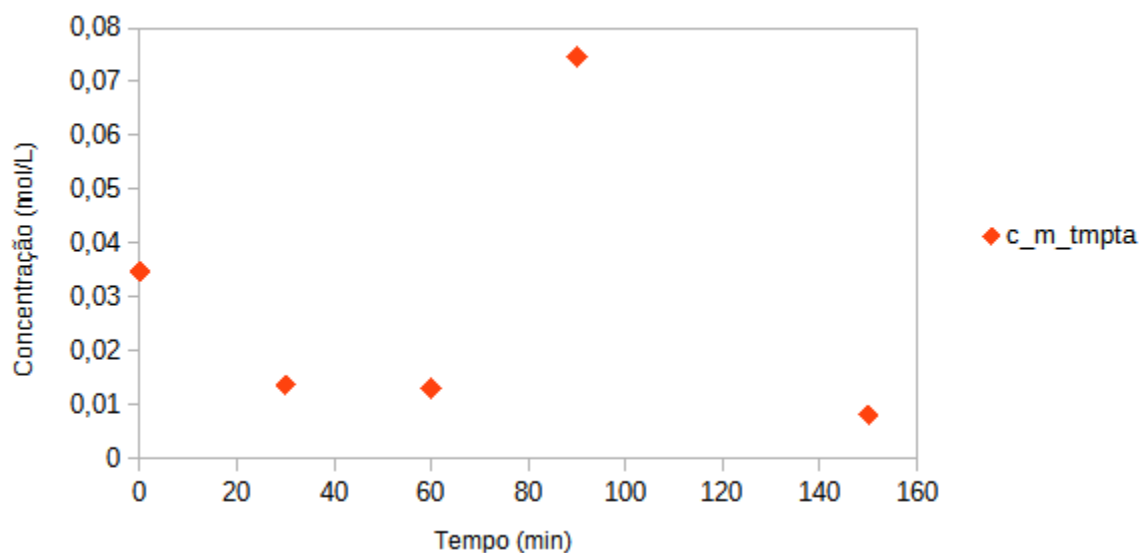
Fonte: autor

Figura 37 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada, 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 38 - Concentração média calculada para o TMPTA para a copolimerização em batelada, 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou a formação de massa de polímero insolúvel, denominada-se gel, com 2 horas e 30 minutos de reação, os pontos anotados, apresentaram um comportamento mais disperso, podendo ser devido aos poucos pontos analisados, a conversão ficou no intervalo de 30 á 50%.

5.7. Copolimerização em regime semi-contínuo com Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato em solução.

5.7.1. Copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, TMPTA e heptano. Apresentou as massas na Tabela 19.

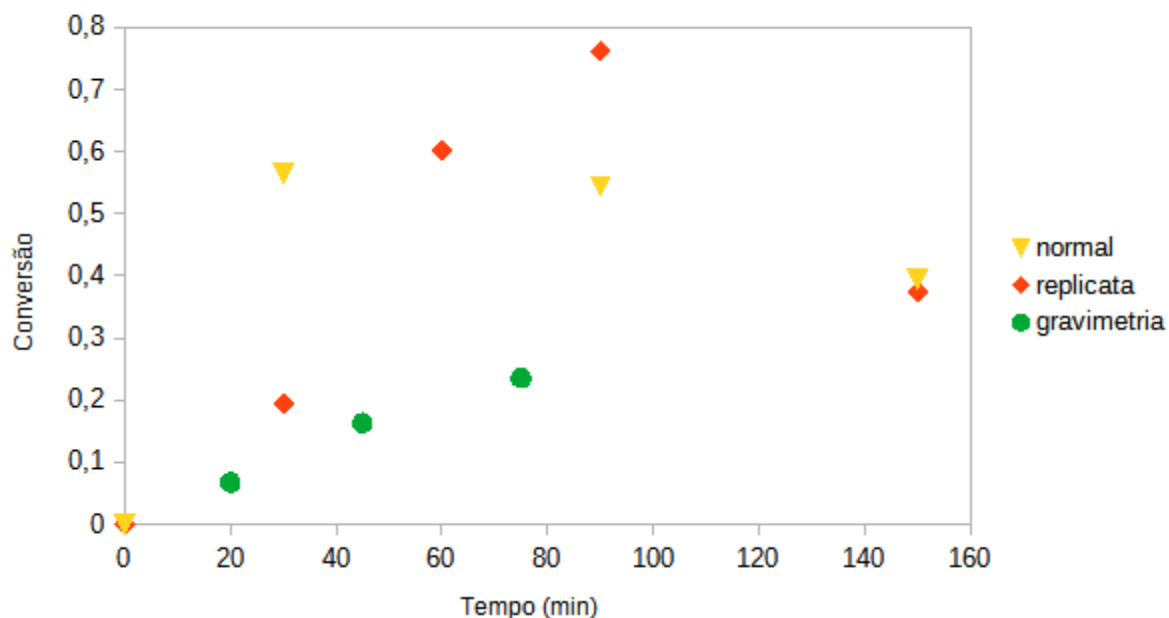
Tabela 19 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{TMPTA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,584	23,997	1,397	21,913	27,971

Fonte: autor

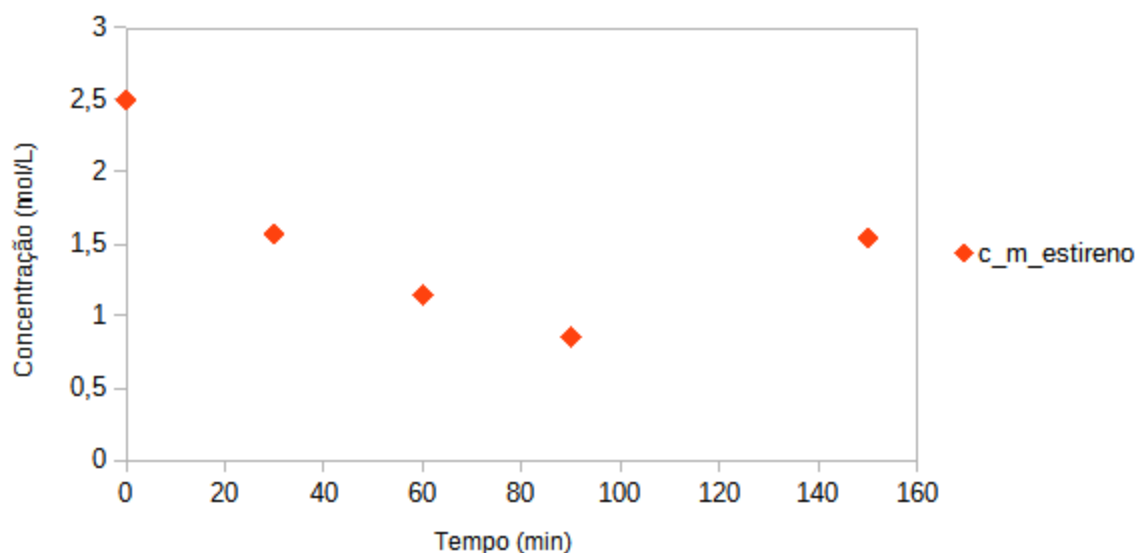
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 39, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 40, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 41 apresentando as concentrações médias do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 39 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC30 com 2% em massa de reticulante.



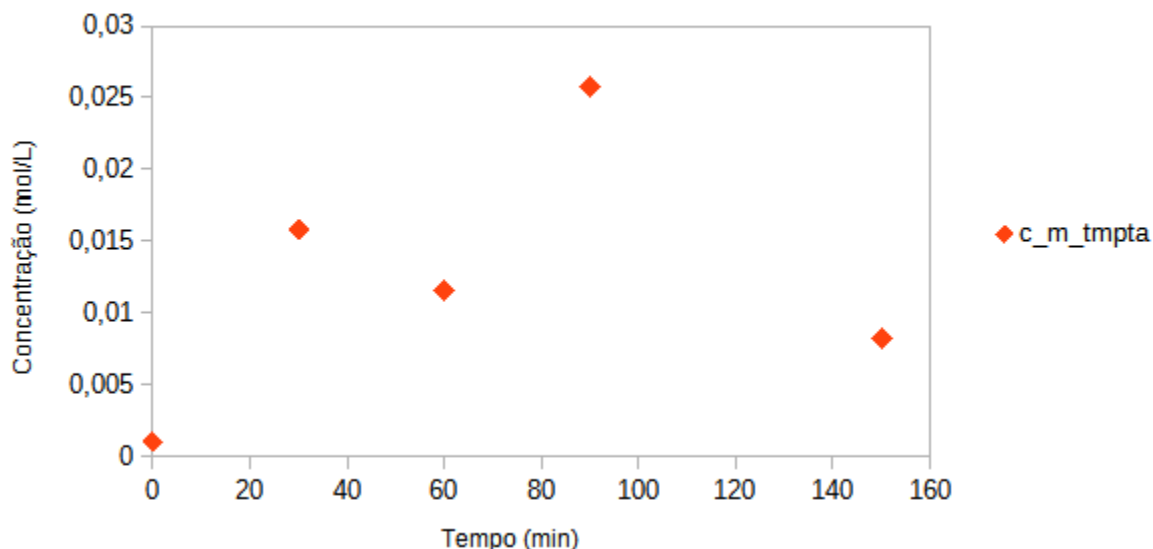
Fonte: autor

Figura 40 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM30 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 41 - Concentração média calculada do TMPTA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM30 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento formou o gel com 2 horas e 30 minutos, novamente. O perfil do gráfico, corresponde ao último experimento, a conversão, em alguns pontos, diferenciou-se do experimento anterior.

5.7.2. Copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, TMPTA e heptano. Apresentou as massas na tabela 20.

Tabela 20 - Massas utilizadas para realizar a polimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.

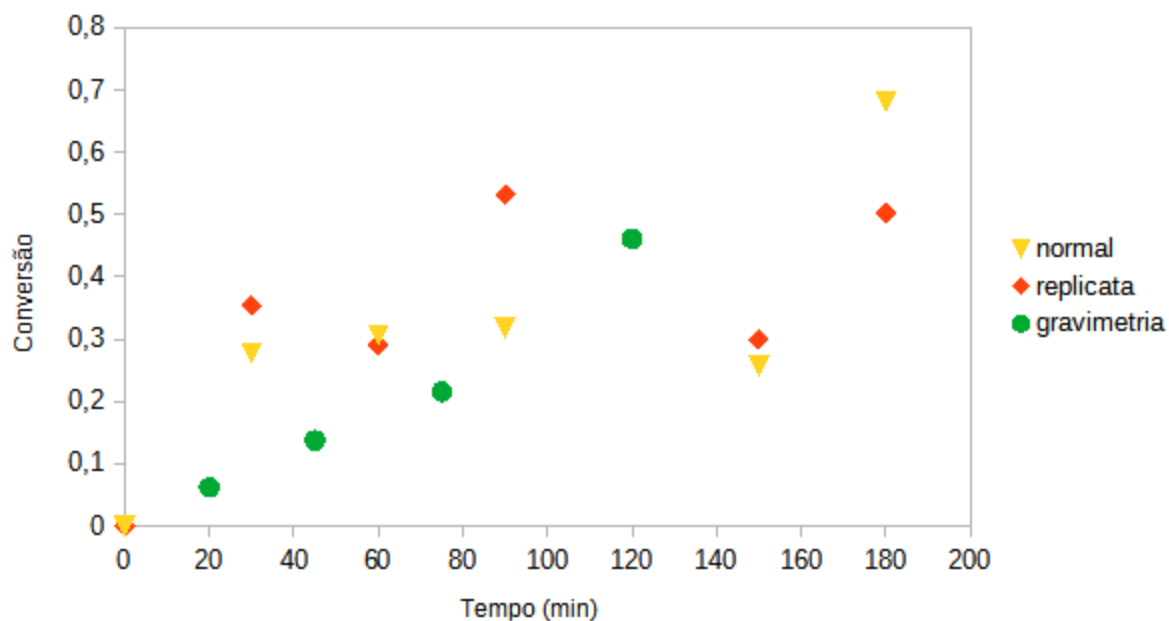
$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{TMPTA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,584	24,011	1,406	21,912	27,953

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 42, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 43, apresentando as concentrações médias do estireno e a

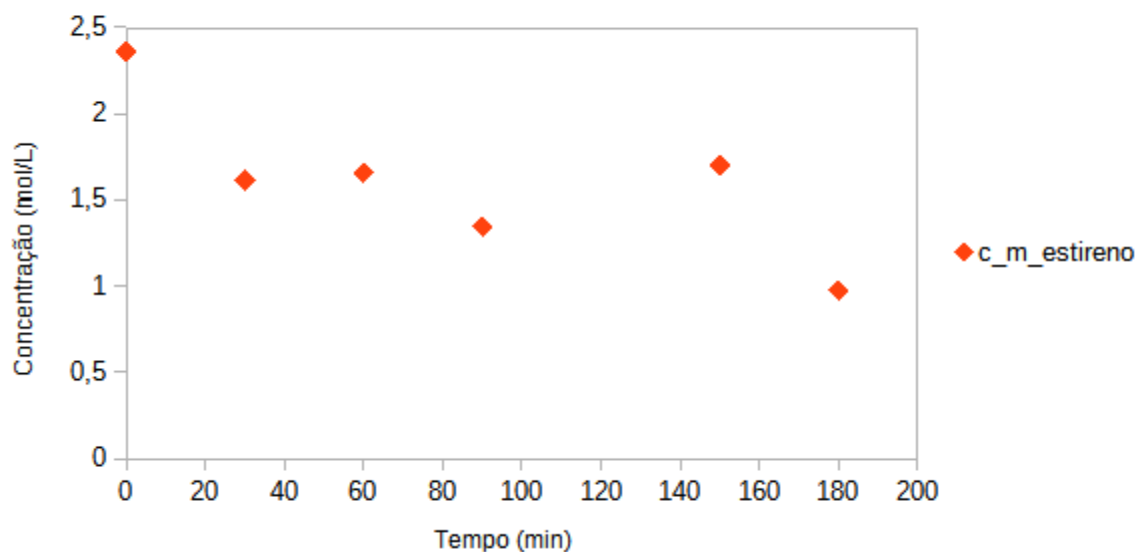
Figura 44 apresentando as concentrações médias do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 42 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC150 com 2% em massa de reticulante.



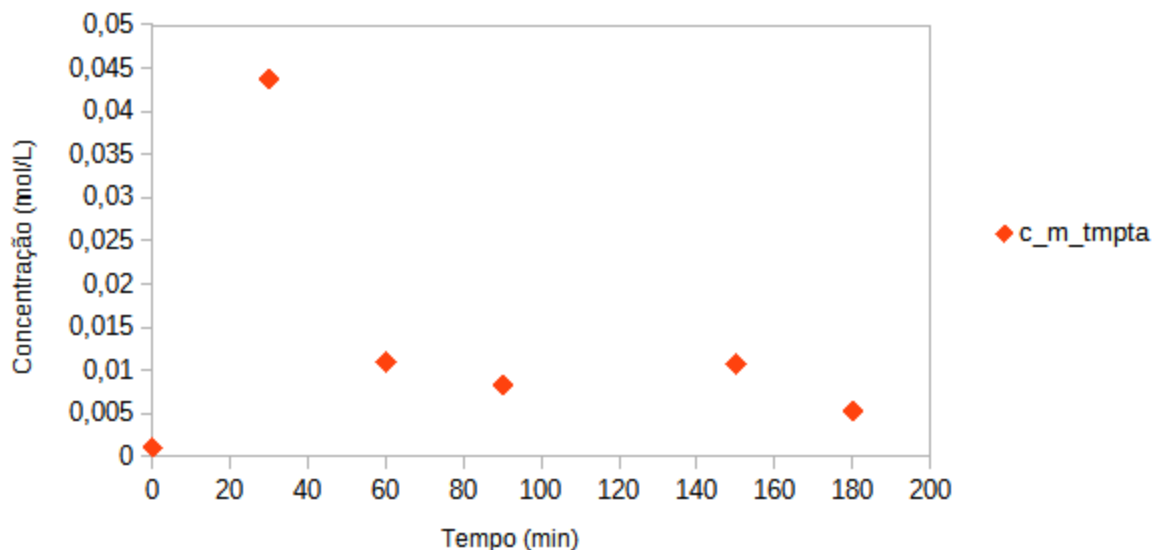
Fonte: autor

Figura 43 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SM150 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 44 - Concentração média calculada do TMPTA para a copolimerização em regime semi-contínuo SM150 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento formou a massa de polímero insolúvel com 3 horas e 3 minutos de reação, os dados foram compatíveis com o esperado, com uma conversão de 50%.

5.7.3. Copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno, TMPTA e heptano. Apresentou as massas na tabela 21.

Tabela 21 - Massas Batelada

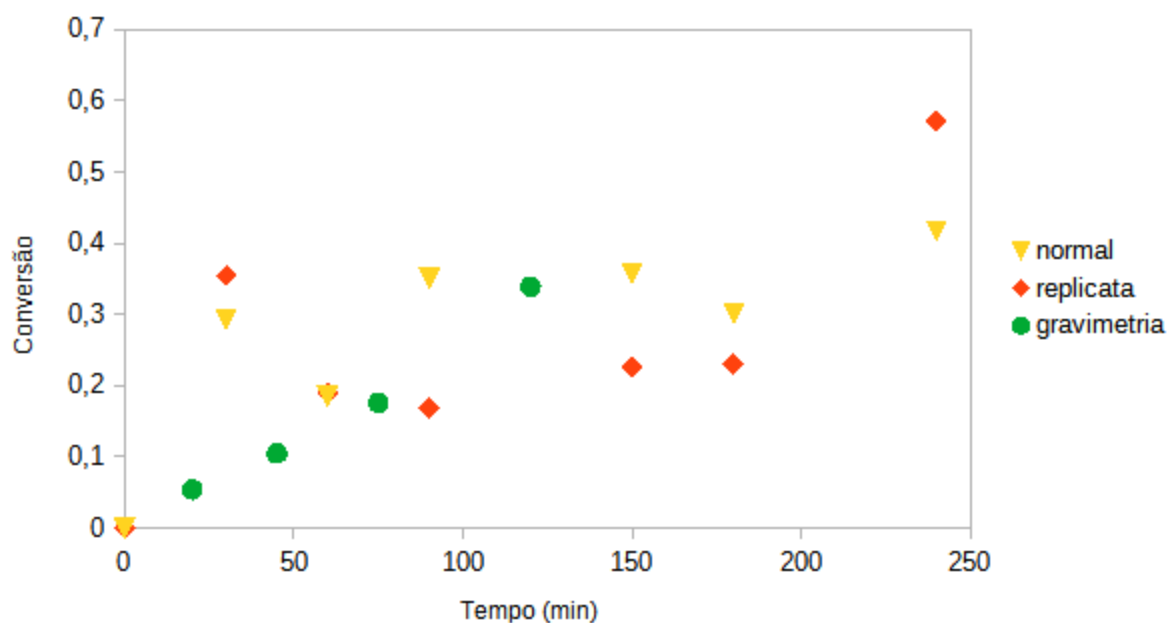
$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{TMPTA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,583	23,991	1,395	21,947	27,94

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 45, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 46, apresentando as concentrações médias do estireno e a

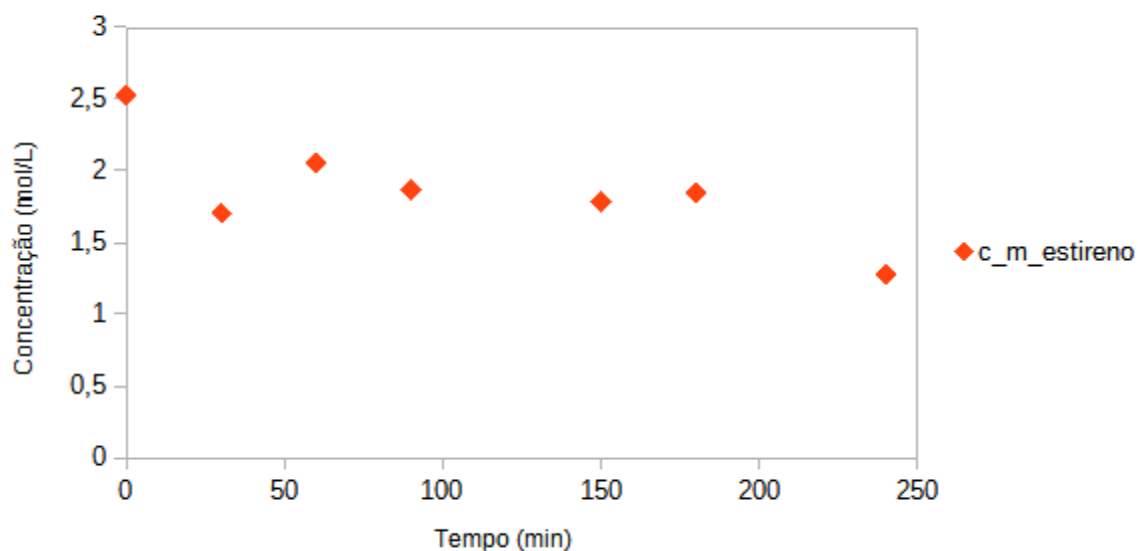
Figura 47 apresentando as concentrações médias do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 45 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.



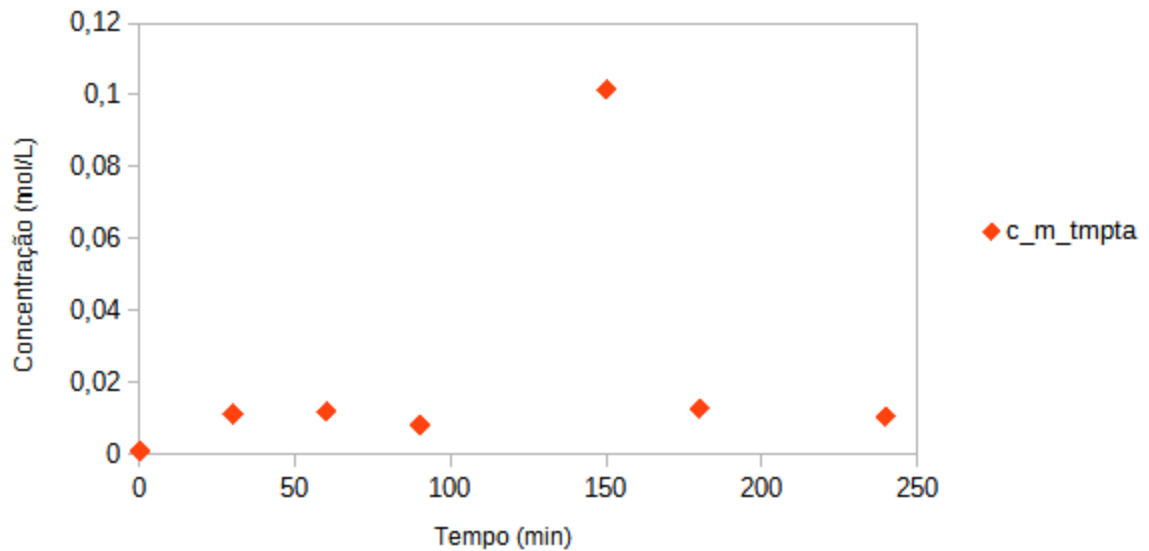
Fonte: autor

Figura 46 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 47 - Concentração média calculada do TMPTA para a copolimerização em regime semi-contínuo SC270 com 2% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento formou a massa de polímero insolúvel com 5 horas de reação, o perfil possuiu uma conversão de 50%, não chegando a um valor alto.

5.8. Copolimerização em batelada de Estireno / Divinilbenzeno em solução

5.8.1. Copolimerização em batelada com 6% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 22.

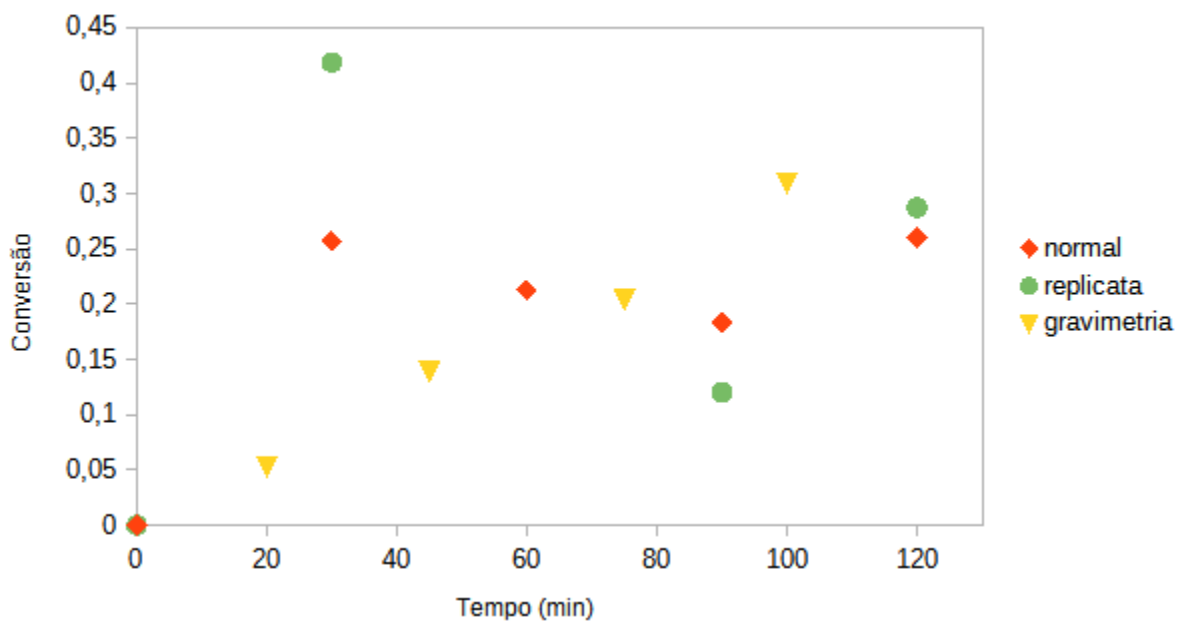
Tabela 22 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,635	23,282	1,861	55,858

Fonte: autor

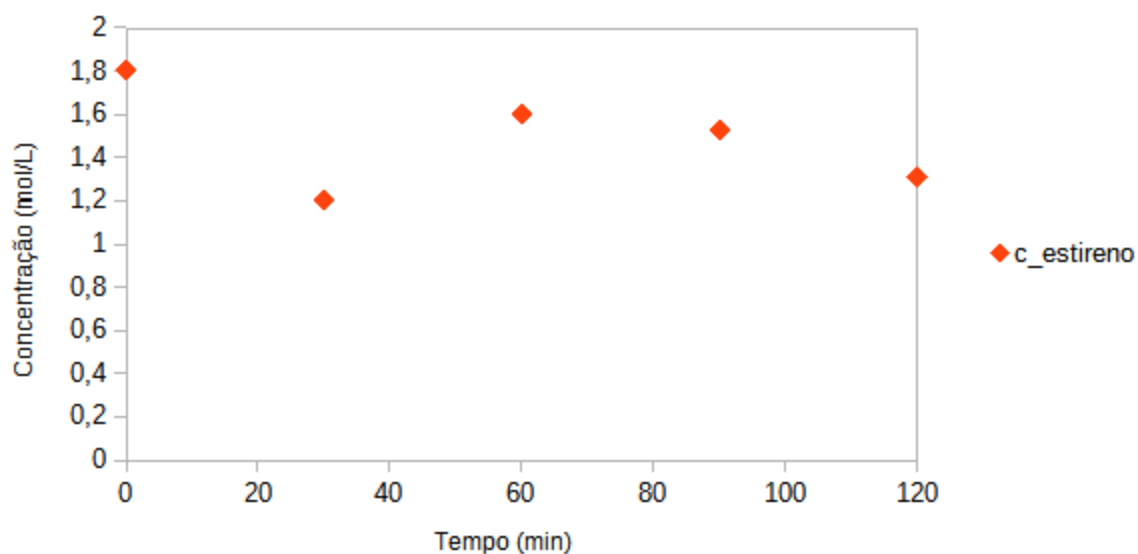
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 48, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 49, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 50 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 48 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada com 6% em massa de reticulante.



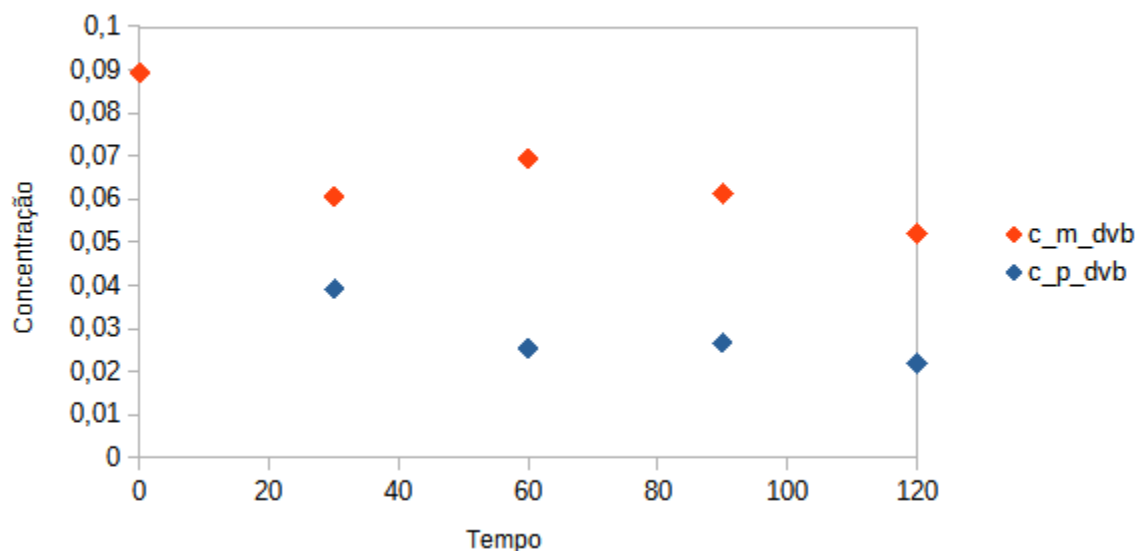
Fonte: autor

Figura 49 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 50 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em batelada com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento formou a massa de polímero insolúvel com 2 horas e 25 minutos de reação, o perfil possuiu uma conversão de 45%, não sendo uma conversão muito alta. Neste período, apresentou-se um comportamento esperado.

5.8.2. Copolimerização em batelada com 10% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 23.

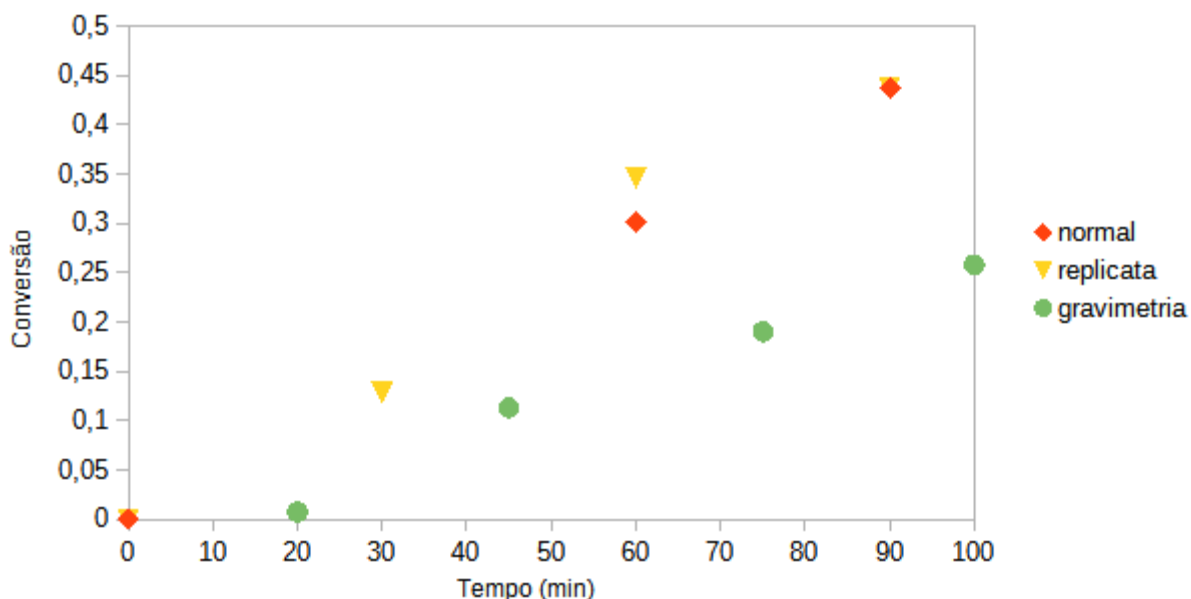
Tabela 23 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,628	22,08	3,072	55,87

Fonte: autor

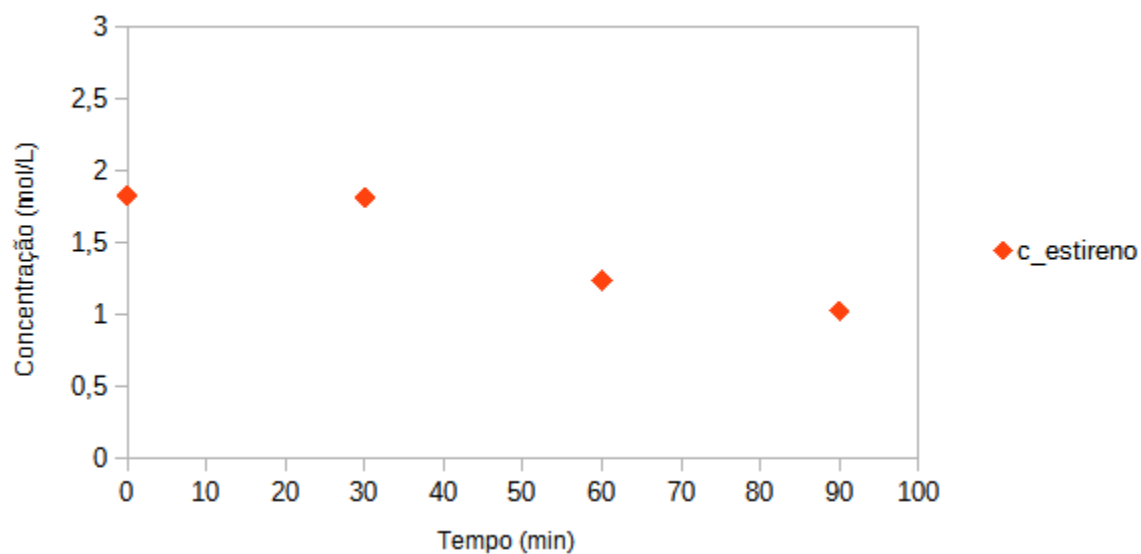
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 51, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 52, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 53 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 51 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada com 10% em massa de reticulante.



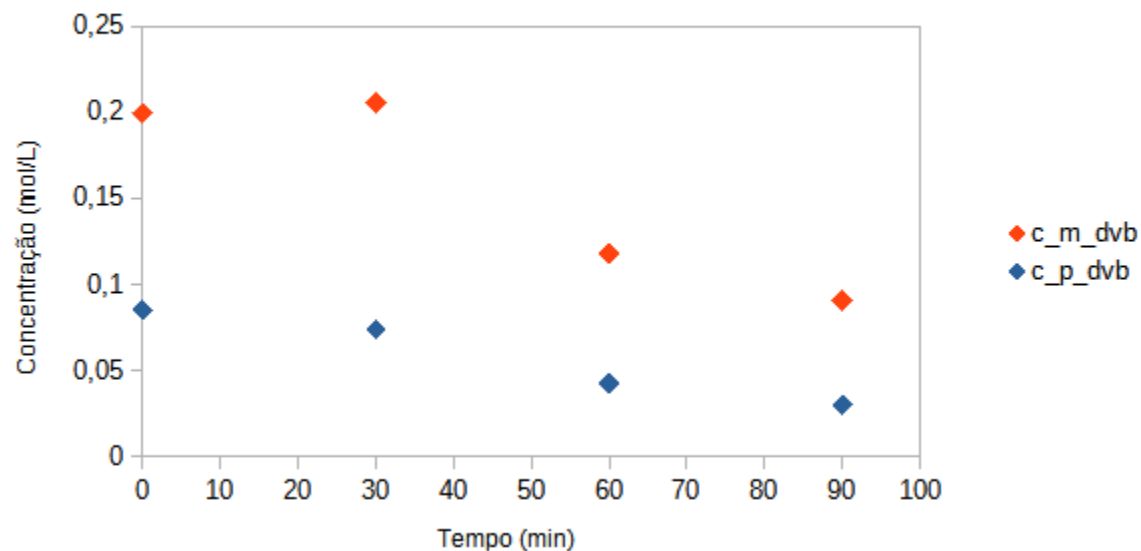
Fonte: autor

Figura 52 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada com 10% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 53 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em batelada com 10% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 2 horas de reação.

5.8.3. Copolimerização em batelada com 14% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 24.

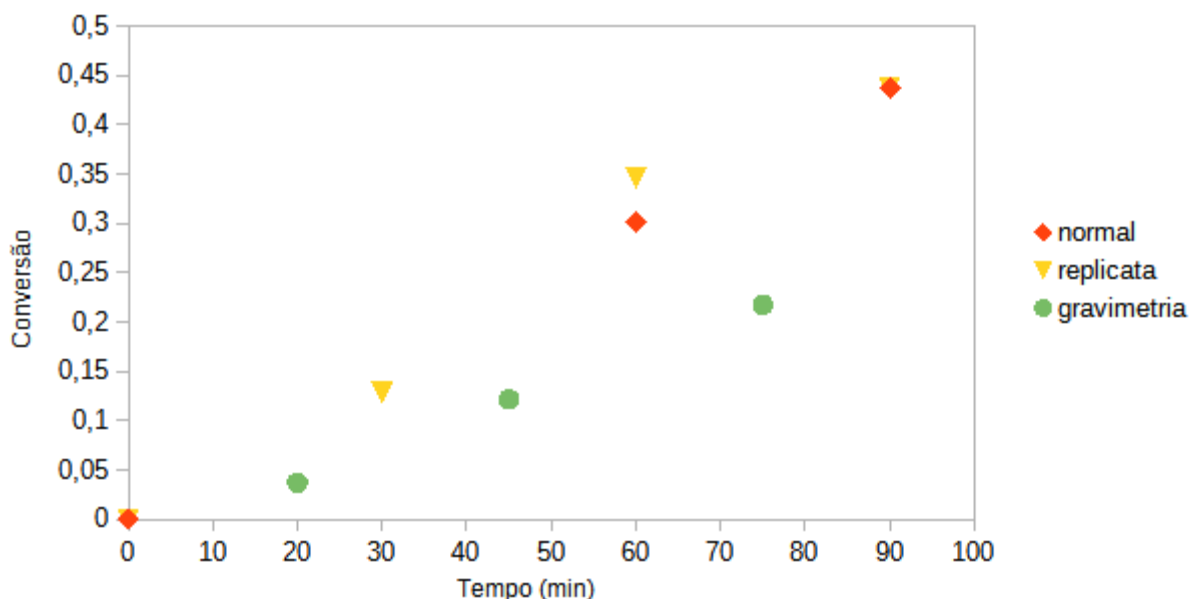
Tabela 24 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,646	20,872	4,247	55,86

Fonte: autor

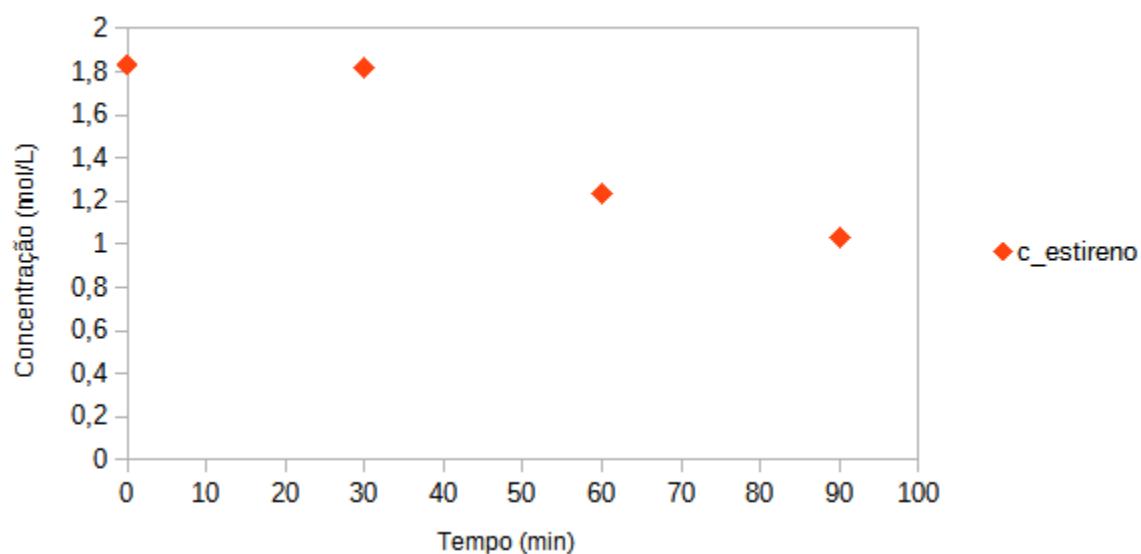
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 54, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 55, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 56 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 54 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em batelada com 14% em massa de reticulante.



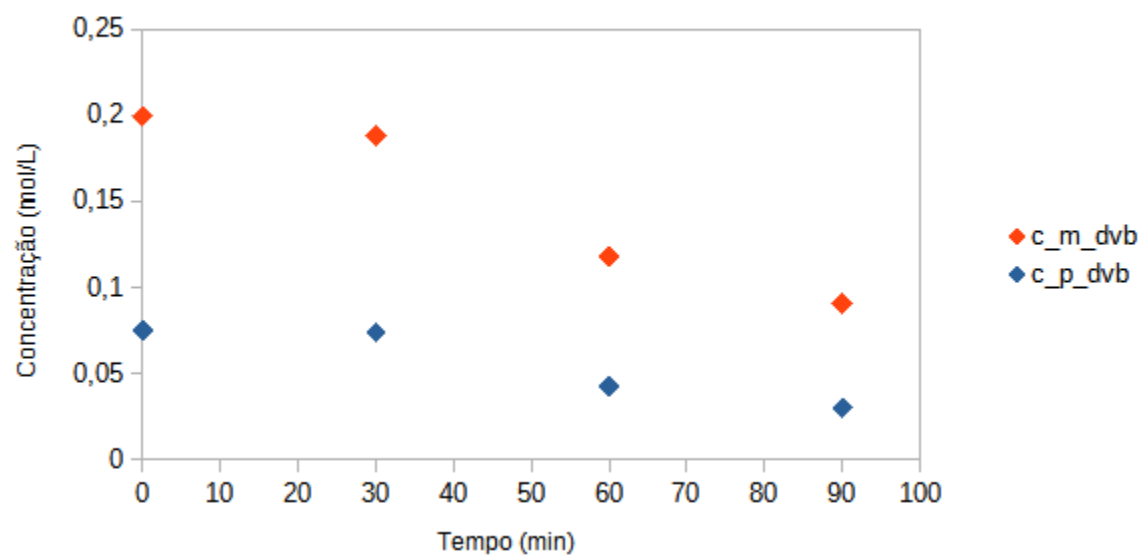
Fonte: autor

Figura 55 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em batelada com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 56 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em batelada com 14% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 1 hora e 45 minutos de reação, sendo o menor tempo coletado.

5.9. Copolimerização em regime semi-contínuo com Estireno / Divinilbenzeno

5.9.1. Copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 6% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 25.

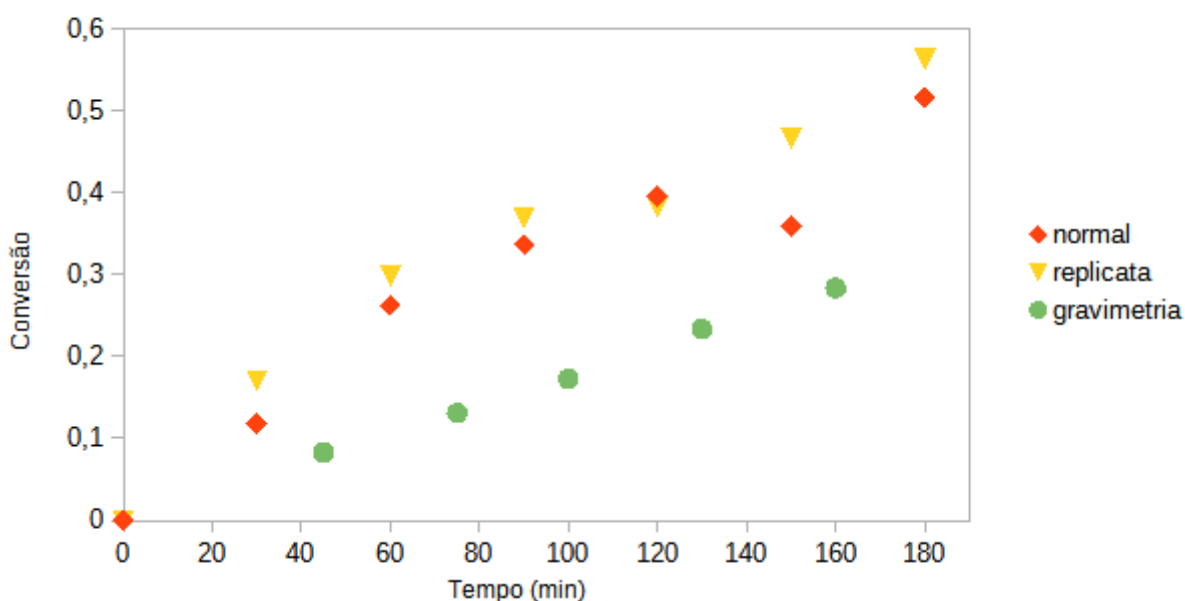
Tabela 25 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,612	23,289	2,814	35,87

Fonte: autor

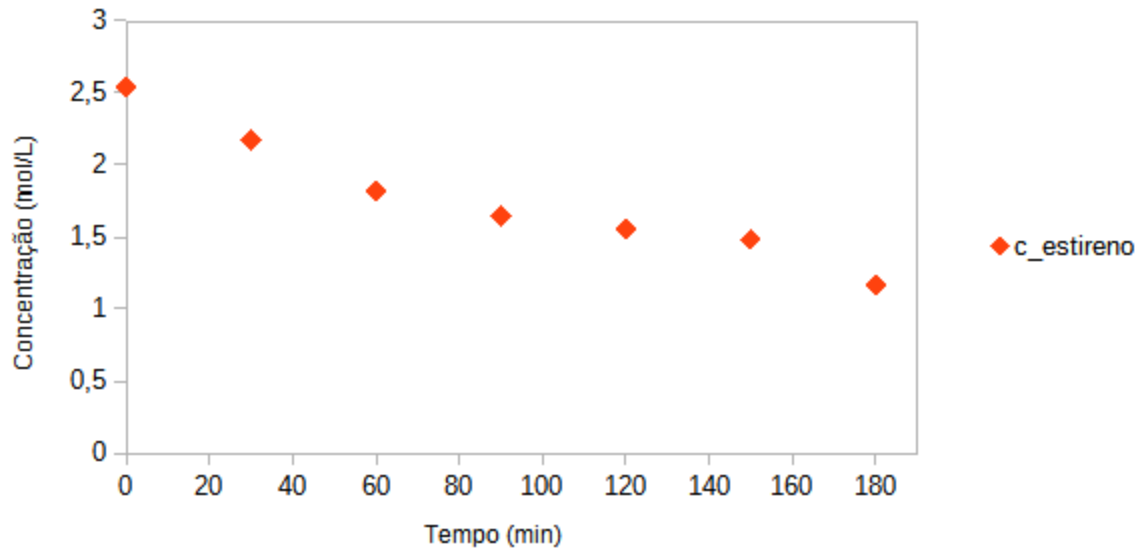
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 57, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 58, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 59 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 57 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 6% em massa de reticulante.



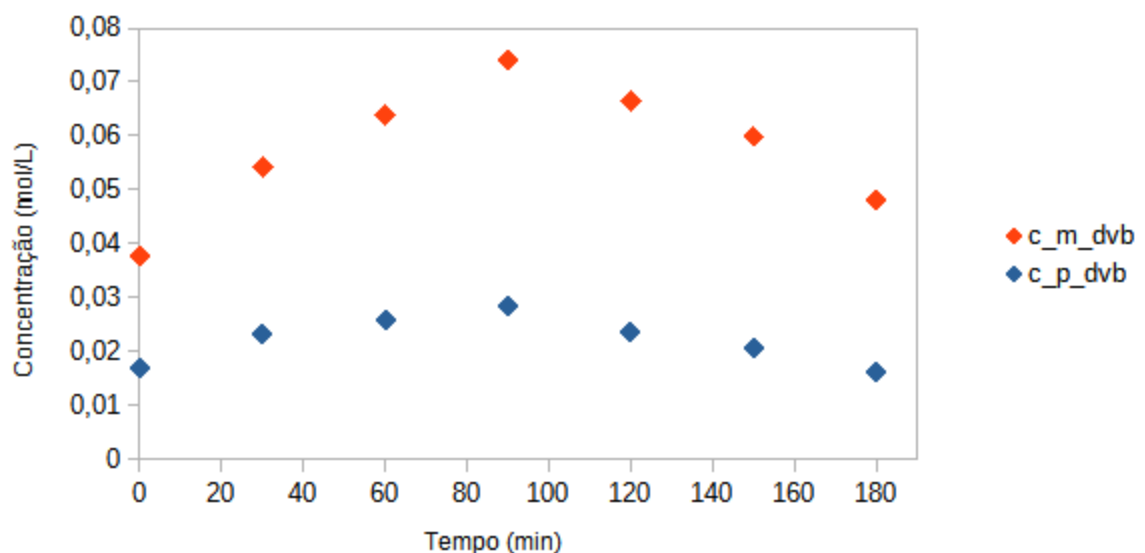
Fonte: autor

Figura 58 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 59 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 3 horas de reação, entretanto o comportamento apresentado estava dentro do esperado.

5.9.2. Copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 6% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 26.

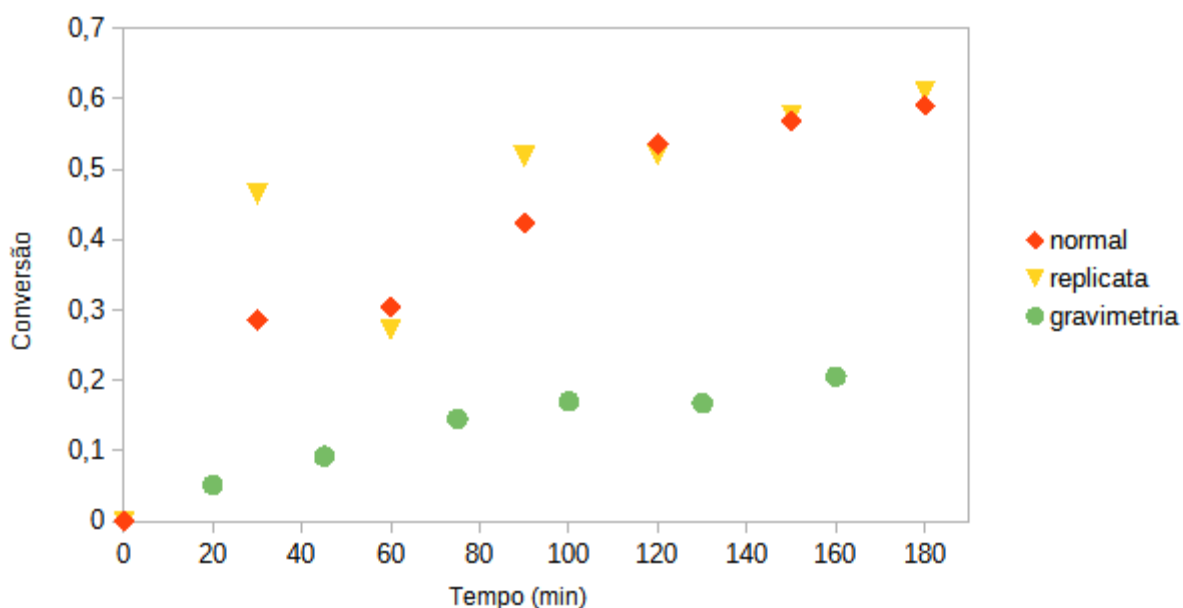
Tabela 26 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,61	23,253	2,677	20,902

Fonte: autor

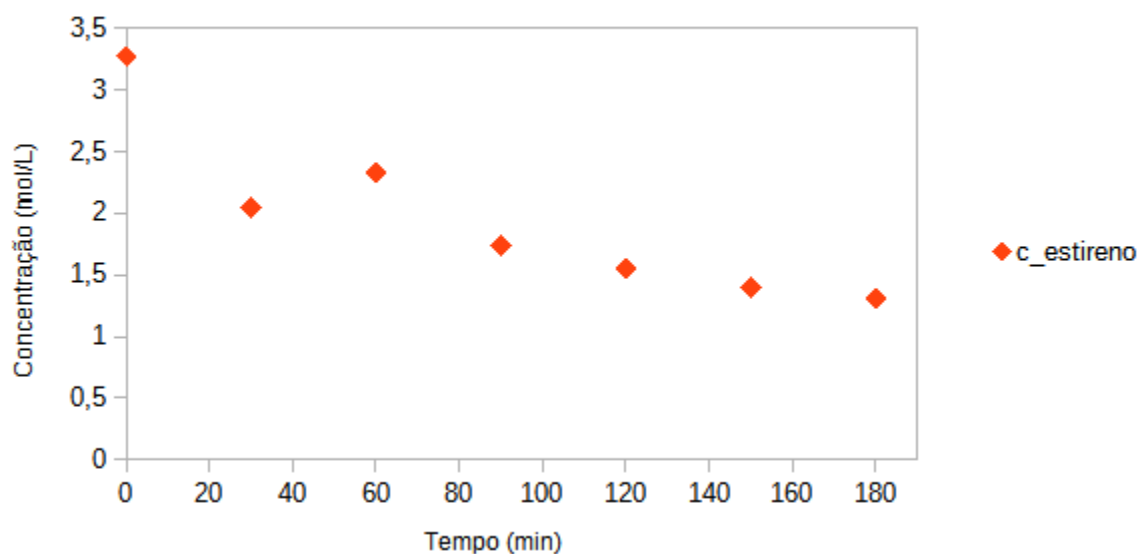
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 60, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 61, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 62 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 60 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 6% em massa de reticulante.



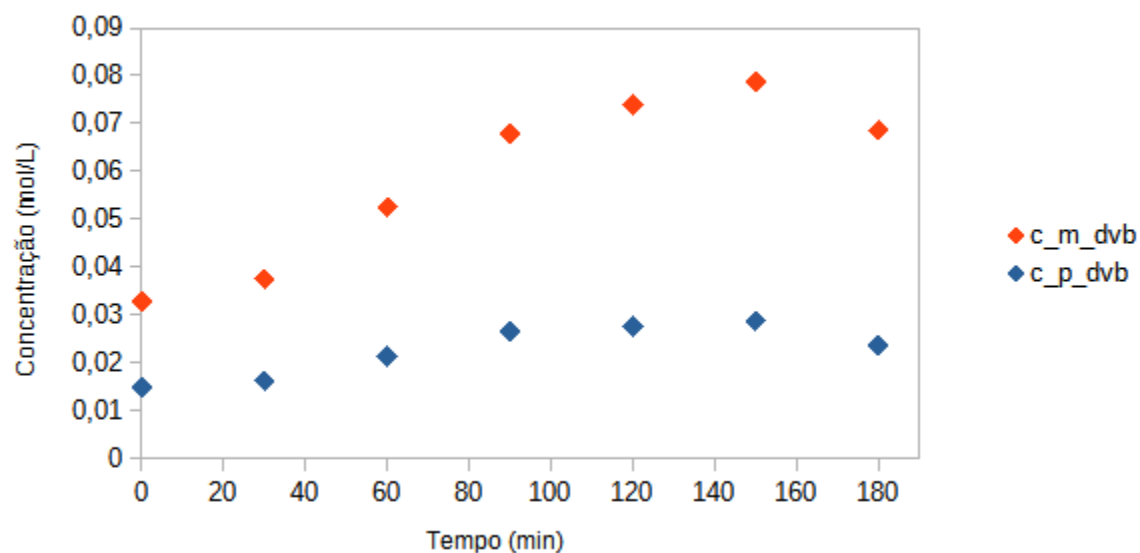
Fonte: autor

Figura 61 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 62 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 6% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 3 horas e 25 minutos de reação, sendo o menor tempo coletado.

5.9.3. Copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 10% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 27.

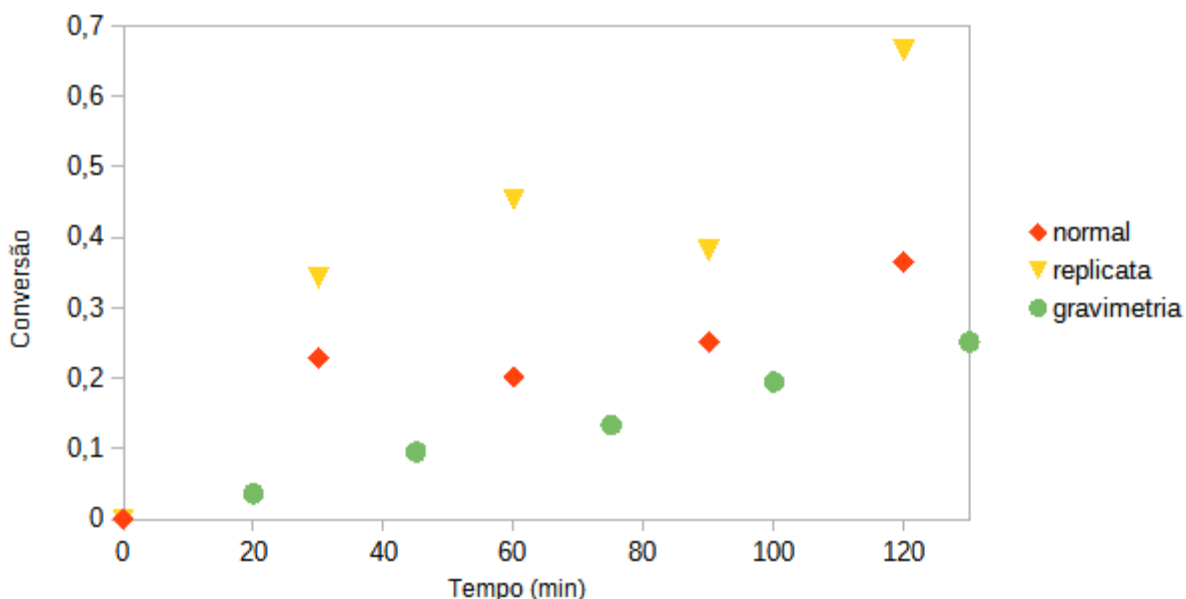
Tabela 27 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,626	22,04	4,608	35,886

Fonte: autor

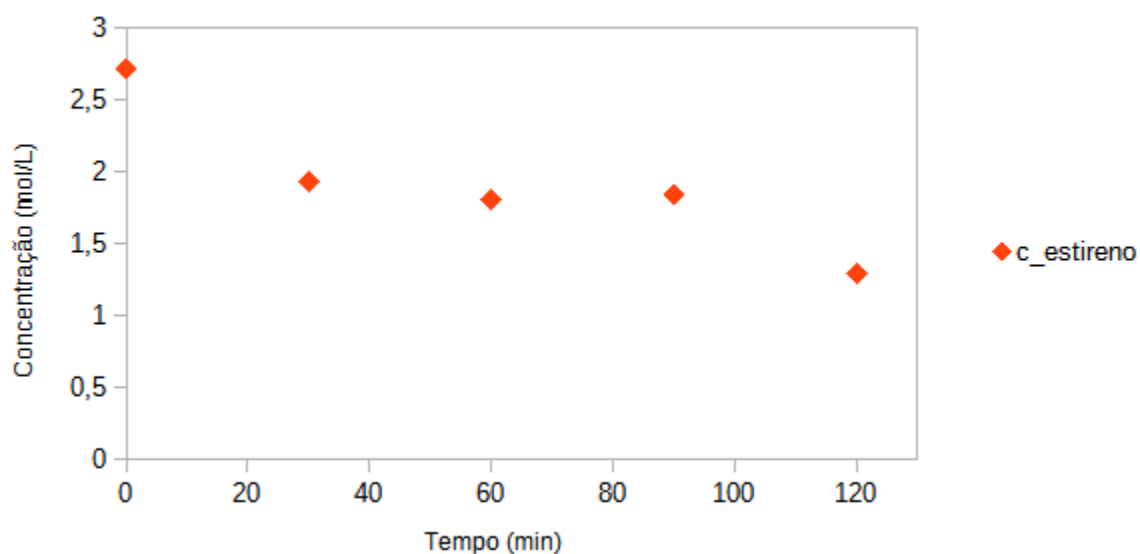
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 63, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 64, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 65 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 63 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 10% em massa de reticulante.



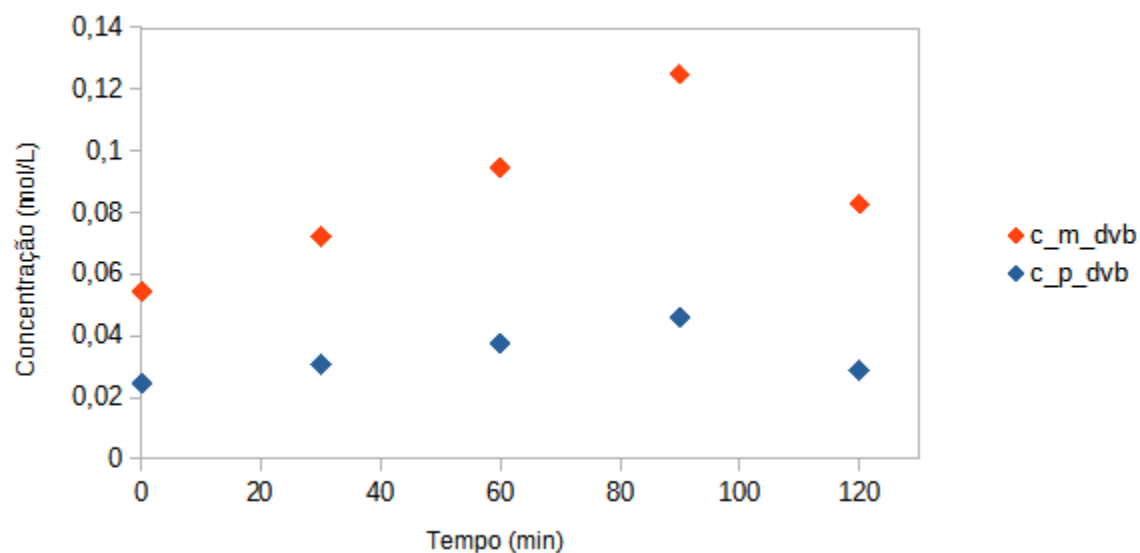
Fonte: autor

Figura 64 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 10% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 65 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 10% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 2 horas e 10 minutos de reação.

5.9.4. Copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 10% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 28.

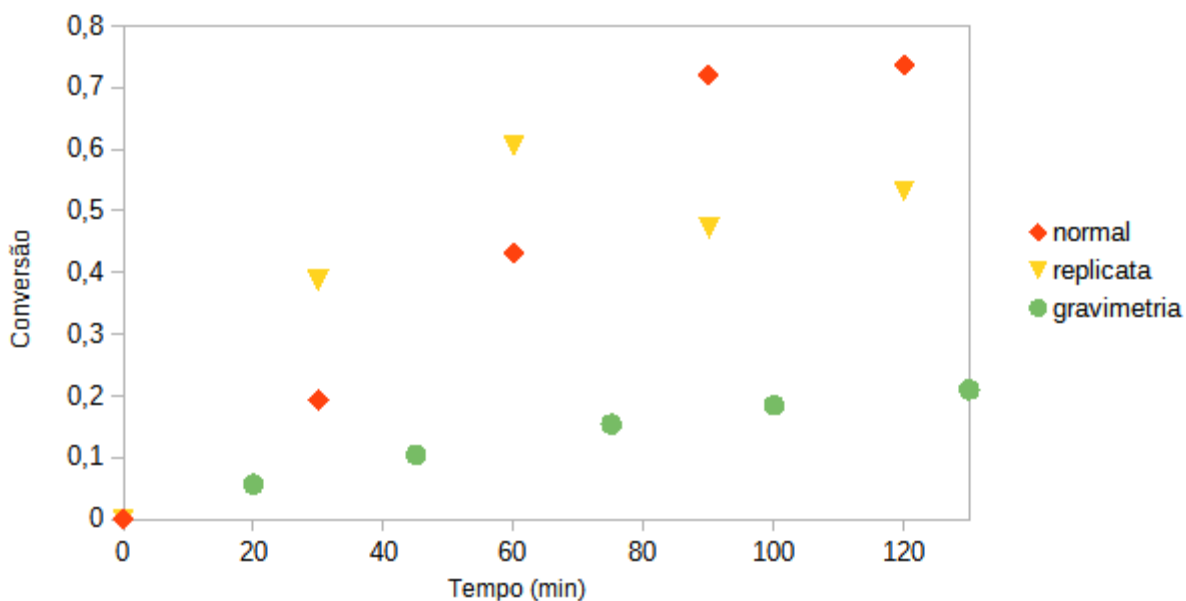
Tabela 28 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,631	22,048	4,39	20,869

Fonte: autor

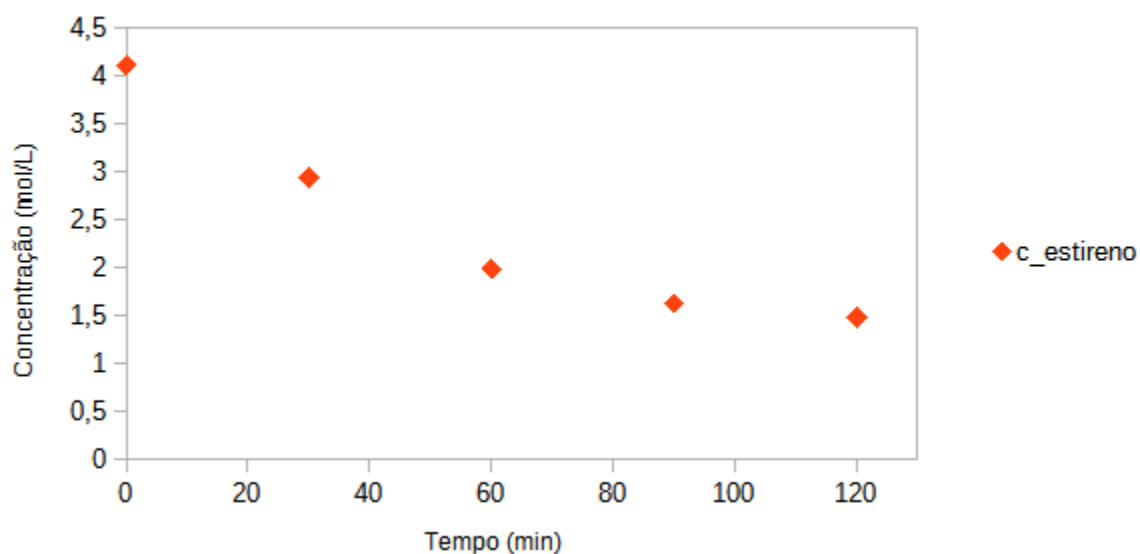
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 66, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 67, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 68 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 66 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 10% em massa de reticulante.



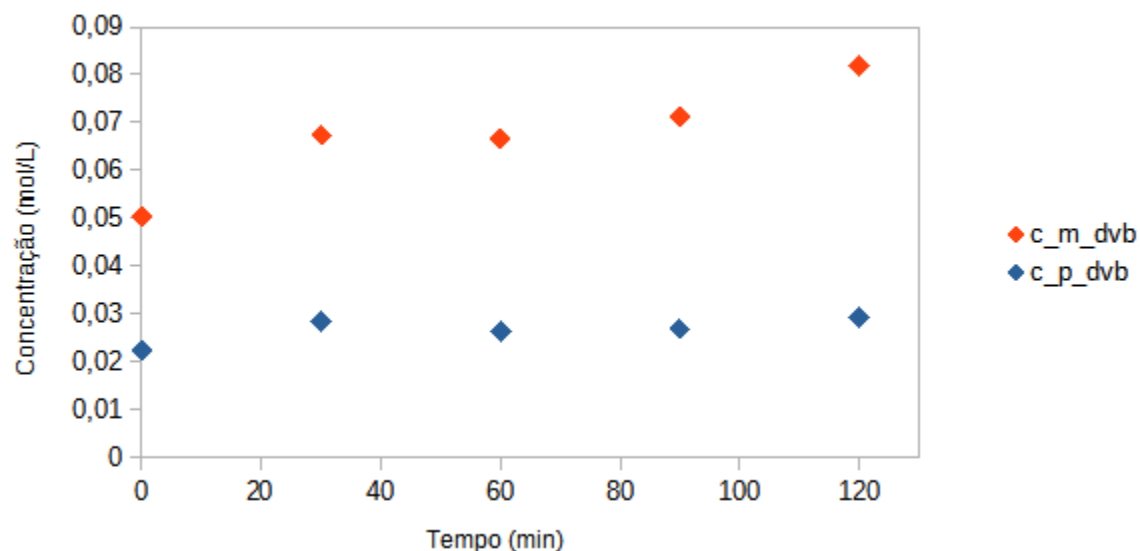
Fonte: autor

Figura 67 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 10% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 68 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 10% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 2 horas e 25 minutos de reação.

5.9.5. Copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 14% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 29.

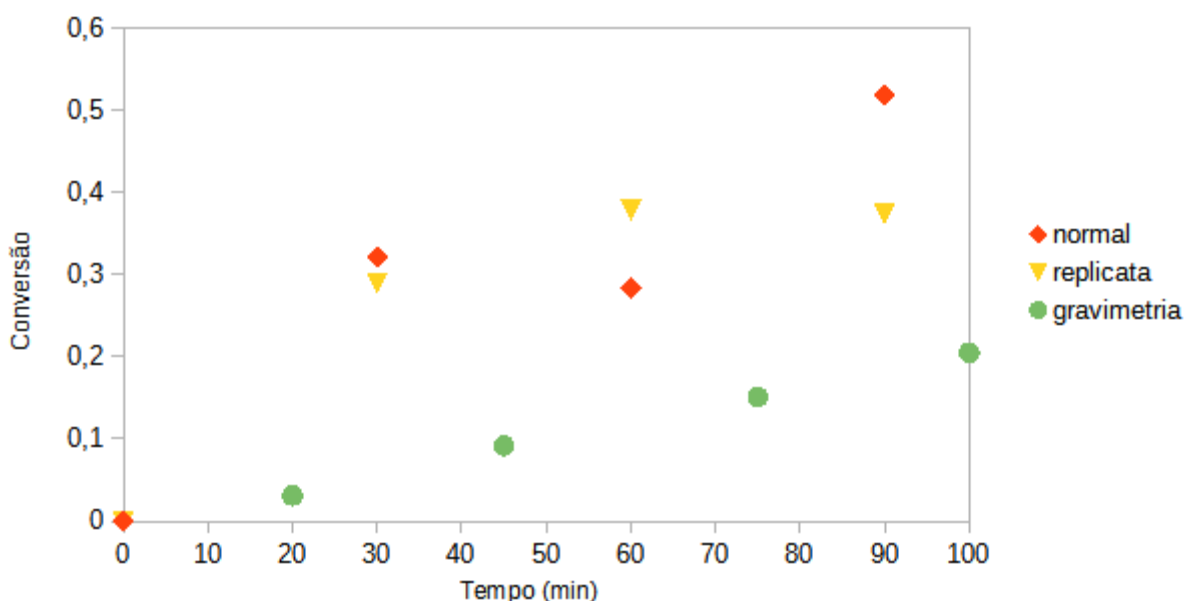
Tabela 29 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,6446	20,8606	6,4006	35,8556

Fonte: autor

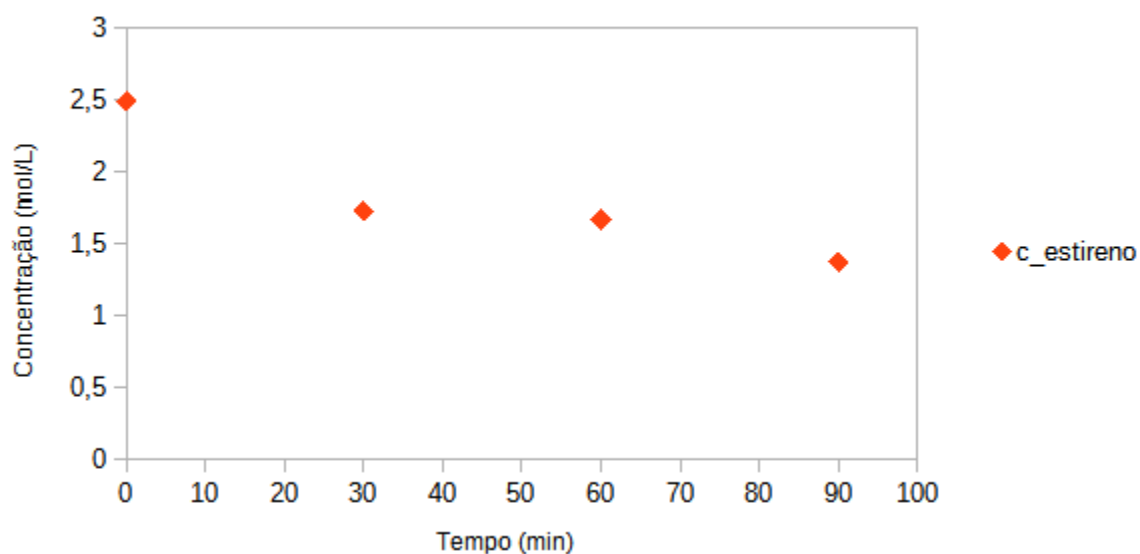
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 69, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 70, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 71 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 69 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 14% em massa de reticulante.



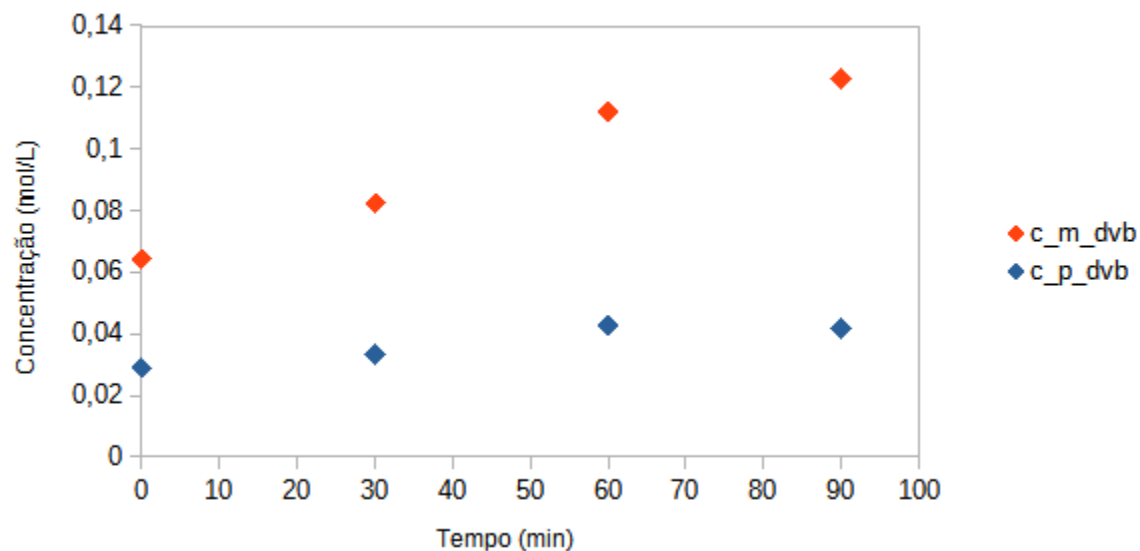
Fonte: autor

Figura 70 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 14% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 71 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em regime semi-contínuo SC60 com 14% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 2 horas e 30 minutos de reação.

5.9.6. Copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 14% em massa de reticulante.

Pesou-se as massas de Estireno, BPO, Tolueno e DVB. Apresentou as massas na tabela 30.

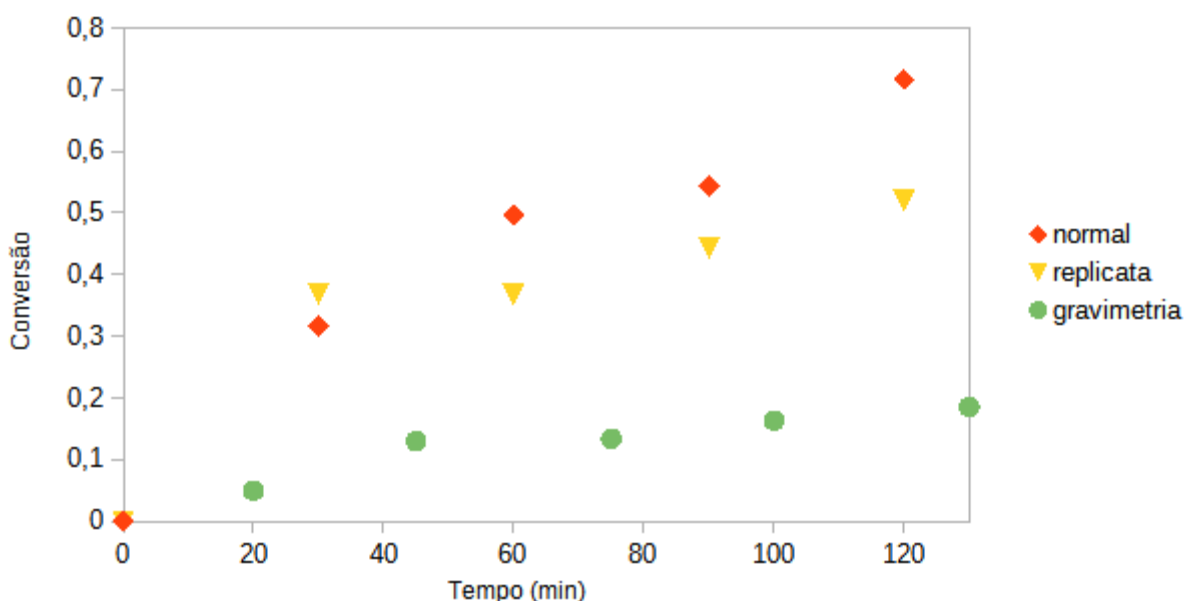
Tabela 30 - Massas Batelada

$M_{BPO} (g)$	$M_{estireno} (g)$	$M_{DVB} (g)$	$M_{TOL} (g)$
0,647	20,884	6,091	20,869

Fonte: autor

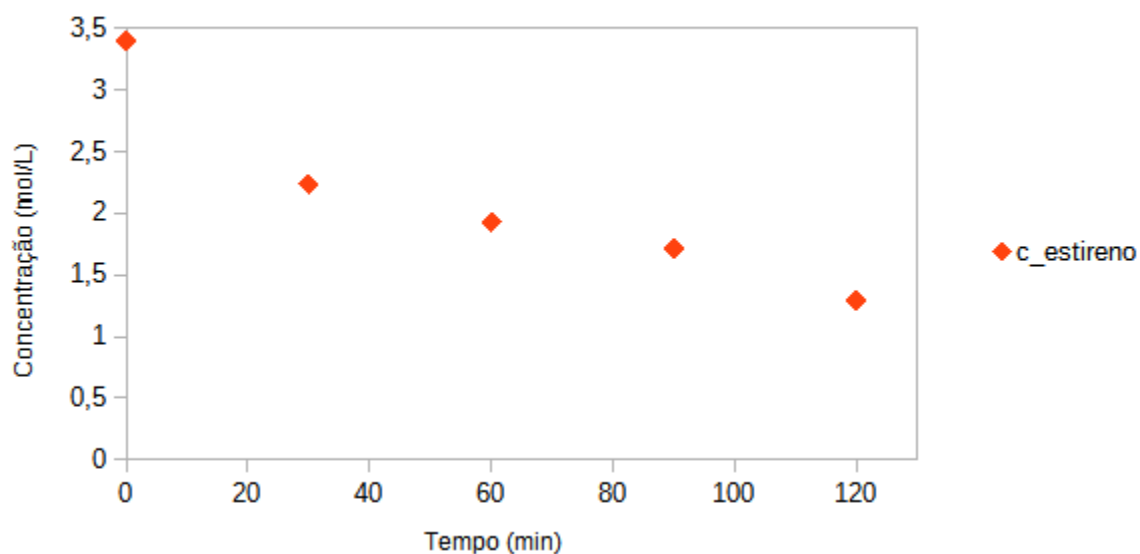
Com os dados obtidos e calculados montou-se a Figura 72, apresentando as conversões de estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento, a Figura 73, apresentando as concentrações médias do estireno e a Figura 74 apresentando as concentrações médias do DVB, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 72 - Conversão do estireno no cromatógrafo e os dados obtidos da gravimetria do experimento da copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 14% em massa de reticulante.



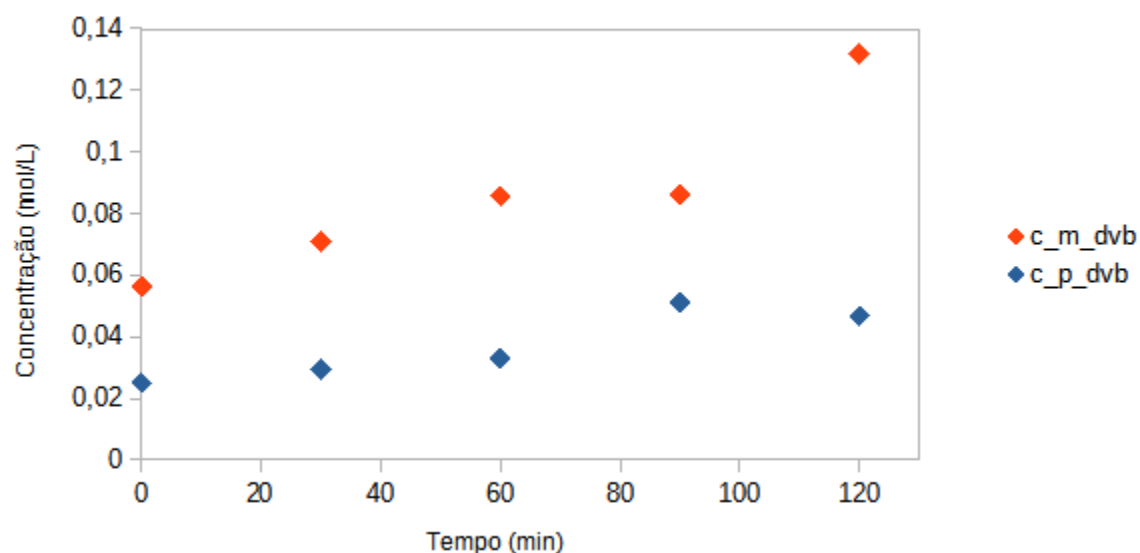
Fonte: autor

Figura 73 - Concentração média calculada do estireno para a copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 14% em massa de reticulante.



Fonte: autor

Figura 74 - Concentração média calculada do DVB para a copolimerização em regime semi-contínuo SC120 com 14% em massa de reticulante.



Fonte: autor

O experimento apresentou massa de polímero insolúvel com 2 horas e 35 minutos de reação.

Através dos dados, levou-se em conta as conversões e o ponto em que os experimentos apresentaram polímero insolúvel e determinou-se o TMPTA como

promissor, substituindo-se a catálise com EGDMA para a com o TMPTA. Com isso, seguiu-se para o processo de catálise.

5.10. Polimerização em suspensão com Trimetilolpropano Triacrilato

Realizou-se 5 processos distintos devido a capacidade do reator, manteve-se as mesmas condições para todos os processos, pesou-se as massas de reagente presentes na Tabela 31 a seguir.

Tabela 31 - Massas dos Reagentes da Polimerização em Suspensão

Massa Reagente	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5
BPO (g)	0,58	0,58	0,583	0,58	0,584
ESTIRENO (g)	23,912	23,956	23,967	23,976	23,954
TOLUENO (g)	27,94	27,933	27,945	27,933	27,932
HEPTANO (g)	21,983	21,912	21,986	21,907	21,936

Fonte: autor

Obteve-se massa constante da resina produzida pela polimerização após, aproximadamente, 3 dias. Colocou-se os resultados na Tabela 32 a seguir:

Tabela 32 - Massas secas das resinas da polimerização em suspensão

Experimento	Massa (g)
1	19,549
2	18,69
3	20,55
4	19,168
5	24,017

Fonte: autor

Obteve-se massa constante da resina sulfonada, também, após, aproximadamente, 3 dias. Colocou-se os resultados na Tabela 33 a seguir:

Tabela 33 - Massas secas das resinas sulfonadas

Experimento	Massa (g)
1	6,321
2	4,524
3	15,692
4	6,996
5	19,442

Fonte: autor

Realizou-se o estudo da Capacidade de Troca Iônica (CTI) para a caracterização. Colocou-se os resultados na Tabela 34 a seguir:

Tabela 34 - Capacidade de troca iônica das resinas

Experimento	CTI (mmol. g^{-1})
1	0,600
2	0,417
3	0,359
4	0,420
5	0,600

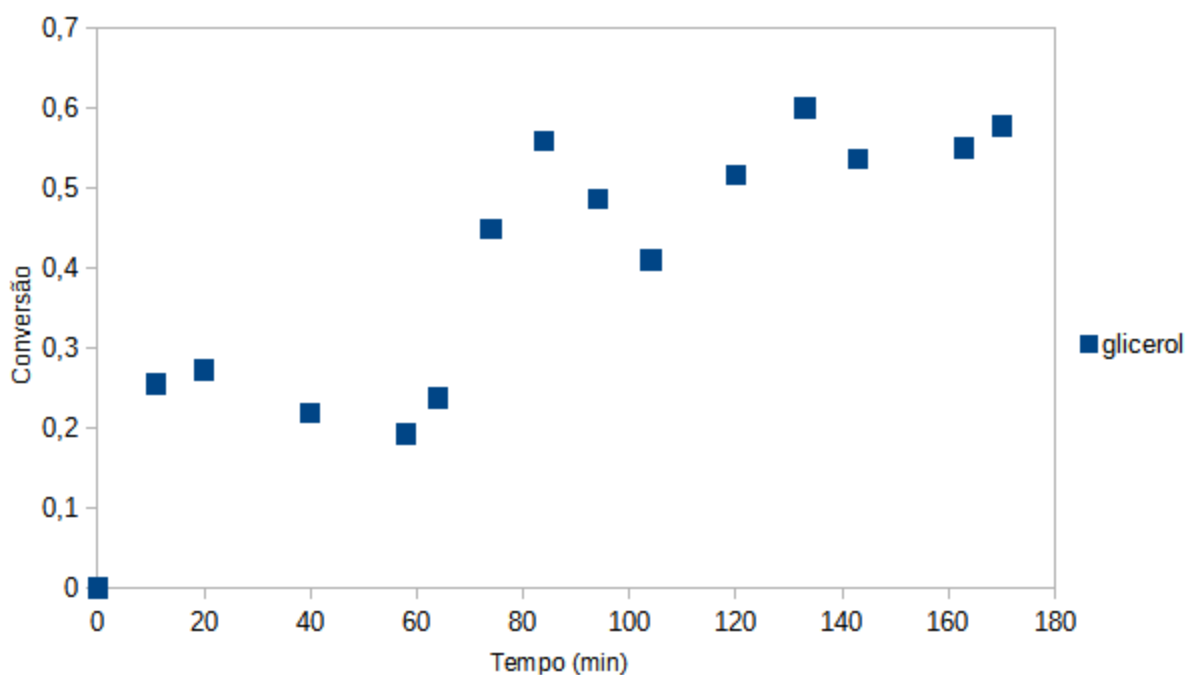
Fonte: autor

Os resultados obtidos, apesar de serem baixos, aproximaram-se dos presentes na literatura.

5.11. Catálise de Estireno / Trimetilolpropano Triacrilato no reator tubular

Pesou-se a massa total das resinas secas, obtendo-se 46,867g, analisou-se os dados no cromatógrafo e chegou-se às conversões apresentadas na Figura 75.

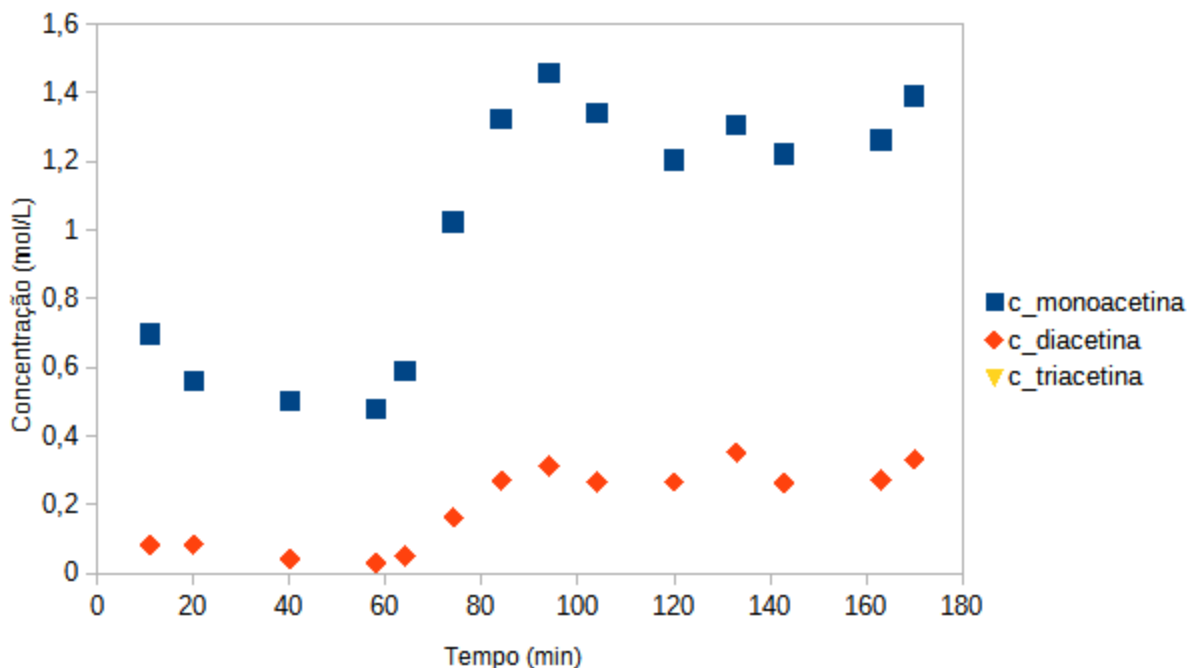
Figura 75 - Dados da conversão na catálise da análise cromatográfica



Fonte: autor

Calculou-se as concentrações de mono, di e triacetina através dos dados do cromatógrafo e apresentou-se na Figura 76.

Figura 76: Concentração da mono e diacetina da análise cromatográfica



Fonte: autor

Analisou-se as conversões e concentrações encontradas através do cromatógrafo. A concentração de triacetina foi muito baixa, chegando a ser desconsiderada. O processo apresentou uma conversão final de aproximadamente 60%.

Fez-se o índice de intumescimento, obteve-se o valor de 1,578, apresentando um bom valor, considerando-se que o valor do índice de intumescimento é proporcional ao contato dos sítios catalíticos sendo que quanto maior o valor, maior será o contato, neste caso, houve um bom aproveitamento do experimento, tendo um bom contato com os sítios.

6. Conclusão

O presente trabalho apresentou dados satisfatórios, entretanto, determinadas análises continham pontos dispersos em relação a curva base, sendo que tais resultados podem ser providos de fatores externos às reações, como por exemplo,

erros experimentais envolvendo manuseio inadequado dos reagentes e aparelhos, bem como uma má homogeneização da mistura. Além disso, fatores relacionados à reação também foram levados em consideração, buscando-se desacelerar ao máximo a reação das amostras após a sua coleta, pois este fenômeno ocasionaria em concentrações e conversões distintas das esperadas, entretanto, foi observado que em muitos casos a reação ainda ocorria em proporções que afetariam o resultado, principalmente quando o intervalo de tempo entre o fim da reação e a passagem no cromatógrafo era muito longo.

Em relação ao efeito gel, formação de massa de polímero insolúvel, notou-se que ao trabalhar com o EGDMA não houve um grau de intumescimento que levasse a este feito, em contrapartida, somente em um experimento com TMPTA que conseguiu-se realizar as 6 horas de reação, em relação aos experimentos com DVB, os tempos de reação foram baixos devido a este efeito também.

Desta forma, considerou-se o TMPTA mais promissor para a catálise, os resultados obtidos mostraram grande relevância para o estudo, tanto para a análise da copolimerização, quanto para o estudo do intumescimento da resina, em que obteve-se um valor de 1,578 como índice, mostrando-se grande viabilidade para a aplicação do reticulante para suporte de catalisador .

Referências

1. Rezende, S. M., Reis, M. C., Reid, M. C., Jr, P. L. S., Coutinho, F. M. B., Gil, P. A. S. S., Lachter, E. R., Appl. Catal. A: Gen., 349, 198-203 (2008).
2. Gupta, K. C., Sutar, A. K., Lin C., Coordination Chemistry Reviews, 253, 1926-1946 (2009).
3. Benaglia, M., Puglisi, A., Cozzi, F., Chemical Reviews, 103, 3401-3427 (2003).
4. Abrams, I. M., Benezra, L., Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 7, John Wiley, N. Y., 693-731 (1965).
5. Okay, O., Prog. Polym. Sci., 25, 711 (2000).
6. MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique ; JOSÉ CARLOS PINTO. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. Polimeros-ciencia E Tecnologia, v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007. Disponível em: <[https://www.scielo.br/j/po/a/fRtq6gHvLxMt33CzqTZYffp/?lang=pt#:~:text=A%20polimeriza%C3%A7%C3%A3o%20em%20suspens%C3%A3o%20corresponde,comparada%20%C3%A0%20polimeriza%C3%A7%C3%A3o%20em%20solu%C3%A7%C3%A3o\).>](https://www.scielo.br/j/po/a/fRtq6gHvLxMt33CzqTZYffp/?lang=pt#:~:text=A%20polimeriza%C3%A7%C3%A3o%20em%20suspens%C3%A3o%20corresponde,comparada%20%C3%A0%20polimeriza%C3%A7%C3%A3o%20em%20solu%C3%A7%C3%A3o).>)>. Acesso em: 27 jul. 2023.
7. MERCADO. Polimerização em Processos | Propeq Consultoria. Propeq. Disponível em: <<https://propeq.com/polimerizacao-em-processos/>>. Acesso em: 27 jul. 2023.