



**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 parcial de iniciação científica

Aluna: Giovanna Costa Lima - 11202962

Orientador: Prof. Leandro Gonçalves de Aguiar

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

Abril - 2023

RESUMO

O presente projeto é focado no estudo de catalisadores suportados por resinas à base de estireno. Para a realização do objetivo do trabalho, o primeiro passo será o da síntese da resina e a sua adequação através de modificações químicas, o segundo passo será testá-las em uma reação de esterificação. Pretende-se focar no estudo da copolimerização de estireno com dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA), fazendo-se reações e o estudo cinético, entretanto, a copolimerização de estireno com TrimethylolPropane Triacrylate, apresentou resultados mais promissores. Neste caso, utilizamos este para proporcionar a estrutura da rede polimérica responsável pelo suporte do catalisador. Os procedimentos utilizados para o cálculo da conversão serão a cromatografia gasosa e a gravimetria. Outro ponto que pretende-se estudar, é o intumescimento da resina polimérica que ocasionará na gelificação do polímero durante a reação. Todos os dados coletados serão utilizados para a análise dos resultados da catálise e analisar a viabilidade do método.

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

SUMÁRIO

RESUMO

1. Introdução	4
2. Objetivo	5
3. Materiais	5
3.1. Equipamentos e vidrarias	5
3.2. Reagentes	5
4. Metodologia	6
4.1. Polimerização em solução com EGDMA e TMPTA	6
4.1.1. Curva de Calibração para EGDMA	6
4.1.2. Curva de calibração com TrimethylolPropane Triacrylate	7
4.1.3. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato e Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Batelada	8
4.1.4. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato e Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Semi-contínuo	11
4.1.5. Estudo cinético da copolimerização com EGDMA e TMPTA	13
4.2. Criação das resinas para utilizar no reator tubular com Estireno/TrimethylolPropane Triacrylate	14
4.2.1. Polimerização em suspensão de Estireno/TrimethylolPropane Triacrylate	14
4.2.2. Sulfonação e lavagem das resinas da polimerização em solução	15
4.3. Catálise no reator tubular	16
4.3.1. Montagem Reator Tubular	16
4.3.2. Catálise	17
5. Resultados e Discussão	18
5.1. Cálculos Curva Calibração EGDMA	18
5.2. Cálculos Curva Calibração TMPTA	20
5.3. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução -	

Batelada	22
5.3.1. Batelada 2%	22
5.3.2. Batelada 4%	24
5.3.3. Batelada 4% com metade do volume	25
5.4. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução - Semi-contínuo	27
5.4.1. Semi-contínuo 2% SC30	27
5.4.2. Semi-contínuo 2% SC150	30
5.4.3. Semi-contínuo 2% SC270	32
5.4.4. Semi-contínuo 4% SC30	34
5.4.5. Semi-contínuo 4% com metade do volume SC150	36
5.4.6. Semi-contínuo 4% com metade do volume SC270	38
5.5. Copolimerização Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Batelada	40
5.5.1. Batelada - 1%	40
5.5.2. Batelada - 2%	42
5.6. Copolimerização Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Semi-contínuo	44
5.6.1. Semi-contínuo - SC30	44
5.6.2. Semi-contínuo - SC150	46
5.6.3. Semi-contínuo - SC270	48
5.7. Análises dados	50
5.8. Polimerização em suspensão com TrimethylolPropane Triacrylate	50
5.9. Reator tubular - Catálise Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate	52
6. Conclusão	52

REFERÊNCIAS

1. Introdução

O polímero reticulado apresenta-se com grande importância para o auxílio 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]

Existem duas técnicas principais de polimerização utilizadas na produção de polímeros: polimerização em suspensão e polimerização em solução. A principal diferença entre essas técnicas está na maneira como o monômero é disperso durante a reação.^[6,7]

Na polimerização em suspensão, o monômero é disperso em um meio aquoso que contém um agente estabilizante, evitando que as partículas se aglomerem. O iniciador da polimerização é adicionado à suspensão, resultando na formação de partículas de polímero sólido. Essas partículas são então isoladas e lavadas para remover resíduos.^[6,7]

Já na polimerização em solução, o monômero é dissolvido em um solvente orgânico, e o iniciador da polimerização é adicionado a essa solução. À medida que a reação progride, as moléculas de monômero se unem para formar cadeias de polímero dissolvidas no solvente. O polímero pode ser isolado por 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, o que é importante em algumas aplicações, como tintas e revestimentos. Em contraste, 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, com a finalidade de realizar o estudo cinético da síntese dos copolímeros e ver a viabilidade do processo.

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

- Heptano
- Estireno (STY)
- Dimetacrilato de etileno glicol (EGDMA)
- Peróxido de benzoíla (BPO)
- Tolueno
- Álcool metílico
- Hidroquinona
- TrimethylolPropane Triacrylate (TMPTA)
- Ácido sulfúrico
- Ácido nítrico
- Hidróxido de Sódio
- PVA
- Ácido acético
- Água

4. Metodologia

4.1. Polimerização em solução com EGDMA e TMPTA

Produziu-se partículas de estireno-EGDMA e Estireno-TMPTA, 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 de ambos monômeros

através da gravimetria e 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, foram utilizados dois métodos diferentes, um para a reação do EGDMA e outro para a reação do TMPTA. Realizou-se primeiro as polimerizações em solução com EGDMA e em segundo com TMPTA. Fez-se as curvas de calibração para encontrar 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 EGDMA

Para a realização dessa primeira 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: pegou-se, com a micropipeta, 0,14 mL de estireno e diluiu-se em 10 mL de Metanol, repetiu-se, em frascos diferentes, esse mesmo procedimento para o tolueno e EGDMA, obtendo-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, fez-se, novamente, o cálculo das novas concentrações através da Equação 2. Após esse processo, fez-se 3 diluições, seguindo as proporções de 1:1 usando 0,5 mL de cada, 1:2 usando 0,5 mL da original e 1 mL de metanol e 1:4 usando 0,5 mL da original e 2 mL de metanol, também calculou-se as respectivas concentrações através da Equação 3. O próximo passo consistiu-se em passar para o frasco vial 1mL das 4 amostras e passá-las no cromatógrafo. Para construir as rampas de análise, utilizou-se as temperaturas de injeção 300 °C, enquanto que o detector operou a 280 °C. A rampa de análise iniciou-se 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.

Equação 1:
$$C_1 = \frac{d * 0,14}{mm * V_{total}}$$

Equação 2:
$$C_2 = \frac{C_1 * 2}{V_{total}}$$

Equação 3:
$$C_3 = \frac{C_2 * V_{mistura\ original}}{V_{total}}$$

Para a construção da curva de calibração, montou-se os gráficos pelo LibreOffice correlacionando as áreas dos picos e a concentração das amostras analisadas pelo cromatógrafo, formando 3 gráficos distintos para cada reagente (STY, Tolueno e EGDMA). Através desses gráficos obteve-se as equações das retas conforme mostra a Equação 4 e o corr.

Equação 4:
$$y = ax + b$$

4.1.2. Curva de calibração com TrimethylolPropane Triacrylate

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: fez-se uma solução com 2% em mol de TMPTA em 10 mL de estireno, calculou-se as respectivas concentrações através da Equação 5. Em seguida, pegou-se, com a micropipeta, 0,14 mL dessa mistura e diluiu-se em 10 mL de metanol, fez-se, novamente, o cálculo das novas concentrações através da Equação 6. Após esse processo, fez-se mais 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 6, novamente. O próximo passo consistiu-se em passar para o frasco vial 1mL das 4 amostras e passá-las no cromatógrafo. Para construir as rampas de análise, utilizou-se as temperaturas de injeção 300 °C, enquanto que o detector operou a 280 °C. A rampa de análise iniciou-se a 60 °C terminando 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 dessa

análise, anotou-se os valores das áreas referentes aos picos de Estireno, tolueno e TMPTA de cada amostra. Ao fim dessa análise, anotou-se os valores das áreas referentes aos picos de Estireno e TMPTA de cada amostra.

Equação 5: $C = \frac{n_{mol}}{V_{total}}$

Equação 6: $C_1 * v_1 = C_2 * v_2$

Para a construção da curva de calibração, montou-se os gráficos pelo LibreOffice correlacionando as áreas dos picos e a concentração das amostras analisadas pelo cromatógrafo, formando 2 gráficos distintos para cada reagente (STY e TMPTA). Através desses gráficos obteve-se as equações das retas conforme mostra a Equação 4 e o corr.

4.1.3. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato e Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Batelada

Fez-se esse experimento com EGDM em três condições, a primeira em 1% em massa, a segunda em 4% em massa e terceira em 4% em massa com metade do volume. Em outra partida, fez-se o experimento com TMPTA em duas condições, uma com 1% em massa e a segunda com 2% em massa. Utilizou-se o mesmo processo para os dois experimentos, mudando-se, somente, o reticulante (TMPTA e EGDMA).

Ligou-se o banho e ajustou o set point para 80°C, em seguida, separou-se as vidrarias necessárias e preparou-se 5 cápsulas de alumínio para as coletas da gravimetria e as nomeou de G1, G2, G3, G4 e G5, preparou-se em um erlenmeyer uma solução de hidroquinona 1% (massa) com metanol totalizando um volume de 130 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) 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.

Para o início do experimento 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. Fez-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. Realizou-se a reação por 6 horas.

Tabela 1: Tempo das coletas

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, coletou-se 1 mL do sobrenadante de cada tubo e transferiu-se para o vial e encaminhou-se para a análise no cromatógrafo utilizando os mesmo métodos usados nas suas respectivas curvas de calibração. Ao final, anotou-se as

respectivas áreas dos picos do STY e reticulante (EGDMA ou TMPTA) e calculou-se a concentração através da equação obtida pela curva de calibração e conversão.

Concomitantemente fez-se as coletas da gravimetria de acordo com os tempos estipulados na Tabela 2.

Tabela 2: Tempos gravimetria

Amostra	Tempo (min)
G1	20
G2	45
G3	75
G4	150
G5	330

Fonte: Autor

Para o início da 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 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, mais uma vez, pesou-se o conjunto e anotou-se o valor, encaminhou-se a cápsula para a secagem em estufa e após 24h pesou-se e anotou-se o valor final do conjunto.

Por último, fez-se o estudo cinético calculando-se a fração de monômero e a conversão através das Equações 7 e 8, respectivamente.

$$\text{Equação 7: } f_{mon} = \frac{m_{(TMPTA \text{ ou } EGDMA)} + m_{STY}}{m_{(TMPTA \text{ ou } EGDMA)} + m_{STY} + m_{HEPTANO} + m_{BPO} + m_{TOLUENO}}$$

$$\text{Equação 8: } x_{Grav} = \frac{m_{POLÍMERO}}{m_{AMOSTRA} * F_{mon}}$$

4.1.4. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato e Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Semi-contínuo

Fez-se esse experimento com EGDM em três condições, a primeira em 1% em massa, a segunda em 4% em massa e terceira em 3% em massa. Em outra partida, fez-se o experimento com TMPTA em, somente uma condição, com 2% em massa. Utilizou-se o mesmo processo para os dois experimentos, mudando-se, somente, o reticulante (TMPTA e EGDMA).

Ligou-se o banho e ajustou o set point para 80°C, em seguida, separou-se as vidrarias necessárias e preparou-se 5 cápsulas de alumínio para as coletas da gravimetria e as nomeou de G1, G2, G3, G4 e G5, preparou-se em um erlenmeyer uma solução de hidroquinona 1% (massa) com metanol totalizando um volume de 130 mL, a colocou em um banho de gelo e a reservou dentro da geladeira. Separou-se metanol puro em um outro frasco. Em seguida pesou-se o Heptano, tolueno, estireno, reticulante (EGDMA ou TMPTA) 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.

Para o início do experimento juntou-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 manteve-se o frasco tampado, 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. 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 3 métodos diferentes, SC30, SC150 e SC270, em que a diferença está na quantidade de intervalos de tempo e no volume da alimentação. Também, 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 . Houve a aferição da temperatura em todas as coletas. Alimentou-se a mistura com a solução de reticulante (EGDMA ou TMPTA), Tolueno e STY conforme os tempos estipulados na Tabela 3 e 4, para o EGDMA e TMPTA, respectivamente.

Tabela 3: Tempo e volume das alimentações 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 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	0,63	160	0,40
				170	0,40
				190	0,40
				210	0,40
				230	0,40
				250	0,40
				270	0,40

Fonte: autor

Após o fim da reação, centrifugou-se os tubos Falcon por 16 minutos, coletou-se 1 mL do sobrenadante de cada tubo e transferiu-se para o vial e encaminhou-se para a análise no cromatógrafo. Ao final, anotou-se as respectivas áreas aos picos do STY e reticulante (EGDMA ou TMPTA).

Concomitantemente fez-se as coletas da gravimetria de acordo com os tempos estipulados na Tabela 2.

Para o início da 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 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, mais uma vez, pesou-se o conjunto e anotou-se o valor, encaminhou-se a cápsula para a secagem em estufa e após 24h pesou-se e anotou-se o valor final do conjunto.

Por último, fez-se o estudo cinético calculando-se a fração de monômero e a conversão através das Equações 7 e 8, respectivamente.

4.1.5. Estudo cinético da copolimerização com EGDMA e TMPTA

Realizou-se o estudo cinético anotando as áreas relacionadas ao pico do STY, EGDMA e TMPTA das amostras, substitui-se na equação da reta obtida na calibração da curva, a área no coeficiente angular da reta, com isso obteve-se a concentração do reagente no vial " C_4 ". Em seguida, calculou-se a concentração do reagente no meio através da Equação 9.

Equação 9:
$$C_5 = \frac{C_4 * V_{total}}{V_{reagente}}$$

Calculou-se a conversão (X) dentro do cromatógrafo e a conversão de cada um dos reagentes através das Equações 10 e 11.

Equação 10:
$$X_{GC} = \frac{(C_{STY\text{meio inicial}} + C_{EGDMA\text{ ou TMPTA meio inicial}}) - (C_{STY\text{meio}} + C_{EGDMA\text{ ou TMPTA meio}})}{(C_{STY\text{meio inicial}} + C_{EGDMA\text{ ou TMPTA meio inicial}})}$$

Equação 11:
$$X_1 = \frac{C_{\text{meio inicial}} - C_{\text{meio}}}{C_{\text{meio inicial}}}$$

Fez-se a média entre as concentrações obtidas na coleta normal e replicata através da Equação 12.

Equação 12:
$$C_{Média} = \frac{C_{meio\ normal} + C_{meio\ replicata}}{2}$$

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

4.2. Criação das resinas para utilizar no reator tubular com Estireno/TrimethylolPropane Triacrylate

Primeiro fez-se 5 processos de polimerização em suspensão com a finalidade de obter-se uma quantidade boa de resinas para iniciar a catálise no reator tubular, em segundo fez-se a sulfonação de cada processo individualmente, realizou-se, também, a lavagem das resinas e por fim fez-se a CTI.

4.2.1. Polimerização em suspensão de Estireno/TrimethylolPropane Triacrylate

Primeiro preparou-se os reagentes necessários, estireno, tolueno, heptano, BPO, álcool polivinílico, pesando-os e colocando-os em vidrarias individuais. Adicionou-se no reator o 0,027g de álcool polivinílico e 700 mL de água destilada, injetou-se, por uma hora, gás hidrogênio com o sistema em agitação. Após este processo, adicionou-se 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 5 a seguir:

Tabela 5: Tempo alimentações polimerização em suspensão

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 e lavagem das resinas da polimerização em solução

Após as resinas adquirirem massa constante, fez-se a sulfonação. Inicialmente pegou-se 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 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, 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. Pegou-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, continuou 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.

Assim que obteve-se massa constante, pegou-se o polímero sulfonado e seco e deixou-o em repouso em ácido nítrico 1 M por 4 horas, em seguida, filtrou-se as partículas a vácuo, pesou-as novamente e deixou-as secarem na estufa. Na próxima etapa, esperou-se as resinas adquirirem massa constante e coletou-se 0,5g e colocou-a 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 13, a capacidade de troca iônica.

Equação 13:
$$Q = N_{HCl} \frac{V_{NaOH} - V_{titulado}}{m_{pol\ seco}}$$

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

4.3. Catálise no reator tubular

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 utilizar as resinas com maior diâmetro. utilizou-se o ácido acético e o glicerol como reagentes, fez-se o processo com 3 passagens, tomou-se cuidado para não misturar os líquidos contidos nos frascos de tampa azuis de cada passagem. Primeiro montou-se o reator. Segundo preparou-se os reagentes, numerou os frascos de de 1 a 3, correspondente ao número da passagem vigente e por último, iniciou-se a catálise.

4.3.1. Montagem Reator Tubular

Colocou-se toda a resina na parte interna do reator, conectou-se à entrada em uma bomba e a saída ligou-se a um frasco de tampa azul de 500mL, rotulado com o número da passagem, com um filtro na abertura, deste coletou-se as amostras. Segundamente, conectou-se a outra extremidade da bomba em um outro frasco de tampa azul de 500mL, rotulado com o número da passagem, este era o meio reacional contendo o ácido acético e o glicerol, conforme a Figura 1, a seguir.

Figura 1 - Montagem reator tubular



Fonte: autor

4.3.2. Catálise

Separou-se 1137 mL de ácido acético e 364 mL de glicerol, misturou-se os reagentes em um béquer de 1000mL lacrado com papel filme, deste fez-se a alimentação ao frasco de tampa azul correspondente ao número da passagem vigente. Iniciou-se o processo, passando-se os reagentes pela borracha da entrada da bomba, depois, seguiu-se para o reator, esperou-se chegar até o fim, passando-se pela próxima borracha, liberando-se no próximo frasco de tampa azul. Fez-se as coletas das alíquotas seguindo-se os intervalos da Tabela 5 a seguir:

Realizou-se a coleta, separando-se, o líquido que estava pingando da segunda borracha, em um béquer limpo, coletou-se 0,14 da amostra e diluiu-se em 10 mL de metanol e 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 14, respectivamente. Fez-se este processo para todas as amostras coletadas.

Equação 14:
$$x = \frac{C_i - C}{C_i}$$

4.4. Índice de Intumescimento

Depois de concluir o experimento, a resina foi filtrada sob vácuo e sua massa foi medida (resina intumescida). Em seguida, colocou-se para secar em uma estufa a 50 °C até que atingisse uma massa constante. Após a secagem, mediu-se a massa da resina e, a partir daí, foi possível determinar o índice de intumescimento através da equação 15.

Equação 15:
$$I = \frac{m_{intumescida}}{m_{seca}}$$

5. Resultados e Discussão

5.1. Cálculos Curva Calibração EGDMA

Fez-se os cálculos com as Equações 1 e 2 para a curva de calibração e apresentou-se a Tabela 6 com os resultados das concentrações:

Tabela 6: Concentrações

Solução	C1(mol/L)	C2 (mol/L)
Tolueno	0,1299	0,0433
Estireno	0,1205	0,0401
EGDMA	0,0731	0,0243

Fonte: autor

Calculou-se as concentrações das diluições através da Equação 3 e obteve-se a Tabela 7 com as respectivas concentrações.

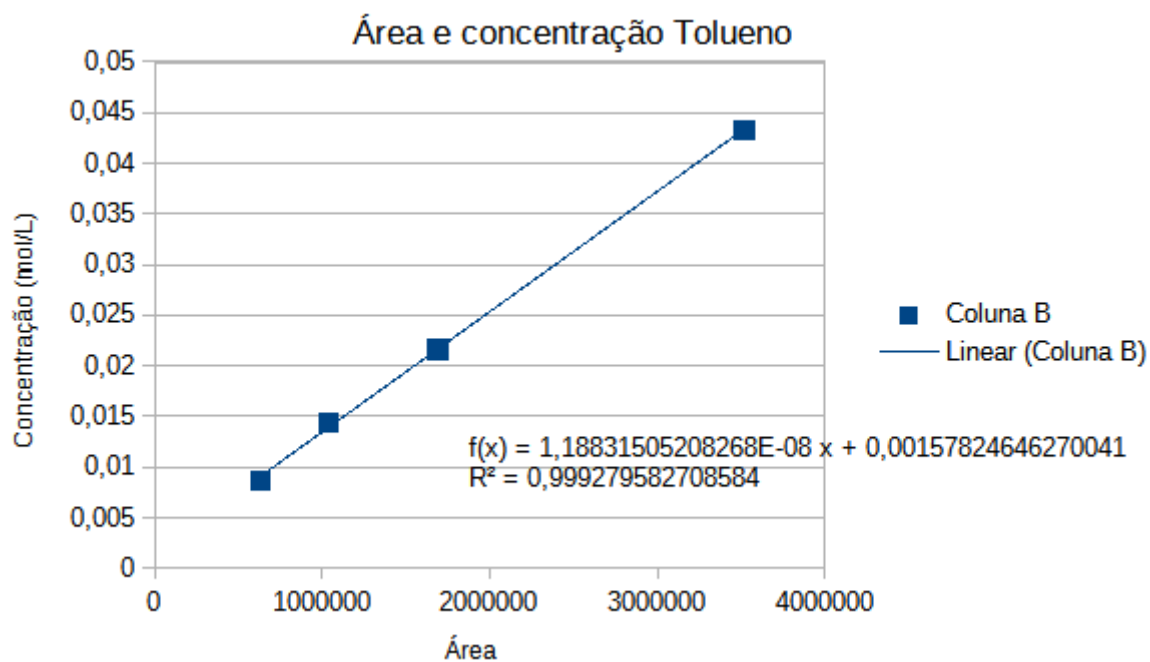
Tabela 7: Concentrações

Diluição	CT(mol/L)	CS(mol/L)	CEG(mol/L)
1-1	0,0216	0,02	0,0121
1-2	0,0144	0,0133	0,0081
1-4	0,0086	0,008	0,0048

Fonte: Autor

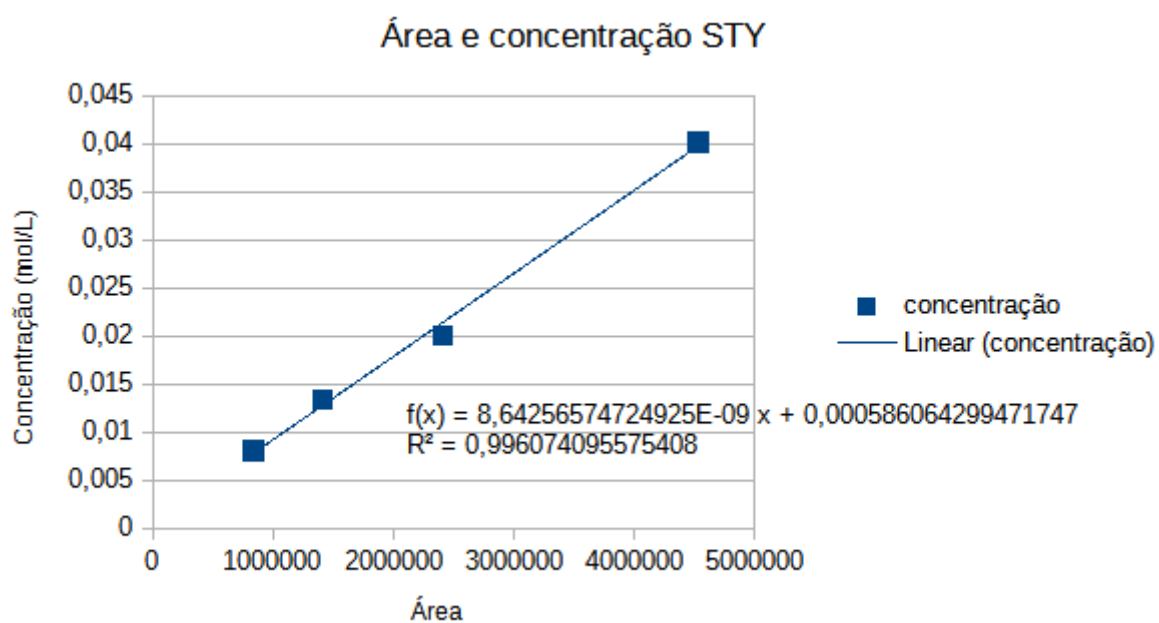
Com os dados obtidos nos cálculos e no cromatógrafo montou-se o Figura 2, Figura 3 e Figura 4 das áreas dos picos dos reagentes em relação às suas respectivas concentrações.

Figura 2 - Área Tolueno x Concentração Tolueno



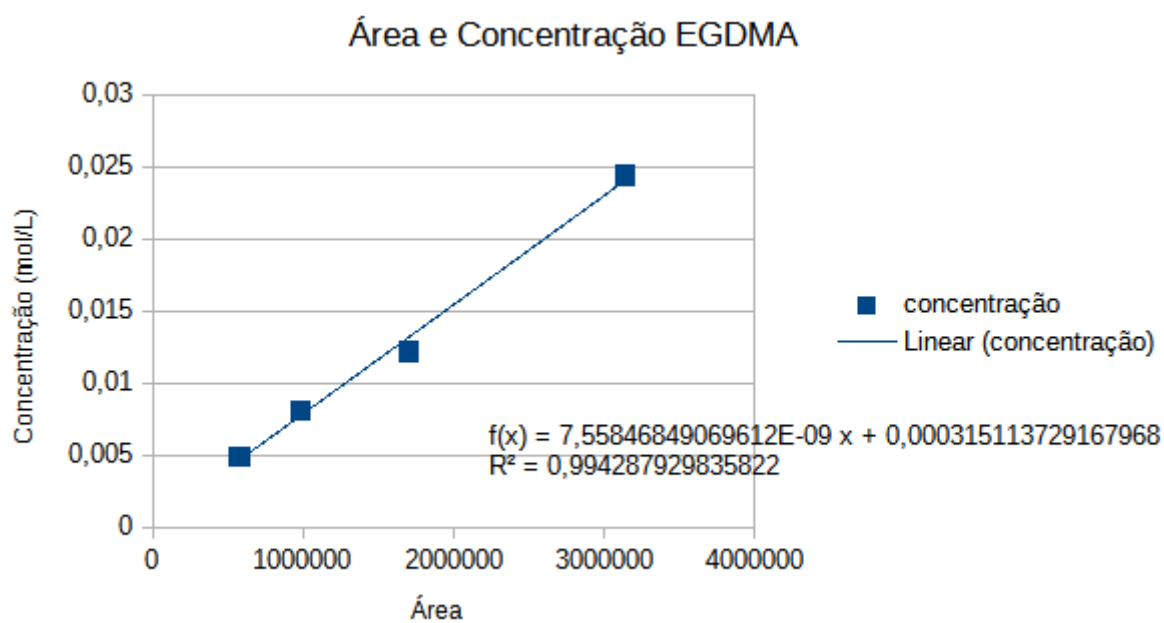
Fonte: autor

Figura 3 - Área STY x Concentração STY



Fonte: autor

Figura 4 - Área EGDMA x Concentração EGDMA



Fonte:autor

5.2. Cálculos Curva Calibração TMPTA

Fez-se os cálculos com as Equações 5 e 6 para a curva de calibração e apresentou-se a Tabela 8 com os resultados das concentrações:

Tabela 8: Concentrações

Solução	C1(mol/L)	C2 (mol/L)
Estireno	9,992	0,0699
TMPTA	0,2002	0,0014019

Fonte: autor

Calculou-se as concentrações das diluições através da Equação 6 e obteve-se a Tabela 9 com as respectivas concentrações.

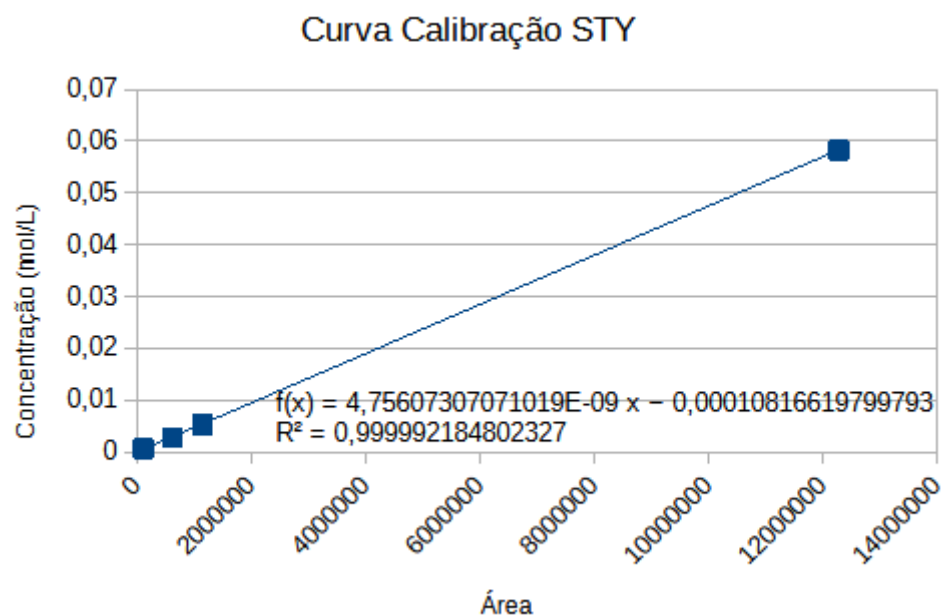
Tabela 9: Concentrações

Diluição	CS(mol/L)	CTMPTA(mol/L)
1	0,006359	0,00012744
2	0,00333	0,0000667
3	0,0006925	0,00001388

Fonte: Autor

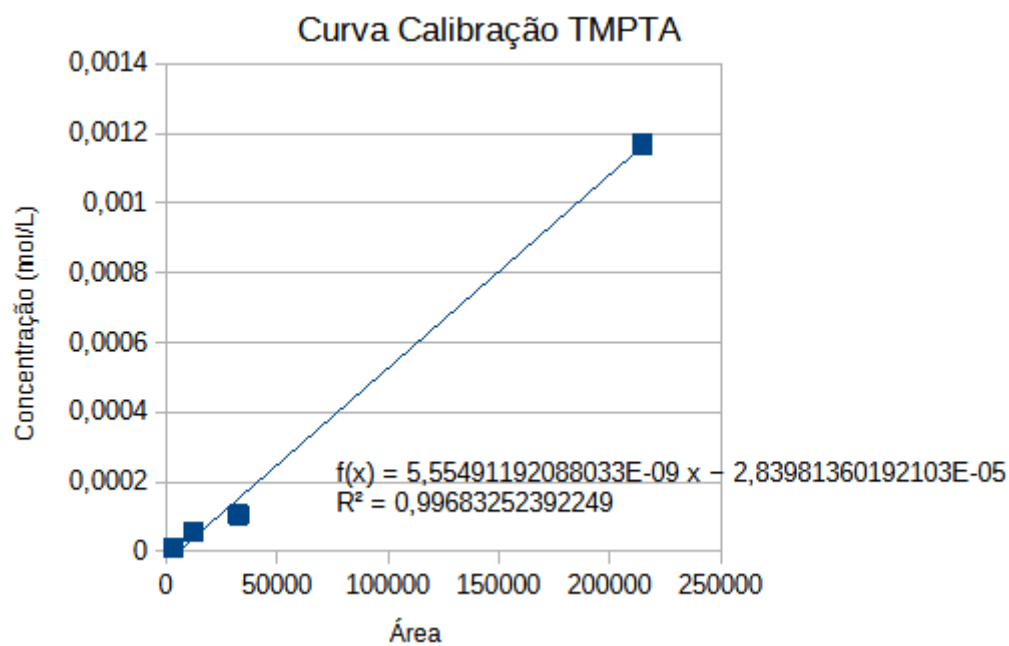
Com os dados obtidos nos cálculos e no cromatógrafo montou-se o Figura 5 e Figura 6 das áreas dos picos dos reagentes em relação às suas respectivas concentrações.

Figura 5 - Área STY x Concentração STY



Fonte: autor

Figura 6 - Área TMPTA x Concentração TMPTA



Fonte: autor

5.3. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução - Batelada

5.3.1. Batelada 2%

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

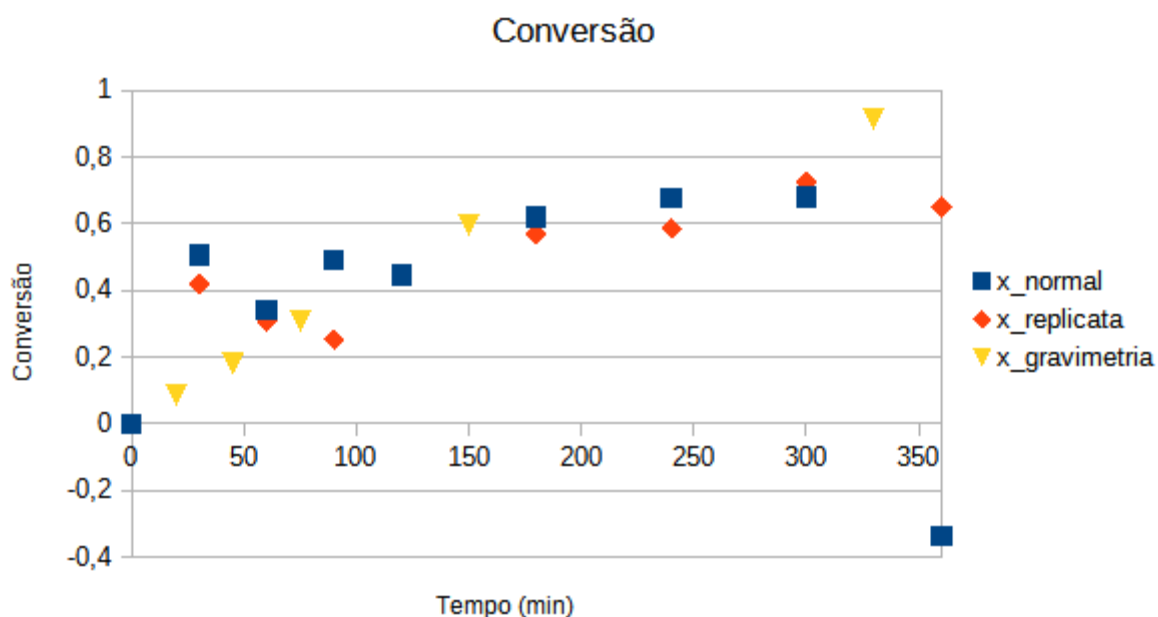
Tabela 10 - Massas Batelada 2%

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

Fonte: autor

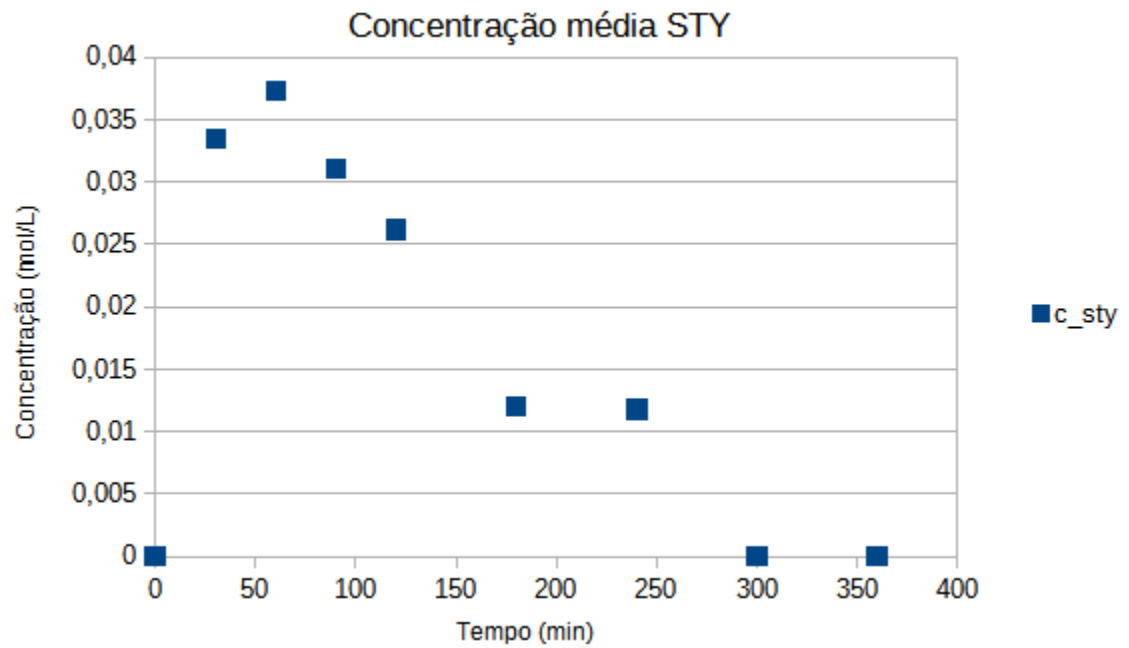
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 7, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 8, apresentando as concentração média do STY e o Figura 9 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 7 - Conversões STY, EGDMA e Gravimetria.



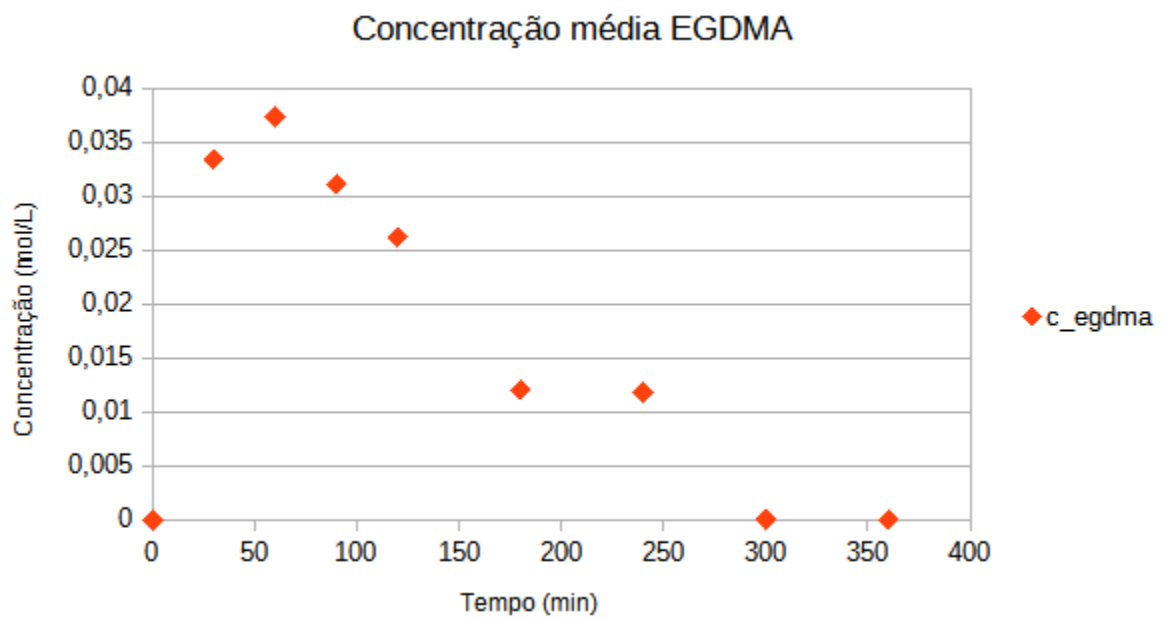
Fonte: autor

Figura 8 - Concentração média STY.



Fonte: autor

Figura 9 - Concentração média EGDMA



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram uma faixa bem próxima ao esperado, com os dados do cromatógrafo assemelhando-se com os da gravimetria, obtendo-se uma alta conversão, com a da gravimetria bem próxima do 100%.

5.3.2. Batelada 4%

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

Tabela 11: Massas Batelada 4%

$M_{BPO} (g)$	$M_{STY} (g)$	$M_{EGDMA} (g)$	$M_{HEP} (g)$	$M_{TOL} (g)$
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..

5.3.3. Batelada 4% com metade do volume

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

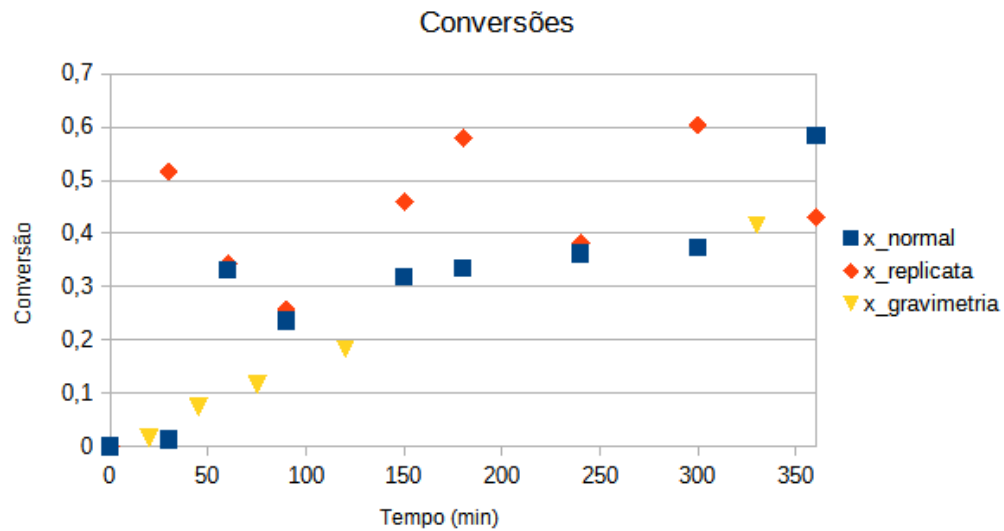
Tabela 10: Massas Batelada 4% com metade do volume

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

Fonte: autor

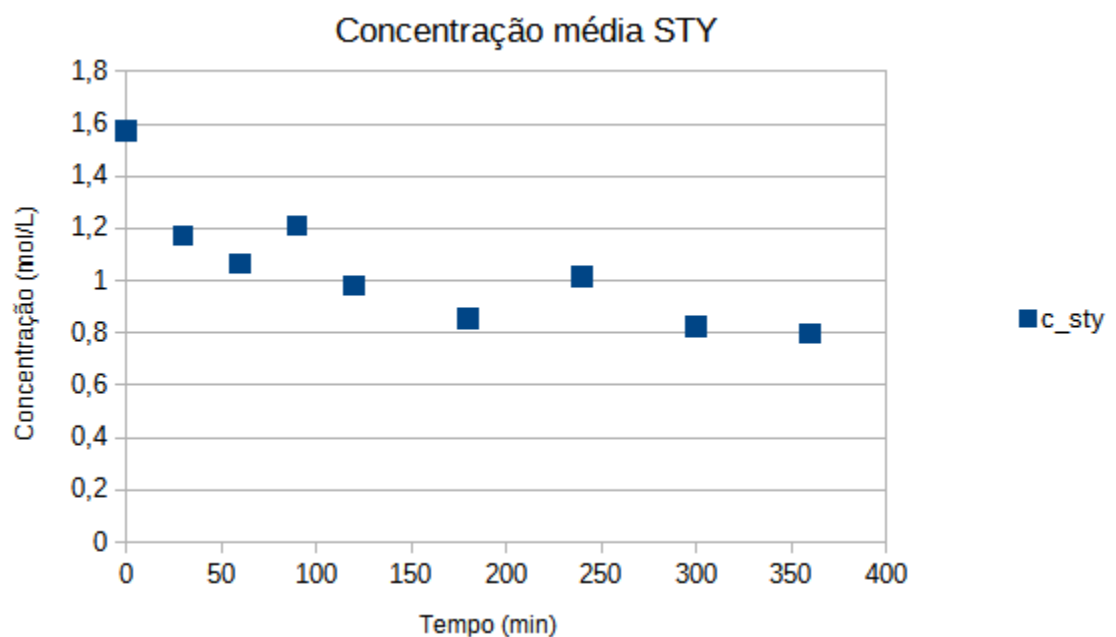
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 10, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 11, apresentando as concentração média do STY e o Figura 12 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 10 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



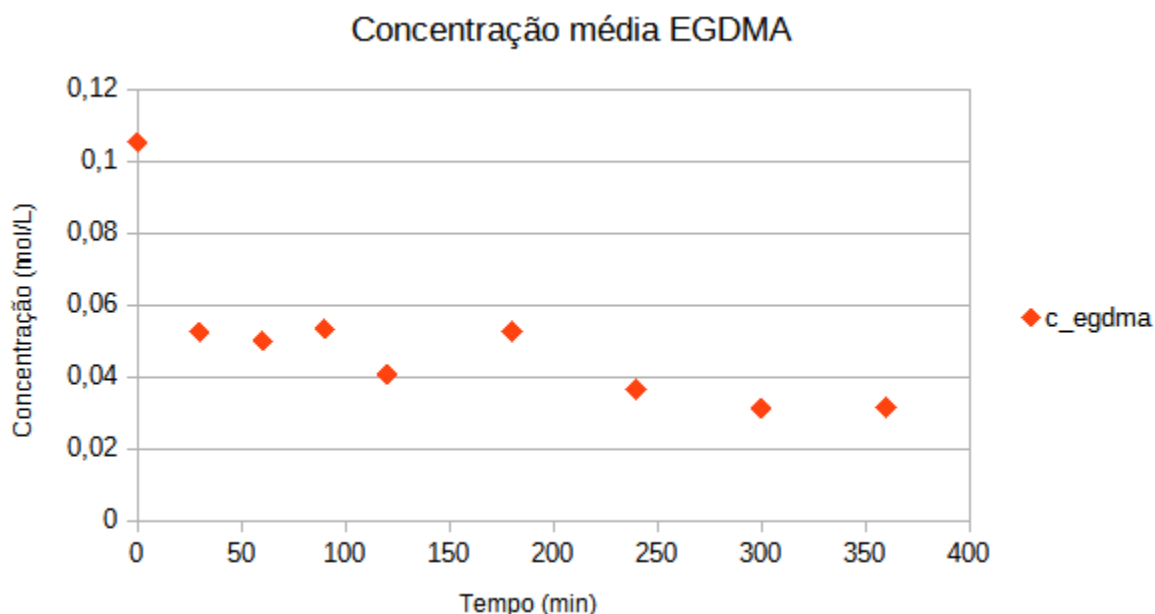
Fonte: autor

Figura 11 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 12 - Média das concentrações EGDMA



Fonte: autor

As figuras referente 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 a curva base, esta divergência, muito provável que seja causada por erros experimentais que possam ter ocasionado perda de reagente ou contaminação. A conversão apresentada não foi muito elevada.

5.4. Copolimerização Estireno / Etileno Glicol Dimetacrilato em solução - Semi-contínuo

5.4.1. Semi-contínuo 2% SC30

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

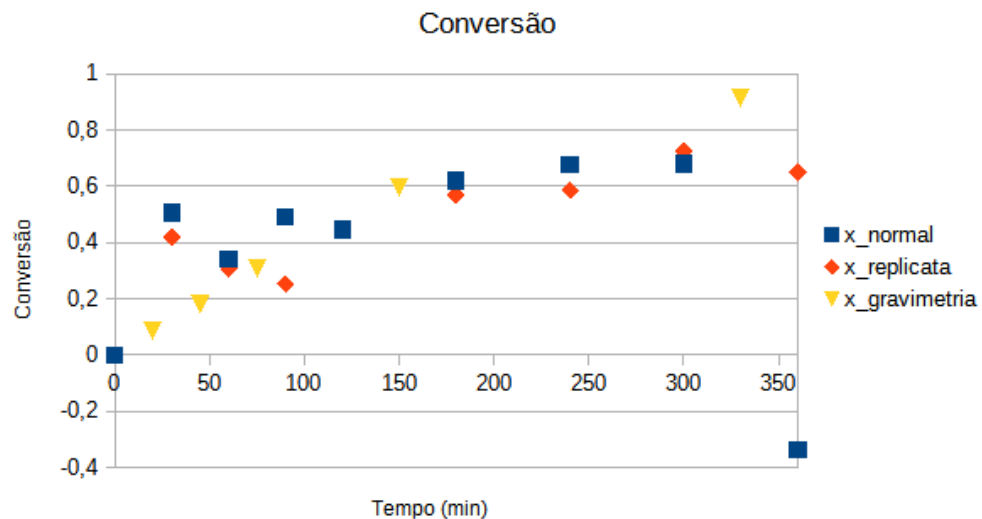
Tabela 11 - Massas Semi-contínuo 2% SC30

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

Fonte: autor

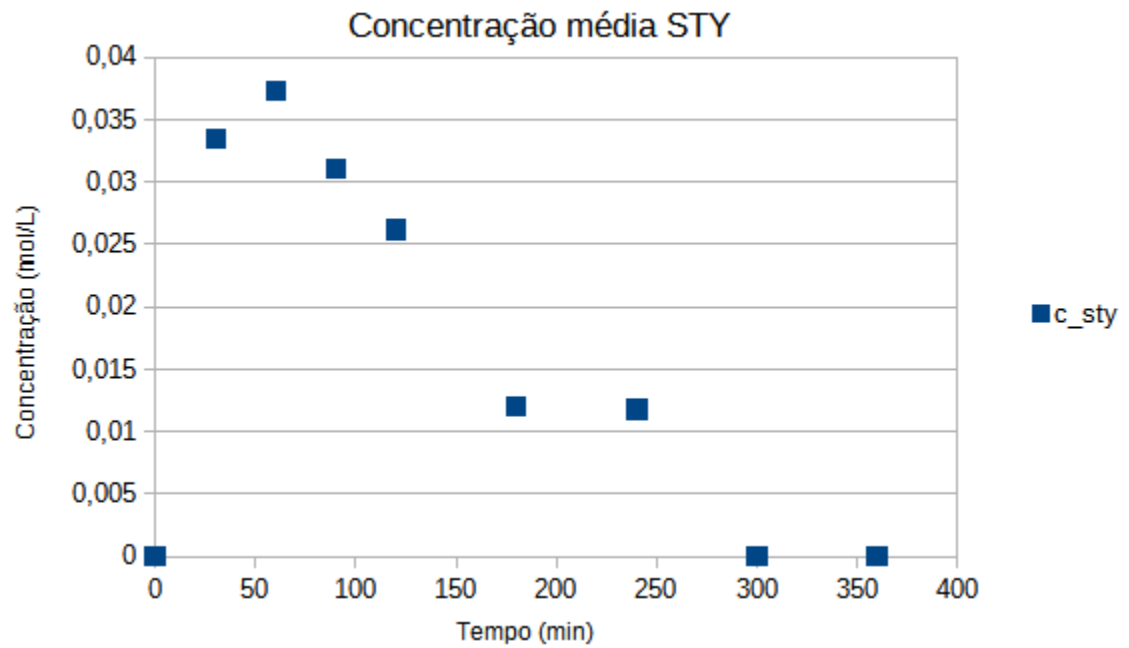
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 13, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 14, apresentando as concentração média do STY e o Figura 15 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 13 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



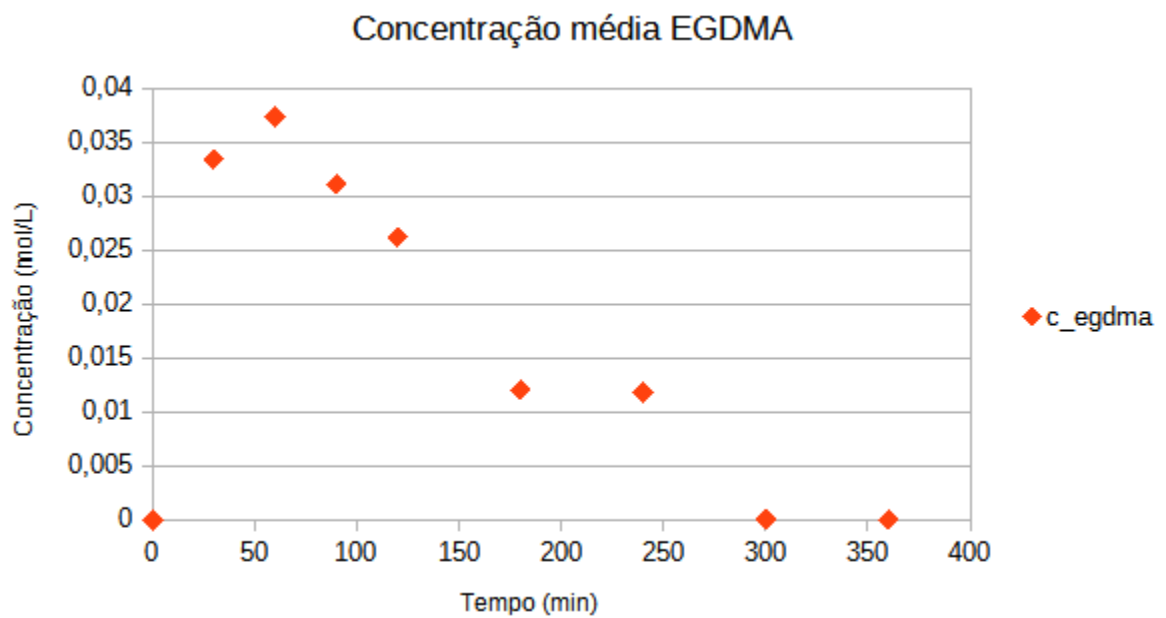
Fonte: autor

Figura 14 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 15 - Média das concentrações EGDMA



Fonte: autor

Os gráficos, mesmo que apresentando poucos pontos fora da curva, apresentaram um comportamento semelhante ao esperado. Apresentando um perfil mais regular, finalizando em uma conversão próxima a 60%.

5.4.2. Semi-contínuo 2% SC150

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

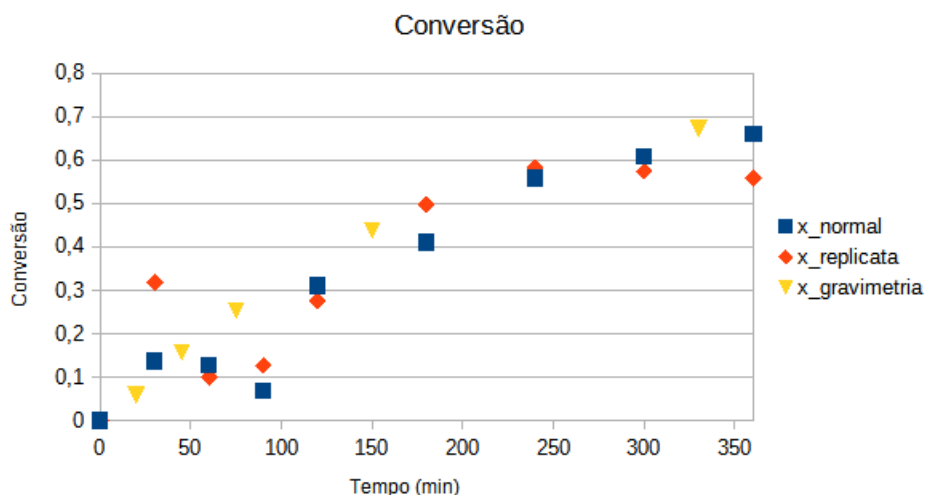
Tabela 12 - Semi-contínuo 2% SC150

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

Fonte: autor

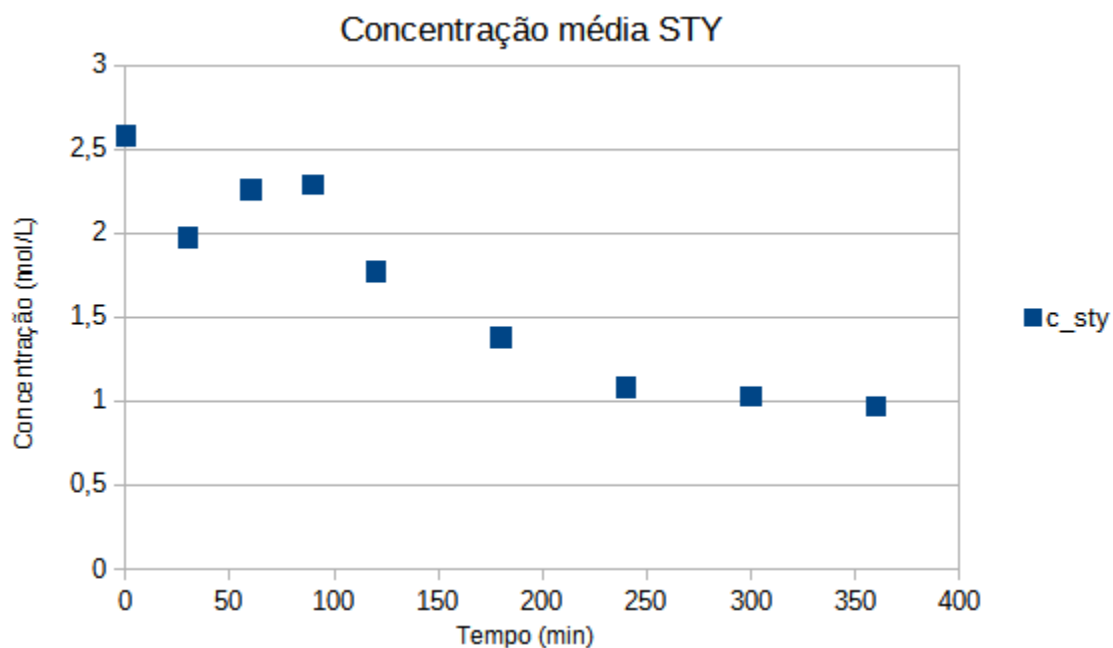
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 16, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 17, apresentando as concentração média do STY e o Figura 18 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 16 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



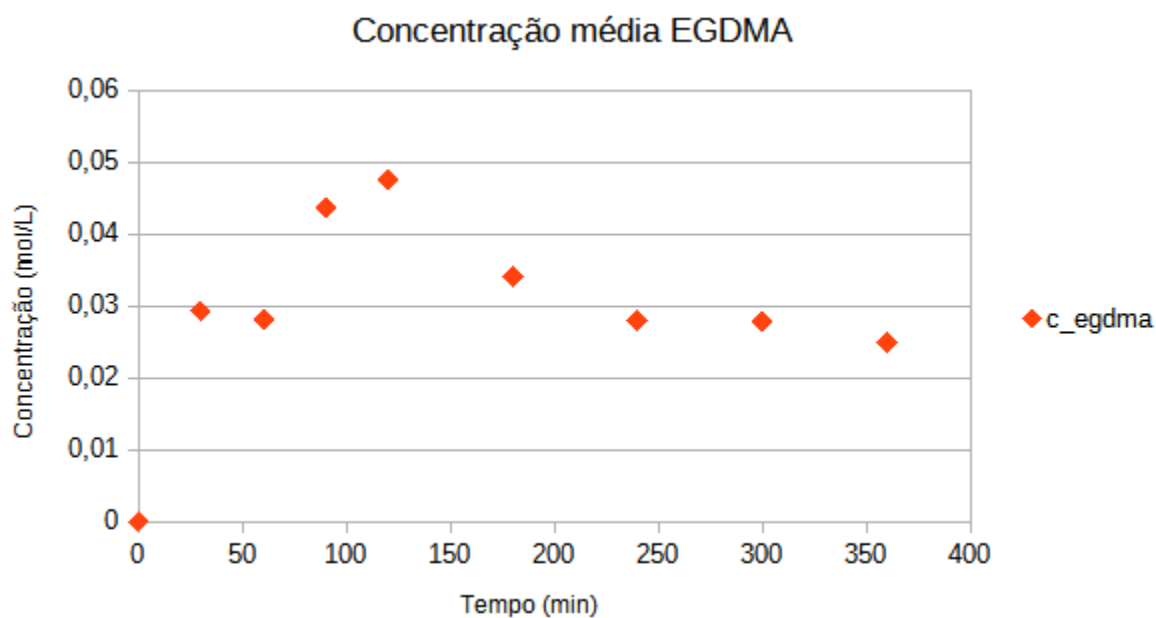
Fonte: autor

Figura 17 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 18 - Média das concentrações EGDMA



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram um comportamento similar ao esperado, os dados do cromatógrafo aproximam-se com os da gravimetria. A conversão aumentou gradativamente em relação ao último, chegando a próximo de 70%.

5.4.3. Semi-contínuo 2% SC270

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

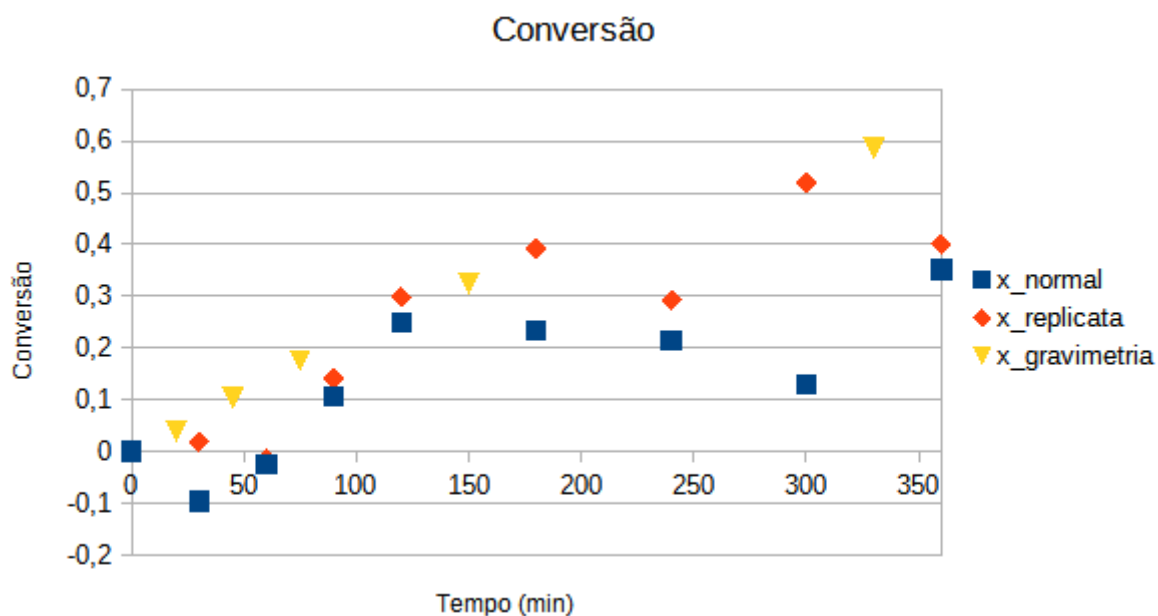
Tabela 13 - Semi-contínuo 2% SC270

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

Fonte: autor

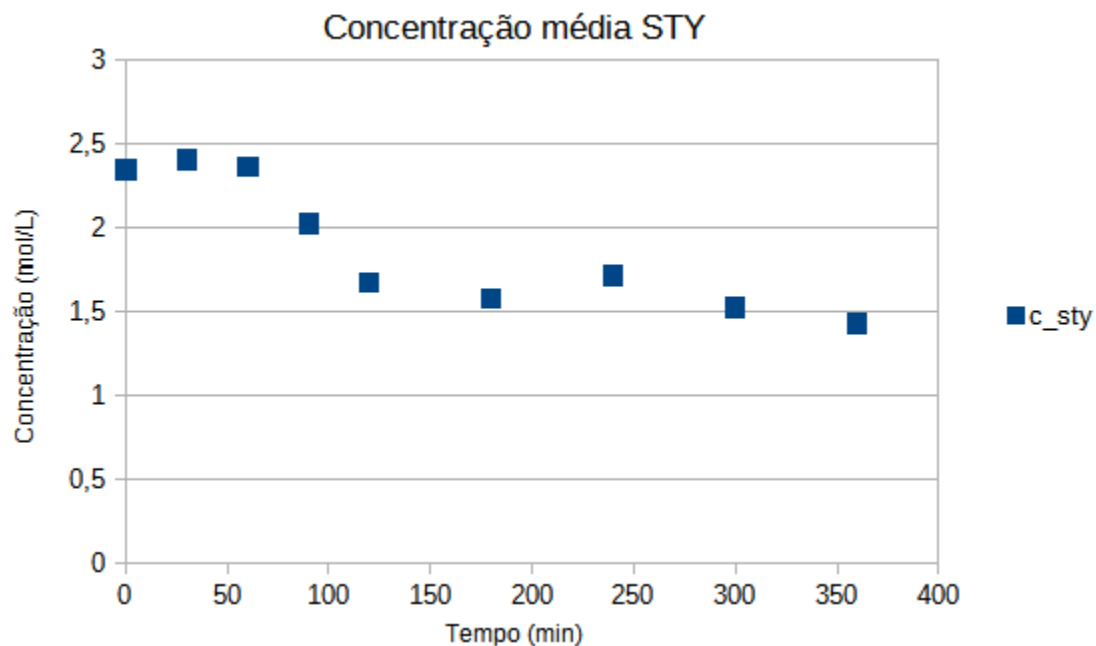
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 19, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 20, apresentando as concentração média do STY e o Figura 21 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 19 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



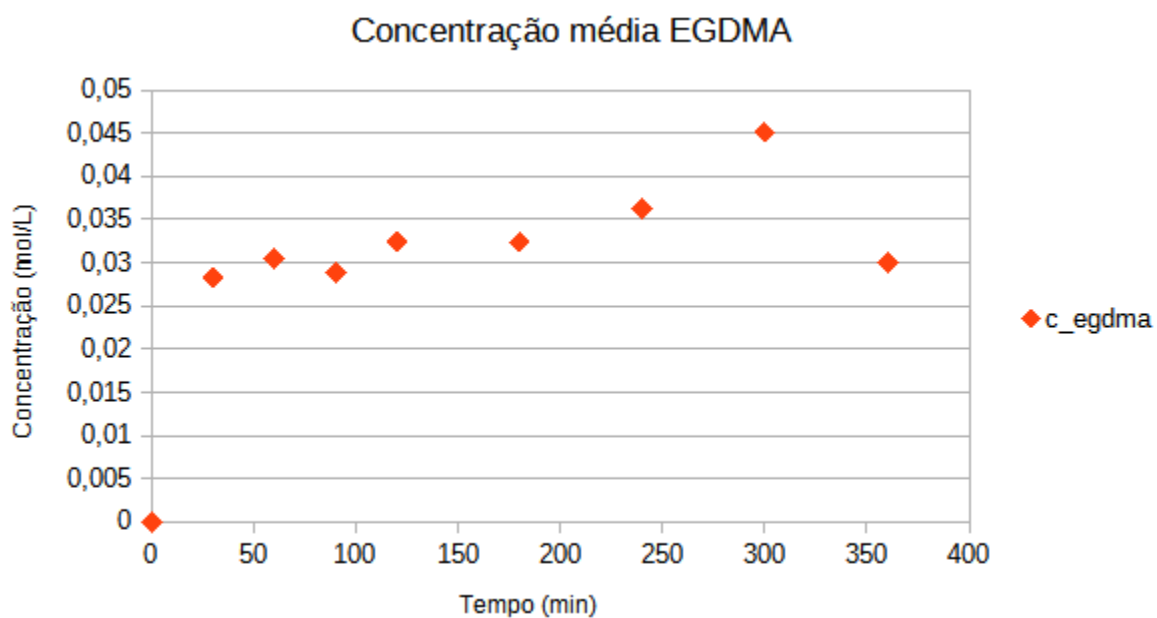
Fonte: autor

Figura 20 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 21 - Média das concentrações EGDMA



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.

5.4.4. Semi-contínuo 4% SC30

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

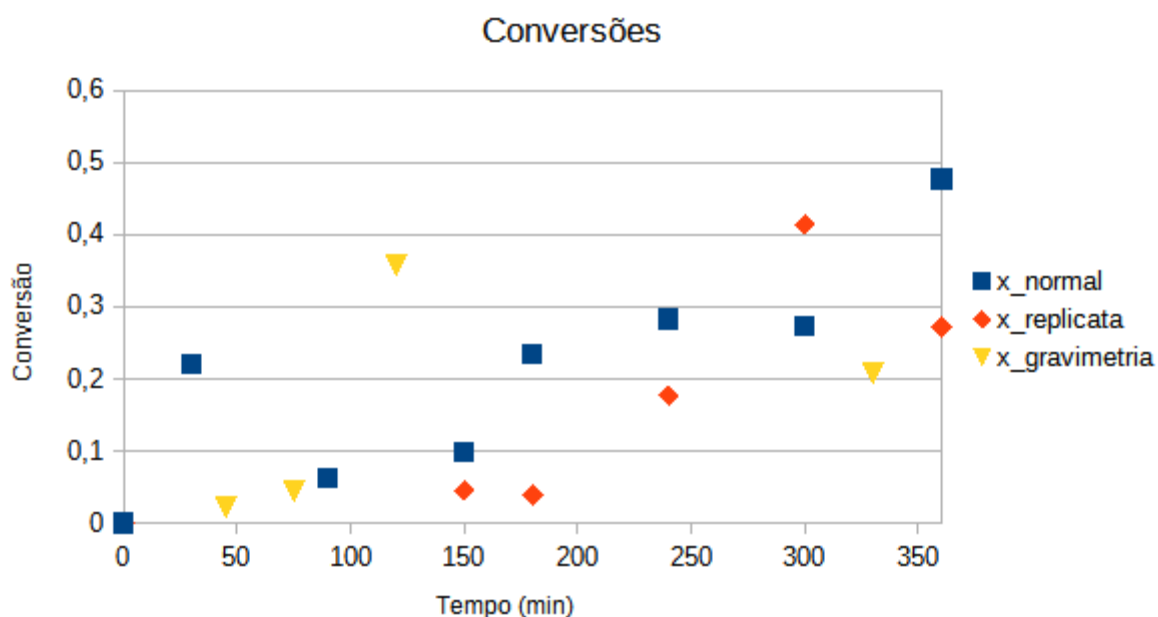
Tabela 14 - Massas Semi-contínuo 4% SC30

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

Fonte: autor

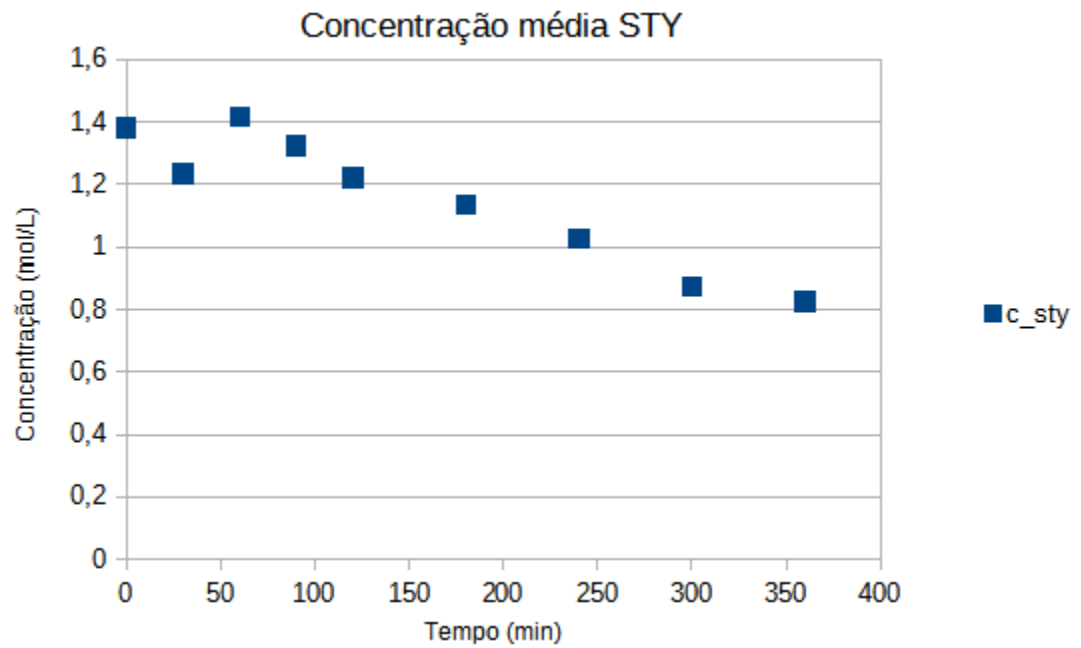
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 22, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 23, apresentando as concentração média do STY e o Figura 24 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 22 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



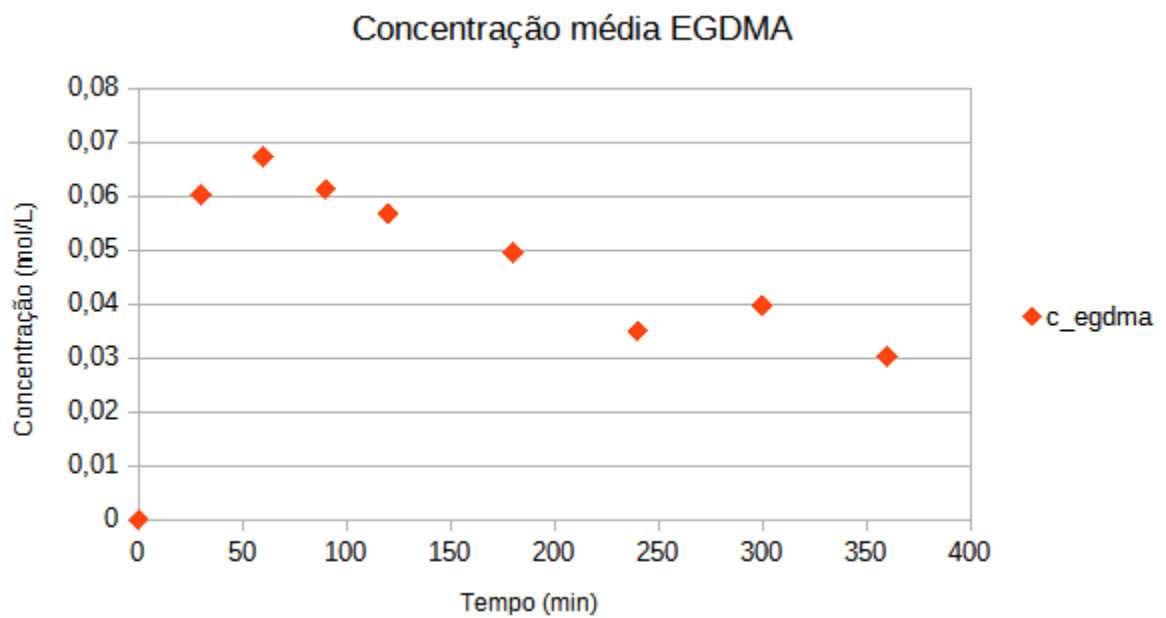
Fonte: autor

Figura 23 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 24 - Média das concentrações EGDMA



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram uma faixa bem próxima ao esperado, os valores negativos podem ser resultantes de erros experimentais do início do procedimento. A conversão, nesse experimento, foi mais baixa.

5.4.5. Semi-contínuo 4% com metade do volume SC150

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

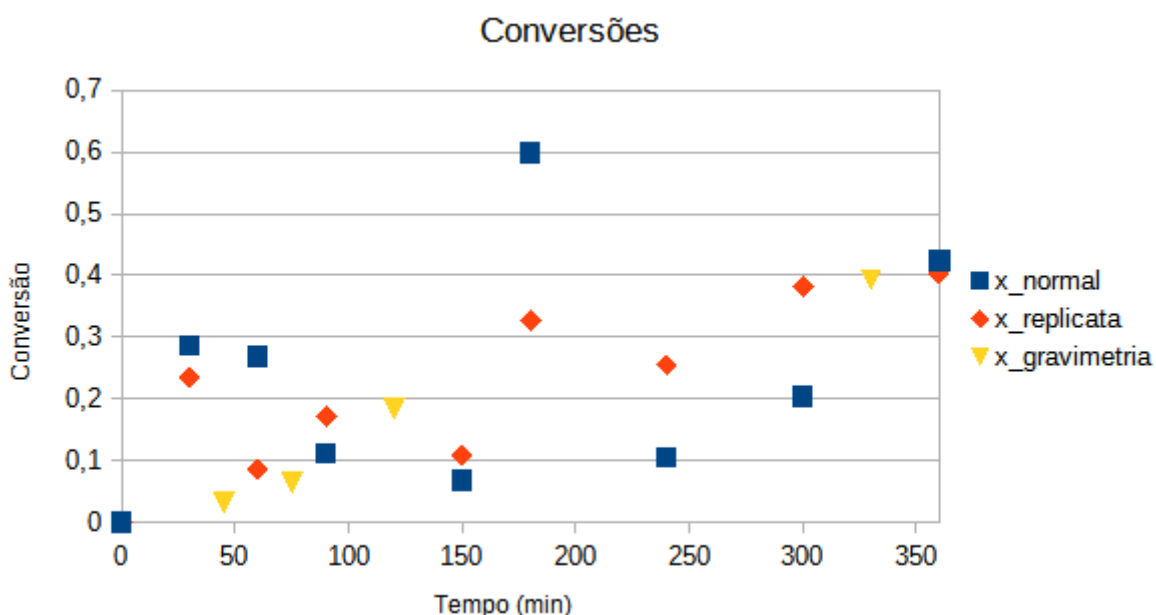
Tabela 15 - Massas Semi-contínuo 4% com metade do volume SC150

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

Fonte: autor

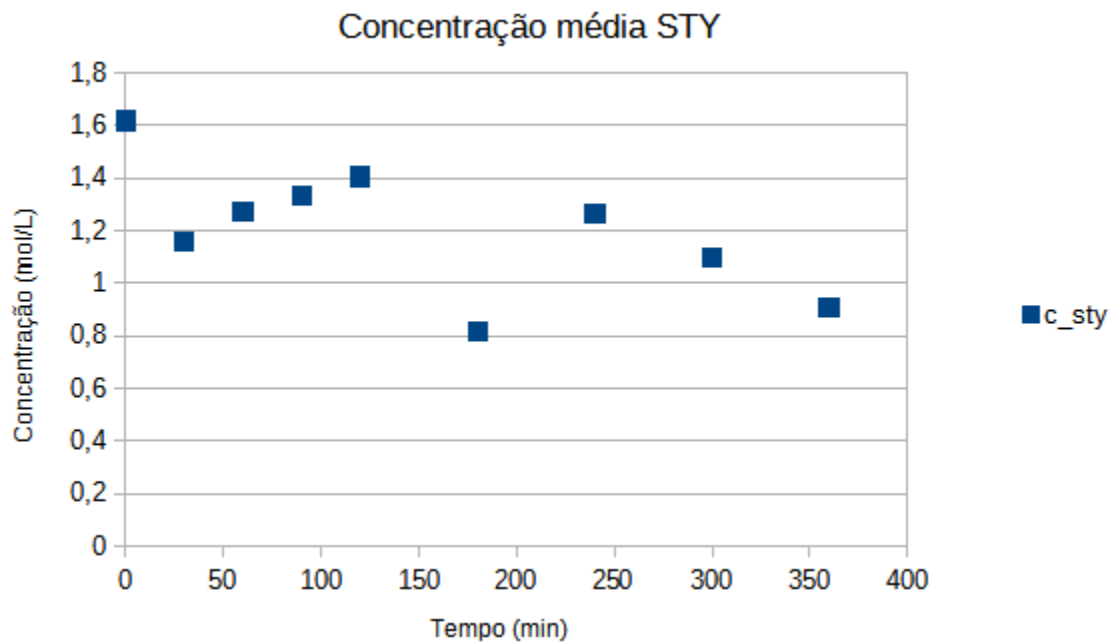
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 25, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 26, apresentando as concentração média do STY e o Figura 27 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 25 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



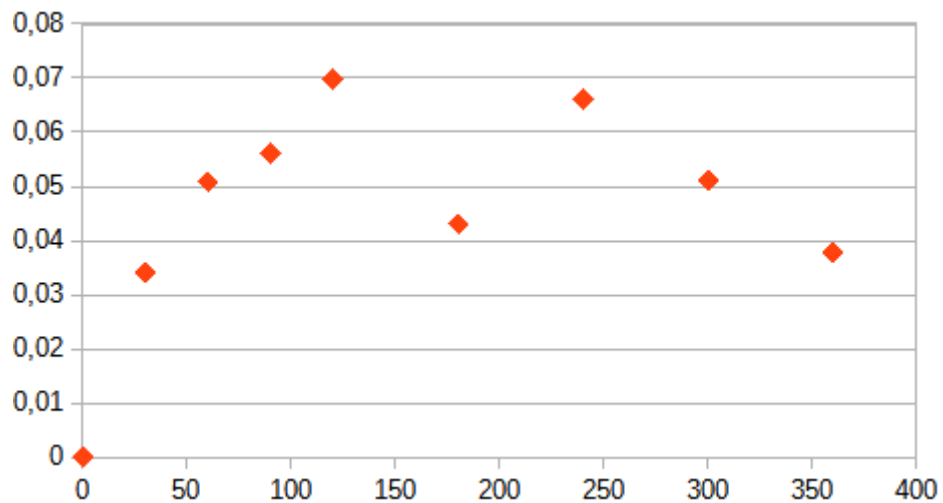
Fonte: autor

Figura 26 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 27 - Média das concentrações EGDMA



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%.

5.4.6. Semi-contínuo 4% com metade do volume SC270

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

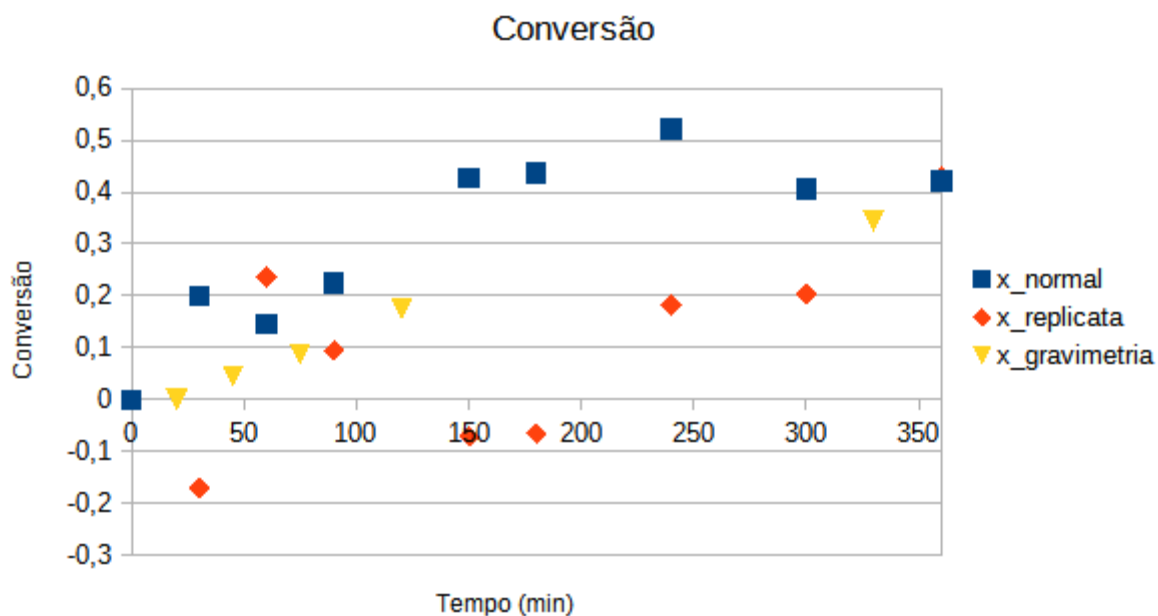
Tabela 16 - Massas Semi-contínuo 4% SC270

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

Fonte: autor

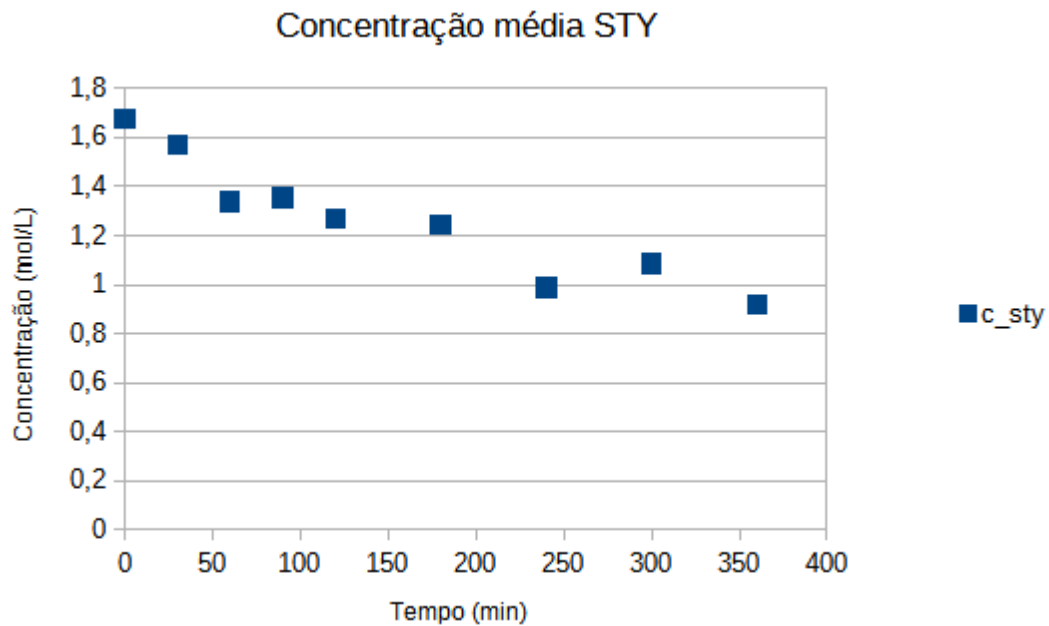
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 28, apresentando as conversões de STY e EGDMA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 29, apresentando as concentração média do STY e o Figura 30 apresentando a concentração média do EGDMA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 28 - Conversões STY, EGDMA e gravimetria.



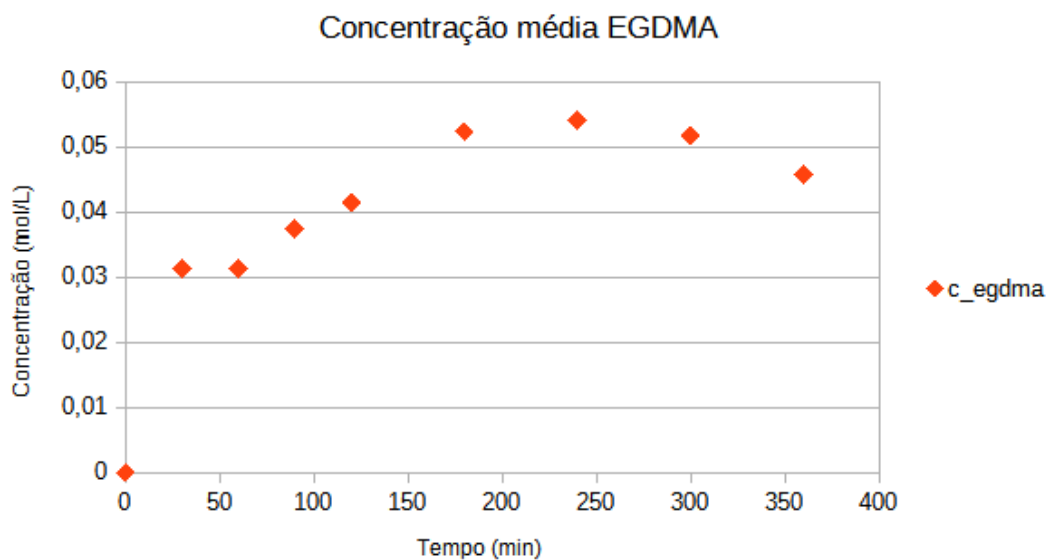
Fonte: autor

Figura 29 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 30 - Média das concentrações EGDMA



Fonte: autor

Os gráficos apresentaram uma 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, resultando

em um resultado mais distante do que o esperado. Em relação ao último experimento, este apresentou um leve aumento na conversão.

5.5. Copolimerização Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Batelada

5.5.1. Batelada - 1%

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

Tabela 17 - Massas Batelada

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

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 31, apresentando as conversões de STY e TMPTA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 32, apresentando as concentração média do STY e o Figura 33 apresentando a concentração média do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 31 - Conversões STY, TMPTA e gravimetria.

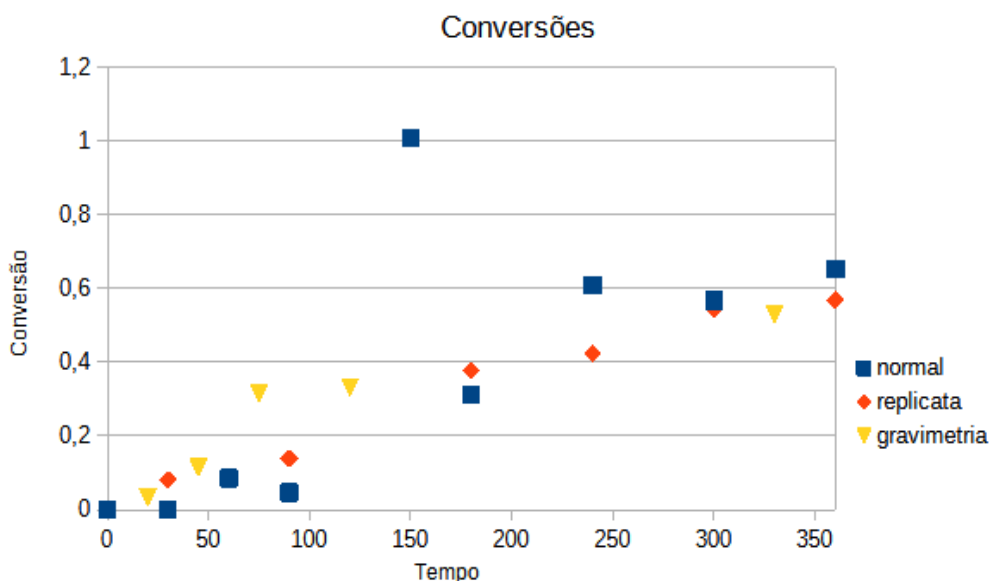


Figura 32 - Média das concentrações STY

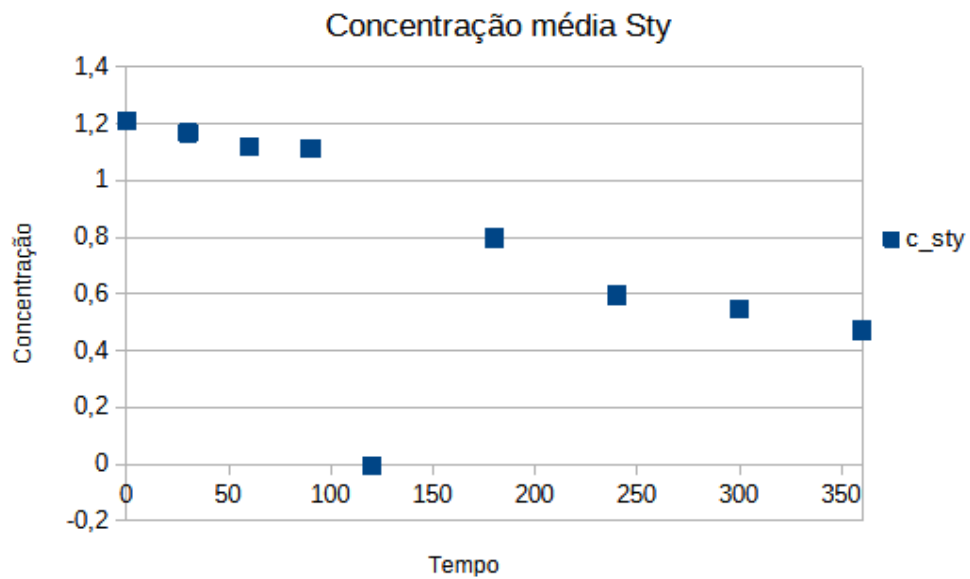
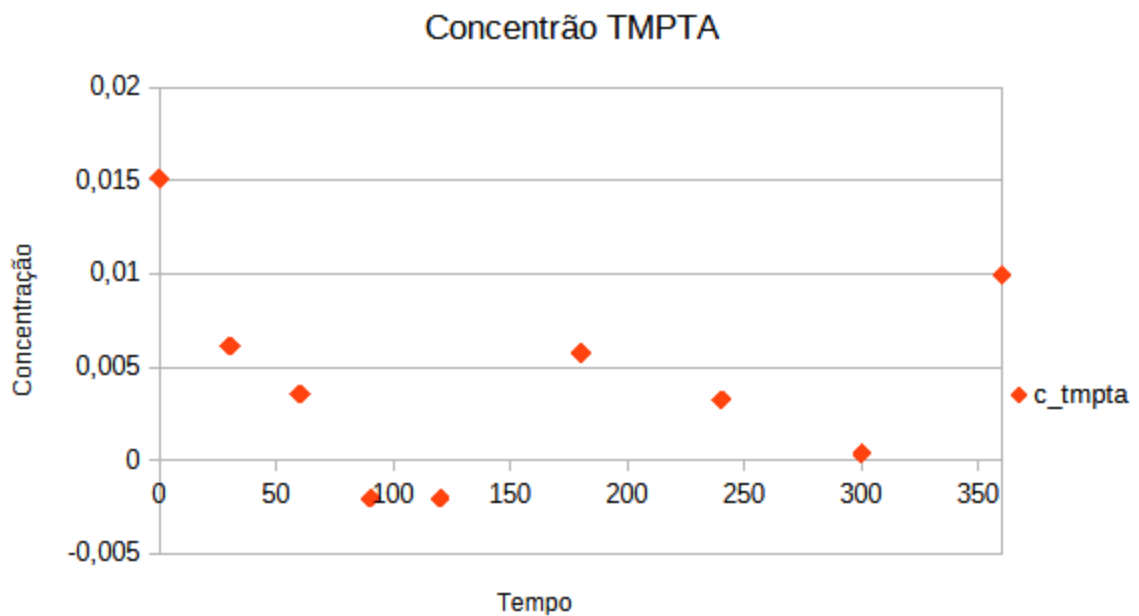


Figura 33 - Média das concentrações TMPTA



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

5.5.2. Batelada - 2%

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

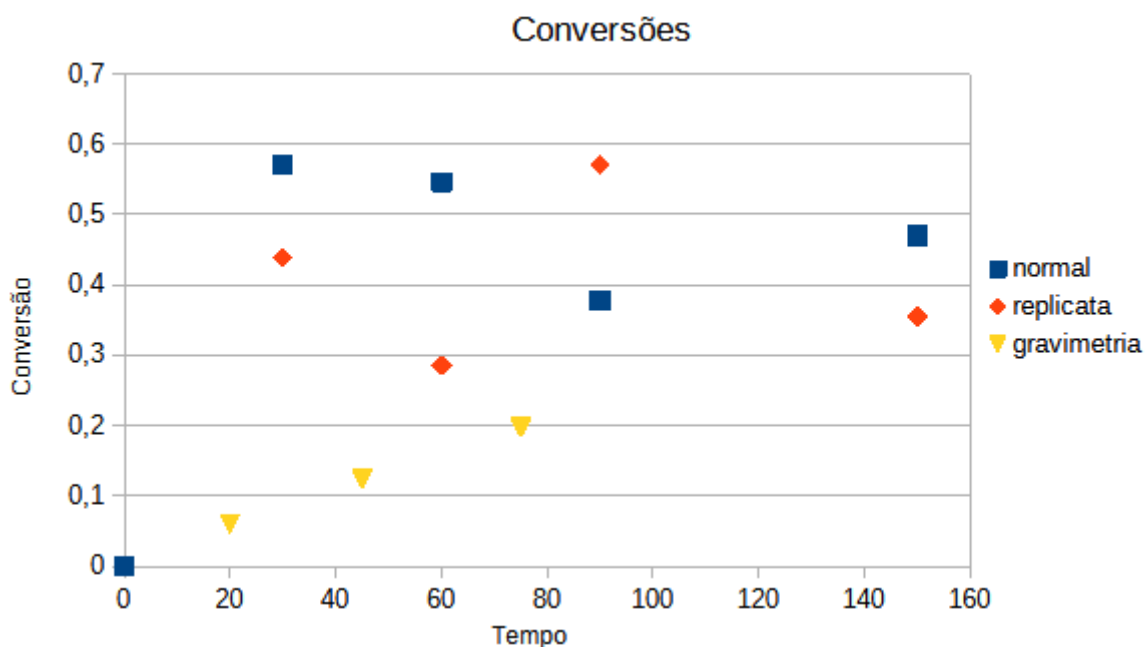
Tabela 18 - Massas Batelada

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

Fonte: autor

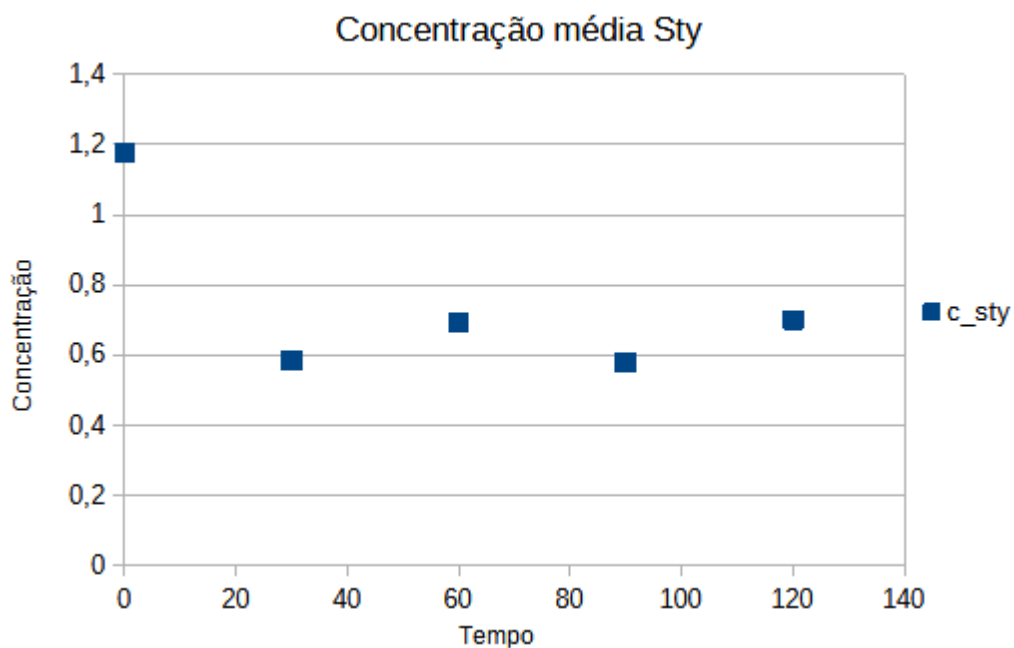
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 34, apresentando as conversões de STY e TMPTA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 35, apresentando as concentração média do STY e o Figura 36 apresentando a concentração média do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 34 - Conversões STY, TMPTA e gravimetria.



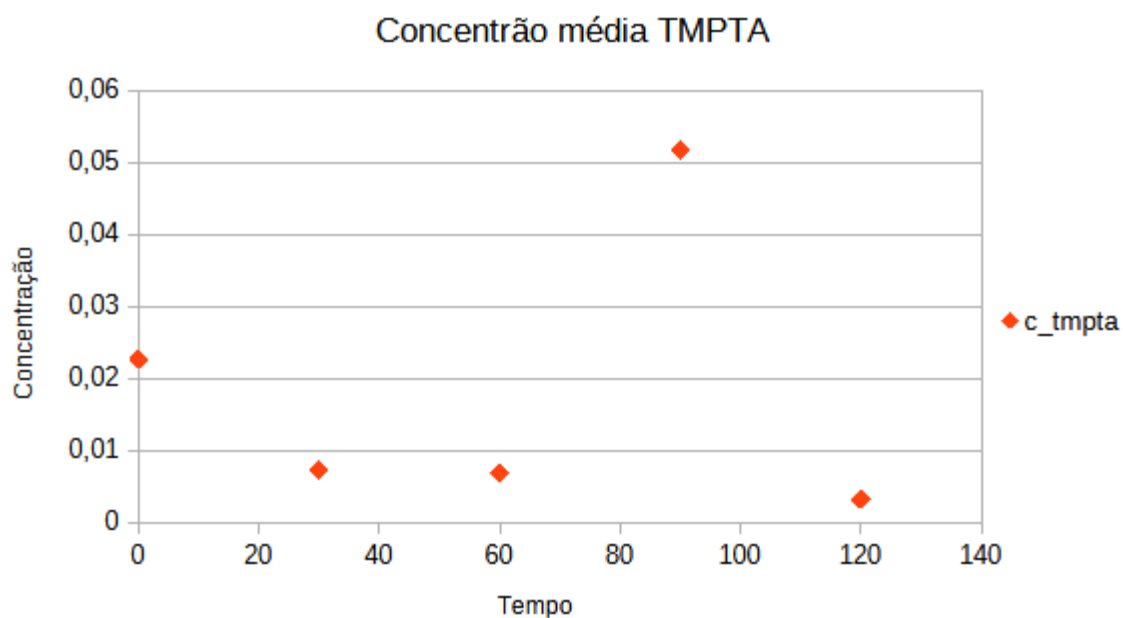
Fonte: autor

Figura 35 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 36 - Média das concentrações TMPTA



Fonte: autor

O experimento gelificou 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%.

5.6. Copolimerização Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate em solução - Semi-contínuo

5.6.1. Semi-contínuo - SC30

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

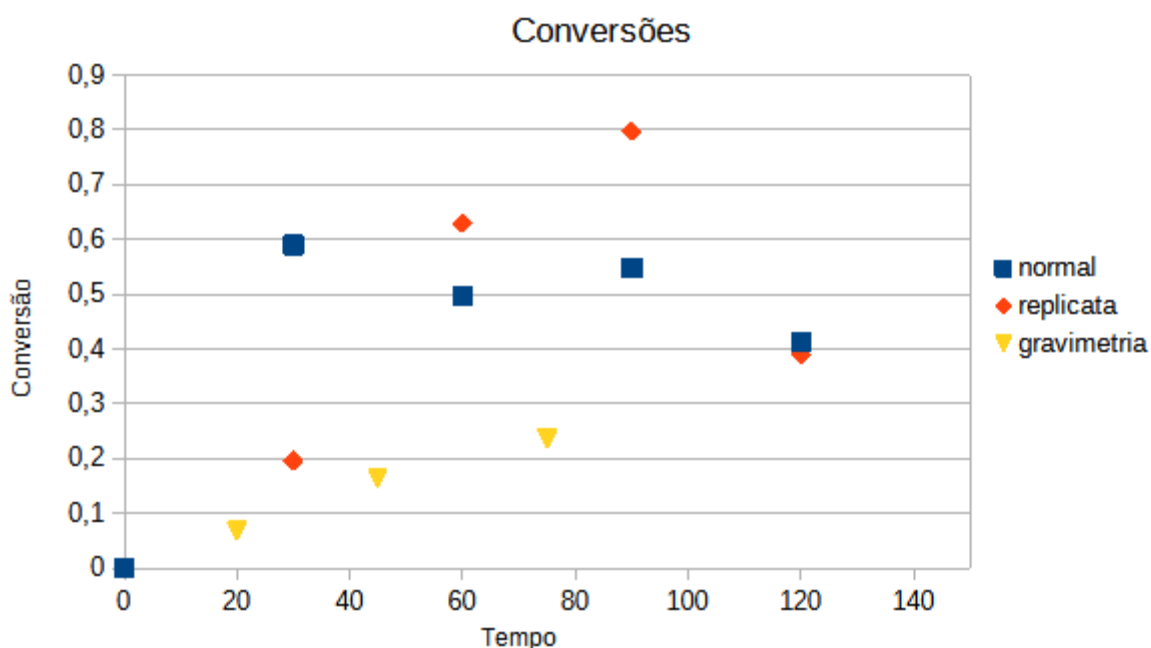
Tabela 19 - Massas Batelada

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

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 37, apresentando as conversões de STY e TMPTA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 38, apresentando as concentração média do STY e o Figura 39 apresentando a concentração média do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 37 - Conversões STY, TMPTA e gravimetria.



Fonte: autor

Figura 38 - Média das concentrações STY

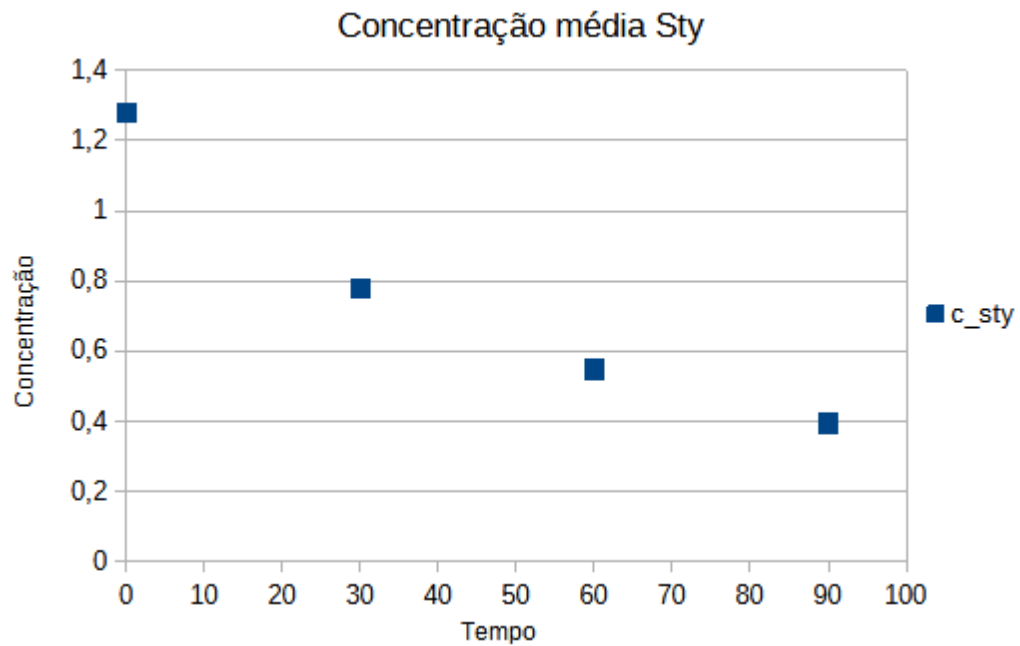
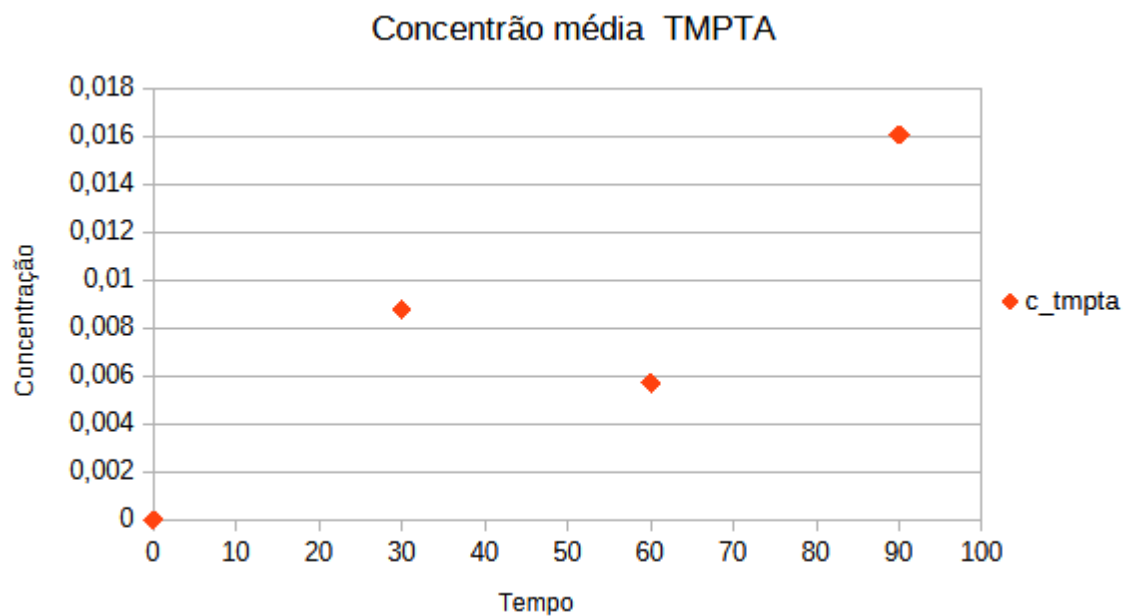


Figura 39 - Média das concentrações TMPTA



O experimento gelificou 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.

5.6.2. Semi-contínuo - SC150

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

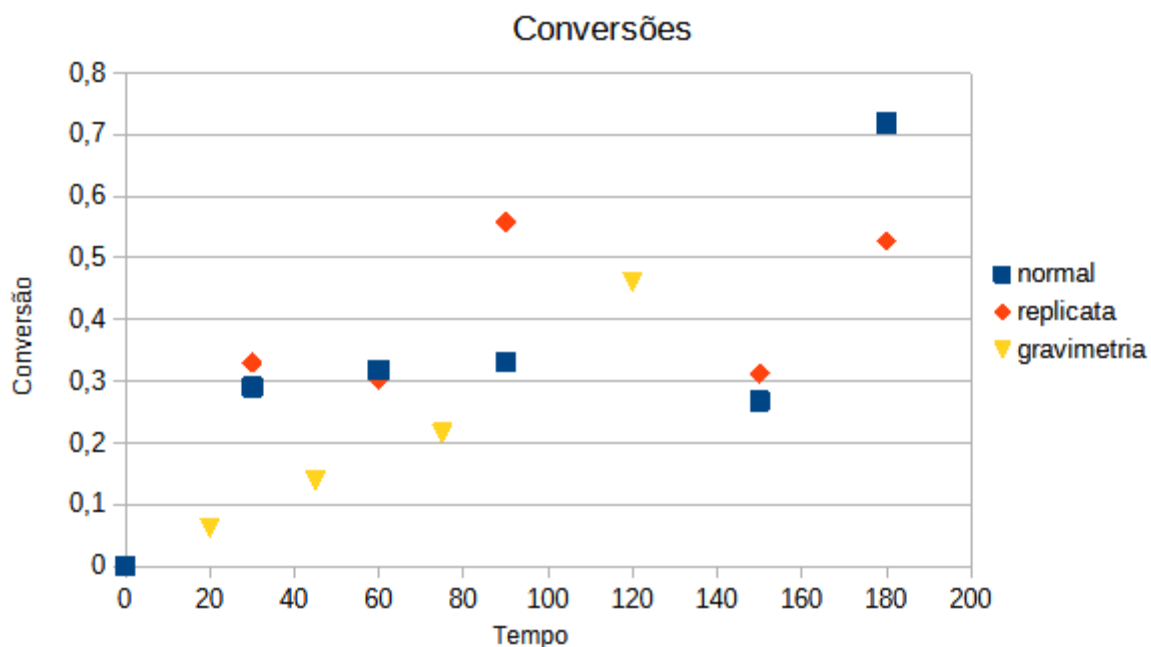
Tabela 20 - Massas Batelada

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

Fonte: autor

Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 40, apresentando as conversões de STY e TMPTA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 41, apresentando as concentração média do STY e o Figura 42 apresentando a concentração média do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 40 - Conversões STY, TMPTA e gravimetria.



Fonte: autor

Figura 41 - Média das concentrações STY

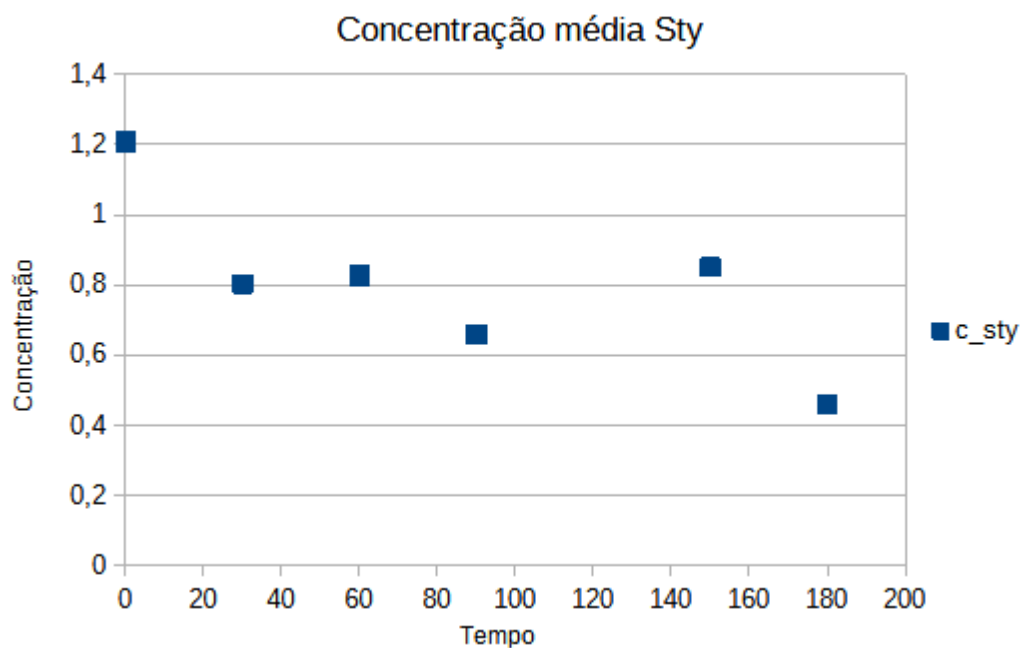
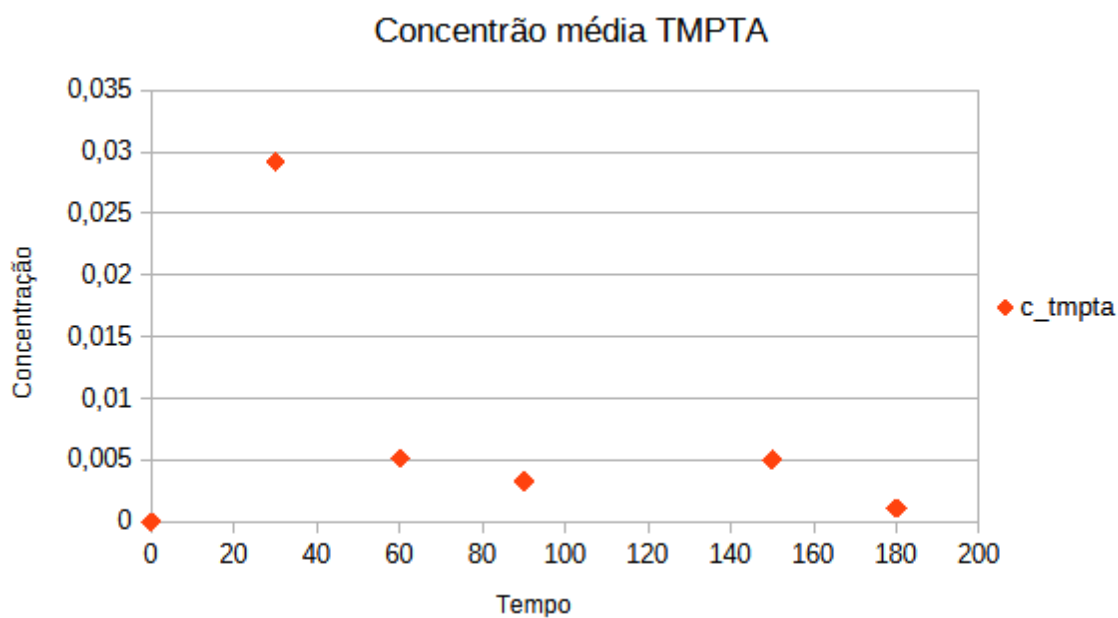


Figura 42 - Média das concentrações TMPTA



O experimento gelificou com 3 horas e 3 minutos de reação, os dados foram compatíveis com o esperado, com uma conversão de 50%.

5.6.3. Semi-contínuo - SC270

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

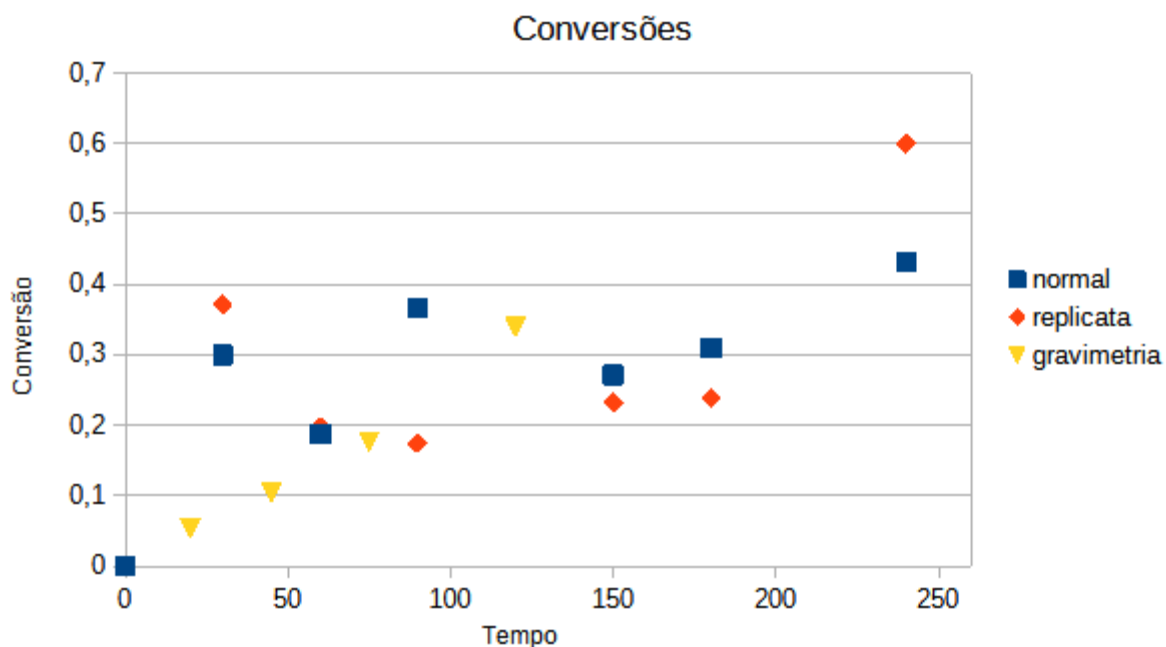
Tabela 21 - Massas Batelada

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

Fonte: autor

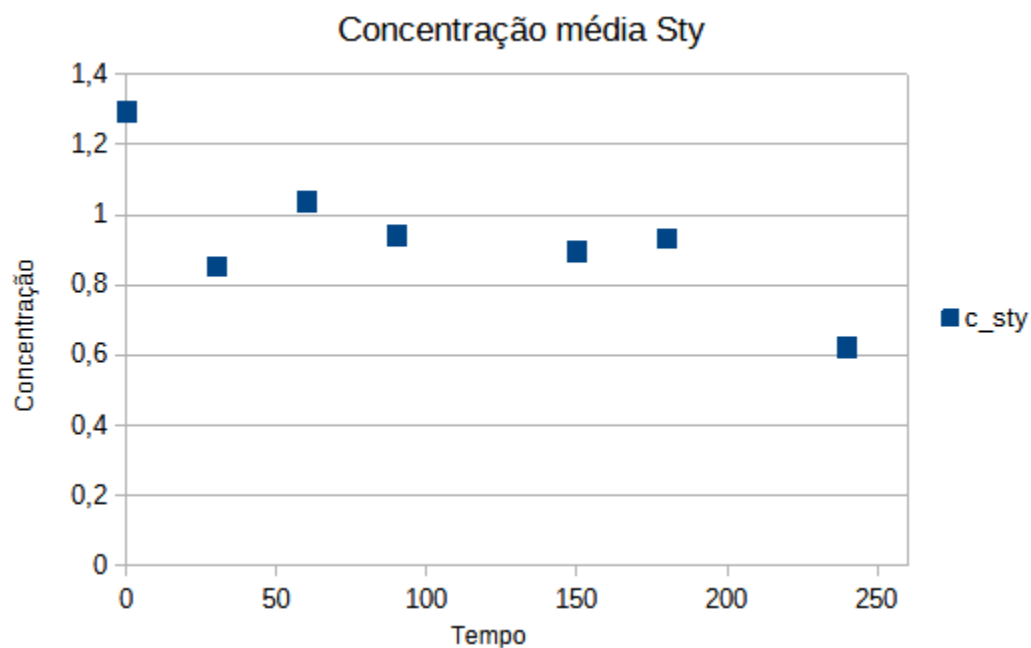
Com os dados obtidos e calculados montou-se o Figura 43, apresentando as conversões de STY e TMPTA no cromatógrafo e na gravimetria, o Figura 44, apresentando as concentração média do STY e o Figura 45 apresentando a concentração média do TMPTA, todos eles em relação ao tempo de coleta.

Figura 43 - Conversões STY, TMPTA e gravimetria.



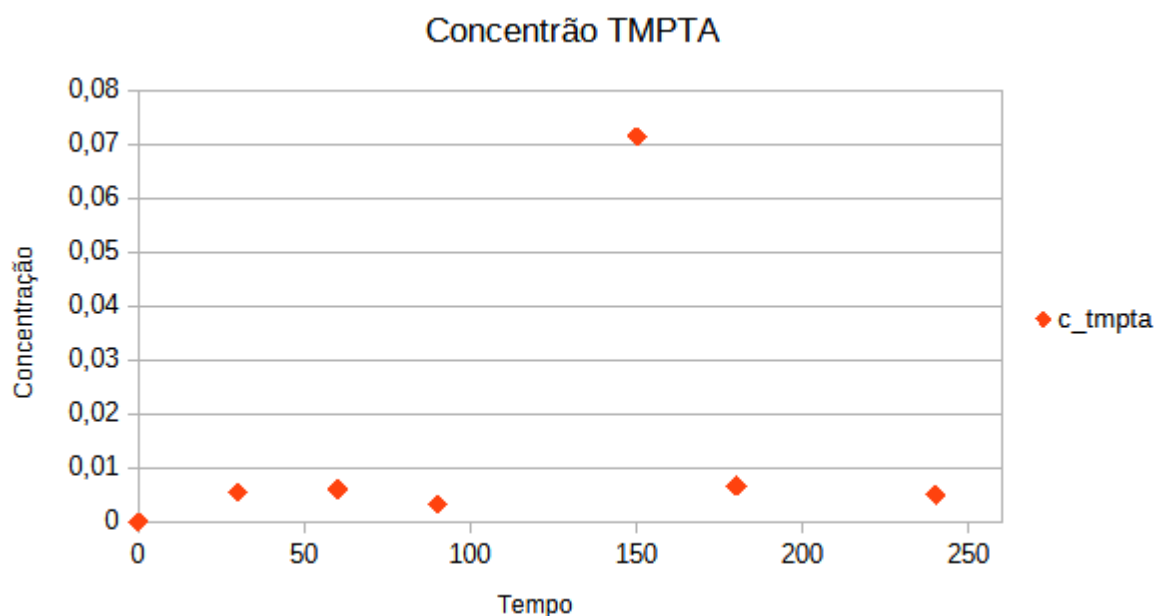
Fonte: autor

Figura 44 - Média das concentrações STY



Fonte: autor

Figura 45 - Média das concentrações TMPTA



Fonte: autor

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

5.7. Análises dados

Através dos dados, 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.

5.8. Polimerização em suspensão com TrimethylolPropane Triacrylate

Realizou-se 5 processos distintos, para cada processo, pesou-se as massas de reagente presentes na Tabela 22 a seguir.

Tabela 22 - Massas 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
STY (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 23 a seguir:

Tabela 23 - Massas secas das resinas

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

Fonte: autor

Utilizou-se o ácido sulfúrico para ocasionar a modificação dos catalisadores, especificamente, nos sítios ativos. Obteve-se massa constante da resina sulfonada, também, após, aproximadamente, 3 dias. Colocou-se os resultados na Tabela 24 a seguir:

Tabela 24 - 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 para a caracterização. Colocou-se os resultados na Tabela 25 a seguir:

Tabela 25 - CTI das resinas

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

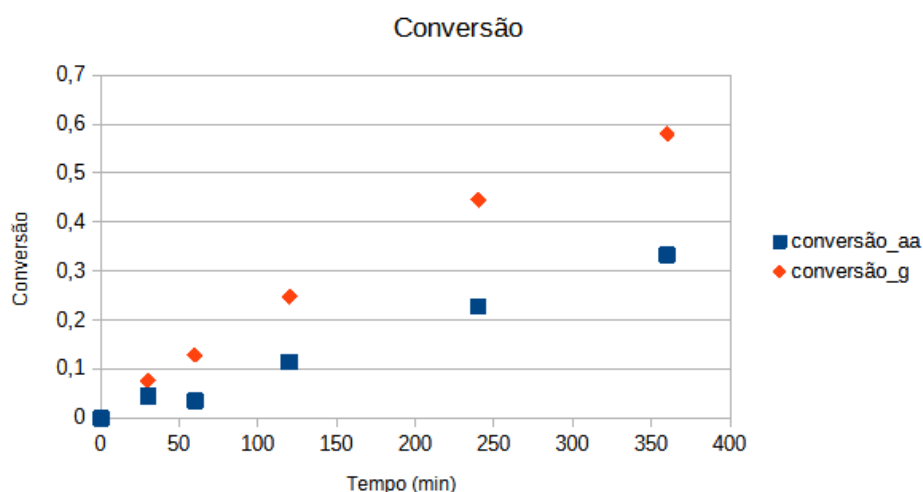
Fonte: autor

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

5.9. Reator tubular - Catálise Estireno / TrimethylolPropane Triacrylate

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 46.

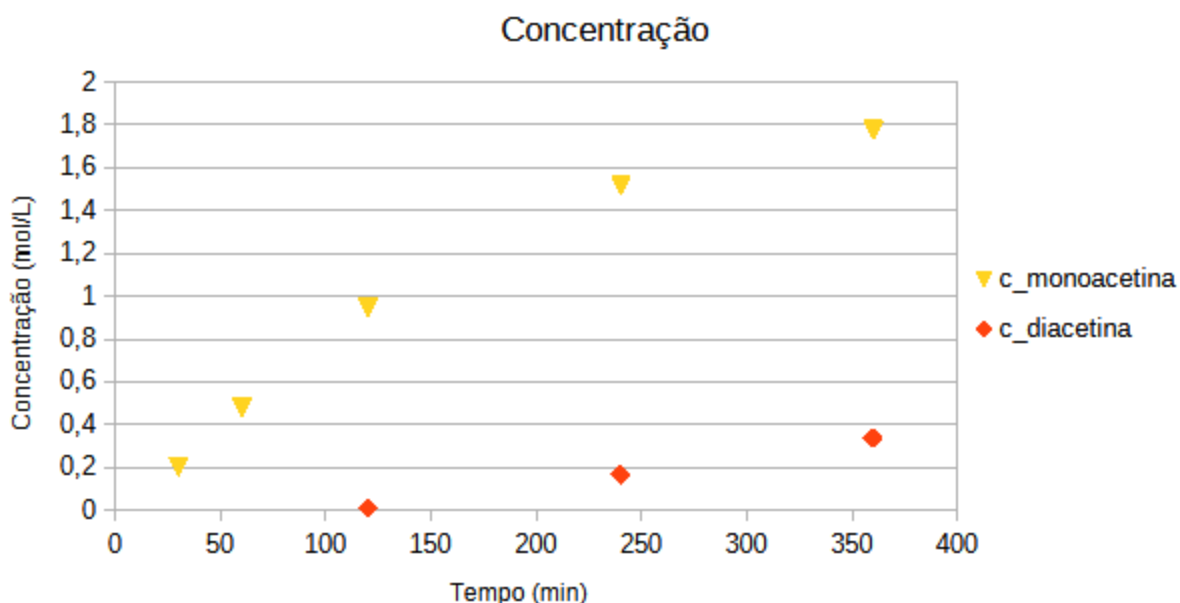
Figura 46 - Conversão catálise



Fonte: autor

Calculou-se as concentrações de mono, di e triacetina através dos dados do cromatógrafo e apresentou-se nas Figuras 47, 48 e 49, respectivamente.

Figura 47: Concentração



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, quanto maior, maior será o contato.

6. Conclusão

O estudo cinético da copolimerização apresentou curvas semelhantes às esperadas, 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 após todas as coletas, utilizou-se banho de gelo, 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 a gelificação, 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.

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, o processo mostrou-se viável.

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 abr. 2023.

7. MERCADO. Polimerização em Processos | Propeq Consultoria. Propeq. Disponível em: <<https://propeq.com/polimerizacao-em-processos/>>. Acesso em: 27 abr. 2023.