

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Sinara Oliveira Dal Farra

**ESTUDO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO DA ACRILAMIDA
EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA RADICAL LIVRE: USUAL E
REDOX**

Florianópolis
2010

Sinara Oliveira Dal Farra

**ESTUDO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO DA ACRILAMIDA
EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA RADICAL LIVRE: USUAL E
REDOX**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis
2010

**ESTUDO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO DA ACRILAMIDA
EM SOLUÇÃO AQUOSA VIA RADICAL LIVRE: USUAL E
REDOX**

por

Sinara Oliveira Dal Farra

Dissertação julgada para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Prof^ª. Dr^ª. Claudia Sayer

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Florianópolis, Março de 2010.

*Não importa o que
digam ou pensem de
você, surpreenda
sempre!*

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fortaleza e fonte inesgotável de fé, obrigada pela vida repleta de oportunidades, pelo acolhimento e conforto em cada instante de sofrimento e dúvida.

Aos meus pais Varci e Patricia, pela educação e princípios de vida, tão digna e pacientemente ensinados. E, por nunca duvidarem de minha capacidade de superação, mesmo nos momentos em que até eu duvidei.

Ao meu irmão Eduardo, que mesmo residindo em outro país soube compreender e respeitar minhas decisões.

Aos meus amigos do coração, por compreenderem minha ausência física em momentos importantes de suas vidas.

A Flávia, companheira de todas as horas, por acreditar com tanta firmeza na minha competência. Pelo carinho, apoio e amizade incondicionais, tantas vezes necessários.

Ao meu orientador Ricardo Machado, pela orientação.

Aos colegas de Laboratório - LCP, por cada olhar, cada sorriso, cada gesto. Símbolos de estímulo e motivação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

A todos e não menos importantes, que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento de polímeros hidrossolúveis à base de acrilamida tem recebido cada vez mais atenção por não resultarem em resíduos nocivos à saúde e ao meio ambiente. De acordo com a aplicabilidade, podem ser definidas rotas de síntese e controle de massa molar. Paralelamente ao desenvolvimento de poliacrilamidas a construção de modelos matemáticos e sua validação experimental é ponto determinante para o controle e refino das técnicas de obtenção. O objetivo deste trabalho foi o estudo da síntese e do mecanismo cinético da polimerização aquosa da acrilamida, além da elaboração do modelo matemático e sua posterior validação. Para tanto, foi utilizado um reator do tipo tanque agitado operando em batelada, encamisado; contendo água como solvente em presença de persulfato de potássio como iniciador e 2-mercaptoetanol como agente redutor. O estudo cinético da polimerização da acrilamida via radicais livres, usual e par redox, foi dividido em sete etapas para facilitar a compreensão dos resultados. Foram realizados os cálculos dos parâmetros cinéticos referentes à dependência das variações nas concentrações de acrilamida entre 0,25 – 2,00 mol/L, de persulfato de potássio entre $0,75 \times 10^{-3}$ – $2,75 \times 10^{-3}$ mol/L e 2-mercaptoetanol entre $4,87 \times 10^{-5}$ – $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L, ainda, avaliou-se a influência da temperatura na taxa inicial de polimerização entre $30 - 75 \pm 1^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos na avaliação dos parâmetros cinéticos estão de acordo com os dados publicados por outros autores na literatura. O modelo matemático proposto empregou equações diferenciais ordinárias, na sequência, aplicou-se o método dos momentos para efetuar a simulação. Os resultados simulados representaram adequadamente os resultados experimentais, no que se refere às conversões e as ordens de grandeza das massas molares para o polímero resultante. A taxa inicial de polimerização em sistemas par redox sofreu maior aceleração, comparando-se com o sistema usual. Foram realizadas outras avaliações do polímero, como o efeito do pH no meio reacional em condições experimentais distintas, viscosimetria, cromatografia de permeação em gel e espectroscopia no infravermelho, todas as análises apresentaram concordância com a literatura.

Palavras Chave: Poliacrilamida, reatores de polimerização, polimerização em solução, polieletrólito, modelagem matemática.

ABSTRACT

The development of water soluble polymers based on acrylamide has received increasing attention do not result in residues harmful to health or the environment. According to the applicability, can be defined routes of synthesis and control of molar mass. Parallel to the development of polyacrylamides construction of mathematical models and experimental validation is crucial to the control point and refining the techniques of production. The objective was to study the synthesis and kinetic mechanism of aqueous polymerization of acrylamide, besides the elaboration of the mathematical model and its subsequent validation. For this, we used a reactor operating in batch, jacketed and agitated, with water as solvent in the presence of potassium persulfate as initiator and 2-mercaptoethanol as reducing agent. The kinetic study of acrylamide polymerization via free radicals usual and redox couple was divided into seven stages to facilitate understanding of results. We carried out the calculations of the kinetics parameters relating to the dependence of variations in the concentrations of acrylamide in the range from 0.25 – 2.00 mol/L, potassium persulfate in the range from 0.75×10^{-3} – 2.75×10^{-3} mol/L and 2-mercaptoethanol in the range from 4.87×10^{-5} - 7.69×10^{-4} mol / L also evaluated the influence of temperature on initial rate of polymerization in the range from 30 - 75 ± 1 ° C. The results obtained in the evaluation of the kinetic parameters are consistent with data published by other authors in the literature. The suggested mathematical model used ordinary differential equations after we applied the method of moments to make the simulation. The simulated results adequately represent the experimental results with regard to conversions and orders of magnitude of molecular weights for the resulting polymer. The initial rate of polymerization redox systems suffered the greatest acceleration, comparing with the usual system. Other analysis were performed in the polymer as the effect of pH on the reaction in different experimental conditions, viscosimetry, gel permeation chromatography and infrared spectroscopy all analysis showed agreement with the literature.

Keywords: Polyacrylamide, polymerization reactors, solution polymerization, polyelectrolytes, mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da unidade experimental.....	13
Figura 2: Unidade experimental utilizada.	13
Figura 3: Viscosímetro Ubbelohde.....	18
Figura 4: pHmetro digital 2000 AN microprocessado, Analion.	20
Figura 5: Espectrofotômetro modelo FTLA 2000 fabricado por ABB. 21	
Figura 6: Efeito da concentração de AM na taxa inicial de polimerização. [AM] = 0,25 – 1,50 mol/L, [KPS] = $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e T= $55 \pm 1^\circ\text{C}$	22
Figura 7: Efeito da concentração de AM na taxa inicial de polimerização. Ampliação dos 45 minutos iniciais de polimerização... 23	
Figura 8: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do logaritmo da concentração inicial de acrilamida.	24
Figura 9: Efeito da concentração de KPS na taxa inicial de polimerização. [AM] = 1,00 mol/L, [KPS] = $0,75 \times 10^{-3}$ – $2,75 \times 10^{-3}$ mol/L e 25	
Figura 10: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do logaritmo da concentração inicial de persulfato de potássio.	26
Figura 11: Efeito da temperatura na taxa inicial de polimerização.	27
Figura 12: Relação entre $\ln R_{p0}$ em função de $1/T$	27
Figura 13: Gráfico comparativo entre simulação e polimerização usual experimental para conversão em função do tempo.	35
Figura 14: Efeito da concentração de AM na taxa inicial de polimerização. [AM] = 0,25 – 2,00 mol/L, [KPS] = $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, . 36	
Figura 15: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do Logaritmo da concentração inicial de acrilamida.....	37

Figura 16: Efeito da concentração de KPS e RSH na taxa inicial de polimerização. [KPS] = $0,75 \times 10^{-3}$ – $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, [RSH] = $2,56 \times 10^{-4}$ – $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L, [AM] = 0,5 mol/L e T= $55 \pm 1^\circ\text{C}$. *10% em massa da concentração de KPS.....	38
Figura 17: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do Logaritmo da concentração inicial de persulfato de potássio.....	39
Figura 18: Efeito da concentração de RSH na taxa inicial de polimerização. [RSH] = $4,87 \times 10^{-5}$ mol/L – $3,90 \times 10^{-4}$ mol/L, [AM] = 1,00 mol/L, [KPS] = $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e T= $55 \pm 1^\circ\text{C}$	41
Figura 19: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do Logaritmo da concentração inicial de 2-mercaptoetanol.....	42
Figura 20: Efeito da temperatura na taxa inicial de polimerização. [AM] = 1,00 mol/L, [KPS] = $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, [RSH] = $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L.	43
Figura 21: Relação entre $\ln R_{p0}$ em função de $1/T$	43
Figura 22: Gráfico comparativo entre simulação e polimerização por redox experimental para conversão em função do tempo.	51
Figura 23: Viscosidade reduzida em função da [PAM].	53
Figura 24: Efeito do pH em sistema usual e por redox.....	60
Figura 25: Número de ondas do espectro de infravermelho obtido para a poliacrilamida.....	61
Figura 26: Espectro de Infravermelho para poliacrilamida.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Etapas do procedimento experimental.....	14
Tabela 2: Parâmetros cinéticos e propriedades físicas para a polimerização via radicais livres, usual e par redox, da poliacrilamida.	34
Tabela 3: Taxa inicial de polimerização de acordo com suas respectivas concentrações de AM.	37
Tabela 4: Valores de viscosidade obtidos para diferentes concentrações de poliacrilamida a $30,0 \pm 0,1$ °C.	52
Tabela 5: Viscosidade intrínseca e massa molar da poliacrilamida.	53
Tabela 6: Grupo 1 - Resultados de M_w conversão.....	54
Tabela 7: Grupos 2, 6 e 7 - Resultados de M_w e conversão.....	55
Tabela 8: Grupo 3 – Resultados de M_w e conversão.	56
Tabela 9: Grupos 4 e 5 - Resultados de M_w e conversão.	57
Tabela 10: Resultados de M_w as amostras diluídas.	58
Tabela 11: Efeito no pH final com a variação de 2-mercaptoetanol.	60
Tabela 12: Classificação das bandas de absorção do espectro de FTIR da poliacrilamida.....	62

SIMBOLOGIA

Símbolo	Definição
a	Constante da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada
AM	Acrilamida
D_n, D_m, D_{n+m}	Cadeia polimérica inativa
d	Constante da taxa de decomposição do iniciador
E_a	Energia de ativação
f	Eficiência do iniciador
$FTIR$	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HSO_4^-	Molécula de bissulfato
I	Molécula de iniciador
K	Constante da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada
KPS	Persulfato de potássio
k_D, k_{D1}	Constante cinética da taxa de decomposição do iniciador
k_{D2}	Constante cinética da taxa de decomposição do agente de transferência de cadeia
k_{di}	Constante cinética da taxa de dimerização
k_I	Constante cinética da taxa de iniciação
k_P	Constante cinética da taxa de propagação
k_{tc}	Constante cinética da taxa de terminação por combinação
k_{td}	Constante cinética da taxa terminação por desproporcionamento
k_{TR}	Constante da taxa de transferência para monômero
M	Molécula de monômero

m_1	Massa de polímero
m_2	Massa de polímero + metanol
m_3	Massa de polímero precipitado
m_4	Massa de polímero seco
$P_1^\bullet, P_2^\bullet, P_n^\bullet, MRS^\bullet$	Cadeia polimérica com centro ativo
$P_{n+1}^\bullet, P_n^\bullet, P_m^\bullet, M_{n+1}RS^\bullet$	Poliacrilamida
PAM	Índice de polidispersão
P_d	Peso molecular
PM	Constante Universal dos gases
R	Radical do iniciador
R^\bullet	Taxa Inicial de polimerização
R_{p0}	Radical do agente redutor com centro ativo
RS^\bullet	2-mercaptoetanol
RSH	Molécula de dímero
$RSSR$	Temperatura
T	Tempo de escoamento da solução
$t_{solução}$	Tempo de escoamento do solvente
$t_{solvente}$	Conversão
x	Concentração de acrilamida
$[AM]$	Concentração da cadeia polímero morto
$[D_n]$	Concentração de iniciador
$[I]$	Concentração persulfato de potássio
$[KPS]$	Concentração de monômero
$[M]$	Concentração inicial de monômero
$[M_0]$	Concentração da cadeia polimérica em crescimento
$[P], [P_1^\bullet], [P_n^\bullet], [P_m], [P_{n-m}]$	Concentração de radicais do iniciador
$[R^\bullet]$	Concentração de radical do agente redutor com centro ativo
$[RS^\bullet]$	

$[RSH]$

Concentração 2-mercaptoetanol

 $[RSSR]$

Concentração de dímeros

Letras gregas η_{esp}

Viscosidade Específica

 η_{red}

Viscosidade Reduzida

 η_{rel}

Viscosidade Relativa

 $[\eta]$

Viscosidade Intrínseca

 λ_0

Momento zero do polímero “MORTO”

 λ_1

Momento um do polímero “MORTO”

 λ_2

Momento dois do polímero “MORTO”

 λ_k k-ésimo momento do polímero
“MORTO” μ_0

Momento zero do polímero “VIVO”

 μ_1

Momento um do polímero “VIVO”

 μ_2

Momento dois do polímero “VIVO”

 μ_k

k-ésimo momento do polímero “VIVO”

 μ_n

Massa molar numérica média

 μ_w

Massa molar ponderal média

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Polímeros Hidrossolúveis	4
2.1.1. Conceito.....	4
2.1.2. Classificação.....	4
2.2. Degradação da poliacrilamida.....	4
2. 3. Características de Mercado para a Poliacrilamida	5
2.4. Mecanismos de Iniciação da Reação	6
2.4.1 Sistema Par Redox.....	6
2.4.2. Mecanismo Cinético da Polimerização Via Radical Livre ...	7
2.5. Polimerização em Solução.....	9
2.5.1. Fenômenos Ligados ao Efeito Difusional.....	9
2.5.1.1. Introdução.....	9
2.5.1.2. Efeito Gel	10
2.5.1.3. Efeito Vítreo.....	10
2.5.1.4. Efeito Gaiola.....	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1. Reagentes.....	12
3.2. Unidade Experimental	12
3.3. Procedimentos Experimentais.....	14
3.4. Análises.....	16
3.4.1. Análise Gravimétrica.....	16
3.4.2. Viscosimetria	16
3.4.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	18
3.4.4. Medida de pH	19

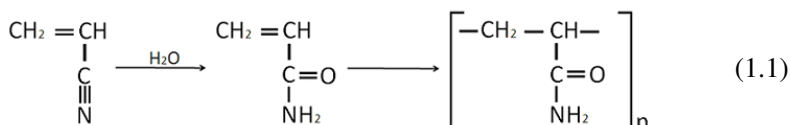
3.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Polimerização da Acrilamida Via Radical Livre Usual	22
4.1.1. Efeito da Concentração de Monômero	22
4.1.2. Efeito da Concentração de Iniciador.....	24
4.1.3. Efeito da Temperatura	26
4.1.4. Modelagem Matemática	28
4.1.4.1 Mecanismo Cinético para a Polimerização da Acrilamida via Radical Livre Usual.....	28
4.1.4.2 Modelo Simplificado Proposto.....	29
4.1.4.3. Método dos Momentos	31
4.1.4.4. Validação Modelo Proposto	33
4.2. Polimerização da Acrilamida em Sistema Par Redox.....	35
4.2.1. Efeito da Concentração de Monômero	35
4.2.2. Efeito da Concentração de Iniciador e Agente Redutor.....	38
4.2.3. Efeito da Concentração Agente Redutor.....	40
4.2.4. Efeito da Temperatura	42
4.2.5. Modelagem Matemática	44
4.2.5.1 Mecanismo Cinético para a Polimerização da Acrilamida via Radical Livre Par Redox.....	44
4.2.5.2 Modelo Simplificado Proposto.....	45
4.2.5.3. Método dos Momentos	49
4.2.5.4. Validação Modelo Proposto	50
4.3. Análises.....	51
4.3.1. Viscosimetria	51
4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	54

4.3.3. Efeitos no pH.....	58
4.3.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	61
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	64
5.1. Conclusões	64
5.2. Sugestões	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o interesse da indústria em minimizar os impactos ambientais ampliou os investimentos no desenvolvimento de polímeros hidrossolúveis, pois os mesmos são menos prejudiciais ao meio ambiente com índices de concentração de monômero residual mínimos, sendo um segmento importante economicamente para a indústria química (GIZ, 2001). Os polímeros hidrossolúveis possuem uma extensa gama funcional e benefícios para as mais variadas aplicações. Eles atuam como espessantes, estabilizantes (controle de emulsões e suspensões), emulsificantes, modificadores reológicos e condicionadores; podem ser sintéticos como a poliacrilamida ou naturais como a quitosana.

Neste contexto, dentre os polímeros hidrossolúveis mais estudados destaca-se a poliacrilamida que é sintetizada a partir da polimerização da acrilamida, a qual deriva da acrilonitrila através da hidrólise catalítica ou da bioconversão (VOGEL, 1981). Conforme representado na Equação 1.1:



A poliacrilamida pode ser sintetizada por diferentes métodos: iniciação via radicais livres, iniciação eletroquímica, ondas ultrasônicas, sensibilidade fotoquímica, radiação ultravioleta, radiação por transmissão de elétrons e sistema redox aquoso (SIYAM, 2001). A síntese da poliacrilamida pode resultar tanto em homopolímeros como em copolímeros classificados em: aniônicos, catiônicos e não-iônicos (NEUMANN et al, 1991).

Em vista disto, surge a necessidade de estudar e analisar a polimerização da acrilamida, pois produtos a base de poliacrilamida têm vasta aplicação industrial em áreas como: tratamento de água, material têxtil e de impressão, gel de eletroforese, produção de papel, recuperação de petróleo, refino de açúcar, processamento mineral e melhorias do solo. Estes produtos apresentam entre suas características o baixo custo e a baixa toxicidade; sendo solúvel em várias concentrações aquosas, temperaturas e valores de pH (CHAUVETEAU; LECOURTIER, 1998).

Poliacrilamidas modificadas reologicamente ampliam significativamente seu campo de atuação, mas é importante ressaltar que a aplicação depende de sua estrutura e massa molar (HUNKELER, 1991). Poliacrilamidas de cadeias longas são capazes de produzir elevadas taxas de sedimentação (GÓIS; LIMA; MELO; 2003). Característica típica de polieletrólitos que atuam com alta eficiência em processos de coagulação-floculação.

Portanto, a solubilidade desses polímeros em água depende do grau de hidrólise, da massa molar e da tendência em formar pontes de hidrogênio em solução aquosa (AMJAD, 1998).

A miscibilidade entre dois componentes é favorecida quanto maior for a proximidade dos seus parâmetros de solubilidade, a mesma é definida pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ), onde seu baixo valor é característico de substâncias apolares, enquanto que valores altos indicam substâncias capazes de formar ligações de hidrogênio.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é o estudo da síntese e do mecanismo cinético da polimerização aquosa da acrilamida. Os objetivos específicos são:

- a) avaliar o mecanismo e a modelagem, em sistemas com iniciador hidrossolúvel e par redox, por meio da aplicação do mecanismo cinético via radical livre;
- b) realizar a análise e avaliação de dados experimentais do polímero obtido, por meio das técnicas de gravimetria, viscosimetria, cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e pH. Com estas técnicas visou-se obter uma base de dados que esclareçam os dados cinéticos obtidos experimentalmente.

No processo de síntese da poliacrilamida desenvolvido neste estudo ocorreram algumas dificuldades no que diz respeito à escassez de literatura direcionada e atualizada aos dados cinéticos e de caracterização do polímero propriamente dito. Assim, a etapa experimental e a comparação em termos de comportamento com outros polímeros da família dos vinílicos e acrílicos foi de fundamental importância para o desenvolvimento desta.

Para melhor compreensão no desenvolvimento da metodologia e dos resultados obtidos desta dissertação, estruturou-se-a em 5 capítulos, incluindo este introdutório.

Desta forma, o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica abordando sobre a conjectura de polímeros hidrossolúveis, conceito e mecanismo cinético da polimerização aquosa via radical livre.

O capítulo 3 é destinado à descrição dos materiais, metodologia experimental aplicada e detalhamento da estrutura experimental.

O capítulo 4 expõe os resultados obtidos experimentalmente para a conversão do monômero em polímero, os cálculos dos parâmetros cinéticos, os mecanismos cinéticos, par redox e usual, propostos e à modelagem matemática simplificada com os balanços molares e a aplicação do método dos momentos, além de outras análises para a avaliação da poliacrilamida.

O capítulo 5 aborda as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica abordando os polímeros hidrossolúveis, conceito e mecanismo cinético da polimerização aquosa via radicais livres.

2.1. Polímeros Hidrossolúveis

2.1.1. Conceito

Trata-se de polímeros que possuem hidrossolubilidade e sua dissolução em água não resulta em resíduos nocivos à saúde e ao meio ambiente. Podem dissolver-se em temperatura ambiente ou necessitar de aquecimento, conforme o tamanho da cadeia polimérica.

2.1.2. Classificação

Os polímeros hidrossolúveis estão divididos em homopolímeros ou copolímeros e classificam-se em neutros, aniônicos e catiônicos. São utilizados nas indústrias de tecido, papel e petróleo como agente auxiliar no processo de coagulação-floculação atuando como clarificante. Eles têm sido estudados ao longo dos tempos, para aplicação em áreas como produtos de higiene pessoal e medicina.

A classificação dos polímeros perante IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) impetra a poliacrilamida (ou propenamida) como polímero de adição; onde monômeros são adicionados a cadeia de polímero em crescimento.

Fachri (2004) estudou a cinética de polimerização em suspensão da acrilamida em mistura de metanol-água iniciada com persulfato de potássio e conclui que a taxa de reação é influenciada pela temperatura, concentração de monômero e iniciador onde, o aumento desses parâmetros resulta no aumento da conversão.

2.2. Degradação da poliacrilamida

O monômero de acrilamida é responsável por um vasto grupo de polímeros e copolímeros, os quais vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas. Entre suas aplicações destaca-se: floculante para o tratamento de água potável, operações em campo petrolífero, retenção de água em solo arenoso, processo de recuperação de carvão, refinarias de açúcar, minas de lixiviação mineral, gel para eletroforese, floculantes

na manufatura de papel e adesivos, cimento usado como barreira contra infiltração de água subterrânea e aplicações biomédicas. (GIROTO, 2007).

Há uma longa discussão a respeito da possibilidade da acrilamida residual presente no material polimérico e se a poliacrilamida pode degradar e voltar ao monômero (CAULFIELD et al., 2002).

A acrilamida é severamente neurotóxica, suspeita de ser carcinogênica, podendo ser absorvida por todas as fontes de exposição corporal. Causa irritação dos olhos e vias respiratórias além da pele sendo, rapidamente absorvido pela mesma. A inalação pode causar sonolência, sensação de formigamento, intoxicações severas devem causar danos permanentes nos nervos. Pode afetar o sistema reprodutivo e agir como teratogênico. Ingestão pode acusar envenenamento. A exposição prolongada pode causar danos ao sistema nervoso central e periférico.

Acrilamida tem sido classificada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U. S. Environmental Protection Agency – EPA) como provável carcinogênico ao humano fazendo parte do grupo B2. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) classifica a acrilamida na classe 1 permitindo o limite para descarte em águas doces na concentração de 0,5 µg/L, de acordo com a resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

Poliacrilamida não é tóxica a nenhum tipo de organismo, entretanto é suscetível a diferentes processos degradativos dependendo da natureza do polímero, das impurezas presentes e das condições a que ela é exposta. Reações de degradação são geralmente irreversíveis e alteram as propriedades físicas e químicas do polímero (GIROTO, 2007).

Caulfield et al. (2003) estudaram a estabilidade da poliacrilamida obtida por diferentes sistemas de iniciação; por redox, térmica, foto iniciada e com peróxido de oxigênio, sob influência térmica e de radiação ultravioleta. Os experimentos mostraram que, a poliacrilamida exposta à radiação ultravioleta libera cerca de 50 ppm de monômero em 10 dias, o que foi cominado a cisão aleatória das cadeias.

2. 3. Características de Mercado para a Poliacrilamida

Na última década, o amplo interesse no estudo e desenvolvimento de polímeros hidrossolúveis vem crescendo devido às exigências ambientais que cada vez mais impossibilitam o uso de produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente. Dentre os polímeros hidrossolúveis mais estudados ganha destaque a poliacrilamida que pode

ser sintetizada por diferentes métodos resultando tanto em homopolímero como em copolímeros. A poliacrilamida, que apresenta entre suas características o baixo custo e baixa toxicidade; é um polímero sintético obtido através da polimerização da acrilamida e é bastante versátil em água, sendo solúvel em várias concentrações, temperaturas e valores de pH (CHAUVETEAU; LECOURTIER, 1998).

Polímeros hidrossolúveis de acrilamida podem ser preparados por diferentes técnicas de polimerização como: iniciação via radicais livres, iniciação eletroquímica, agitação ultra-sônica, sensibilidade fotoquímica, radiação ultravioleta, radiação por transmissão de elétrons e sistema redox aquoso (SIYAM, 2001). Produtos a base de poliacrilamida tem vasta aplicação industrial nas áreas de tratamento de água, matéria têxtil e de impressão, gel de eletroforese, papel, campo petrolífero, refino de açúcar e melhorias do solo. Industrialmente, polímeros hidrossolúveis devem tipicamente apresentar rápida dissolução em água. Em alguns casos os polímeros de alta massa molar são desejados de acordo com sua eficácia e custo de aplicação, entretanto, poliacrilamidas modificadas reologicamente ampliam significativamente seu campo de atuação, mas é importante ressaltar que a aplicação depende de sua estrutura.

2.4. Mecanismos de Iniciação da Reação

2.4.1 Sistema Par Redox

Sistemas pares redox são tipicamente misturas de agentes oxidantes e redutores, que em condições específicas reagem gerando radicais livres, além de possibilitarem a polimerização em baixas temperaturas (PEIFER, 2006).

Uma reação de oxidação-redução envolve transferência de elétrons entre elementos. Nestas reações há espécies que cedem elétrons (agente redutor), oxidando-se e outras que recebem elétrons (agente oxidante), reduzindo-se.

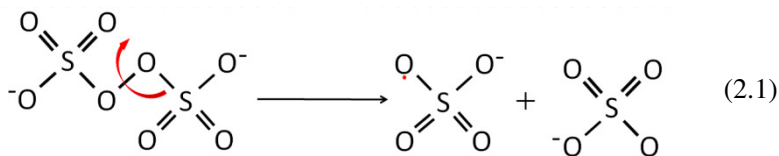
Os iniciadores geram radicais livres por dois mecanismos distintos, térmico ou redox. Usualmente compostos inorgânicos derivados de persulfato tem sido amplamente utilizados por dissociarem dois radicais aniônicos que atuam na iniciação tanto térmica quanto redox.

Para o sistema de polimerização em solução se faz necessário que o iniciador seja solúvel ao solvente utilizado. Entretanto, vários tipos de

iniciadores podem ser utilizados nos variados sistemas de polimerização, desde peróxidos orgânicos até raios UV.

No caso da polimerização da acrilamida via radical livre a iniciação pode ser dada por iniciadores hidrossolúvel ou organo-solúvel. Na literatura podem se encontrados diversos estudos, destacando-se Misra e Dubey (1979), Cho e Han e Kim (2000), Lin (2001) e Caulfield et al (2003).

A Equação 2.1 mostra a reação de decomposição do persulfato:



2.4.2. Mecanismo Cinético da Polimerização Via Radical Livre

As reações de polimerização em cadeia ocorrem através da reação entre os centros ativos de cada espécie, os chamados radicais, resultado no crescimento da cadeia polimérica de forma diferenciada e rápida com larga faixa de massa molar, além de moléculas de monômero que não reagiram.

Essas reações se processam em três etapas distintas e bem definidas: a iniciação, a propagação e a terminação.

Na iniciação as moléculas de monômero geram espécies químicas reativas. A etapa de iniciação pode ser térmica, onde temperaturas elevadas decompõem o monômero em radicais livres, ou química onde a utilização de iniciadores se faz necessária. Estes iniciadores geram íons ou radicais livres podendo ser chamada de polimerização radicalar, aniônica ou catiônica. Na propagação a espécie química gerada na iniciação vincula-se a uma molécula de monômero originando uma espécie química maior. Nesta etapa ocorre o crescimento da cadeia polimérica. Na etapa de terminação acontece a desativação do centro ativo que pode ocorrer por combinação de dois radicais ou pela formação de uma ligação dupla na extremidade da cadeia, pela transferência do átomo de hidrogênio entre cadeias. (GONÇALVES, 2003; MACHADO, 2004; NOGUEIRA, 2001; MACHADO, 1996; FRANCO, 2007; CORTINA, 2007; CONTAN, 2007; ALMEIDA, 2004; ODIAN, 1991).

O mecanismo de reação via radical livre pode ser descrito pelas Equações 2.2 a 2.7:

Iniciação:



Propagação:



Terminação:

Combinação



Desproporcionamento



Onde,

I	Molécula de iniciador
R^\bullet	Molécula radical iniciador
M	Molécula de monômero
$P_1^\bullet, P_2^\bullet, P_n^\bullet, P_{n+1}^\bullet, P_m^\bullet$	Cadeia polimérica com centro ativo
D_n, D_m, D_{n+m}	Cadeia polimérica inativa
k_d	Constante da taxa de decomposição iniciador
k_i	Constante da taxa de iniciação
k_p	Constante da taxa de propagação
k_{tc}	Constante da taxa de terminação por combinação

k_{td}

Constante da taxa de terminação por desproporcionamento

2.5. Polimerização em Solução

Em sistemas de polimerização em solução além do monômero e do iniciador utiliza-se um solvente que deve solubilizá-los formando um meio homogêneo (FRANCO, 2007). Através deste processo podem ser obtidos homopolímeros ou copolímeros, no caso de copolímeros o solvente deve ser comum a ambos os monômeros. O solvente ideal deve ter baixo ponto de ebulição e ser de fácil remoção do polímero além de apresentar baixo custo.

O polímero formado pode ser insolúvel ou solúvel ao solvente, no caso de ser insolúvel tem-se um processo chamado leito de lama onde o polímero precipita com o decorrer da polimerização sendo totalmente filtrado ao final. Se o polímero for solúvel, utiliza-se um não-solvente para precipitá-lo.

Polimerização em solução pode ser realizada em reatores tipo batelada, CSTR ou tubular. Em polimerizações em solução a temperatura e a viscosidade do meio reacional podem ser controladas devido à escolha do solvente ideal, o que confere a eficiência da troca térmica. Além disso, alguns dos produtos provenientes deste sistema têm aplicação direta, como é o caso da poli(acrilamida) desenvolvida neste estudo.

2.5.1. Fenômenos Ligados ao Efeito Difusional

2.5.1.1. Introdução

Antecedendo a incorporação do radical ativo a cadeia polimérica em formação é necessário que esse radical se difunda até a cadeia e na sequência alinhe seu centro ativo para que a reação possa ocorrer.

Ao início da reação onde a concentração de polímeros é reduzida existe facilidade na movimentação dos radicais. Conforme a concentração de polímero aumenta o espaço para movimentação se torna limitado, indicando controle difusional da reação e taxa de terminação diminuída. No fim da reação com taxas de conversão elevadas o espaço reacional para a movimentação do monômero está muito diminuído (MACHADO, 2004).

2.5.1.2. Efeito Gel

O fenômeno físico chamado autoaceleração, efeito gel ou efeito Trommsdorff ocorre com o aumento de radicais livres no meio reacional, como consequência, tem-se o aumento da taxa de polimerização. Neste momento a reação passa a ser controlada pela difusão (FRANCO, 2007).

O efeito gel é o maior problema em polimerização via radical livre, já que esses mecanismos envolvem reações entre moléculas de comprimento elevado. É constituída por uma elevação rápida e súbita da taxa global do processo e, portanto, também da viscosidade do meio (CIOFFI; HOFFMANN e JANSSEN, 2001 e MACHADO, 2007).

O efeito gel está relacionado tipicamente ao aumento de viscosidade no meio reacional (MACHADO, 2007), o que pode prejudicar a terminação dos radicais livres intermediários tornando a difusão molecular a etapa limitante da reação.

2.5.1.3. Efeito Vítreo

O efeito vítreo é a diminuição da constante cinética de propagação, causada pela dificuldade de movimentação as moléculas de monômero em um meio viscoso. Como consequência tem-se redução na velocidade de reação e na massa molar média das cadeias formadas (MACHADO, 2007). Isto ocorre caso a temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do meio reacional (monômero, solvente e polímero) (FRANCO, 2007).

Por conseguinte, o efeito vítreo tem relação com a etapa de propagação que por sua vez fica prejudicada devido a, redução do volume livre, caracterizando a limitação difusional da reação. (GONÇALVES, 2003).

2.5.1.4. Efeito Gaiola

Este efeito está diretamente relacionado com a eficiência do iniciador (FRANCO, 2007 e GONÇALVES, 2003). Na decomposição do iniciador, por alguns segundos, há formação de uma gaiola na qual o radical de iniciador fica envolto por moléculas de monômero e pelo solvente. Nesse momento os radicais de iniciador podem se recombinar voltando a sua forma inicial ou se decompor em radicais secundários, originando radicais inativos no meio reacional.

O efeito gaiola normalmente está associado ao efeito vítreo, devido ao tamanho da molécula de iniciador se assemelhar ao tamanho da molécula de monômero (MACHADO, 2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as informações referentes aos reagentes utilizados nos experimentos, a descrição da unidade experimental utilizada na obtenção do polímero, os procedimentos de uso adotados e, finalmente, as técnicas utilizadas na avaliação do polímero.

3.1. Reagentes

Utilizou-se a acrilamida (AM) com 98% em grau de pureza, o iniciador persulfato de potássio (KPS) com 99% em grau de pureza e o 2-mercaptoetanol (RSH) como agente redutor, os mesmos foram fornecidos por Vetec Química Fina Ltda., metanol P.A com grau de pureza 99,8% fornecido por F. Maia Indústria e Comércio Ltda., água destilada foi utilizada como solvente na reação. Com a finalidade de remover o oxigênio do meio reacional, o mesmo foi alocado em atmosfera com nitrogênio gasoso, fornecido por AGA. Todos os reagentes foram utilizados como recebido, pretendendo aproximar ao máximo as condições de obtenção industrial da poliacrilamida.

3.2. Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada para a realização dos experimentos referentes a esta produção polimérica foi composta por um reator do tipo tanque agitado operando em batelada, encamisado, agitado, de vidro borossilicato, sem chicanas, com diâmetro de 70 mm, altura de 120 mm, adquirido de Dist Indústria Comércio e Serviço Ltda. A tampa do reator possui quatro orifícios para o devido encaixe da haste do agitador, da conexão que liga ao condensador, a entrada de nitrogênio gasoso e o controlador de temperatura reacional.

O domínio de temperatura foi efetivado por meio de banho termocriostático modelo MQBTC 99-20, da marca Microquímica Equipamentos Ltda com sistema de controle proporcional-integral-derivativo (PID). O banho possui sistema de circulação fechada com a entrada e a saída da camisa do reator e a conexão foi feita por mangueiras de silicone.

A agitação foi realizada por agitador mecânico modelo 713, marca Fisatom Equipamentos Científicos Ltda, com haste de aço inox tipo âncora comprimento 350 mm e largura 45 mm, do mesmo fabricante do agitador.

A Figura 1 representa a unidade experimental descrita.

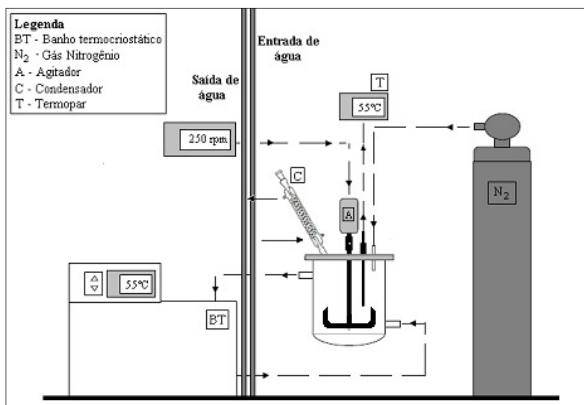


Figura 1: Esquema da unidade experimental.

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2003).

Na Figura 2 pode ser observada uma foto da estrutura utilizada na síntese da poliacrilamida.

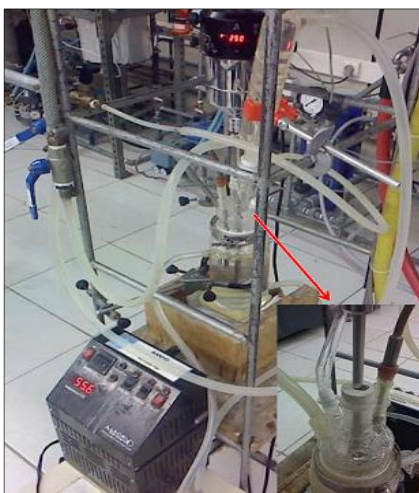


Figura 2: Unidade experimental utilizada.

3.3. Procedimentos Experimentais

Foram inseridos no reator a acrilamida e o 2-mercaptoetanol (apenas nas reações par redox), previamente diluídos em água sob agitação constante de 250 rpm e temperatura média de $40 \pm 1^\circ\text{C}$. Logo que a temperatura reacional de $55 \pm 1^\circ\text{C}$ (ou as variações entre $30 - 75 \pm 1^\circ\text{C}$) foi atingida adicionou-se o persulfato de potássio diluído em água. Após a adição completa do persulfato de potássio estipulou-se o tempo 0 (zero) de reação. Ao longo da reação, foram retiradas amostras de 5 mL da solução polimérica em intervalos de tempo pré-definidos para a construção da curva gravimétrica. Cada amostra foi precipitada com 10 mL de metanol a $-4 \pm 1^\circ\text{C}$ e seca em estufa do modelo A.8 digital/Ar forçado, adquirida de DeLeo Equipamentos Laboratoriais a $60 \pm 1^\circ\text{C}$ até a massa se manter constante.

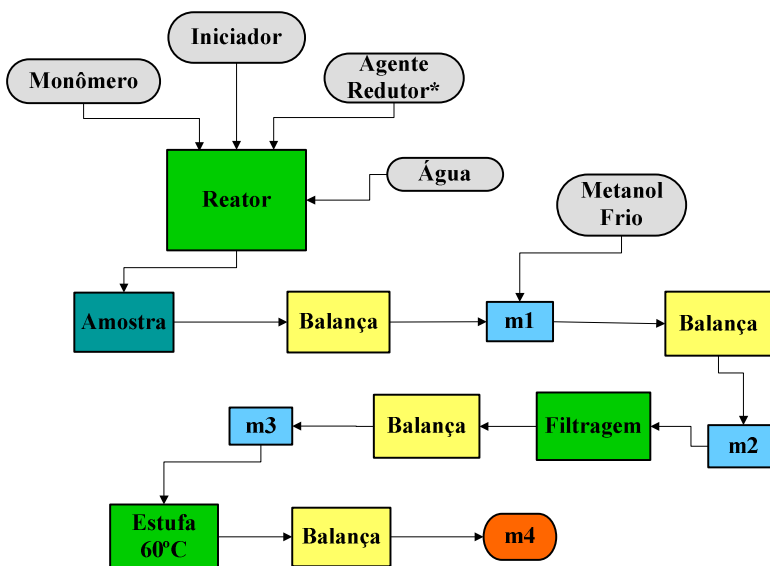
As reações foram divididas em etapas conforme observado na Tabela 1:

Tabela 1: Etapas do procedimento experimental.

	[AM] (mol/L)	[KPS] (mol/L)	[RSH] (mol/L)	T ($\pm 1^\circ\text{C}$)
1° etapa	0,25 0,50 1,00 1,10 1,50	$2,25 \times 10^{-3}$	-	55
2° etapa	1,00	$0,75 \times 10^{-3}$ $1,75 \times 10^{-3}$ $2,25 \times 10^{-3}$ $2,75 \times 10^{-3}$	-	55
3° etapa	1,00	$2,25 \times 10^{-3}$	-	30 40 45 75
4° etapa	0,25 0,50 1,00 1,50 2,00	$2,25 \times 10^{-3}$	$7,69 \times 10^{-4}$	55

	[AM] (mol/L)	[KPS] (mol/L)	[RSH] (mol/L)	T (°C)
5º etapa	0,50	0,75x10 ⁻³ 1,25x10 ⁻³ 1,75x10 ⁻³ 2,25x10 ⁻³	2,56x10 ⁻⁴ 4,36x10 ⁻⁴ 6,15x10 ⁻⁴ 7,69x10 ⁻⁴	55
6º etapa	1,00	2,25x10 ⁻³	4,87x10 ⁻⁵ 9,74x10 ⁻⁵ 1,95x10 ⁻⁴ 3,90x10 ⁻⁴	55
7º etapa	1,00	2,25x10 ⁻³	7,69x10 ⁻⁴	30 40 45 55 75

O Fluxograma 1 apresenta o processo reacional:



Fluxograma 1: Esquema do processo reacional.

*Apenas nas reações por redox.

Onde,

m_1	Massa de polímero
m_2	Massa de polímero + metanol
m_3	Massa de polímero precipitado
m_4	Massa de polímero seco

3.4. Análises

Foram realizadas análises quantitativas e qualitativas com a finalidade de compreender e analisar a eficácia do processo de polimerização utilizado e as propriedades do polímero obtido. As mesmas estão descritas na sequência.

3.4.1. Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica é um método quantitativo que envolve a determinação do elemento mais puro, o polímero, a partir da separação e pesagem de alíquotas da massa total presente no meio reacional. (OHLWIEILER, 1968; BASSET, 1981; SOUZA, HENNING, BASSETTI, 2007).

A partir do momento zero da reação retirou-se dentro dos 30 minutos iniciais, em intervalos de 5 minutos, amostras de 5 mL da solução polimérica. Na sequência, o intervalo de tempo para retirada de cada amostra foi prolongado para 15 minutos. Cada amostra foi pesada, precipitada com metanol frio, filtrada até o máximo esgotamento do metanol e seca em estufa de circulação forçada a $60 \pm 1^\circ\text{C}$ até que a massa se mantivesse constante. Pesou-se a massa seca de cada alíquota e por cálculos estequiométricos determinou-se a quantidade real de polímero em cada alíquota dando origem a uma curva de conversão. Nesses cálculos desconsiderou-se o peso do papel filtro.

3.4.2. Viscosimetria

A realização da viscosimetria em soluções poliméricas diluídas permite avaliar informações importantes sobre a massa molar, o comportamento da cadeia polimérica em solução e interações polímero-solvente.

Pelo escoamento onde as moléculas estão expostas a diferentes velocidades e colidem entre si, há geração da troca de momento entre as camadas de fluxo causando uma fricção interna muito maior quando se trata de soluções poliméricas. Tal fato se deve ao tamanho e ao empacotamento das cadeias (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Fluxo é o deslocamento de algumas moléculas sob a ação de uma tensão externa.

Desta forma, experimentalmente, a determinação dos parâmetros viscosimétricos foi realizada utilizando-se um viscosímetro capilar Ubbelohde com capilar de diâmetro 4mm, imerso em banho termostaticado a $30,0 \pm 0,1$ °C. As amostras foram diluídas à diluição infinita, a partir de uma solução-mãe; totalizando seis soluções que tiveram o tempo de escoamento cronometrado.

Para a determinação da viscosidade relativa relacionou-se o tempo de escoamento da solução com o tempo de escoamento do solvente, como observado na Equação 3.1:

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solução}}{t_{solvente}} \quad (3.1)$$

Na sequência calculou-se o valor correspondente a viscosidade específica, representada pela Equação 3.2:

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (3.2)$$

Finalmente a viscosidade reduzida pode ser conhecida com o auxílio da Equação 3.3:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (3.3)$$

Ao plotar um gráfico de viscosidade reduzida em função da concentração polimérica obtém-se a viscosidade intrínseca, correspondente ao coeficiente linear da curva.

Com o valor da viscosidade intrínseca conhecido, aplicou-se na Equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (Equação 3.4) juntamente com os valores das constantes, de acordo com Brandrup et al (1999),

utilizando à água como solvente; $K = 0,00631 \text{ mL/g}$ e $a = 0,8$ para obter o peso molecular viscosimétrico médio do polímero.

$$[\eta] = KM^a \quad (3.4)$$

As amostras foram escolhidas de acordo com a variação na concentração percentual de agente redutor (2-mercaptoetanol); 10, 25 e 62,5% sob a massa de iniciador. Para cada reação manteve-se constante a concentração de acrilamida 1,00 mol/L, concentração de persulfato de potássio $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ e temperatura $55 \pm 1^\circ\text{C}$ em um tempo total de reação de 2 horas.

A Figura 3 ilustra uma representação do viscosímetro Ubbelohde.

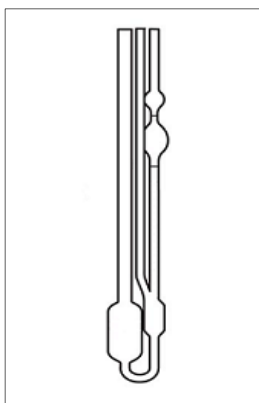


Figura 3: Viscosímetro Ubbelohde.
Fonte: Southeastern Lab Apparatus, Inc.

Embora as análises de viscosimetria não sejam usuais para polieletrólitos, neste estudo foi realizada uma aproximação por meio da Equação 3.4 com o objetivo de obter de forma rápida, informações sobre a influência do agente redutor, que atua no meio reacional também como agente de transferência de cadeia, na massa molar da poli(acrilamida) obtida.

3.4.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

É uma das técnicas mais importantes no que diz respeito ao estudo de polímeros, a cromatografia de permeação em gel tem destaque

pela determinação da curva de distribuição de massa molar que implica diretamente na qualidade do polímero resultante (CANAVAROLO JR, 2003; LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001). É possível determinar a distribuição de massa molar logo, as massas molares, numérica e ponderal médias, também poderão ser calculadas. A calibração com padrões conhecidos se faz necessária por se tratar de uma técnica relativa (SANTOS, 2008).

As amostras foram envidas ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, localizado no Rio de Janeiro – RJ.

A cromatografia de permeação em gel foi realizada em equipamento Jasco Pu-2080 (bomba), refratômetro diferencial HP 1047A e colunas Shodex (SB-802, 5HQ; KB-804; KB-805). Para a obtenção da curva de calibração foram utilizados padrões de dextrana de distribuição larga. O eluente empregado foi solução aquosa de cloreto de sódio 0,3 Molar, contendo azida sódica 0,1%. O volume de injeção foi de 20,0 μ L e a vazão utilizada foi de 1,0 mL/min. As análises foram realizadas em temperatura ambiente.

3.4.4. Medida de pH

É possível determinar o valor do pH colorimetricamente ou eletrometricamente, o método eletrométrico é considerado padrão enquanto o colorimétrico apenas uma estimativa (VOGEL, 1981).

Para as leituras utilizou-se o pHmetro da marca Analion AN 2000 microprocessado. O pHmetro foi calibrado antes das análises com soluções tampão padrão 4 – 7 – 10. Na sequência as análises foram realizadas. Imergiu-se o eletrodo na solução a ser medida e aguardou-se a estabilidade do valor para a realização da leitura.

A Figura 4 mostra o pHmetro utilizado nesta análise.



Figura 4: pHmetro digital 2000 AN microprocessado, Analion.

3.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica quantitativa e qualitativa utilizada para a determinação estrutural de substâncias e na quantificação de um ou mais componentes de uma amostra complexa. As vantagens de aplicabilidade da técnica vão desde baixo custo até a extensa gama de amostras, podendo ser analisadas amostras líquidas, sólidas ou gasosas.

Para a realização da técnica foi necessário realizar uma purificação no material polimérico, de tal forma a eliminar do meio aquoso pequenas cadeias do polímero. Para tanto, efetuou-se a diálise.

Na diálise os solutos difundem do lado doador para o lado receptor da membrana como resultado do gradiente de concentração e é principalmente utilizada para a separação de solutos de massa molar baixa dos de massa molar alta (QUEIROZ, COLLINS, JARDIM, 2001). A membrana de diálise é uma membrana de celulose regenerada com poros permeáveis a água onde a seletividade depende apenas do tamanho dos poros.

Utilizou-se uma membrana com corte de 6-8000 g/mol fornecida por Spectra-por Molecularporous Membrane Tubing. Esta membrana foi preenchida com o polímero em solução aquosa e posteriormente submersa em um banho com água destilada. De forma contínua a água de imersão foi trocada diariamente, mantendo, conseqüentemente, o

gradiente de alta concentração e, portanto, acelerando o fluxo de troca. Este processo perdurou por cinco dias.

Com a amostra purificada realizou-se a espectroscopia no infravermelho. Para tanto os espectros foram obtidos por transmitância em resolução 2 cm^{-1} . A diálise foi realizada pelo Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução e o FTIR foi realizado pela Central de Análises – Centrala, ambos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

A Figura 5 ilustra o espectrofotômetro modelo FTLA 2000, marca ABB utilizado para as análises.



Figura 5: Espectrofotômetro modelo FTLA 2000 fabricado por ABB.

Fonte: ABB Group – Automation and Power Technologies.

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias aplicadas neste estudo. O capítulo seguinte discute os resultados obtidos na polimerização da acrilamida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a conversão do monômero em polímero, os parâmetros cinéticos calculados de acordo com as variações nas condições experimentais e sua posterior comparação com a literatura, para cinética usual e par redox, a modelagem matemática para as duas cinéticas apresentadas e sua validação, além da avaliação do polímero frente aos meios analíticos aplicados.

4.1. Polimerização da Acrilamida Via Radical Livre Usual

4.1.1. Efeito da Concentração de Monômero

O parâmetro que representa a taxa inicial de polimerização aquosa da acrilamida foi calculado e avaliado por variações de concentração de monômero, para tanto, a faixa de 0,25 mol/L a 1,50 mol/L de concentração de AM foi utilizada mantendo-se constantes a concentração de KPS em $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Na Figura 6 observa-se as curvas de conversão em função do tempo de polimerização para as concentrações de AM consideradas neste estudo. Para facilitar a interpretação das curvas na Figura 7 podem ser observados de forma ampliada os primeiros 45 minutos de polimerização.

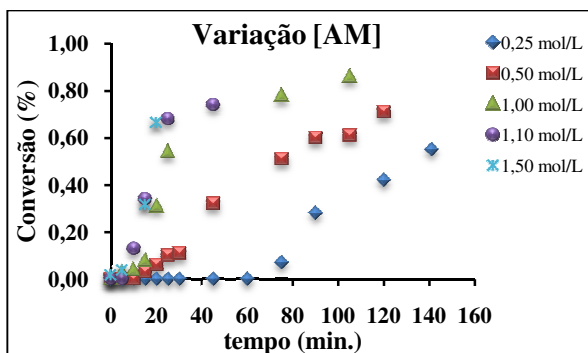


Figura 6: Efeito da concentração de AM na taxa inicial de polimerização. [AM] = 0,25 – 1,50 mol/L, [KPS] = $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e $T = 55 \pm 1^\circ\text{C}$.

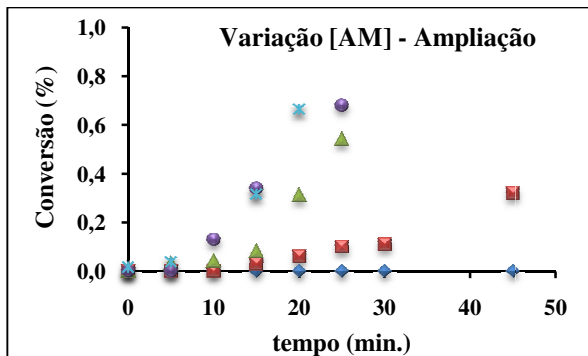


Figura 7: Efeito da concentração de AM na taxa inicial de polimerização. Ampliação dos 45 minutos iniciais de polimerização.

É possível observar o acréscimo da taxa inicial de polimerização com o aumento da concentração de AM. Isto é coerente, tendo em vista que o aumento de radicais de AM no meio reacional, acelera significativamente a taxa de polimerização devido ao aumento da mobilidade de radicais monoméricos no meio reacional.

A conversão de 86% foi evidenciada para a curva que representa a concentração de 1,00 mol/L em 100 minutos de reação.

A curva de 0,25 mol/L não obteve êxito na polimerização, devido a baixa concentração de monômero no meio reacional, para o tempo de reação avaliado. Nos primeiros instantes de reação pode ser percebida uma pequena indução que, decresce conforme é aumentada a concentração de AM, provavelmente causada pela baixa mobilidade de radicais de AM e pela ausência de purificação no monômero.

A taxa inicial de polimerização, R_{p0} , foi obtida a partir das curvas mostradas na Figura 7, na sequência, relacionando taxa inicial de polimerização e concentração de AM, representado graficamente por $\text{Log } R_{p0}$ em função do $\text{Log } [AM]_0$, calculou-se o valor do parâmetro cinético. O Valor do parâmetro pode ser observado na Figura 8, pelo coeficiente angular da reta.

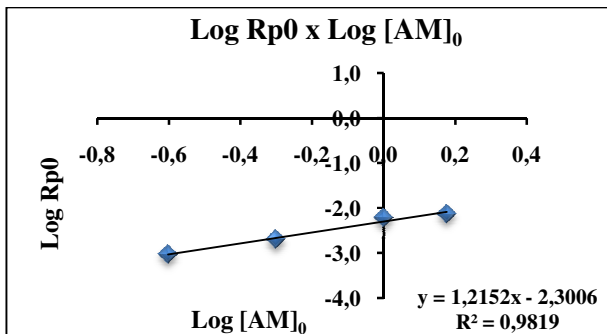


Figura 8: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do logaritmo da concentração inicial de acrilamida.

O valor correspondente ao parâmetro de dependência da concentração de AM foi de 1,21.

De acordo com Lin (2001), que obteve 1,26 como valor para o parâmetro cinético, é possível comprovar a dependência de primeira ordem para a variação da concentração de AM, inclusive com valor aproximado do obtido pelo mesmo autor. Suas condições experimentais estavam próximas as relatadas neste estudo: variação na concentração de AM na faixa de 0,35 – 1,76 mol/L, concentração de KPS $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e temperatura de 55 °C.

Kang et al (2004), obteve em seus estudos o valor de 1,35 referente a dependência de AM, em temperatura de 50 °C, em uma faixa de concentração de AM entre 0,50 mol/L a 1,10 mol/L e concentração fixa de KPS em $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L. Embora a dependência da concentração de AM continue sendo de primeira ordem há maior diferença entre valores, o que deve ser reflexo da condição de recolhimento de dados, sendo esta realizada pelos mesmos autores em tempo real, por meio da técnica de espectroscopia de infra vermelho *in situ*.

A dependência da concentração de AM referente à taxa inicial de polimerização realmente é de primeira ordem, para a faixa de concentração de AM utilizada.

4.1.2. Efeito da Concentração de Iniciador

A influência do parâmetro que avalia a dependência das concentrações de KPS na taxa inicial de polimerização aquosa da acrilamida pode ser observada na Figura 9. Experimentalmente, variou-

se a concentração de KPS na faixa de $0,75 \times 10^{-3}$ mol/L a $2,75 \times 10^{-3}$ mol/L, mantendo-se constantes a concentração de AM em 1,00 mol/L e a temperatura em $55 \pm 1^\circ\text{C}$.

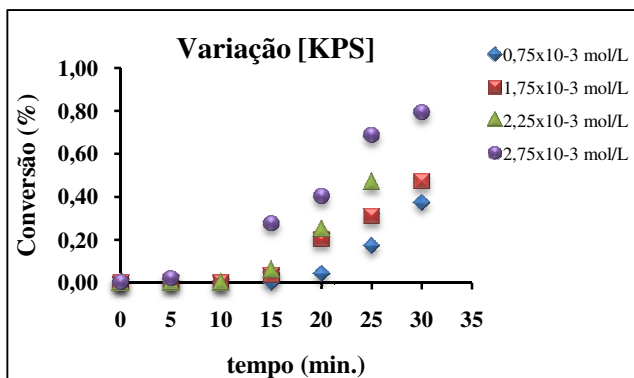


Figura 9: Efeito da concentração de KPS na taxa inicial de polimerização. [AM] = 1,00 mol/L, [KPS] = $0,75 \times 10^{-3}$ – $2,75 \times 10^{-3}$ mol/L e $T = 55 \pm 1^\circ\text{C}$.

Observou-se que o aumento da concentração de KPS é diretamente proporcional ao aumento da conversão. Com $2,75 \times 10^{-3}$ mol/L de concentração de KPS obteve-se 79% de conversão de AM em 30 minutos de reação. Nos primeiros 10 minutos de reação nota-se um período de indução, possivelmente provocado por algum inibidor presente na acrilamida. Convém ressaltar que a acrilamida não passou por nenhum processo de purificação antes de ser utilizada.

A taxa inicial de polimerização, R_{p0} , foi calculada a partir das curvas observadas na Figura 9, posteriormente a Figura 10 mostra a relação entre $\text{Log } R_{p0}$ em função do $\text{Log } [\text{KPS}]_0$.

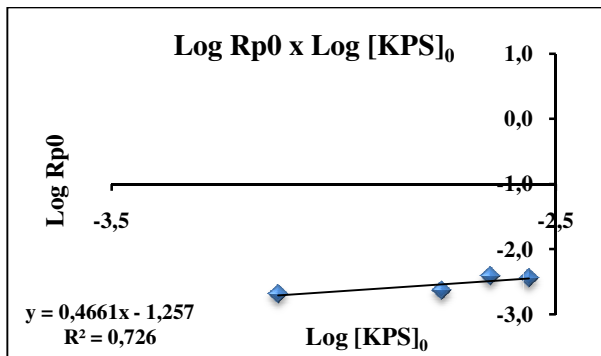


Figura 10: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do logaritmo da concentração inicial de persulfato de potássio.

A partir de um ajuste linear, obteve-se o parâmetro correspondente a dependência da concentração de KPS na taxa inicial de polimerização da AM, sendo este no valor de 0,46.

Lin (2001) e Kang et al (2004) em suas condições experimentais: concentração de KPS entre $0,45 \times 10^{-3}$ mol/L a $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e $0,90 \times 10^{-3}$ mol/L a $2,60 \times 10^{-3}$ mol/L; concentração de AM em 0,70 mol/L e temperatura de 55 °C e 50 °C, respectivamente, obtiveram o valor de 0,5 para o mesmo parâmetro.

4.1.3. Efeito da Temperatura

De acordo com a Lei de Arrhenius, $k = k_0 \exp^{E_a/RT}$, foi possível avaliar a influência da temperatura na taxa inicial de polimerização, conforme as variações de temperatura estudadas na faixa de 30 – 75 ±1°C, em condições de concentração de AM e KPS constantes, 1,00 mol/L; $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente, como pode ser observado na Figura 11

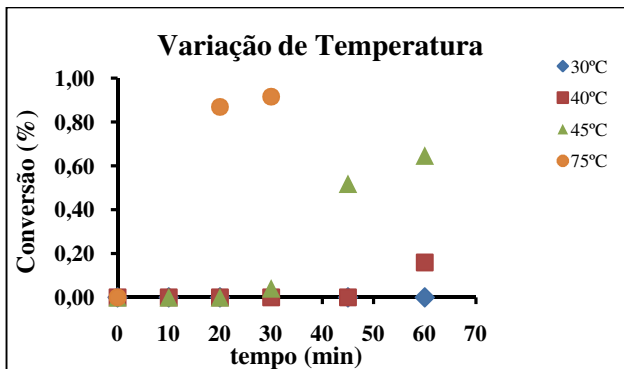


Figura 11: Efeito da temperatura na taxa inicial de polimerização.
 $[AM] = 1,00 \text{ mol/L}$, $[KPS] = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Foi possível observar na curva resultante da reação de polimerização a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, em 60 minutos, que a um tempo de inibição maior para a iniciação térmica, provavelmente porque em temperaturas baixas há a necessidade de maior tempo de reação. Em $40 \pm 1^\circ\text{C}$ já é observada a ocorrência da iniciação térmica, em 60 minutos.

Com a equação de Arrhenius foi calculado o valor da energia de ativação do sistema de polimerização estudado, relacionou-se $\ln R_{p0}$ em função de $1/T$, conforme mostra a Figura 12.

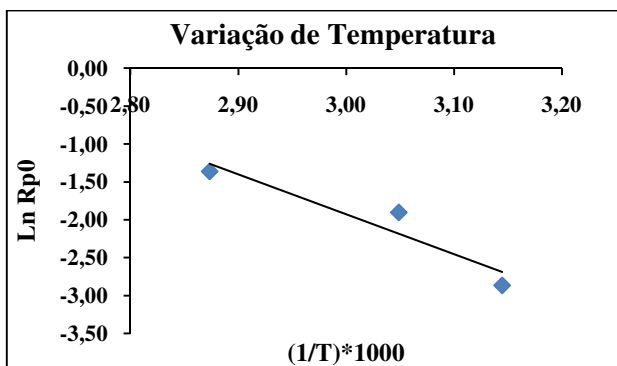


Figura 12: Relação entre $\ln R_{p0}$ em função de $1/T$.

O valor para energia de ativação resultante foi de $43,66 \text{ kJ/mol}$ para o sistema estudado.

Lin (2001) e Kang et al (2004) obtiveram para seu sistema de estudo uma energia de ativação de 45,1 kJ/mol e 67,2 kJ/mol em uma faixa de 35 – 55 °C e 40 - 65 °C, respectivamente, o que confirma o resultado obtido para este estudo. Pois, a faixa de temperatura utilizada foi de 30 – 75 °C diminuindo a energia de ativação exigida pelo sistema.

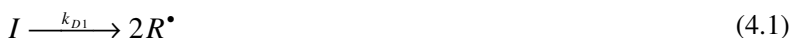
4.1.4. Modelagem Matemática

4.1.4.1 Mecanismo Cinético para a Polimerização da Acrilamida via Radical Livre Usual

A cinética via radical livre foi estudada anteriormente por Chaimberg, Cohen (1990); Machado (1996); Machado (2004); Lenzi, Lima e Pinto (2004); Almeida (2004); Cortina (2007); Jung (2008); Togo (2004); Gupta, Verma e Beheri (1986); Husain, Misra e Gupta (1976); Machado, Lima e Pinto (2007); Nogueira (2001), Odian (1991); Biesenberger e Sebastian (1983); Ray (1972).

Com base nestes estudos o mecanismo cinético proposto pode ser observado nas Equações a seguir:

Iniciação



Propagação



Terminação



Transferência de Cadeia para Monômero



Onde,

I = molécula de iniciador

R^\bullet = radical do iniciador

M = molécula de monômero

$P_1^\bullet, P_2^\bullet, P_n, P_{n+1}^\bullet, P_m^\bullet$ = cadeia polimérica com centro ativo

D_n, D_{n+m} = cadeia polimérica inativa

k_{D1} = constante da taxa decomposição do iniciador

k_I = constante da taxa iniciação

k_p = constante de taxa propagação

k_{tc} = constante da taxa terminação por combinação

k_{TR} = constante da taxa transferência para monômero

4.1.4.2 Modelo Simplificado Proposto

Com o propósito de descrever o processo de polimerização em batelada da acrilamida desenvolveram-se as Equações de balanço de massa para cada espécie com base na cinética descrita pelas Equações 4.1 a 4.6 e ainda admitindo-se as seguintes considerações:

- i. Sistema homogêneo;
- ii. Sistema pseudo-estacionário;
- iii. As constantes cinéticas independem do tamanho da cadeia polimérica;
- iv. Reações elementares e irreversíveis;
- v. Volume constante;
- vi. Não há gradiente de temperatura

Os balanços de massa podem ser observados nas Equações 4.7 a 4.18:

Balanço de massa para o iniciador:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_{D1}[I] \quad (4.7)$$

Balanço de massa para os radicais:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = -k_t [R\cdot][M] + 2fk_{d1}[I] \quad (4.8)$$

Balço de massa para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_t [R\cdot][M] - k_p [M][P] - k_{TR} [M][P] \quad (4.9)$$

Balço de massa para o polímero “VIVO”:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_1]}{dt} &= k_t [R\cdot][M] - k_p [P_1\cdot][M] - k_{tc} [P][P_1] \\ &- k_{TR} [M]([P_n] - [P]) \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n]}{dt} &= k_p ([P_{(n-1)}] - [P_n])[M] - k_{tc} [P_n][P] \\ &- k_{TR} [M][P_n] \end{aligned} \quad (4.11)$$

Balço de massa para o polímero “MORTO”:

$$\frac{d[D_n]}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}] + k_{TR} [M][P_n] \quad (4.12)$$

Com $n \geq 2$

Com o intuito de simplificar a Equação 4.12 definiu-se a concentração da cadeia polimérica total como sendo:

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (4.13)$$

Assumindo-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais de iniciador, tem-se a partir da Equação 4.8:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = -k_t [R^\bullet][M] + 2fk_{d1}[I] \cong 0 \quad (4.14)$$

Ou seja,

$$+ k_t [R^\bullet][M] = 2fk_{d1}[I] \quad (4.15)$$

Com base nas hipóteses admitidas a Equação 4.10, que descreve o balanço de massa para o polímero “VIVO” pode ser representada pela Equação 4.16:

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2fk_{d1}[I] - k_p [P_1][M] - k_{tc} [P][P_1] \quad (4.16)$$

A Equação que descreve a conversão de monômero para regime batelada em condições de volume constante é definida como:

$$x = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} \quad (4.17)$$

A partir da Equação 4.17 definiu-se a Equação que descreve a concentração de monômero residual:

$$[M] = (1 - x)[M_0] \quad (4.18)$$

4.1.4.3. Método dos Momentos

A utilização de um método numérico que possa resolver o modelo matemático descrito nas Equações anteriores se faz de fundamental importância, para tanto, aplicou-se com base em estudos de Machado (1996) o método dos momentos. Conforme Machado (1996) a aplicação do método dos momentos até a 3º ordem é satisfatória para a caracterização do sistema. As Equações 4.19 e 4.20 representam o k-ésimo momento dos polímeros “VIVOS” e “MORTOS”, respectivamente:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad (4.19)$$

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (4.20)$$

Aplicando-se as definições anteriores nas Equações 4.11; 4.12 e 4.16 obtêm-se as Equações que descrevem os momentos das distribuições para os polímeros “VIVOS” e “MORTOS”:

Para k=0

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial t} = 2fk_{D1}[I] - k_{ic}\mu_0^2 \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \lambda_0}{\partial t} = +\frac{1}{2}k_{ic}\mu_0^2 + k_{TR}[M]\mu_0 \quad (4.22)$$

Para k=1

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_1}{\partial t} = & 2fk_{D1}[I] + k_P[M]\mu_0 - k_{ic}\mu_0\mu_1 \\ & + k_{TR}[M](\mu_0 - \mu_1) \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial t} = +k_{ic}\mu_0\mu_1 + k_{TR}[M]\mu_1 \quad (4.24)$$

Para k=2

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_2}{\partial t} = & 2fk_{D1}[I] + k_P[M](2\mu_1 - \mu_0) - k_{ic}\mu_0\mu_2 \\ & - k_{TR}[M](\mu_0 - \mu_2) \end{aligned} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial \lambda_2}{\partial t} = k_{ic}(\mu_0\mu_2 + \mu_1^2) + k_{TR}[M]\mu_2 \quad (4.26)$$

Os pesos moleculares médios, numérico (μ_n) e ponderal (μ_w) relacionam os momentos de distribuições do polímero como descrevem as Equações 4.27 e 4.28:

$$\mu_n = PM \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_0 + \lambda_0)} \quad (4.27)$$

$$\mu_w = PM \frac{(\mu_2 + \lambda_2)}{(\mu_1 + \lambda_1)} \quad (4.28)$$

4.1.4.4. Validação Modelo Proposto

A validação de um modelo matemático é a confirmação do quão representativo ele é em relação ao sistema experimental, ou seja, a proximidade máxima do real. Sendo assim, quanto mais ajustado estiver o processo real, melhor e mais visível será essa representatividade.

Neste estudo foi possível verificar uma representatividade satisfatória do modelo, porém o termo “validação” foi utilizado de forma prudente, tendo em vista que ainda são necessários alguns ajustes no modelo proposto. Na literatura não foi possível encontrar modelos que atendessem ao proposto por este estudo, isto permite uma abrangência limitada em termos de validação.

O caso de estudo, foi a polimerização aquosa da AM em sistema usual (descrito anteriormente), as concentrações de AM e KPS foram de 1,00 mol/L e $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente, em temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$. A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos utilizados para a validação do modelo proposto. O solvente considerado na obtenção dos valores das constantes foi à água.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos e propriedades físicas para a polimerização via radicais livres, usual e par redox, da poli(acrilamida).

Símbolo	Parâmetro	Valor	T (°C)	Referência
k_{D1}	Constante taxa decomposição iniciador (min^{-1})	$2,52 \times 10^{-4} \exp\{-1,6148 \times 10^4 [(1/T) - (1/323,15)]\}$	-	Contant (2007)
k_p	Constante taxa de propagação ($\text{l/mol} \cdot \text{min}$)	136,7	19	Brandrup et al, (1999)
k_{tc}	Constante taxa de terminação por combinação ($\text{l/mol} \cdot \text{min}$)	$9,2 \times 10^{-2}$	19	Brandrup et al, (1999)
k_{TR}	Constante taxa de transferência para monômero ($\text{l/mol} \cdot \text{min}$)	$1,007 \times 10^{-6}$	60	Brandrup et al, (1999)

Observou-se na Figura 13 a conversão dos dados experimentais com os resultados das simulações para as curvas de conversão em função do tempo de reação. Pela representação das curvas foi possível evidenciar a tendência entre as mesmas, porém, alguns pontos experimentais foram eliminados devido à dispersão. Experimentalmente foi impossível retirar amostras em intervalos de tempo menores. A ausência na literatura de uma expressão que representasse o mesmo de forma coerente para o modelo proposto, o que possibilitou esta desconsideração.

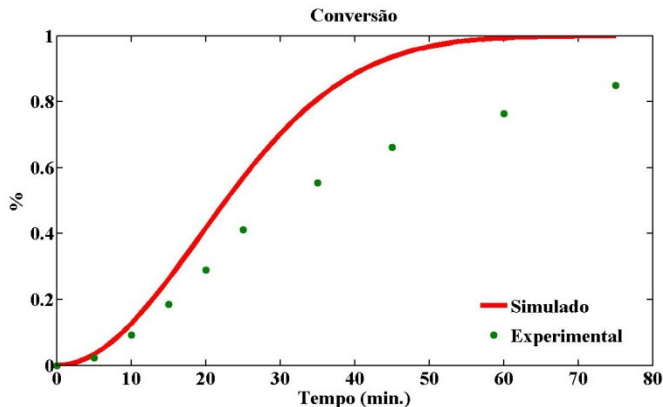


Figura 13: Gráfico comparativo entre simulação e polimerização usual experimental para conversão em função do tempo.

Por intermédio das simulações realizadas para este estudo pôde-se obter também informações relevantes sobre as massas molares, numérica e ponderal médias, verificou-se que as simulações para ambas confirma a massa molar obtida para o polímero estudado de acordo com análise de GPC. As massas molares encontram-se na ordem de 10^5 e 10^6 para massa molar numérica e ponderal, respectivamente. Assim, foi possível validar, em termos de massa molar, o modelo simplificado proposto neste estudo.

4.2. Polimerização da Acrilamida em Sistema Par Redox

4.2.1. Efeito da Concentração de Monômero

Pela variação na concentração de AM, foi possível calcular o parâmetro que representa a taxa inicial de polimerização em função da concentração de monômero em solução aquosa, dentro das condições experimentais tratadas neste estudo.

A variação da concentração de AM foi considerada na faixa entre 0,25 mol/L a 2,00 mol/L mantendo-se constantes as concentrações de KPS em $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e RSH em $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L e temperatura em $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Na Figura 14 podem ser observadas as curvas de conversão em função do tempo de polimerização nas diferentes concentrações de AM estudadas.

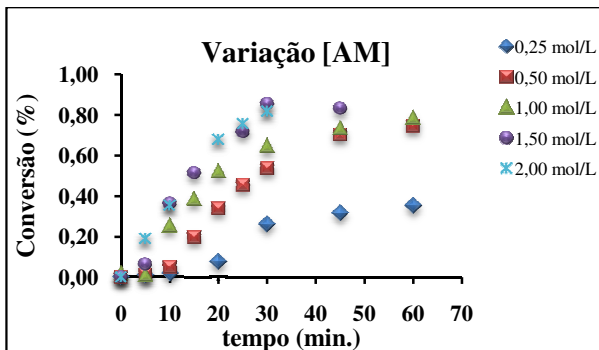


Figura 14: Efeito da concentração de AM na taxa inicial de polimerização.
 [AM] = 0,25 – 2,00 mol/L, [KPS] = $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L,
 [RSH] = $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L e $T = 55 \pm 1^\circ\text{C}$.

Para todas as curvas (5) pôde-se observar um acréscimo na taxa de conversão de acordo com o aumento da concentração de monômero. Observou-se também um tempo de indução nos primeiros minutos de polimerização, que é mais evidente para as curvas 0,25 a 1,00 mol/L de variação de monômero, tal fato é verificado pela baixa concentração de monômero, conseqüentemente, há dificuldade do mesmo em encontrar o radical ativo para o crescimento da cadeia polimérica. Para a concentração de monômero igual a 2,00 mol/L a conversão atingiu 82% após 30 minutos de reação. Isso ocorre devido ao fato de a velocidade da reação ser acelerada à medida que a concentração de monômero é aumentada, conseqüentemente, diminuindo o tempo de reação e elevando a conversão.

A taxa inicial de polimerização, R_{P0} , foi obtida a partir das curvas de conversão em função do tempo, mostradas na Figura 14. Desta forma, a Tabela 3 apresenta os valores de R_{P0} conforme sua respectiva concentração inicial de monômero.

Tabela 3: Taxa inicial de polimerização de acordo com suas respectivas concentrações de AM.

[AM] mol/L	R_{P0}
0,25	0,20
0,50	0,20
1,00	2,81
1,50	1,28
2,00	3,79

Na sequência, para a determinação do parâmetro cinético, de acordo com $R_{P0} \propto [AM]_0^b$, plotou-se um gráfico do $\text{Log } R_{P0}$ em função do $\text{Log } [AM]_0$, conforme mostrado pela Figura 15.

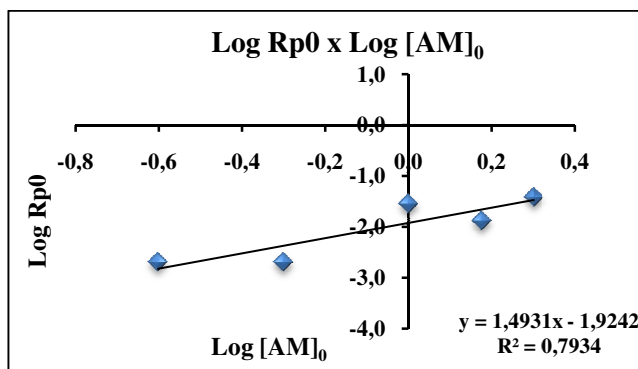


Figura 15: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do Logaritmo da concentração inicial de acrilamida.

Por meio da linearização da curva pôde-se identificar o coeficiente angular, no valor de 1,49 que se refere ao parâmetro de dependência da concentração de monômero, para o sistema de reação avaliado neste estudo. Ao comparar este resultado com outros estudos já publicados na literatura, como por exemplo, Misra e Bhasilal (1978) que estudaram a polimerização da AM em sistema redox com persulfato de amônio/ácido tiolático e obtiveram um valor de parâmetro igual a 1,4 em condições experimentais com $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ e variação na concentração de AM de 0,15 a 0,05 mol/L. Similarmente, confirmou-se a dependência

de primeira ordem para o monômero mesmo em concentrações mais elevadas de monômero que é o caso deste estudo.

De acordo com Husain et al (1976) em sistemas redox com persulfato de potássio/2-mercaptoetanol em temperatura de 30 °C a dependência da concentração de monômero também é de primeira ordem, seus estudos também foram comparados com literaturas anteriores.

A dependência de primeira ordem para a AM realmente pode ser evidenciada em sistemas aquosos com reações redox, independente da concentração de monômero utilizada.

4.2.2. Efeito da Concentração de Iniciador e Agente Redutor

Foi possível avaliar a dependência das variações de concentração de KPS e RSH na taxa inicial de polimerização da AM. Esta influência pode ser observada na Figura 16. Para tanto variou-se as concentrações de KPS na faixa de $0,75 \times 10^{-3}$ mol/L a $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e RSH na faixa de $2,56 \times 10^{-3}$ mol/L a $7,69 \times 10^{-3}$ mol/L mantendo-se constante a concentração de AM em 0,5 mol/L a $T = 55 \pm 1^\circ\text{C}$.

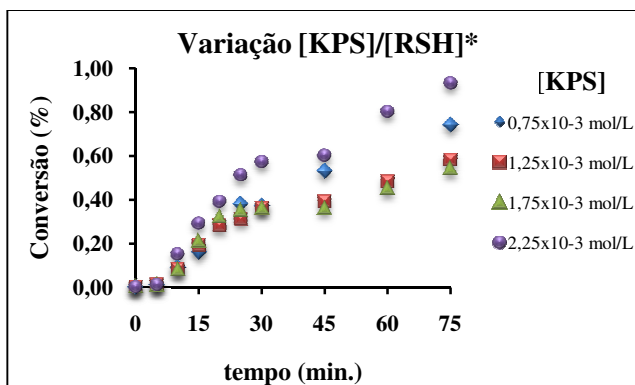


Figura 16: Efeito da concentração de KPS e RSH na taxa inicial de polimerização. $[\text{KPS}] = 0,75 \times 10^{-3} - 2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, $[\text{RSH}] = 2,56 \times 10^{-4} - 7,69 \times 10^{-4}$ mol/L, $[\text{AM}] = 0,5$ mol/L e $T = 55 \pm 1^\circ\text{C}$. *10% em massa da concentração de KPS.

Foi possível observar nas curvas de variação de KPS/RSH o acréscimo na taxa de conversão de acordo com o aumento da concentração de KPS/RSH apenas para os primeiros 20 minutos de

reação, após este período há uma falta de tendência clara entre as curvas, explicada possivelmente pelo excesso de radicais do KPS e também do RSH. A concentração elevada de KPS em relação à concentração de AM mostrada na Figuras 16 dificulta a etapa de propagação, resultando possivelmente em um polímero de baixa massa molar.

Foi interessante ressaltar que a curva que apresenta maior concentração de KPS/RSH, a de $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L – $7,69 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente, alcança 90% de conversão de monômero em polímero. O que era esperado, pois o aumento na concentração de iniciador acelera a taxa de reação e aumenta a conversão.

A taxa inicial de polimerização, R_{p0} , foi obtida a partir das curvas de conversão em função do tempo de polimerização mostradas na Figura 16. Com o valor de taxa inicial de polimerização correspondente a cada curva, plotou-se um gráfico do $\text{Log } R_{p0}$ em função de $\text{Log } [AM]_0$ para a determinação do parâmetro cinético, de acordo com $R_{p0} \propto [KPS]_0^a$. A linearização da reta pode ser observada na Figura 17.

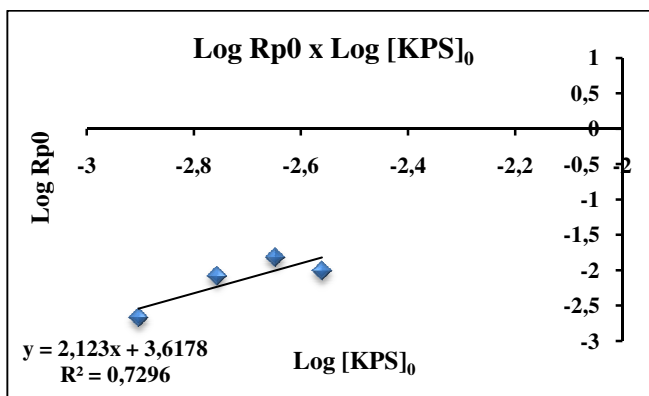


Figura 17: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do Logaritmo da concentração inicial de persulfato de potássio.

Observa-se na Figura 17 que o valor do parâmetro cinético que se refere à dependência da concentração de iniciador é o valor correspondente ao coeficiente angular da reta, 2,12. Este valor representa uma aceleração significativa na taxa de polimerização inicial. Isto significa que a associação feita entre a concentração de KPS e a concentração de RSH (concentração de RSH foi fixada em 10% sobre a concentração de KPS, em massa) somado ao fator alta temperatura, gera

este valor mais elevado quando comparado com a literatura e com casos de cinética usual.

Segundo Husain et al (1976) que obteve em seus estudos o valor de 1,5 para o mesmo parâmetro, o valor obtido neste estudo é coerente, quando leva-se em conta que a temperatura utilizada pelo mesmo autor foi de 30 °C. Ainda de acordo com o mesmo autor o persulfato de potássio oxida o RSH gerando radicais primários no meio reacional, os quais cessariam a iniciação, através do persulfato.

É importante ressaltar que a presença de radicais redutores no meio reacional dificulta a iniciação térmica do KPS, fazendo com que a iniciação se dê por meio da dissociação do grupamento tiol, do RSH, este por sua vez atua com forte redutor.

Com base em estudos realizados por Misra e Bhasilal (1978) que utilizou o persulfato de amônio como iniciador em seu sistema redox, surge a oportunidade de comparar seus resultados com os obtidos por este estudo, tendo em vista que, os dois compostos fazem parte da mesma família química dos peroxigênicos e possuem dissociação radicalar equivalente. Sendo assim, o valor correspondente ao parâmetro cinético obtido nos estudos deste autor foi de 0,5 a 1,0 para concentrações de AM de 0,15 mol/L e 0,05 mol/L, respectivamente em T= 30 °C. A aceleração da taxa de polimerização inicial evidenciada também por Misra e Bhasilal (1978), pode ser explicada devido à alta mobilidade dos radicais de KPS e RSH no início da reação onde o meio reacional não apresenta grande viscosidade.

4.2.3. Efeito da Concentração Agente Redutor

Avaliou-se a influência da concentração de RSH na taxa inicial de polimerização. Para tanto, utilizou-se a faixa de variação de $4,87 \times 10^{-5}$ mol/L a $3,90 \times 10^{-4}$ mol/L, mantendo-se constantes as concentrações de AM e KPS em 1,00 mol/L e $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente, à temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$. As curvas que representam essa influência podem ser observadas na Figura 18.

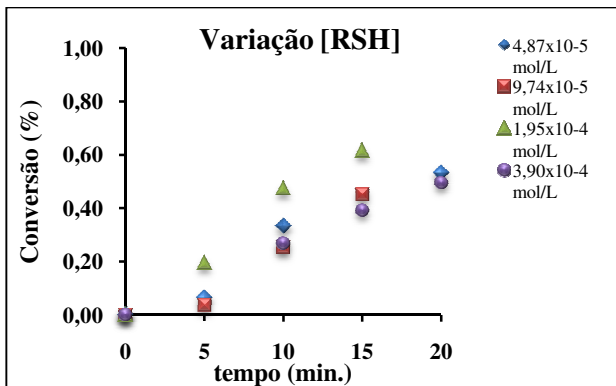


Figura 18: Efeito da concentração de RSH na taxa inicial de polimerização. $[RSH] = 4,87 \times 10^{-5} \text{ mol/L} - 3,90 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[AM] = 1,00 \text{ mol/L}$, $[KPS] = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $T = 55 \pm 1^\circ\text{C}$.

Observou-se que para a concentração de $1,95 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ a conversão é maior quando comparada com as outras variações de concentrações. Desta forma, não há uma tendência linear da concentração de RSH em relação à conversão. Isto pode ser explicado devido à elevada mobilidade de radicais KPS e RSH, facilitando a ocorrência da etapa de dimerização entre os radicais ativos do agente redutor, no meio reacional.

A taxa inicial de polimerização, R_{p0} , foi obtida a partir da curva de conversão em função do tempo como observado na Figura 18. A relação entre a taxa de polimerização inicial e a concentração de KPS, foi representada graficamente por $\text{Log } R_{p0}$ em função de $\text{Log } [RSH]$, conforme mostrado na Figura 19 indicando a dependência do parâmetro referente à taxa de polimerização inicial.

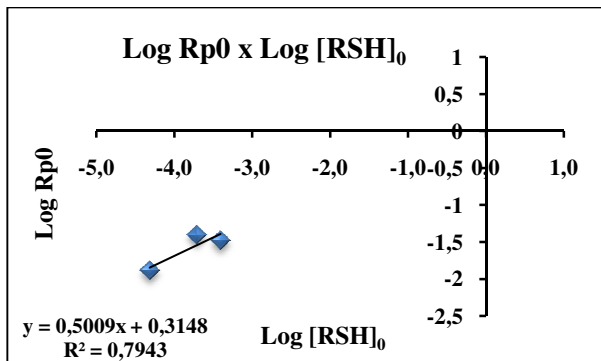


Figura 19: Logaritmo da taxa inicial de polimerização em função do Logaritmo da concentração inicial de 2-mercaptoetanol.

Analisando-se a partir da Figura 19 que o valor obtido para o parâmetro cinético que se refere à dependência da concentração de RSH foi de 0,5, conforme coeficiente angular da reta. Este valor é coerente com as condições experimentais representadas neste estudo.

De acordo com Husain et al (1976), que obteve em seus estudos o valor de 1,2 para o mesmo parâmetro cinético, é possível dizer que as condições de temperatura e concentrações, tanto de KPS quanto de RSH, usadas pelos autores influenciam diretamente no valor do parâmetro. Estes autores utilizaram RSH em proporções maiores em relação ao KPS, o que acelerou a taxa de polimerização inicial. A máxima quantidade de RSH utilizada foi de 44% em massa, referente ao KPS, enquanto neste estudo o máximo percentual utilizado foi de 10% em massa, o que justifica o valor resultante deste estudo.

4.2.4. Efeito da Temperatura

O efeito de temperatura na taxa inicial de polimerização segue a lei de Arrhenius, $k = k_0 \exp^{E_a/RT}$, as variações de temperatura foram estudadas na faixa de $30 - 75 \pm 1^\circ\text{C}$, em condições de concentração de AM, KPS e RSH constante, $1,00 \text{ mol/L}$; $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ e $7,69 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, respectivamente, como pode ser observado na Figura 20.

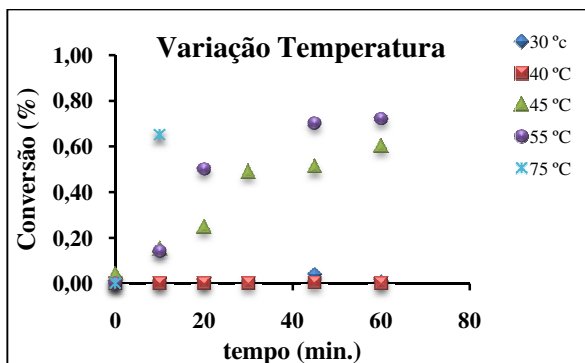


Figura 20: Efeito da temperatura na taxa inicial de polimerização. $[AM] = 1,00 \text{ mol/L}$, $[KPS] = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[RSH] = 7,69 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Foi possível observar que para temperaturas de 30 ± 1 e $40 \pm 1^\circ\text{C}$ a reação é extremamente lenta durante o período de reação considerado e que em $55 \pm 1^\circ\text{C}$ a conversão atinge 72% em 60 minutos de polimerização. A possível justificativa para estes resultados é o tempo de reação ser pequeno para as condições avaliadas.

Pela equação de Arrhenius foi calculado o valor da energia de ativação do sistema de polimerização estudado, relacionou-se $\ln R_{p0}$ em função de $1/T$, conforme mostra a Figura 21.

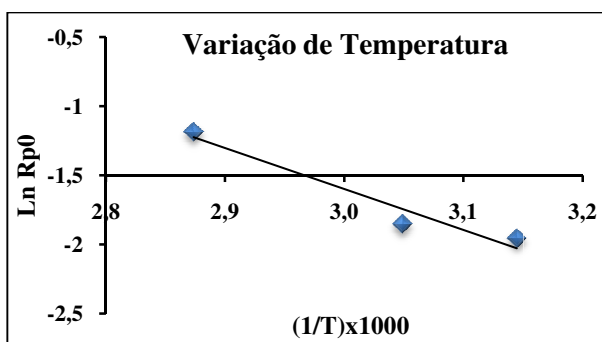


Figura 21: Relação entre $\ln R_{p0}$ em função de $1/T$.

O valor para energia de ativação resultante foi de 24,63 kJ/mol para o sistema estudado. Este valor é aceitável quando observada elevada taxa de polimerização inicial.

Husain et al (1976) obtiveram para seu sistema de estudo uma energia de ativação de 134 kJ/mol em uma faixa de 25 – 35 °C o que confirma o resultado obtido para este estudo, pois a faixa de temperatura utilizada foi de 30 – 75 °C diminuindo significativamente a energia de ativação exigida pelo sistema.

Misra e Bhasilal (1978) obtiveram 32,17 kJ/mol referente à energia de ativação para o sistema reacional operado em 35 °C.

4.2.5. Modelagem Matemática

4.2.5.1 Mecanismo Cinético para a Polimerização da Acrilamida via Radical Livre Par Redox

O mecanismo cinético proposto para o sistema par redox de polimerização da acrilamida foi baseado na cinética de polimerização via radical livre usual, conforme estudado anteriormente por Misra e Dubey (1979). Considerando um mecanismo composto por três etapas básicas têm-se as seguintes equações:

Iniciação



Propagação



Terminação



Onde,

I = molécula de iniciador

R^\bullet = radical do iniciador

M = molécula de monômero

RSH = molécula de agente redutor (tiol)

RS^\bullet = radical tiol com centro ativo

HSO_4^- = molécula bissulfato (sal)

$MRS^\bullet, M_{n+1}RS^\bullet, P_n^\bullet, P_m^\bullet$ = cadeia polimérica com centro ativo

D_{n+m} = cadeia polimérica inativa

$RSSR$ = molécula de dímero

k_{D1} = constante da taxa decomposição do iniciador

k_{D2} = constante da taxa decomposição do agente redutor

k_I = constante da taxa iniciação

k_p = constante de taxa propagação

k_{tc} = constante da taxa terminação por combinação

k_{di} = constante da taxa dimerização

4.2.5.2 Modelo Simplificado Proposto

A modelagem matemática do mecanismo cinético permite encontrar as equações de balanço de massa que controlam o crescimento da cadeia polimérica com a evolução do processo de polimerização (FRANCO, 2007).

Para o modelo proposto as seguintes considerações foram admitidas:

- i. Sistema homogêneo;
- ii. Sistema pseudo-estacionário;
- iii. As constantes cinéticas independem do tamanho da cadeia polimérica;
- iv. Reações elementares e irreversíveis;
- v. Volume constante;

vi. Não há gradiente de temperatura.

A partir das Equações 4.29 a 4.34 e com base nas considerações acima admitidas, o balanço de massa para cada espécie pode ser obtido, conforme mostrado nas Equações 4.36 a 4.44:

O balanço de massa geral é dado conforme a Equação 4.35:

$$\{Acúmulo\} = \{Entra\} - \{Sai\} + \{Gerado\} - \{Consumo\} \quad (4.35)$$

Balanço de massa para o iniciador:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_{D1}[I] \quad (4.36)$$

Balanço de massa para os radicais:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = -k_{D2}[R^\bullet][RSH] + 2fk_{D1}[I] \quad (4.37)$$

Balanço de massa para o agente redutor:

$$\frac{d[RSH]}{dt} = -k_{D2}[R^\bullet][RSH] \quad (4.38)$$

Balanço de massa para os radicais do agente redutor:

$$\begin{aligned} \frac{d[RS^\bullet]}{dt} = & +k_{D2}[RS^\bullet][HSO_4] - k_t[RS^\bullet][M] \\ & - k_{di}[RS^\bullet]^2 \end{aligned} \quad (4.39)$$

Balanço de massa para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_t[RS^\bullet][M] - k_p[M][MRS^\bullet] \quad (4.40)$$

Balanço de massa para os dímeros do agente redutor:

$$\frac{d[RSSR]}{dt} = +k_{di}[RSSR] \quad (4.41)$$

Balço de massa para o polímero “VIVO”:

Se $n=1$ então;

$$\frac{d[MRS_1^\bullet]}{dt} = k_i[RS^\bullet][M] - k_p[P_n][M] - k_{tc}[P][P_n] \quad (4.42)$$

Se $n>1$ então;

$$\begin{aligned} \frac{d[M_nRS^\bullet]}{dt} = & k_p([M_{(n-1)}RS^\bullet])[M] - k_p[M_nRS^\bullet][M] \\ & - k_{tc}[P_n][P] \end{aligned} \quad (4.43)$$

Balço de massa para o polímero “MORTO”:

$$\frac{d[D_n]}{dt} = \frac{1}{2}k_{tc}\sum_{m=1}^{n-1}[P_m][P_{n-m}] \quad (4.44)$$

Onde $n \geq 2$

Com o intuito de simplificar a Equação 4.44 definiu-se a concentração da cadeia polimérica total como sendo:

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (4.45)$$

Assumindo-se estado pseudo-estacionário para a decomposição dos radicais de iniciador e dos radicais de agente redutor, tem-se a partir das Equações 4.37 e 4.39, respectivamente:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = -k_{D2}[R^\bullet][RSH] + 2fk_{D1}[I] \cong 0 \quad (4.46)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RS^\bullet]}{dt} &= +k_{D2}[R^\bullet][RSH] - k_I[RS^\bullet][M] \\ &- k_{di}[RS^\bullet]^2 \cong 0 \end{aligned} \quad (4.47)$$

As Equações resultantes das Equações 4.46 e 4.47 respectivamente são:

$$k_{D2}[R^\bullet][RSH] = 2fk_{D1}[I] \quad (4.48)$$

$$k_I[RS^\bullet][M] = +2fk_{D1}[I] - k_{di}[RS^\bullet]^2 \quad (4.49)$$

Assumindo-se estado pseudo-estacionário para os radicais de agente redutor que formam dímeros, pode-se obter a partir da Equação 4.41:

$$\frac{d[RSSR]}{dt} = +k_{di}[RSSR] \cong 0 \quad (4.50)$$

Com base nas hipóteses descritas anteriormente a Equação 4.42, que descreve o balanço de massa para o polímero “VIVO” pode ser representada pela Equação 4.51:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n]}{dt} &= 2fk_{D1}[I] + k_{di}[RSSR] - k_p[MRS^\bullet][M] \\ &- k_{tc}[P][P_n] \end{aligned} \quad (4.51)$$

Simplificando a Equação 4.51, obtém-se a Equação 4.52:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n]}{dt} &= 2fk_{D1}[I] - k_p[P_n][M] - k_{tc}[P][P_n] \\ &+ k_p[P_{n-1}][M] \end{aligned} \quad (4.52)$$

A Equação que descreve a conversão de monômero para regime batelada em condições de volume constante é definida como:

$$x = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]} \quad (4.53)$$

A partir da Equação 4.53 definiu-se a Equação que descreve a concentração de monômero residual:

$$[M] = (1 - x)[M_0] \quad (4.54)$$

4.2.5.3. Método dos Momentos

Para obter um modelo que se aproxime ao máximo do sistema reacional utilizado, em relação à estimativa das massas molares médias, numérico e ponderal e o índice de polidispersão das cadeias poliméricas, fez-se necessária a aplicação do método dos momentos conforme anteriormente aplicado para sistemas poliméricos por Machado (1996). De acordo com Machado (1996) a aplicação do método para os três primeiros momentos é suficiente para caracterizar o sistema. Assim, escreve-se $k = 0, 1$ e 2 .

A aplicação do método pode ser descrita pelas Equações 4.55 e 4.56 que definem o k -ésimo momento dos polímeros “VIVOS” e “MORTOS”, respectivamente:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad (4.55)$$

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (4.56)$$

Aplicando-se as definições anteriores nas Equações 4.43; 4.44 e 4.52 obtêm-se as Equações que descrevem os principais momentos das distribuições para os polímeros “VIVOS” e “MORTOS”:

Para $k = 0$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = 2fk_{D1}[I] - k_{tc}\mu_0^2 \quad (4.57)$$

$$\frac{\partial\lambda_0}{\partial t} = +\frac{1}{2}k_{tc}\mu_0^2 \quad (4.58)$$

Para $k = 1$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial t} = 2fk_{D1}[I] - k_{tc}\mu_0\mu_1 + k_p[M]\mu_0 \quad (4.59)$$

$$\frac{\partial \lambda_1}{\partial t} = k_{tc}\mu_0\mu_1 \quad (4.60)$$

Para $k = 2$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial t} = 2fk_{D1}[I] - k_{tc}\mu_0\mu_2 + k_p(2\mu_1 + \mu_0)[M] \quad (4.61)$$

$$\frac{\partial \lambda_2}{\partial t} = k_{tc}\mu_0\mu_2 + k_{tc}\mu_1^2 \quad (4.62)$$

Os pesos moleculares médios, numérico (μ_n) e ponderal (μ_w) que estão relacionados com as propriedades mecânicas e físicas do polímero, relacionam os momentos de distribuições do polímero como descrevem as Equações 4.63 e 4.64:

$$\mu_n = PM \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_0 + \lambda_0)} \quad (4.63)$$

$$\mu_w = PM \frac{(\mu_2 + \lambda_2)}{(\mu_1 + \lambda_1)} \quad (4.64)$$

4.2.5.4. Validação Modelo Proposto

Neste estudo verificou-se uma representatividade satisfatória do modelo proposto, ainda assim são necessários ajustes para a completa validação. Na literatura não foi possível encontrar modelos que atendessem ao proposto por este estudo, isto permite uma abrangência limitada em termos de validação.

O caso de estudo foi a polimerização aquosa da AM em sistema par redox (descrito anteriormente), as concentrações de AM, KPS e RSH foram de 1,00 mol/L; $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L e $3,90 \times 10^{-4}$ mol/L, respectivamente, em temperatura de $55 \pm 1^\circ\text{C}$. A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos utilizados para a validação do modelo proposto.

Observou-se na Figura 22 a comparação dos dados experimentais para par redox com o modelo simulado para as curvas de conversão em função do tempo de reação. A tendência entre as curvas ficou evidente, porém ajustes ao modelo e as condições experimentais são necessários. A ausência na literatura de uma expressão que representasse o mesmo de forma coerente para o modelo proposto possibilitou esta desconsideração. Assim como ocorreu nas reações do sistema usual as dificuldades em diminuir o intervalo de amostragem também ocorreu para as reações do sistema par redox.

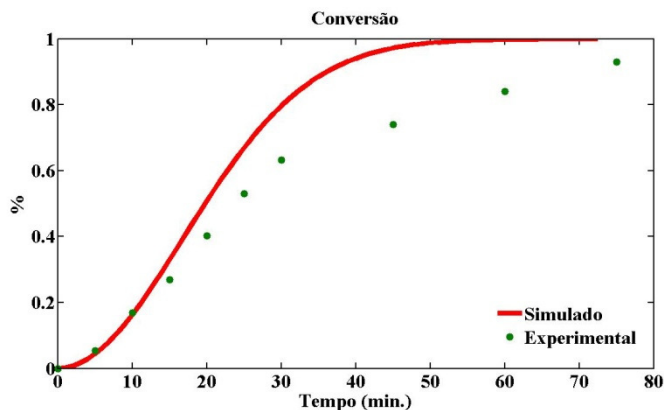


Figura 22: Gráfico comparativo entre simulação e polimerização par redox experimental para conversão em função do tempo.

De acordo com as simulações, foi possível obter os valores correspondentes as massas molares, numérica e ponderal médias, estas se encontraram na ordem de 10^5 e 10^6 , respectivamente. O que foi coerente com os dados obtidos por análises de GPC.

4.3. Análises

4.3.1. Viscosimetria

Foram realizadas medidas de viscosidade da poliacrilamida, para determinar a massa molar média do polímero em solução aquosa. De forma a avaliar rapidamente a influência do agente redutor (desempenha também o papel de agente de transferência de cadeia) na massa molar.

Com o auxílio do viscosímetro capilar de Ubbelohde mediou-se o tempo de escoamento de soluções aquosas do polímero com diferentes concentrações, conforme técnica descrita no item 3.4.2. Utilizando as Equações 3.1 a 3.3 obtêm-se os resultados apresentados na Tabela 4. A base destes resultados é a solução polimérica de 1,00 mol/L de monômero e $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L de iniciador, com 10% em massa de agente redutor.

Tabela 4: Valores de viscosidade obtidos para diferentes concentrações de poliacrilamida a $30,0 \pm 0,1$ °C.

[PAM] (g/mL)	Tempo médio de escoamento (s)	Viscosidade relativa - η_{rel}	Viscosidade específica - η_{esp}	Viscosidade reduzida - η_{red} (mL/g)
Água	43,89	1,00	-	-
0,008300	49,70	1,13	0,13	15,94
0,016700	56,20	1,28	0,28	16,79
0,025000	63,62	1,45	0,45	17,97
0,033400	71,43	1,63	0,63	18,78
0,041700	79,35	1,81	0,81	19,37
0,050000	87,56	1,99	0,99	19,90

Com os dados da Tabela 4 construiu-se um gráfico de concentração do polímero versus viscosidade reduzida, mostrado na Figura 23.

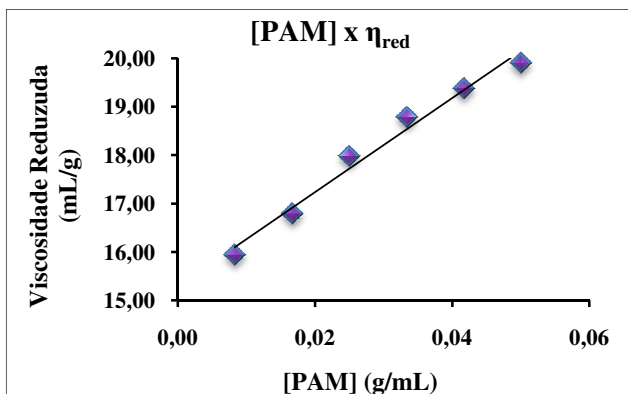


Figura 23: Viscosidade reduzida em função da [PAM].

A partir da Figura 23, obteve-se a viscosidade intrínseca, 15,29 mL/g, correspondente ao coeficiente linear da curva. Na Equação 3.4, aplicou-se o valor de viscosidade intrínseca obtido juntamente com as constantes, conforme informado no item 3.4.2 e determinou-se a massa molar média do polímero.

Para tanto, utilizou-se três amostras poliméricas com concentração de monômero e iniciador em 1,00 mol/L e $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente e variou-se a concentração percentual de agente redutor (2-mercaptoetanol), que também desempenha o papel de agente de transferência de cadeia. Realizaram-se variações entre 10, 25 e 62,5 % em massa, de persulfato de potássio. Os resultados da Tabela 5 apresentam esta influência.

Tabela 5: Viscosidade intrínseca e massa molar da poliacrilamida.

Agente Transferência de Cadeia (%)	Viscosidade Intrínseca $[\eta]$ (mL/g)	Massa Molar Média ($\times 10^{-3}$) (g/gmol)
10	15,29	17,00
25	3,85	3,03
62,5	2,14	1,45

Observando os dados acima é perceptível que a massa molar média, calculada com o auxílio da Equação Mark-Houwink é

dependente da concentração percentual de agente de transferência de cadeia. O que indica claramente que a massa molar média diminui com o aumento da concentração percentual de agente de transferência de cadeia. Esse fato é ocasionado pela aceleração no processo de terminação da cadeia polimérica provocada pelo agente de transferência.

4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Caracterizar um polímero perante sua massa molar é fundamental, tendo em vista que sua aplicabilidade depende diretamente desta característica específica. Neste estudo foi utilizada a cromatografia de permeação em gel (GPC) para obter os valores de massa molar média ponderal (M_w). As amostras foram selecionadas conforme condições experimentais específicas. A apresentação e discussão dos resultados foram divididas em sete grupos para a melhor análise e compreensão dos mesmos. Os grupos foram dispostos conforme apresentados pelas Tabelas 6 – 9. A amostra 10* foi diluída 0,5 vezes a concentração original antes da injeção, devido a sua elevada viscosidade. As demais amostras foram injetadas na concentração original.

Tabela 6: Grupo 1 - Resultados de M_w conversão.

Amostra	M_w (g/gmol)	x_f (%)	t (min)	Condições experimentais	
Grupo 1	01	337.548	87	120	[M]=1,00 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	02	731.908	81	120	[M]=1,00 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=45 ±1°C

Analisando os dados referentes às duas amostras que representam o grupo 1, observa-se que ao manter-se condições de concentração para monômero, iniciador e agente redutor constantes perante a redução da temperatura em $10 \pm 1^\circ\text{C}$ a massa molar média aumenta. Isso é uma tendência, tendo em vista que a mobilidade das cadeias poliméricas no

meio reacional diminui. A temperatura reacional afeta diretamente a taxa de terminação das cadeias poliméricas, acelerando a terminação da cadeia em temperaturas mais elevadas.

Tabela 7: Grupos 2, 6 e 7 - Resultados de M_w e conversão.

Amostra	M_w (g/gmol)	x_f (%)	t (min)	Condições experimentais	
Grupo 2	01	337.548	87	120	[M]=1,00 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	03	1.340.510	83	120	[M]=1,00 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $3,90 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
Grupo 6	04	655.817	57	120	[M]=0,25 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	09	2.164.469	42	120	[M]=0,25 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L T=55 ±1°C
Grupo 7	05	877.634	88	120	[M]=0,50 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	10*	2.211.620	60	90	[M]=0,50 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L T=55 ±1°C

*Amostra diluída a 50% da concentração original.

As amostras, presentes nos grupos 2, 6 e 7, respectivamente, dizem respeito a influência na massa molar da variação percentual de agente redutor para o grupo 2 e sua presença ou não, no caso dos grupos 6 e 7. Foi possível observar a influência da concentração de agente redutor na massa molar da poliacrilamida, tendo em vista que o mesmo atua no meio como agente de transferência de cadeia. O agente de transferência facilita a terminação das cadeias em propagação, logo, quanto maior a concentração de agente, menor é a massa molar do polímero.

Tabela 8: Grupo 3 – Resultados de M_w e conversão.

Amostra	M_w (g/gmol)	x_f (%)	t (min)	Condições experimentais	
Grupo 3	06	1.900.387	80	90	[M]=0,50 mol/L [I]= $0,75 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $2,56 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	07	1.026.479	54	75	[M]=0,50 mol/L [I]= $1,75 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $6,15 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	05	877.634	88	120	M]=0,50 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	08	252.576	78	120	[M]=0,50 mol/L [I]= $2,75 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $9,49 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C

Para o grupo 3, a variação da concentração de iniciador e agente redutor foram avaliadas em conjunto, a concentração de agente foi aumentada em 10% em massa, para variação de iniciador.

É possível observar que a massa molar do polímero diminui com o aumento das concentrações de iniciador e agente redutor. E que a

conversão final é atingida mais rapidamente na presença de agente redutor.

Tabela 9: Grupos 4 e 5 - Resultados de M_w e conversão.

	Amostra	M_w (g/gmol)	x_f (%)	t (min)	Condições experimentais
Grupo 4	05	877.634	88	120	[M]=0,50 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
	04	655.817	57	120	[M]=0,25 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L [RSH]= $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L T=55 ±1°C
Grupo 5	09	2.164.469	42	120	[M]=0,25 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L T=55 ±1°C
	10*	2.211.620	60	90	[M]=0,50 mol/L [I]= $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L T=55 ±1°C

***Amostra diluída a 50% da concentração original.**

No caso dos grupos 4 e 5, a variação da concentração de monômero foi analisada, assim como a presença de agente redutor. Para as amostras analisadas, quanto maior a quantidade de monômero, maior o valor da massa molar. Para o grupo 5, que trata-se da polimerização via radical livre usual, observou-se fisicamente que o meio reacional tem viscosidade elevada na amostra 10*, a qual teve a necessidade de diluição. O aumento da massa molar pode ocorrer devido à formação de recombinação de radicais no decorrer da reação.

A fim de verificar o efeito da concentração sobre o resultado obtido, algumas amostras foram diluídas e injetadas novamente. É o

caso das amostras 01, 02 e 03. Esses resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados de M_w as amostras diluídas.

Amostra	Diluição⁽¹⁾	Solvente⁽²⁾	M_w (g/gmol)
01	c	-	337.548
01D	0,5c	eluente	428.407
01N	0,1c	eluente	709.420
01H	0,1c	água	808.098
02	c	-	731.908
02D	0,5c	eluente	849.279
03	c	-	1.340.510
03D	0,5c	eluente	1.427.514

(1) - “c” concentração original da amostra.

(2) - “eluente” significa que o solvente utilizado na diluição foi o mesmo empregado como eluente do sistema de GPC: NaCl 0,3M + NaN₃ 0,1% preparados em água mili-q previamente destilada.

(3) - “D, N e H” estão relacionados à diluição e ao solvente empregado na diluição.

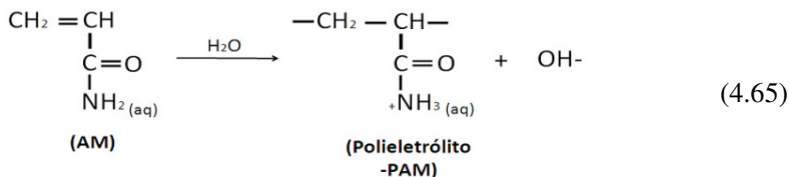
Os resultados apresentados na Tabela 10 indicam que as amostras injetadas sofrem um efeito de deslocamento para valores maiores de massa molar ponderal média, conforme maior é a diluição. Este efeito indica grau de hidrólise para as amostras de poli(acrilamida) analisadas. Isto pode ser explicado devido ao fato de a acrilamida realmente sofrer hidrólise em presença de água e de a presença de grupos tiol, do 2-mercaptoetanol, no meio reacional atuarem como forte redutor, fazendo com que o pH do meio diminua.

4.3.3. Efeitos no pH

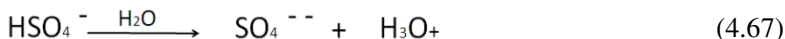
Toda e qualquer água utilizada nas reações de polimerização deste trabalho encontrava-se em condições de pH neutro, portanto, igual a 7,0. A avaliação do pH deu-se de acordo com o sistema (usual ou par

redox) utilizado. Observou-se a variação de pH da poliacrilamida em solução aquosa, de acordo com as condições experimentais. Tal variação foi evidenciada devido à presença de grupos tiol no meio reacional, no que diz respeito às reações para o sistema par redox estudado.

Para as reações de cinética usual observou-se uma leve acidez no meio reacional, gerando um pH em torno de 5,0. Isso pode ser explicado devido ao fato de o grupamento amida em meio aquoso, sofrer hidrólise atuando no meio reacional como um ácido fraco. A reação de equilíbrio ácido-base em solução aquosa é representada pela Equação 4.65:



Para as reações de cinética par redox observou-se uma leve queda no pH em relação as reações de cinética usual, em torno de 3,0 - 4,5; o aumento da acidez no meio reacional leva em consideração a adição de grupamentos tiol, que atuam como forte redutor. Sua ligação S-H é pouco polar por isso sofre rompimento liberando íons H^+ no meio reacional, conforme mostrado nas Equações 4.66 e 4.67:



Pode ser observado na Figura 24 a variação do pH com tempo de acordo com os sistemas usual e par redox, estudados. Convém ressaltar que o ponto referente ao tempo zero é equivalente ao momento posterior a adição do iniciador (KPS). Para ambos os sistemas manteve-se constante as concentrações de acrilamida e persulfato de potássio em 1,00 mol/L e $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente, no sistema par redox a concentração de 2-mercaptoetanol foi de $7,69 \times 10^{-4}$ mol/L. A temperatura de operação foi mantida constante em $55 \pm 1^\circ\text{C}$.

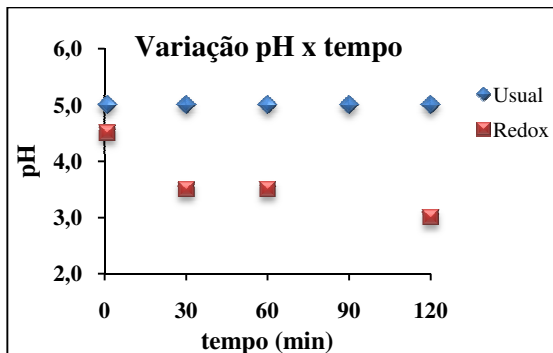


Figura 24: Efeito do pH em sistema usual e par redox.

Os valores de pH da acrilamida em solução mantêm-se praticamente constantes em torno de 5,0 para o sistema cinético radicalar usual, para o sistema cinético par redox observa-se um leve decréscimo no decorrer da reação, mantendo a variação de pH no meio entre 3,0 e 4,5.

Na Tabela 11 pode ser observado a variação de pH final em condições de concentração de acrilamida e persulfato de potássio constantes a 1,00 mol/L e $2,25 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente, em um intervalo de concentração de 2-mercaptoetanol (grupos RSH) entre $4,87 \times 10^{-5}$ mol/L a $7,69 \times 10^{-3}$ mol/L.

Tabela 11: Efeito no pH final com a variação de 2-mercaptoetanol.

[RSH] (mol/L)	pH final
$4,87 \times 10^{-5}$	3,2
$9,74 \times 10^{-5}$	3,2
$1,95 \times 10^{-4}$	2,9
$3,90 \times 10^{-4}$	2,7
$7,69 \times 10^{-4}$	2,7

A interferência no pH é mais sutil, porém, foi constatada. De acordo com o aumento na concentração de 2-mercaptoetanol observa-se o decréscimo do pH, tal fato indica presença de íons H^+ no meio reacional provenientes do grupamento tiol.

4.3.4. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A investigação da composição da amostra estudada através das bandas de adsorção no infravermelho em relação ao número de onda, confirmou a presença de bandas de amida na região de 1650 e 1602 cm^{-1} na amostra polimérica analisada, conforme mostrado na Figura 25. A caracterização por infravermelho apresentou resultados coerentes com a literatura em termos de análise qualitativa, de acordo com Sadicoff (2001), como apresentado na Figura 25:

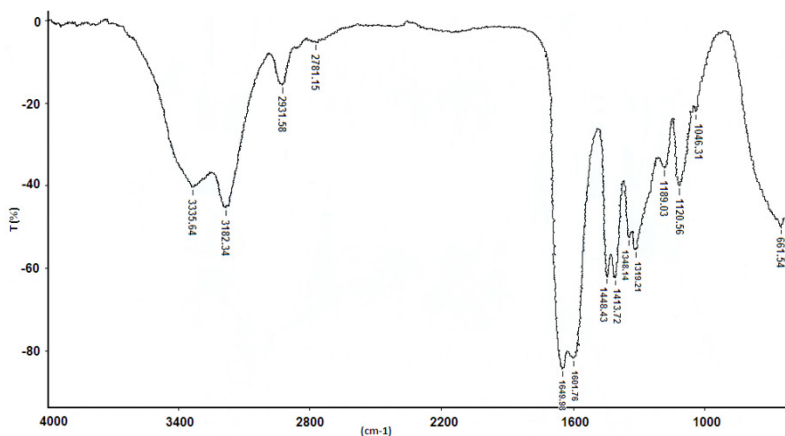


Figura 25: Número de ondas do espectro de infravermelho obtido para a poliacrilamida.

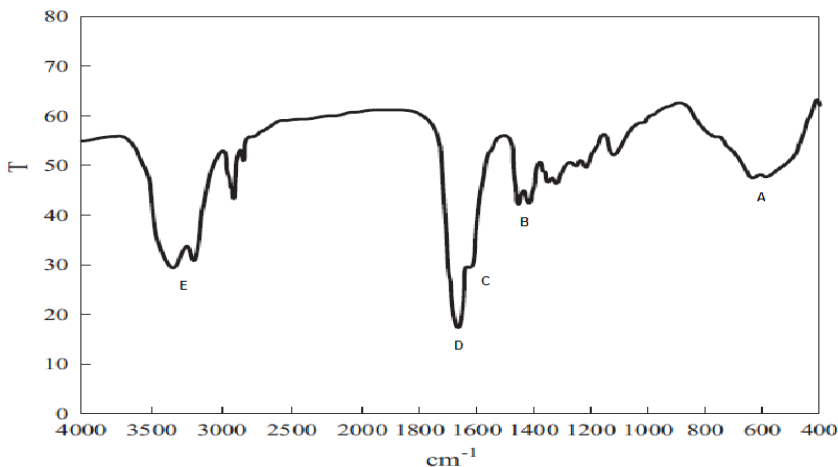


Figura 26: Espectro de Infravermelho para poliácridamida.
Fonte: Sadicoff (2001).

A Tabela 12 apresenta a classificação dos grupos funcionais junto às respectivas faixas de absorção presentes na amostra de poliácridamida observados na Figura 26. De forma comparativa, uma coluna composta por dados obtidos experimentalmente neste estudo, observados na Figura 25, foi acrescentada.

Tabela 12: Classificação das bandas de absorção do espectro de FTIR da poliácridamida.

Ponto	Grupo	Número de onda (cm ⁻¹) Sadicoff (2001)	Número de onda (cm ⁻¹) Experimental
A	N-H	800 - 666	661,54
B	C-N	1414	1448,43 - 1413,72
C	N-H	1618	1601,76
D	C=O	1654	1649,98
-	C-H	-	2931,58 – 2781,15
E	N-H	3340 e 3198	3335,64 – 3182,31

Os espectros mostrados nas Figuras 25 e 26 descritos na Tabela 12 mostram que na região de $661,54\text{ cm}^{-1}$ há presença de bandas de deformação angular fora do plano em N-H.

Na região de $1448,43$ e $1413,72\text{ cm}^{-1}$ encontram-se bandas de absorção de deformação axial da ligação C-N.

As bandas observadas entre $1649,98$ e $1601,76\text{ cm}^{-1}$ sugerem a presença de duas bandas de amida (banda I e banda II), em $1649,98\text{ cm}^{-1}$ observa-se a deformação axial de C=O, este valor é característico de amidas de cadeias abertas e saturadas. Em $1601,76\text{ cm}^{-1}$ uma deformação angular de N-H.

Bandas finas na região de $2931,58$ e $2781,15\text{ cm}^{-1}$ indicam o estiramento de grupos C-H.

Na região de $3335,64\text{ cm}^{-1}$ há presença de grupo funcional de amida primária, assimétrica, representada pela deformação axial de N-H. Em $3182,31\text{ cm}^{-1}$ também é encontrado grupo funcional de amida primária, simétrica com deformação axial de N-H.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas neste estudo e ainda sugestões para trabalhos futuros.

5.1. Conclusões

Para o caso de polimerização radicalar usual, os resultados avaliados de acordo com os parâmetros cinéticos obtidos, mostraram a dependência de primeira ordem para a concentração de monômero enquanto para a concentração de KPS foi da ordem de 0,5. Nesse tipo de sistema as taxas iniciais de polimerização não foram muito elevadas, mostrando que a energia consumida foi mais alta.

A utilização do agente redutor, no caso das reações par redox acelera significativamente a taxa inicial de polimerização.

Com a polimerização radicalar em sistema par redox, KPS/2-mercaptoetanol, foi possível calcular a influência das concentrações de monômero e par redox na taxa inicial de polimerização. Estes resultados mostraram que para variações na concentração de monômero, a cinética foi de primeira ordem e que nas variações de par redox os resultados foram prejudicados devido ao fato de a proporcionalidade entre o par redox ter sido considerada constante para todas as variações. Ainda assim, pôde ser evidenciada a dependência da concentração de KPS como sendo de segunda ordem, extremamente elevada, conforme em estudos de reações redox publicados na literatura. A energia de ativação requerida para sistemas par redox é baixa, o que afeta diretamente a taxa inicial de polimerização do sistema, deixando-a com taxas superiores.

Em ambos os sistemas de polimerização via radicais livres estudados foram avaliadas as energias de ativação referentes. Para o sistema par redox a energia de ativação necessária foi menor que para o sistema usual (24,63 kJ/mol e 43,66 kJ/mol, respectivamente) de acordo a Lei de Arrhenius.

As massas molares obtidas mostram que se trata de um polieletrólito.

Seguindo os mecanismos cinéticos propostos neste estudo elaborou-se a modelagem matemática referente a cada sistema. De forma a validar o modelo simplificado proposto realizaram-se simulações da conversão em função do tempo e estudos de massa molar ponderal e numérica média. Os resultados obtidos mostraram a tendência entre as curvas experimental e simulada, assim como a mesma ordem de grandeza na massa molar do polímero formado. Estes

resultados mostram-se promissores, embora o posterior refinamento do modelo proposto possa aproximá-lo ainda mais dos resultados experimentais obtidos por este estudo.

5.2. Sugestões

Em relação a este estudo é possível expor sugestões para trabalhos futuros, de forma a refinar a proposta inicial.

1. Propõe-se como sugestão para trabalhos futuros a otimização do processo de polimerização (concentrações, tempo e temperatura), visando testes de aplicabilidade industrial.
2. No que diz respeito ao modelo matemático seria possível considerar as etapas de transferência para agente redutor, monômero e solvente no mecanismo cinético par redox, além da terminação por desproporcionamento, de forma a ajustar ao máximo o modelo em relação aos resultados experimentais.
3. Estimar uma expressão que considere o efeito gel para os modelos propostos, de forma a ajustar o modelo.
4. Seria razoável melhorar estruturalmente o sistema polimérico estudado, visando controlar em tempo real o consumo de iniciador e a massa molar do polímero.
5. Estudar de forma aprofundada, tipo e quantidade de carga, o polieletrólito resultante deste estudo.
6. Outro trabalho proposto é o estudo de outros tipos de par redox, sua posterior avaliação de forma comparativa com os resultados obtidos neste estudo, especialmente em relação à influência dos parâmetros cinéticos.
7. Acompanhar em linha as variações de viscosidade do meio reacional e correlacionar com a conversão e a massa molar.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A. S. P. N. Simulação de reatores de polimerização de estireno: modelagem cinética e termodinâmica. Dissertação de mestrado submetida à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2004.

AMJAD, Z. (Ed.). **Water Soluble Polymers – Solution Properties and Applications. Proceedings of a Symposium on Water Soluble Polymers.** Las Vegas, Nevada, 1998.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos.** 1 ed. Viçosa, 2007.

BARTLETT, P. D.; COTMAN, J. D. J. The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol. v. 71, p. 1419-1422, 1949.

BASSET, J. et al. **Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa.** 4. ed. Rio de Janeiro, 1981.

BEHARI, K., TAUNK, K.; DAS, R. Polymerization of acrylamide and methacrylamide initiated by a potassium peroxydiphosphate/Mn(II) system. **Polymer International.** v. 46, p. 126-130, 1998.

BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H., **Principles of Polymer Science.** John Willey e Sons, Inc., New York, 1983.

BIGGS, S. et al. Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure. **J. Phys. Chem.** v. 96, p. 1505-1511, 1992.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A. **Polymer Handbook.** 4. ed. New York: John Willey & Sons, Inc., 1999.

CANAVAROLO JR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** 1 ed. São Paulo, 2003.

CAULFIELD, J.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. **Chem. Rev.** v. 102, p. 3067-3083, 2002.

CAULFIELD, M. J. et al. Degradation on polyacrylamides. part I. linear Polyacrylamide. **Polymer**, v. 44, p. 1331-1337, 2003.

CHAIMBERG, M.; COHEN, Y. Kinetic modeling of free-radical polymerization: a conservation polymerization and molecular weight distribution model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, n. 7, p. 1152-1160, 1990.

CHAUVETEAU, G.; LECOURTIER, J. Propagation of polymer slugs through adsorbent porous media. **Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery**, Stahl, G & Schulz, D. N. (ed.), Plenum Press, New York (1998).

CHO M.; HAN, Y.; KIM, B. Aqueous polymerization of acrylamide initiated by periodic acid and its kinetics. **Korea Polymer Journal**, v. 8, n. 4, p. 147-152, 2000.

CIOFFI, M.; HOFFMANN, A. C.; JANSSEN, L. P. B. M. Reducing the gel effect in free radical polymerization. **Chemical Engineering Science**. v. 56, p. 911-915, 2001.

CLARISSE, M. D.; LUCAS, E. F.; AMORIM, M. C. V. Avaliação da interação macromolécula/íon Zn^{+2} em meio aquoso: poli(acrilamida-co-ácido acrílico) e taninos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 162-169, 2000.

COLLINSON, E.; DAINTON, F. S.; McNAUGHTON, G. S. The polymerization of Acrylamide in aqueous solution. **Trans. Faraday Soc.**, p. 476. 1957.

COLLINSON, E.; DAINTON, F. S.; McNAUGHTON, G. S. The polymerization of Acrylamide in aqueous solution. **Trans. Faraday Soc.**, p. 499. 1957.

CONTANT, S. Modelagem de reatores de polimerização: determinística e por redes neurais. Dissertação de Doutorado submetida à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CORTINA, F. V. Modelagem matemática da polimerização em miniemulsão utilizando iniciador hidrossolúvel e organo-solúvel.

Dissertação de mestrado submetida à Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

DENISOV, E. T.; DENISOVA, T. G.; POKIDOVA, T. S. **Handbook of Free Radical Initiators**. New Jersey, Estados Unidos da América, 2003.

EAGER R. L.; McCALLUM, K. J. The mechanism of persulphate oxidations. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 32, p. 692-695, 1954.

FACHRI, B. A. Suspension polymerization of acrylamide in mixtures of methanol-water initiated by potassium persulfate. **J. Ilmu Dasar**, v. 5, n. 2, p. 87-90, 2004.

FEVOLA, M. J.; HESTER, R. D.; McCORMICK, C. L. Molecular weight control of Polyacrylamide with sodium formate as a chain transfer agent: characterization via size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering and determination of chain-transfer constant. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, p. 560-568, 2003.

FRANCO, I. C. Modelagem matemática da polimerização via radical livre controlada usando mecanismo RAFT (transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação). Dissertação de mestrado submetida à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

GIROTO, J. A. Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona. Tese de Doutorado submetida à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GIZ, A.; GIZ, H.; BROUSSEAU, J. L.; ALB, A.; REED, W. F. Kinetics and mechanisms of Acrylamide polymerization from absolute, online monitoring of polymerization reaction. **Macromolecules**, v. 34, n. 5, p. 1180-1191, 2001.

GÓIS, C. C.; LIMA, R. M. F.; MELO, A. C. Sedimentação de resíduo Bayer utilizando floculantes hidroxamatos e poliacrilamida. **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 56, n. 2, p. 119-122, 2003.

GONÇALVES, O. H. Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de água como agente de expansão. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GUPTA, K. C.; VERMA, M.; BEHARI, K. Studies na the aqueous polymerization of acrylamide initiated by the potassium permanganate/glyceric acid redox system. **Macromolecules**, v. 19, n. 3, p. 548-551, 1986.

GUR'EVA, L. L. et al. Kinetics and mechanism of the anionic polymerization of Acrylamide monomers. **Polymer Science, Ser. A**, v. 49, n. 9, p. 987-999, 2007.

HALVERSON, F.; LANCASTER, J. E.; O'CONNOR, M. N. Sequence distribution of carboxyl groups in hydrolyzed Polyacrylamide. **Macromolecules**, v. 18, n. 6, p.1139-1144, 1985.

HENRÍQUEZ, C. et al. Thiols as chain transfer agents in free radical polymerization in aqueous solution. **Polymer**, v. 44, p. 5559-5561, 2003.

HUNKELER, D. Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide. **Macromolecules**, v. 24, n. 9, p. 2160-2171, 1991.

HUSAIN, M. M.; MISRA, S. N.; GUPTA, A. Studies on aqueous polymerization of Acrylamide, potassium persulfate/2-mercaptoethanol redox system. **Makromol. Chem.**, v. 177, p. 2919-2926, 1976.

ISHIGE, T.; HAMIELEC, A. E. Solution polymerization of acrylamide to high conversion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 17, p. 1479-1506, 1973.

JUNG, W. Mathematical modeling of free-radical six-component bulk and solution. Tese de mestrado submetida à University of Waterloo, Ontário, 2008.

KANG, S. C. et al. Kinetics of acrylamide solution polymerization using potassium persulfate as an initiator by *in situ* IR. **Macromolecular Research**, v. 12, n. 1, p. 107-111, 2004.

KOLTHOFF, I. M.; MILLER, I. K. The chemistry of persulfate. I. the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. v. 73, p. 3055-3059, 1951.

KURENKOV, V. F.; ANTONOVICH, O. A. Radical polymerization of acrylamide in aqueous-dimethylsulfoxide solutions in the presence of sodium acetate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 2, p. 280-283, 2003.

LENZI, M. K.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modelagem da polimerização simultânea do estireno em suspensão e emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 14, n. 2, p. 112-121, 2004.

LIN, H. Solution polymerization of Acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetic studies, temperature and pH dependence. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1507-1510, 2001.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, 2001.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MACHADO, P. F. M. Polimerização via radical livre para polímeros lineares e ramificados usando iniciadores mono e difuncional. Dissertação de mestrado submetida à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

MACHADO, R. A. F. Otimização e controle de reatores de polimerização em batelada. Dissertação de mestrado submetida à Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1996.

MISRA, G. S., BHATTACHARYA, S. N. Polymerization of Acrylamide initiated by Ce^{+4} /L-cysteine redox system. **Colloid and Polymer Science**, v. 258, p. 954-959, 1980.

MISRA, G. S.; BHASILAL, N. M. Aqueous polymerization of acrylamide by persulphate/thiolactic acid initiator system. **European Polymer Journal**, v. 14, n 11, p. 901-904, 1978.

MISRA, G. S.; DUBEY, G. P. Aqueous polymerization of acrylamide initiated by Ce(IV)-thiomalic acid redox system. **Polymer Bulletin**, v. 1, p. 671-678, 1979.

MISRA, G. S.; DUBEY, S. L. Polymerization of Acrylamide with persulfate-thiomalic acid initiator. **Journal Polymer Science**, v. 17, n. 5, p. 1393-1400, 2003.

MOHY ELDIN, M. S.; ABD EL-LATIF, M.; EL-KADY, M. F. Preparation of nonionic Polyacrylamide flocculant and its application in removal of clay suspensions. **Alexandria Engineering Journal**, v. 44, n. 3, p. 463-468, 2005.

NEUMANN, M. G. et al. A interação entre o ions uranilo e polímeros solúveis em água. **Química Nova**. v. 14, n. 4, p. 257-261, 1991.

NOGUEIRA, A. L. Modelagem matemática a simulação numérica de um sistema reacional composto por reatores tipo tanque agitado e tubular em processos de polimerização, Dissertação de mestrado submetida à Universidade de Campinas, Campinas, 2001.

ODIAN, G. **Principles of polymerization** 3. ed John Willey e Sons, Inc., New York, 1991.

OHLWIEILER, O. A. **Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica. Volume 2**. Ed. Universidade de Brasília, 1968.

PEIFER, M. T. Estudo da influência de formulações de espessante acrílico em sistemas pigmentados de alto PVC. Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PERRY, John H. **Chemical Engineers' Handbook**. 4. ed. New York: Mcgraw – Hill Book, 1963.

QUEIROZ, C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos

biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RAY, B.; MANDAL, B. Dispersion polymerization of acrylamide. **Langmuir**, v. 13, n. 8, p. 2191-2196, 1997.

RAY, W. H., On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors, **Rev. Macrom. Chem.**, v. C8 (1), p. 1-52, 1972.

RIGGS, J. P.; RODRIGUEZ, F. Polymerization of acrylamide initiated by the persulfate-thiosulfate redox couple. **Journal Polymer Science Part A-1**, v. 5, p. 3167-3181, 1967.

SADICOFF, B. L.; BRANDÃO, E. M.; LUCAS, E. F.; AMORIM, M. C. V. Copolimerização micelar de poli(acrilamida-g-óxido de propileno): Avaliação reológica e caracterização de suas soluções. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, n. 2, p. 41-50, 2001.

SANTOS, F. C. Fotodegradação de polímeros solúveis em água e moléculas modelo via processos oxidativos avançados. Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SHALABY, S. R.; McCORMICK, C. L.; BUTLER, G. B. (Eds). **Water soluble polymers. ACS Symposium Series**. Miami Beach, Flórida, 1989.

SILVERSTEIN, R. M., BASSALER, G. C.; MORRIL T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Traduzido por ALENCASTRO, R. B. 5 ed. Rio de Janeiro, 1994.

SIYAM, T. Development of Acrylamide polymers for the treatment of waste water. **Designed Monomers and Polymers**, v. 4, n. 2, p. 107-168, 2001.

Southeastern Lab Apparatus, Inc., Disponível em: <<http://slscientificglass.thomasnet.com>>, Acesso em: Agosto de 2009.

SOUZA, F. S. M.; HENNING, M. A.; BASSETTI, F. J.
INTERNATIONAL WORKSHOP – ADVANCES IN CLEANER

**PRODUCTION, 1º. IV Semana Paulista de Produção Mais Limpa
IV Conferência Paulista de Produção Mais Limpa.** São Paulo, 2007.

TOGO, H. Advanced Free Radical Reactions for Organic Synthesis. Japão, 2004.

VALDEBENITO, A.; ENCINAS, M. V. Thiophenols as chain transfer agents in the polymerization of vinyl monomers. **Polymer**, v. 46, p. 10658-10662, 2005.

VARYUKHIN, S. E.; IRZHAK, V. I. Initiation efficiency in radical polymerization. **Doklady Physical Chemistry**, v. 397, n. 5, p. 637-639, 2004.

VASQUES, C. T. Reologia do suco de goiaba: efeito da diluição e do tamanho de partícula. Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa.** 5 ed. São Paulo, 1981.

ZHAO, R.; LIND, J.; MERENYI, G.; ERIKSEN, T. E. Kinetics of one-electron oxidation of thiols and hydrogen abstraction by thiyl radicals from alfa-amino C-H bonds. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 116, n. 26, p. 12010-12015, 1994.