

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

Diego Bittencourt Machado

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO
DE N-VINILPIRROLIDONA UTILIZANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL**

Florianópolis

2014

Diego Bittencourt Machado

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO
DE N-VINILPIRROLIDONA UTILIZANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química.
Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antônio
Francisco Machado

Florianópolis

2014

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

Machado, Diego Bittencourt

Otimização do processo de polimerização em solução de n-vinilpirrolidona utilizando planejamento experimental; orientador, Ricardo Antônio Francisco Machado - Florianópolis, SC, 2014

84 p. ; 21 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Otimização. 3. Polimerização. 4. Poli(pirrolidona vinílica). I. Machado, Ricardo Antônio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. III. Título

Diego Bittencourt Machado

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO
DE N-VINILPIRROLIDONA UTILIZANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 11 de junho 2014.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araujo

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Prof. Dr. Jorge Luiz Ninow

Aos meus pais, pelo apoio e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química pelo aprendizado e oportunidade.

Ao Laboratório de Controle de Processos, LCP, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, pelo suporte tecnológico.

Ao Professor Ricardo Antônio Francisco Machado pela orientação, incentivo e paciência.

Aos meus colegas e amigos Patrícia Oliveira, Alexsandra Valério, Plínio Furtat, Tiago Augustinho, Sílvia Collins, Cláudia Capeletto e André Zilli pelas ideias, discussões e apoio nos experimentos.

Aos meus amigos Mylena, Everton, Filipe, Larissa, Emanuelle, André, Vivêane e Rita pelo apoio.

Aos meus familiares Amarildo, Vera, Samanta, Emanuel e Agatha pelo apoio e amor dedicado.

E aos demais que contribuiriam para este trabalho.

*Eu não sou uma onda na praia, ainda sou
uma onda no mar.*

(Ney Matogrosso, 2011)

RESUMO

Dependo das especificações do produto, a poli(pirrolidona vinílica), possui diversas aplicações. Porém, a qualidade dela é facilmente comprometida se ocorrer pequenas variações durante a reação, em especial, na quantidade de monômero residual, devida sua alta toxicidade. Visto que as principais aplicações são na formulação de fármacos, cosméticos e na produção de polímeros, realizou-se uma otimização na reação de polimerização da n-vinilpirrolidona, adotando um planejamento fatorial 3^2 , que tem como variáveis a interação entre dois iniciadores e a temperatura de reação. Os iniciadores utilizados foram perpivolato de terc-butila e 2-etil-hexanoato de terc-butila. A resposta do planejamento é verificada por meio dos valores de massa molar e conversão. A partir do perfil de valores preditos, utilizando *software* de estatística, foram obtidos valores otimizados para reação. Como verificação, realizou-se a reação com os referidos valores, obtendo assim a confirmação de massa molar e conversão. Ainda, verificou-se a viabilidade de modelagem matemática do processo de polimerização em solução via radical livre para n-vinilpirrolidona, no qual é possível constar a validação da simulação. Por fim, fez-se a aplicação da poli(pirrolidona vinílica) a partir do planejamento na reação de poliestireno expansível, na qual não foram encontradas diferenças substanciais nos produtos da polimerização.

Palavras-chave: n-Vinilpirrolidona. Otimização de processo. Planejamento experimental. Modelagem matemática.

ABSTRACT

Depending on the product specifications, polyvinylpyrrolidone (PVP) has several applications. However, the polymer quality is easily compromised if slight variations occur during the reaction, particularly on the amount of residual monomer, which is a highly toxic material. Since its main applications are in the formulation of pharmaceuticals, cosmetics and in the polymers production, it was made a optimization in the polymerization reaction of n-vinylpyrrolidone, by adopting a factorial design 3^2 , using the interaction between two initiators and reaction temperature as variables. The initiators adopted in process were tert-butyl peroxyvalate and tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate. The design response is verified by molecular weight and conversion. By the analysis of the predicted values using statistical software, optimized values for the reaction process was founded. To confirm the software response, the reaction was performed with those values, obtaining confirmation of molecular weight and conversion. In addition to it, was realized the study to verify the viability of mathematical modeling of free-radical solution polymerization for n-vinylpyrrolidone, in which, it was confirmed the validation of simulation. Finally, the PVP obtained from the planning was applied in the polystyrene expansion process, which no significant differences were found in the products obtained on comparison with a commercial sample.

Keywords: n-Vinylpyrrolidone. Process optimization. Experimental design. Mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Diagrama de estrutura do trabalho.....	37
Figura 3.2	Grafico da configuração de temperatura na reação.	40
Figura 3.3	Viscosímetro Ubbelohde.	41
Figura 4.1	Diagrama de Pareto para resposta de massa molar viscosimétrica.	53
Figura 4.2	Superfície de reposta para a massa molar viscosimétrica.	54
Figura 4.3	Diagrama de Pareto para resposta da conversão da reação de polimerização em solução da n-vinilpirrolidona.....	56
Figura 4.4	Superfície de reposta para a conversão da reação de polimerização em solução da n-vinilpirrolidona.....	57
Figura 4.5	Gráfico de interação entre respostas para ponto (-0,8;+1,0) do planejamento.....	58
Figura 4.6	Gráfico de interação entre respostas para ponto (+0,5;0) do planejamento.....	59
Figura 4.7	Gráfico de interação entre respostas para ponto (+1;-0,5) do planejamento.....	60
Figura 4.8	Gráfico de conversão de polimerização em solução de NVP via radicais livres.	62
Figura 4.9	Gráfico de massa molar viscosimétrica por conversão de polimerização em solução de NVP.....	63
Figura 4.10	Expansão de EPS	65
Figura 4.11	Diagrama de distribuição do tamanho de partícula (DTP) para EPS.....	66
Figura A.1	Gráfico de massa molar por conversão de polimerização em solução de NVP.....	80
Figura A.2	Gráfico dos espectros de FTIR da poli(pirrolidona vinílica).	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Variáveis experimentais para reação do NVP.	38
Tabela 3.2	Interações experimentais do planejamento fatorial.	39
Tabela 3.3	Dosagem de reagentes para reações de polimerização..	40
Tabela 3.4	Série de peneiras utilizadas nos experimentos.	48
Tabela 4.1	Resultado do planejamento para os valores de massa molar viscosimétrica.	52
Tabela 4.2	Valores da ANOVA para variável <i>K-value</i> , modelo com correlação (R^2) de 0,87.	52
Tabela 4.3	Resultado do planejamento para os valores de conversão.	55
Tabela 4.4	Valores da ANOVA para variável conversão, modelo com correlação (R^2) de 0,929.	55
Tabela 4.5	Resultados comparativos para os pontos de otimização.	61
Tabela 4.6	Massa molar viscosimétrica nas amostras de EPS.	65
Tabela 4.7	Diâmetro médio de Sauter para as amostras de EPS.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PVP	Poli(pirrolidona vinílica)	25
NVP	n-vinilpirrolidona	25
CSTR	<i>Continuous stirred-tank reactor</i> (Reator tanque-agitado contínuo)	27
PVP	Poli(pirrolidona vinílica)	28
PVP-I	Complexo poli(pirrolidona vinílica)-lodo	30
EPS	Poliestireno Expansível	31
DTP	Distribuição do tamanho de partícula	31
QSSA	Hipótese de estado quase-estacionário	32
LCH	Hipótese de cadeia longa	32
LCP	Laboratório de Controle de Processos	37
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos	37
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina	37
USP	<i>United States Pharmacopeia</i>	54
Ph.Eur.	<i>European Pharmacopoeia</i>	54

LISTA DE SÍMBOLOS

V	Volume da reação	33
V_o	Volume inicial da reação	33
ε	Fator de contração volumétrica	33
ρ_m	Densidade do monômero	33
ρ_p	Densidade do polímero	33
$[M_o]$	Concentração de monômero inicial	34
$[M]$	Concentração de monômero no instante t	34
c	Concentração da solução de polímero	42
η_{rel}	Viscosidade relativa	42
$K-value$	Parâmetro de massa molar empírica	42
M_V	Massa molar viscosa	42
$T(K)$	Temperatura em Kelvin	44
f	Fator de eficiência do iniciador	44
k_d	Taxa cinética de decomposição	44
k_p	Taxa cinética de propagação	44
$k_{p,max}$	Taxa cinética de propagação máxima	44
k_t	Taxa cinética de terminação	44
k_{trp}	Taxa cinética de terminação por transferência de polímero	44
k_{trm}	Taxa cinética de terminação por transferência de monômero	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 OBJETIVO GERAL	26
1.1.1 Objetivos Específicos	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 CONCEITOS BÁSICO SOBRE POLIMERIZAÇÃO	27
2.1.1 Técnicas de polimerização	27
2.1.2 Polimerização em solução	27
2.2 POLÍMERO: POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)	28
2.2.1 Obtenção da poli(pirrolidona vinílica)	28
2.2.1.1 n-Vinilpirrolidona	29
2.2.2 Solubilidade da poli(pirrolidona vinílica)	30
2.2.3 Viscosidade da poli(pirrolidona vinílica)	30
2.2.4 Uso da poli(pirrolidona vinílica)	30
2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA	31
2.3.1 Modelagem matemática para polimerização via radicais livres	31
3 METODOLOGIA	37
3.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	37
3.1.1 Planejamento fatorial	38
3.1.2 Reações de polimerização em solução	39
3.1.3 Análise de massa molar viscosimétrica	41
3.1.4 Análise de conversão	42
3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO	43
3.2.1 Plataforma da modelagem	43
3.2.2 Reação de polimerização	45
3.3 REAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	46
3.3.1 Reação de polimerização de EPS	46
3.3.2 Teste de expansão do polímero	47
3.3.3 Análise de massa molar viscosimétrica	47
3.3.4 Determinação da distribuição do tamanho de partícula	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	51
4.1.1 Planejamento fatorial	51
4.1.2 Análise de massa molar viscosimétrica	51
4.1.3 Análise de conversão	55
4.1.4 Interação de respostas para planejamento fatorial	57

4.2 SIMULAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	61
4.2.1 Análise de conversão de reação	62
4.2.2 Análise de massa molar viscosimétrica	63
4.3 REAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	64
4.3.1 Teste de expansão de EPS	64
4.3.2 Massa molar viscosimétrica para EPS	65
4.3.3 Distribuição do tamanho de partícula para EPS	66
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A - Definição do valor de f , Metodologia para determinar a massa molar e Análise de FTIR	79

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico é, provavelmente, o maior aliado das indústrias de processamento de polímeros, visto toda evolução deste mercado. Atualmente, materiais poliméricos são aplicados à medicina, telecomunicações, às indústrias eletrônicas, aeroespacial, de transportes, de alimentos, entre outras.

A poli(pirrolidona vinílica) (PVP) é um polímero com grande variedade de utilização nas indústrias, tais como em produtos farmacêuticos, cosméticos, têxtil, adesiva, de revestimento e cerâmica (SWEI; TALBOT, 2003)(SANTANAKRISHNAN et al., 2010). Isto é devido às propriedades físicas e químicas únicas da PVP, especialmente a sua boa solubilidade em água e em solventes orgânicos, a sua estabilidade química, a sua forte capacidade de complexação com substâncias tanto hidrofílicas como hidrofóbicas, e ao seu carácter não tóxico (ODIAN, 2007).

A produção da PVP pode variar mediante a especificidade de seu uso, na sua massa molecular e por restrições quanto ao residual de monômero, esse por sua vez, n-vinilpirrolidona (NVP), é extremamente tóxico e carcinogênico, havendo cuidado, principalmente, quando aplicada à área médica.

Devido às características tóxicas do monômero, a otimização na produção da poli(vinil pirrolidona) é imprescindível para adequar o produto às normas e agregar valor ao mesmo. Métodos como radiação UV-C, *stripping* com calor e utilização de mais de um iniciador na reação são empregados no processo de produção da PVP para obter um produto melhorado (MASCIOLO, 2007). Desta forma, métodos como planejamento experimental e modelagem matemática podem ser aplicados à otimização deste processo.

Segundo Rodrigues e lemma (2005), o planejamento experimental condiz uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento de formulações de produtos ou simplesmente para avaliar efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

As modelagens matemáticas permitem utilizar e explorar, sem custos com reagentes, mudanças no processos, explorando estratégias operacionais, avaliando os efeitos das mudanças nas variáveis de processo e determinar as propriedades finais do produto (OSSWALD; HERNÁNDEZ-ORTIZ, 2006).

Assim, este trabalho tem como objetivo realizar a otimização no processo de polimerização de n-vinilpirrolidona, reduzindo a quantidade

de monômeros residuais e mantendo a massa molar do polímero adequada ao seu uso. Prende-se ainda, verificar a modelagem desta polimerização e aplicar o produto resultante.

Este trabalho está dividido em partes, para facilitar sua apresentação. O capítulo 2 traz a fundamentação teórica necessária ao estudo, apresentando aspectos gerais relacionados à polimerização em solução, o polímero poli(pirrolidona vinílica), suas utilizações, seu processo de obtenção e suas principais características. Inclui, também, a modelagem matemática para o sistema reacional. A descrição dos experimentos conduzidos, bem como as análises realizadas, encontram-se no capítulo 3. Os resultados obtidos, assim como a discussão desses, estão apresentados no capítulo 4. As considerações finais constam no capítulo 5.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal realizar uma otimização no processo de polimerização em solução de n-vinilpirrolidona via radicais livres, reduzindo a quantidade de monômeros residuais e mantendo o compromisso com massa molar do polímero obtido para sua utilização.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Realizar a otimização do processo de polimerização em solução a partir de planejamento experimental;
- Reduzir a quantidade de monômero residual, mantendo a massa molar do produto adequada a sua utilização;
- Verificar dados estatísticos buscando analisar os fatores mais influentes no modelo;
- Verificar a viabilidade de modelagem matemática do processo de polimerização em solução via radical livre para n-vinilpirrolidona, buscando sua validação a partir de dados experimentais;
- Aplicar o polímero obtido no planejamento experimental em reações de poliestireno expansível, visando à sua eficiência como agente de suspensão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão levantadas as considerações relevantes para o contexto do presente trabalho disponíveis na literatura. Para isso, foi realizada uma revisão bibliográfica acerca da polimerização em solução, do polímero poli(pirrolidona vinílica), e além disso, da modelagem matemática de processos de polimerização via radicais livres.

2.1 CONCEITOS BÁSICO SOBRE POLIMERIZAÇÃO

2.1.1 Técnicas de polimerização

São variadas as técnicas de polimerização utilizadas industrialmente. Segundo Mano (1985) podem ser citadas como principais as técnicas em massa, solução, emulsão e suspensão.

Dependendo da técnica utilizada, um mesmo polímero pode ser obtido com propriedades e aplicações completamente diferente. Assim, na hora de se especificar um material polimérico não basta apenas especificar suas propriedades físico-químicas, deve-se também especificar o tipo de processo pelo qual o material polimérico será manufaturado. Por tal motivo, costuma-se dizer que os polímeros são produtos do processo (MCGREAVY, 1994).

2.1.2 Polimerização em solução

Em sistemas de polimerização em solução, além de monômero e iniciador, utiliza-se um solvente formando um meio homogêneo (CANEVAROLO, 2006). Por meio deste processo podem ser obtidos homopolímeros ou copolímeros; no caso de copolímeros, o solvente deve ser comum a ambos monômeros. O solvente ideal deve ter ponto de ebulição baixo e ser de fácil remoção do polímero, além de apresentar baixo custo (FRANCO, 2007).

A polimerização em solução pode ser realizada em reatores tipo batelada, CSTR ou tubular. Nesse tipo de polimerização a temperatura e a viscosidade do meio reacional podem ser controladas pela seleção do solvente ideal, o que confere a eficiência de troca térmica, segundo Rosen (1993) e Asua (2007).

Billmeyer (1984) afirma que a polimerização de monômeros vinílicos em solução é vantajosa do ponto de vista da remoção de calor, devido à facilidade de troca térmica. Mas têm duas desvantagens potenciais, em primeiro lugar, o solvente deve ser escolhido com cuidado para evitar a transferência de cadeia e, em segundo lugar, o polímero deve preferencialmente ter seu uso em solução.

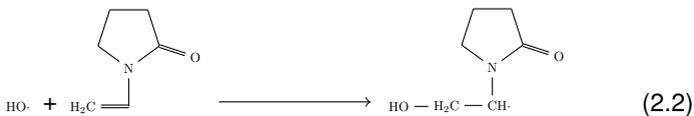
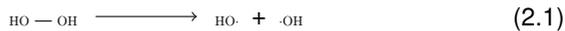
2.2 POLÍMERO: POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)

A poli(pirrolidona vinílica), ou PVP, é um polímero sintético higroscópico e solúvel em água, da classe dos Polímeros Termoplásticos Nitrogenados amido-imídicos. O sucesso comercial da PVP é devido à sua compatibilidade biológica, não toxicidade, características adesivas e de formação de filmes, facilidade para formar complexos, comportamento relativamente inerte com relação a sais e ácidos, e sua resistência à degradação térmica em soluções (ROBISON et al., 1990).

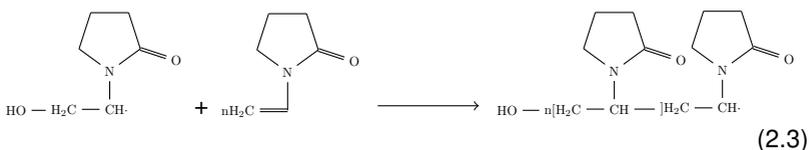
2.2.1 Obtenção da poli(pirrolidona vinílica)

A PVP é um polímero vinílico, formado por cadeias de múltiplos meros de n-vinilpirrolidona, obtido por meio da polimerização vinílica via radicais livres, em meio aquoso ou em solventes orgânicos (NUYKEN; BILLIG-PETERS, 1997), como segue nas Equações 2.1 a 2.4, em meio aquoso.

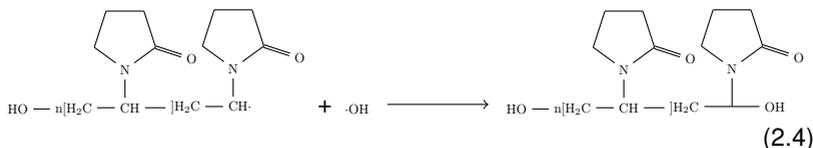
Iniciação, decomposição do peróxido de hidrogênio e a geração do radical livre no monômero NVP:



Propagação:



Terminação:



Este polímero foi desenvolvido inicialmente pelo alemão W. Reppe, durante a década de 1930. A PVP foi utilizada na Alemanha como um substituto do plasma sanguíneo durante a Segunda Guerra Mundial (MARK; KROSCWITZ, 2004).

No processo de polimerização, para sua produção de poli(pirrolidona vinílica), são utilizados iniciadores como peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos, podendo fornecer polímeros com diferentes massas molares. Alguns procedimentos são apresentados por Cho e Barabas (1986), Nuber et al. (1988), Nuber, Denzinger e Sanner (1989), Kitada, Fujise e Hamaguchi (2001) e Miyai, Nakajima e Naka (2006).

Azo-iniciadores também podem ser aplicados à polimerização de n-vinilpirrolidona com a conveniência de se trabalhar com temperaturas mais baixas durante o processo. Uma desvantagem do uso desses iniciadores é a introdução de subprodutos de sua decomposição (KITADA; FUJISE; HAMAGUCHI, 2001).

Além da obtenção do polímero de NVP, esse pode ser empregado em copolimerização, como PVP/VA e PVP/DMAEMA utilizados comumente em cosméticos (AL-ISSA et al., 1985) (MARK; KROSCWITZ, 2004).

2.2.1.1 n-Vinilpirrolidona

O monômero n-vinilpirrolidona (NVP), ou pirrolidona vinílica, é um líquido translúcido, incolor, solúvel em água e em uma grande variedade de solventes orgânicos em todas as proporções (GAF, 1990). Comercialmente, devido à presença de inibidores, apresenta coloração ligeiramente amarelada. Em termos de solubilidade apresenta preferência a solventes orgânicos relativamente a soluções aquosas. Na presença de soluções ácidas é hidrolisado a 2-pirrolidona e acetaldeído (KROSCWITZ, 1991). O monômero da PVP é carcinogênico e extremamente tóxico para a vida aquática, por outro lado seu polímero em estado puro é completamente inofensivo (PALERMO; SANCHEZ; FELISBERTI, 2000).

2.2.2 Solubilidade da poli(pirrolidona vinílica)

Uma das características mais salientes da poli(pirrolidona vinílica) é sua solubilidade universal, que se estende desde solventes extremamente hidrofílicos, como a água, até líquidos hidrofóbicos, como o butanol e clorofórmio. Os solventes mais usados para solubilizar a PVP são etanol, isopropanol e propileno glicol. A PVP é miscível em praticamente quaisquer concentrações, suas soluções possuem alta viscosidade (BÜHLER, 2008).

2.2.3 Viscosidade da poli(pirrolidona vinílica)

A viscosidade de soluções aquosas de PVP é dependente da massa molar do polímero, quanto maior, maior será a sua viscosidade, assim como o aumento da concentração (TURNER; SCHWARTZ, 1985).

Brandrup, Immergut e Grulke (1999) apresentam a correlação empírica da massa molar e viscosidade em diversas soluções poliméricas. Bühler (2008), por sua vez, traz essa correlação somente para soluções de PVP em água, auxiliando na análises de massa molar.

2.2.4 Uso da poli(pirrolidona vinílica)

Devido às suas diversas propriedades, a PVP encontra importantes aplicações em vários tipos de indústrias (TAGHIZADEH; SALEHI, 1995). Na indústria de alimentos é utilizada em materiais de embalagens que estão em contato com os alimentos e também na estabilização de cor de bebidas, tais como vinho branco, suco de frutas e vinagre.

Na indústria de tintas e pigmentos, a aplicação da PVP melhora a solubilidade de tintas (BASF, 2007).

Na indústria têxtil, a PVP também pode ser utilizada formando um complexo com iodo (PVP-I) no acabamento final de fibras de algodão para aumentar suas propriedades antibactericidas.

Na indústria de celulose, a PVP é utilizada como dispersante de pigmentos de papéis. Ao mesmo tempo, realça a receptividade da tinta no recobrimento destes papéis e fibras hidrofóbicas (BASF, 2008a).

A poli(pirrolidona vinílica) é bastante utilizada na produção de hidrogéis que são empregados em uma variedade de aplicações biomédicas. A PVP é usada como um veículo em comprimidos farmacêuticos,

sendo completamente inerte em humanos - ela simplesmente passa através do corpo quando administrada oralmente (BASF, 2004) (BASF, 2008b). Ainda, nesta área, é um substituto para plasma sanguíneo (ODIAN, 2007).

Outra aplicação largamente utilizada é a incorporação da PVP em polimerização, como estabilizante, prevenindo a coalescência das gotas de monômero na polimerização em suspensão. Um exemplo dessa aplicação ocorre na produção de poliestireno expansível (EPS) (COAN, 2008).

2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

De acordo com Machado et al. (2000), a utilização de modelos matemáticos, associados ao uso de computadores, tem se consolidado como uma ferramenta indispensável na simulação, otimização e controle de processos. Modelos realísticos, incorporando as principais etapas de um processo, podem ser utilizados para treinamento de técnicos e engenheiros de plantas inteiras, sem a necessidade de realização de experimentos que demandam mão-de-obra e recursos.

Coan (2008 apud MACGREGOR et al., 1994) traz, ainda, que com o uso de computadores nos processos industriais é possível obter medidas em pequenos tempos de amostragem como: temperatura, vazão, pressão e medida de concentração. Porém, importantes variáveis relacionadas à qualidade e produtividade, como massa molar, composição do polímero e DTP (distribuição do tamanho de partícula), normalmente só podem ser medidas fora de linha, pois os resultados serão obtidos após horas ou até mesmo dias depois da amostragem.

2.3.1 Modelagem matemática para polimerização via radicais livres

O mecanismo cinético da polimerização via radicais livres é representado por três etapas mais importantes: iniciação, propagação e terminação. Para o presente estudo, considera-se que o meio contínuo utilizado consiste de água desmineralizada e que a reação é conduzida em um reator encamisado, operando em regime de batelada.

O estudo acerca da modelagem dos processos de polimerização vem sendo discutido por vários autores, tais como Ray (1972), Schork (1993), Dotson, Galvan e Laurence (1995), Machado et al. (2000), Yang, Takahashi e Takeishi (2000), Yoon et al. (2004), Arioli (2004), Oliveira (2006), Odian (2007), Asua (2007), Coan (2008), Wulkow (2008) e Saldívar-

Guerra e Vivaldo-Lima (2013). Como passo inicial, algumas considerações a respeito do sistema precisam ser assumidas para a realização do balanço de massa que dá origem às equações matemáticas que regem o mecanismo cinético. Para tanto, assume-se:

- a) reator do tipo mistura perfeita;
- b) sistema isotérmico e sem gradiente de temperatura;
- c) propriedades físicas constantes;
- d) propriedades térmicas constantes;
- e) reações elementares e irreversíveis;
- f) constantes cinéticas independentes do tamanho da cadeia;
- g) hipótese de cadeia longa (LCH);
- h) hipótese do estado quase-estacionário (QSSA).

Com as hipóteses definidas, os mecanismos cinéticos da polimerização via radicais livres são representados por três etapas iniciação, propagação e terminação, segundo equações 2.5 à 2.9

Dotson, Galvan e Laurence (1995) apresentam o passo inicial como a necessidade de produção de radicais livres, podendo ser realizado pela decomposição térmica de alguns compostos, geralmente um peróxido, um azo, ou um dissulfureto.

Iniciação Química:



onde, k_d é a taxa cinética de decomposição do iniciador I e k_i é a taxa cinética de iniciação polimérica.

Após ter produzido o radical-livre, por intermédio da decomposição do iniciador, segue o processo pela propagação, onde o polímero é formado pela adição de monômeros a sua cadeia.

Propagação:



onde, k_p é a taxa cinética de propagação.

Por fim, o mecanismo pelo qual as espécies radicais são desativadas consiste na aniquilação mútua de dois radicais. Isso pode ocorrer por duas vias, combinação e desproporção.

Terminação por combinação:

$$P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m} \quad (2.8)$$

onde, k_{tc} é a taxa cinética de terminação por combinação.

Terminação por desproporção:

$$P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m \quad (2.9)$$

onde, k_{td} é a taxa cinética de terminação por desproporcionamento.

Ainda, tem-se transferência de cadeia para o monômero e para o polímero, comum no balanço cinético da polimerização de NVP (SANTA-NAKRISHNAN et al., 2010), assim como segue nas Equações 2.10 e 2.11.

Transferência de cadeia para monômero:

$$P_n \cdot + M \xrightarrow{k_{trm}} D_n + P_1 \cdot \quad (2.10)$$

onde, k_{trm} é a taxa cinética de transferência de cadeia pelo monômero.

Transferência de cadeia para polímero:

$$P_n \cdot + D_m \xrightarrow{k_{trp}} D_n + P_m \cdot \quad (2.11)$$

onde, k_{trp} é a taxa cinética de transferência de cadeia pelo polímero.

Iniciando os balanços cinéticos, deve-se ter a princípio as considerações acerca da contração de volume, conseqüente do aumento da densidade, pode ser expressa pela Equação 2.12.

$$V = V_o(1 + \varepsilon x) \quad (2.12)$$

Onde V é o volume da reação, V_o é o volume inicial e ε é o fator de contração volumétrica, dada pela Equação 2.13.

$$\varepsilon = \frac{\rho_m(T) - \rho_p(T)}{\rho_p(T)} \quad (2.13)$$

Sendo que, ρ_m é a densidade do monômero e ρ_p é a densidade do polímero.

A Equação 2.14 representa a conversão do monômero na reação de polimerização:

$$x = \frac{[M_o]V_o - [M]V}{[M_o]V_o} \quad (2.14)$$

Onde, $[M_o]$ é a concentração de monômero inicial e $[M]$ é a concentração de monômero em um instante t .

Considerando as hipóteses assumidas e as equações apresentadas, faz-se o balanço de massa para cada componente presente no reator. Assim, para o iniciador tem-se a Equação 2.15:

$$\frac{1}{V} \frac{(d[I]V)}{dt} = -k_d[I] \quad (2.15)$$

Os balanços de massa para o monômero e radicais livres estão representados nas Equações 2.16 e 2.17, respectivamente:

$$\frac{1}{V} \frac{(d[M]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] - k_p[M][P] - k_{tm}[M][P] \quad (2.16)$$

$$\frac{1}{V} \frac{(d[R]V)}{dt} = -k_{iq}[R][M] + 2fk_d[I] \quad (2.17)$$

Os balanços de massas para os polímeros ativos são dados pelas Equações 2.18 e 2.19 e para o polímero inativo pela Equação 2.20:

$$\frac{1}{V} \frac{(d[P_1]V)}{dt} = -k_i[R][M] - k_p[M][P_1] - k_{tm}[M]([P_1][P]) - (k_{tc} + k_{td})[P_1][P] \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{V} \frac{(d[P_n]V)}{dt} = -k_p[M]([P_{n-1}][P_1]) - k_{tm}[M][P_n] - (k_{tc} + k_d)[P_n][P] \quad (2.19)$$

$$\frac{1}{V} \frac{(d[D_n]V)}{dt} = -k_t[M][P_n] + k_{td}[P_n][P] + \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{n=1}^{m=1} [P_m][P_{n-m}] \quad (2.20)$$

Como forma de simplificar, define-se a Equação 2.21, com $n \geq 2$:

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (2.21)$$

E assumindo que a Hipótese do Estado Quase-Estacionário (QSSA) é válida para a decomposição do iniciador em radicais livres, assume-se a Equação 2.22:

$$\frac{1}{V} \frac{d[R]V}{dt} = -k_i[R][M] + 2fk_d[I] = 0 \quad (2.22)$$

Reescrevendo, têm-se:

$$k_{iq}[R][M] = 2fk_d[I] \quad (2.23)$$

$$[M] = \frac{[M_o](1-x)}{(1+\varepsilon x)} \quad (2.24)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - \frac{\varepsilon[I]}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.25)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} (1-x) \quad (2.26)$$

$$\frac{d[P_1]}{dt} = 2fk_d[I] - (k_p + k_{tm})[M][P_1] + k_{tm}[M][P] - k_{tc}[P_1][P] - \frac{\varepsilon[P_1]}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.27)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = -k_p[M]([P_{n-1}][P_n]) - k_{tm}[M][P_n] - k_{tc}[P_n][P] - \frac{\varepsilon[P_n]}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.28)$$

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_t[M][P_n] + \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{n=1}^{m=1} [P_m] - [P_{n-m}] - \frac{\varepsilon[D_n]}{1+\varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.29)$$

O significado físico do método dos momentos é útil na formação das equações de modelagem, permitindo mensurar valores de massa molar (RAY, 1972). Assim, aplicando o método, tem-se:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n] \quad (2.30)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (2.31)$$

Logo (ASUA, 2007):

$$\frac{d\lambda_o}{dt} = 2fk_d[I] - k_t\lambda_o^2 - \frac{\varepsilon\lambda_o^2}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2fk_d[I] + k_{tm}[M]\lambda_o + k_p[M]\lambda_o - k_{tm}[M]\lambda_1 \\ & - k_t\lambda_o\lambda_1 + k_{tp}(\lambda_o\mu_2 - \lambda_1\mu_1) - \frac{\varepsilon\lambda_1\lambda_o}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & 2fk_d[I] + k_{tm}[M]\lambda_o + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_o) - k_{tm}[M]\lambda_2 \\ & - k_t\lambda_o\lambda_2 + k_{tp}(\lambda_o\mu_3 - \lambda_2\mu_1) - \frac{\varepsilon\lambda_1\lambda_o}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\frac{d\mu_o}{dt} = k_{tm}[M]\mu_o + k_t\lambda_o^2 - \frac{\varepsilon\mu_o\lambda_o}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.35)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_1 + k_t\lambda_o\lambda_1 + k_{tp}(\lambda_1\mu_1 - \lambda_o\mu_2) - \frac{\varepsilon\mu_1\lambda_o}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.36)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{tm}[M]\lambda_2 + k_t\lambda_o\lambda_2 + k_{tp}(\lambda_2\mu_1 - \lambda_o\mu_3) - \frac{\varepsilon\mu_2\lambda_o}{1 + \varepsilon x} \frac{dx}{dt} \quad (2.37)$$

O momento três do polímero desativado (Equação 2.38) é representado pela série de truncamento polinomial de Laguerre (ASUA, 2007).

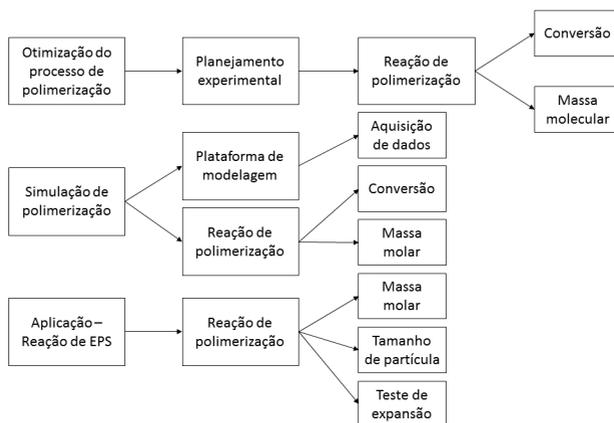
$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_o\mu_1} (2\mu_o\mu_2 - (\mu_1)^2) \quad (2.38)$$

Neste capítulo foram apresentados os tópicos relevantes ao desenvolvimento deste trabalho. No capítulo 3, subsequente, estão mostradas as metodologias experimentais de cada etapa do estudo.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo está disposta a metodologia utilizada na realização do presente estudo, a qual esta dividida em três estruturas. Inicialmente utilizou-se de planejamento fatorial como forma de determinar as condições de reação de polimerização em solução da poli(pirrolidona vinílica). Na etapa seguinte, fez-se a simulação da polimerização, comparando-a com dados experimentais. Por fim, utilizou-se a PVP como agente de suspensão para a produção do poliestireno expansível, como forma de aplicação da poli(pirrolidona vinílica) produzida. A Figura 3.1 ilustra a estrutura da metodologia acima descrita.

Figura 3.1 – Diagrama de estrutura do trabalho.



Todas as unidades experimentais utilizadas neste trabalho estão alocadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP), localizado no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

Nesta seção foi realizado um planejamento experimental buscando uma otimização na reação de polimerização da n-vinilpirrolidona em so-

lução. Para isso, adotou-se um planejamento fatorial (3^2), trazendo como variáveis: a interação entre dois iniciadores e a temperatura de reação. Os iniciadores utilizados foram perpivolato de terc-butila e 2-etil-hexanoato de terc-butila.

Os reagentes aqui descritos foram utilizados como recebidos. O monômero n-vinilpirrolidona (NVP) foi cedido pela empresa Termotécnica Ltda. (Joinville, SC), com grau de pureza de 99%, contendo como inibidor hidróxido de sódio (20 ppm). Dos iniciadores, adquiridos da Akzo Nobel, perpivolato de terc-butila (pureza de 75% e oxigênio ativo de 9,18% (AKZO NOBEL, 2005)) e 2-etil-hexanoato de terc-butila (97% de pureza e oxigênio ativo de 7,4% (AKZO NOBEL, 2006)). Como solvente utilizou-se água destilada. Com a finalidade de manter a atmosfera da reação de polimerização inerte, foi utilizado nitrogênio gasoso, fornecido pela empresa Air Liquefe Brasil.

3.1.1 Planejamento fatorial

Para determinar as variáveis do problema, fez-se uma análise na literatura. Cho e Barabas (1986) assumem que para uma polimerização de NVP deve-se adotar a temperatura de 55°C e iniciador perpivolato de terc-butila (3 mL para 5 Kg de massa reacional).

As temperaturas para o experimento foram 60, 55 e 50°C e para aumentar a conversão adicionou-se um segundo iniciador (ARIOLI, 2004). As interações foram realizadas entre os iniciadores na proporção de 100%–0, 80%–20% e 60%–40%, como segue na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Variáveis experimentais para reação do NVP.

Variáveis	+1	0	-1
A - Razão de iniciador (%)	100	80	60
B - Temperatura (°C)	60	55	50

O planejamento fatorial adotado foi o 3^2 , totalizando nove pontos (Tabela 3.2). De acordo com Montgomery (2006) este planejamento reproduz um modelo conforme Equação 3.1.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_1^2 + \beta_3 \cdot x_2 + \beta_4 \cdot x_2^2 + \beta_5 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (3.1)$$

Tabela 3.2 – Interações experimentais do planejamento fatorial.

Experimento	A	B
1	0	+1
2	+1	0
3	-1	-1
4	-1	0
5	+1	+1
6	0	-1
7	+1	-1
8	-1	+1
9	0	0

As respostas do planejamento foram a massa molar viscosimétrica e conversão de reação, os dados foram tratados no *Software Statistica*® da StatSoft®. A metodologia da reação e as análises posteriores desta seção estão dispostas nos itens a seguir.

3.1.2 Reações de polimerização em solução

Nesta unidade experimental realizou-se a polimerização em solução da n-vinilpirrolidona. Utilizou-se para isso um reator do tipo batelada, encamisado, agitado, construído em vidro de borossilicato, com diâmetro de 100 mm, altura de 180 mm e volume interno de 1000 mL, adquirido por Dist Indústria Comércio e Serviço Ltda. A tampa do reator possui orifícios para as conexões necessárias do condensador, da haste do agitador e acesso ao meio reacional para controle da temperatura.

O controle de temperatura é realizado por meio do banho termostático modelo MQBTCA-100, da marca Microquímica Equipamentos Ltda. A água do banho circula em sistema fechado por meio de mangueiras conectadas à entrada e saída da camisa do reator.

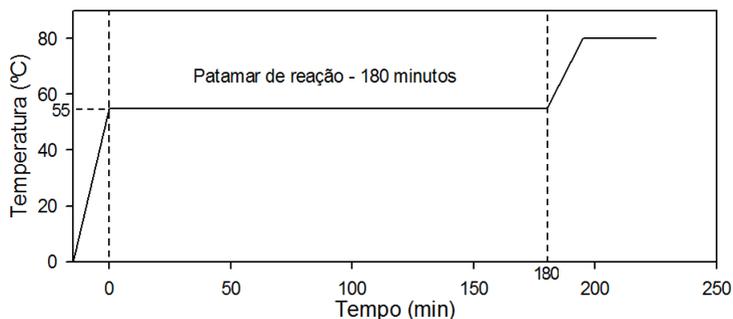
A agitação é realizada por um impelidor do tipo homogeneizador de aço inox com diâmetro total de 50 mm, acoplado a um agitador mecânico IKA® RW20 digital.

O procedimento experimental adotado para a reação consistiu no carregamento de monômero (n-vinilpirrolidona) e água no reator, seguido de aquecimento e agitação do sistema a 150 rpm. Quando o meio reacional atinge a temperatura estipulada pelo planejamento, é adicionado o iniciador (ou iniciadores) e passa-se a contar o tempo de reação. O tempo

de reação foi mantido constante em 180 minutos. Por fim, o meio reacional é aquecido a 80°C e mantido nessa temperatura por 30 minutos, de maneira a finalizar o processo de polimerização.

A Figura 3.2 ilustra a configuração da temperatura no ponto 0 (zero) do planejamento em 55°C, num período de 180 minutos. Na variação, este patamar é recolocado dentro do planejamento fatorial.

Figura 3.2 – Grafico da configuração de temperatura na reação.



As dosagens de reagentes químicos utilizados são descritas na Tabela 3.3, contendo a quantidade de solvente (água) e monômero (n-vinilpirrolidona) em massa e os volumes de iniciadores utilizados nas reações.

Tabela 3.3 – Dosagem de reagentes para reações de polimerização.

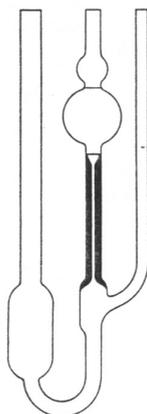
Reagente	Dosagem
Água	385 g
n-Vinilpirrolidona	115 g
Perpivolato de terc-butila	
100%	300 μ L
80%	240 μ L
60%	180 μ L
2-Etil-hexanoato de terc-butila	
40%	120 μ L
20%	58 μ L

3.1.3 Análise de massa molar viscosimétrica

A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para determinação de massa molar tem sido reconhecida desde a década de 1930. Para cadeias lineares, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com o peso molar. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros (BILLMEYER, 1984) (MARK; KROSCWITZ, 2004) (CROMPTON, 2006).

O equipamento utilizado na medida de viscosidades de soluções foi um viscosímetro capilar Ubbelohde nº1 (diâmetro do capilar 0,58mm), esquematizado na Figura 3.3. As medidas foram realizadas com o referido viscosímetro imerso em um banho com temperatura controlada em $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Figura 3.3 – Viscosímetro Ubbelohde.



Fonte: Billmeyer (1984).

Os cálculos de massa molar média viscosimétrica obtidos a partir das respectivas viscosidades relativas e intrínsecas utilizados neste trabalho foram realizados de acordo com os procedimentos apresentados por Bühler (2008), que utiliza o método de determinação de *K-value*, comumente reconhecido para distinguir diferentes graus de massa molar da poli(pirrolidona vinílica) (MARK; KROSCWITZ, 2004).

A Equação 3.2 é empregada, segundo Alger (1997), como forma de determinar o parâmetro de massa molar empírica obtida pelas medi-

ções de soluções diluídas de um polímero, utilizado particularmente para poli(cloreto de vinila) homo e copolímeros, poli(éter de vinila), poli(pirrolidona vinílica) e *Nylon*.

$$\log \eta_{rel} = \frac{75k^2}{1 + 1,5k.c} + k.c \quad (3.2)$$

Onde η_{rel} é a viscosidade relativa, dada pela razão do tempo de escoamento da solução pelo tempo de escoamento do solvente puro (Equação 3.3) e c é a concentração da solução polimérica.

$$\eta_{rel} = \frac{\text{Tempo de escoamento da solucao}}{\text{Tempo de escoamento do solvente}} \quad (3.3)$$

Como forma de facilitar o cálculo para determinação de *K-value*, Bühler (2008) apresenta a Equação 3.4.

$$K - value = \frac{\sqrt{300c \log \eta_{rel} + (c + 1,5c \log \eta_{rel})^2} + 1,5c \log \eta_{rel} - c}{0,15c + 0,003c^2} \quad (3.4)$$

E, ainda, a massa molar média viscosimétrica (\overline{M}_V) para poli(pirrolidona vinílica) pode ser descrita pela Equação 3.5.

$$\overline{M}_V = 22,22(K + 0,075K^2)^{1,65} \quad (3.5)$$

O tempo de escoamento, tanto do solvente quanto da solução, foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas, com uma diferença máxima de 0,5 segundos. Todas as análises foram realizadas em triplicatas. Os valores apresentados no capítulo 4 de Resultados e Discussão estão dispostos em valor de K (*K-value*), notação adotada na literatura técnica-científica para massa molar da PVP.

3.1.4 Análise de conversão

A conversão das reações foi determinada pelo método gravimétrico. Como os reagentes foram introduzidos após pesagem deles, a quantidade desses são conhecidas. Para que a conversão seja máxima a massa total de NVP dever ser polimerizada. Assim, após a reação, uma

amostra do polímero em solução é separada em uma placa de Petri, introduzindo 10mL de uma solução de hidróxido de sódio 50 ppm, agente inibidor, e evapora-se a água e monômero residual em uma estufa, sabendo por fim o peso real do polímero (tendo que desprezar o peso de NaOH introduzido) e sua conversão (Equação 3.6).

$$Conversao = \frac{Peso3 - Peso1}{Peso2 - Peso1} \cdot \frac{1}{0,23} \quad (3.6)$$

Onde *Peso 1* é a placa de Petri vazia, *Peso 2* é a placa mais polímero em solução, *Peso 3* é a placa mais polímero e a razão (1/0,23) é o fator de conversão total, tendo em vista as dosagens de reagentes na seção 3.1.2.

3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Conforme Osswald e Hernández-Ortiz (2006), a modelagem ou simulação de um processo polimérico é utilizada como fonte para resolução de um problema existente ou até mesmo para melhorar o processo de fabricação, podendo gerar as propriedades finais do material.

Desta forma, esta seção é dedicada a abordar a metodologia adotada na simulação do processo de polimerização em solução da n-vinilpirrolidona, obtendo como respostas a conversão e massa molar do polímero formado.

3.2.1 Plataforma da modelagem

Antes de resolver o processo que rege as equações do sistema de polimerização, deve-se primeiro simplificá-las por meio de um conjunto de pressupostos. Essas premissas, segundo Osswald e Hernández-Ortiz (2006), podem ser simplificações geométricas, condições de contorno, condições iniciais, suposições físicas, entre outras.

Assim, o sistema de equações para modelagem adotada foi a resolução de equações ordinárias para a conversão do sistema (Equação 2.26) e o método dos momentos para a massa molar do polímero (Equações 2.32 a 2.37), também utilizado por Machado et al. (2000), Yang, Takahashi e Takeishi (2000), Arioli (2004), Oliveira (2006), Coan (2008) e Wulkow (2008) em seus trabalhos e citado inicialmente por Ray (1972) (as equações citadas encontram-se na seção 2.3.1 deste trabalho).

Subsequentemente, as equações foram modeladas no programa

Matlab[®], com a operação *ode15s*, que de acordo com MathWorks[®] (2014) este comando resolve equações diferenciais de ordem mais rígidas. As entradas para o programa foram: temperatura (T , em valor absoluto *Kelvin*), massas específicas dos materiais envolvidos (ρ_i), fator de eficiência do iniciador (f), taxas cinéticas (k_d , k_t , k_p , k_{tp} e k_{tm}), condições iniciais e tempo (t). Assim como descrito a seguir.

A temperatura de reação foi adotada a de 55°C (328,15K) e tempo de três horas (10800s), assim como adotado na patente de Cho e Barabas (1986). As densidades foram consideradas constantes em todos o processo, 1,015g.mL⁻¹ e 1,201g.mL⁻¹, para o monômero e o polímero, respectivamente. O fator de eficiência do iniciador foi adotado como 0,5, assim como descreve Santanakrishnan (2011) e Thomas (1961).

$$k_d = 7,09 \cdot 10^{-14} \exp \frac{-123590}{8,3142 \cdot T(K^{-1})} (s^{-1}) \quad (3.7)$$

onde, k_d é a taxa cinética de decomposição do perpivolato de terc-butila, em s⁻¹ (AKZO NOBEL, 2005).

$$\frac{k_p}{k_{p,max}} = 0,36 + 0,64 \cdot \exp \left(-\frac{0,092 \cdot w_o(1-x)}{1-w_o \cdot x} \right) - \frac{0,0031 \cdot w_o(1-x)}{1-w_o \cdot x} \quad (3.8)$$

onde, k_p é a taxa cinética de propagação, em L.mol⁻¹.s⁻¹ (SANTANAKRISHNAN et al., 2010).

$$k_{p,max} = 2,57 \cdot 10^7 \cdot \exp \left(-\frac{2120}{T(K^{-1})} \right) \left(\frac{L}{mol \cdot s} \right) \quad (3.9)$$

onde, $k_{p,max}$ é a taxa cinética de propagação máxima, em L.mol⁻¹.s⁻¹ (SANTANAKRISHNAN et al., 2010).

$$k_t = 1,5 \cdot 10^8 \cdot \exp \left(-\frac{w_o}{0,29} \right) + 1,68 \cdot 10^7 \left(\frac{L}{mol \cdot s} \right) \quad (3.10)$$

onde, k_t é a taxa cinética de terminação, em L.mol⁻¹.s⁻¹ (SANTANAKRISHNAN et al., 2010).

$$k_{trp} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot k_p \quad (3.11)$$

onde, k_{trp} é a taxa cinética de transferência de cadeia pelo polímero, em L.mol⁻¹.s⁻¹ (SANTANAKRISHNAN et al., 2010).

$$k_{trm} = 3,6 \cdot 10^{-4} \cdot k_p \quad (3.12)$$

onde, k_{trm} é a taxa cinética de transferência de cadeia pelo monômero, em $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (SANTANAKRISHNAN et al., 2010).

$$\frac{dx}{dt_{t \rightarrow o}} = \frac{d\lambda_o}{dt_{t \rightarrow o}} = \frac{d\lambda_1}{dt_{t \rightarrow o}} = \frac{d\lambda_2}{dt_{t \rightarrow o}} = \frac{d\mu_o}{dt_{t \rightarrow o}} = \frac{d\mu_1}{dt_{t \rightarrow o}} = \frac{d\mu_2}{dt_{t \rightarrow o}} = 0 \quad (3.13)$$

onde, λ_o , λ_1 e λ_2 são os momentos para o polímero vivo e μ_o , μ_1 e μ_2 são os momentos para o polímero morto.

$$[I_o] = 0,00226 \frac{mol}{L} \quad (3.14)$$

onde, $[I_o]$ é a concentração inicial de iniciador, em $mol \cdot L^{-1}$.

$$[M_o] = \frac{115g}{111,14g \cdot mol^{-1}} \cdot \frac{1}{0,5L} = 2,0695 \frac{mol}{L} \quad (3.15)$$

onde, $[M_o]$ é a concentração inicial de monômero, em $mol \cdot L^{-1}$.

$$w_o = \frac{115g}{500g} = 0,23 \quad (3.16)$$

onde, w_o é a fração mássica de NVP no início do processo.

As respostas da simulação são apresentadas no capítulo 4 de Resultados e Discussão. A metodologia para a reação comparativa e análises posteriores desta seção estão dispostos nos itens a seguir.

A definição do valor de f (fator de eficiência do iniciador) e equações utilizadas na determinação da massa molar encontram-se dispostas e discutidas nos Apêndices A.1 e A.2, respectivamente.

3.2.2 Reação de polimerização

Como forma de confrontar os resultados da simulação, realizou-se a polimerização em solução da n-vinilpirrolidona nos parâmetros correspondentes. A metodologia segue os critérios da seção 3.1.2, assíduo Cho e Barabas (1986). Onde a reação ocorre a $55^\circ C$ por 180 minutos, com o iniciador perpivolato de terc-butila.

No decorrer da reação, como modo de acompanhamento cinético, foram coletadas amostras para análise de conversão e massa molar, nos tempos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Para a determinação

da conversão utilizou-se o método descrito na seção 3.1.4 (gravimetria) e para massa molar a metodologia abordada na seção 3.1.3 (viscosimetria), para essas, foram realizadas apenas uma réplica.

3.3 REAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

Nessa seção foi realizada a reação de polimerização em suspensão do poliestireno expansível (EPS), utilizando como agente de suspensão a PVP comercial e duas amostras de PVP produzidos pelos experimentos do planejamento, um a partir de um iniciador e o outro de dois iniciadores. Como forma de comprovar a estabilidade da reação de polimerização em suspensão do estireno realizou-se estudos com o EPS formado analisando a incorporação do pentano, sua massa molar e sua distribuição do tamanho de partícula (DTP).

3.3.1 Reação de polimerização de EPS

Nesta unidade experimental realizou-se a reação de polimerização do estireno, de maneira a obter o poliestireno expansível, em suspensão, de acordo com metodologia abordada por Abarca (2010). Utilizou-se um reator de aço inox encamisado, conectado a um banho termocriostático da marca Huber, modelo Unistat 405, o qual contém um fluido sintético que passa através da camisa realizando o aquecimento e resfriamento do sistema.

O controle de temperatura interna do reator é realizado por meio de um termopar conectado a uma placa de aquisição de dados e um computador para registrar os dados. O controle de agitação é realizado por um controlador de frequência ligado a um motor.

Inicialmente, a fase orgânica (iniciadores e monômero) foi pré-dissolvida por agitação mecânica à temperatura ambiente em um béquer. No reator, a fase aquosa (sais e água) também foi pré-dissolvida. A fase orgânica foi, então, adicionada ao reator com temperatura de 30°C. Colocou-se os reagentes a aquecimento até 90°C onde foi adicionado o agente estabilizante PVP, então o reator foi fechado e pressurizado com 1,5 kgf.cm⁻².

A reação prosseguiu por durante seis horas. Posteriormente, o reator foi aquecido até 105°C, quando foi injetado o agente expensor. Após essa adição, aumentou-se a temperatura até 125°C, permanecendo assim por uma hora. A seguir, o reator foi completamente resfriado (30°C),

despressurizado e aberto, onde pode-se obter o polímero. Após, o polímero foi lavado com água destilada para a retirada de resíduo de reação e seco em um sistema de bomba de sucção a vácuo.

3.3.2 Teste de expansão do polímero

Como forma de verificação qualitativa da impregnação de pentano no EPS, empregou-se o procedimento de expansão das partículas, realizado por Augustinho (2010). Em um béquer foi colocada uma quantidade de polímero (pérolas de EPS), acrescentou-se uma quantidade cinco vezes maior (em massa) de água, em relação ao polímero. Posteriormente, o béquer foi levado ao forno de micro-ondas em um tempo de 60 segundos.

3.3.3 Análise de massa molar viscosimétrica

Para avaliação da massa molar do EPS utilizou o método viscosimétrico, a partir de Brandrup, Immergut e Grulke (1999). Onde as medidas de viscosidade das soluções são feitas pela determinação do tempo de escoamento da solução polimérica através de um tubo capilar e a comparação deste valor com o tempo de escoamento de uma mesma quantidade do solvente puro.

Dos valores de tempo de escoamento da solução, do solvente puro e da concentração da solução são derivadas diversas relações que levam à determinação da viscosidade intrínseca. A viscosidade intrínseca é uma quantidade abstrata que informa a viscosidade da solução quando sua concentração tende a zero e é encontrada extrapolando-se a curva de viscosidade reduzida versus concentração da solução, c . Seu valor é independente da concentração em virtude da extrapolação de c a zero. A equação de Mark-Houwink-Sakurada, Equação 3.17, relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molar média do polímero.

$$[\eta] = K \cdot M_V^a \quad (3.17)$$

Onde K e a são constantes designadas ao polímero e ao solvente. Para a determinação da massa molar do EPS, utilizou-se tolueno a 30°C, onde K e a são 0,0092 e 0,72, respectivamente (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999).

3.3.4 Determinação da distribuição do tamanho de partícula

As partículas de poliestireno foram submetidas à técnica de peneiramento por um conjunto de peneiras circulares da série padrão Tyler, marca Bertel, com nove peças.

Essa técnica consiste em acomodar as peneiras umas sobre as outras presas a um sistema vibratório por um tempo determinado. As peneiras são acomodadas na ordem decrescente, ou seja, da maior abertura até a menor. Quando o tempo estipulado termina, as frações ficam retidas nas peneiras de acordo com seu diâmetro e, em seguida, são mensuradas.

Essas frações de amostras retidas nas peneiras foram mensuradas numa balança analítica da marca GEHAKA modelo BG 200 com precisão de $\pm 0,01\text{g}$. Além da obtenção da curva de distribuição dos diâmetros, foi determinado o valor do diâmetro médio de Sauter, este diâmetro aplica-se em todos os casos em que a área superficial é importante (FOUST et al., 1982). As peneiras utilizadas encontram-se descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Série de peneiras utilizadas nos experimentos.

Malha Tyler	Abertura (μm)
8	2360
10	1680
14	1400
16	1000
24	710
28	590
40	425
48	300

No processo de polimerização em suspensão, a distribuição do tamanho de partículas (DTP) é um parâmetro importante e deve ser ajustado adequadamente, pois determina a aplicação final do polímero. A obtenção de partículas de polímeros fora de especificação pode dificultar o processamento nas etapas de extrusão e transformação, acarretando sérios prejuízos à qualidade do produto final. A faixa de interesse situa-se entre $300 \mu\text{m}$ e $1300 \mu\text{m}$ (YANG; TAKAHASHI; TAKEISHI, 2000) (MASCIONI, 2001) (COAN, 2008) (ABARCA, 2010).

Neste capítulo foram apresentadas as metodologias aplicadas na condução dos experimentos e análises realizadas no estudo. O capítulo seguinte discute os resultados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. Para melhor exposição e discussão dos resultados, o capítulo está dividido em três partes. Primeiramente, apresentam-se os resultados do planejamento fatorial, que busca uma otimização no processo de polimerização da n-vinilpirrolidona em solução.

A seguir, estão discutidos os resultados obtidos na simulação da polimerização da n-vinilpirrolidona em solução via radicais livres, determinando conversão e massa molar, relacionando os resultados do modelo e experimental.

Para finalizar, estão apresentados os resultados da reação de EPS, na qual foi utilizada a poli(pirrolidona vinílica) como agente de suspensão. Também, estão apresentados os resultados de massa molar, distribuição do tamanho de partícula e teste de expansão do EPS obtido.

4.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

Nesta seção são expostos os resultados do planejamento experimental, considerando as variáveis: interação entre dois iniciadores e temperatura de reação. Contando com dados estatísticos dos experimentos, gráficos de superfície de respostas e perfil de valores preditos (valor ótimo do planejamento).

4.1.1 Planejamento fatorial

A apresentação dos resultados do planejamento fatorial está dividida em duas partes, sendo os resultados de massa molar do polímero obtido (em valor de *K-value*) e a conversão da reação.

4.1.2 Análise de massa molar viscosimétrica

O planejamento experimental definiu um total de nove experimentos de reação de polimerização. A Tabela 4.1 apresenta a média da massa molar viscosimétrica, em *K-value*.

Tabela 4.1 – Resultado do planejamento para os valores de massa molar viscosimétrica.

Experimento	A	B	<i>K-value</i>
1	80%	60°C	105,9±1,315
2	100%	55°C	109,7±1,178
3	60%	50°C	77,2±0,130
4	60%	55°C	77,8±0,824
5	100%	60°C	113,8±2,248
6	80%	50°C	75,69±0,380
7	100%	50°C	79,4±0,395
8	60%	60°C	89,9±0,391
9	80%	55°C	78,0±0,340

Os resultados de massa molar apresentados mostram uma dispersão de valores, obtendo valores de 77,2 a 113,8 *K-value*, correspondendo a 350 e 2200 Kg.mol⁻¹, respectivamente.

Partindo dos dados de massa molar, a Tabela 4.2 apresenta a análise de variância, ANOVA, que visa verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente.

Tabela 4.2 – Valores da ANOVA para variável *K-value*, modelo com correlação (R^2) de 0,87.

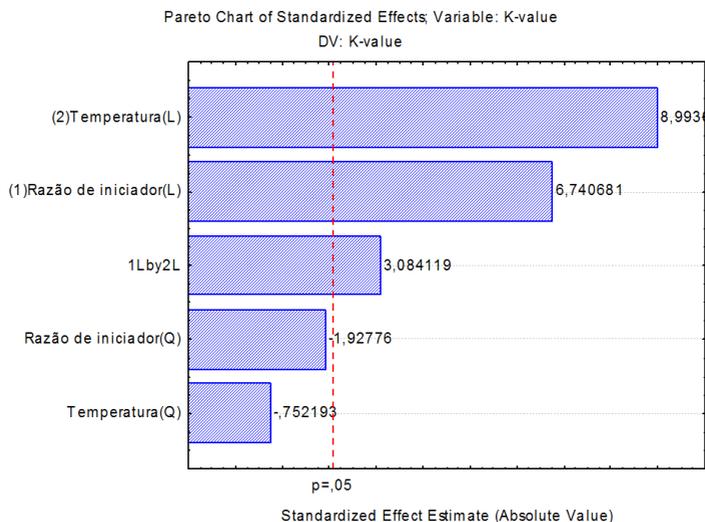
Fatores	SS	df	MS	F	p
Razão de iniciador L+Q	1821,66	2	910,83	24,58	0,000003
Temperatura L+Q	3018,67	2	1509,33	40,73	0,000000
1*2	352,517	1	352,52	9,51	0,005625
Error	778,28	21	37,06		
Total SS	5971,13	26			

Por meio dos dados da ANOVA é possível verificar que os valores de F são significativos ($p < 0,05$). Ainda, pode-se concluir que a variável Temperatura (termos linear e quadrático) tem maior influência na composição do modelo, confirmado pela soma quadrática (SS). Da mesma forma, a variável Razão de iniciador (termos linear e quadrático) tem menor influência, quando comparada com a variável Temperatura. E, por sua vez, a interação entre as variáveis mostra-se com uma importância

menor ainda.

O Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 4.1, mostra os valores de efeito das variáveis. Neste diagrama os termos lineares e quadráticos encontram-se separados, podendo ser analisados individualmente.

Figura 4.1 – Diagrama de Pareto para resposta de massa molar viscosimétrica.



Assim, nota-se, inicialmente, o termo linear da variável Temperatura com um grau significativo maior para o modelo. Em contraponto, o termo quadrático tem menor significância para o modelo e não tem valor p ($<0,05$) aceitável estatisticamente.

Da mesma forma, o termo linear da variável Razão de iniciador possui valor mais significativo que seu termo quadrático.

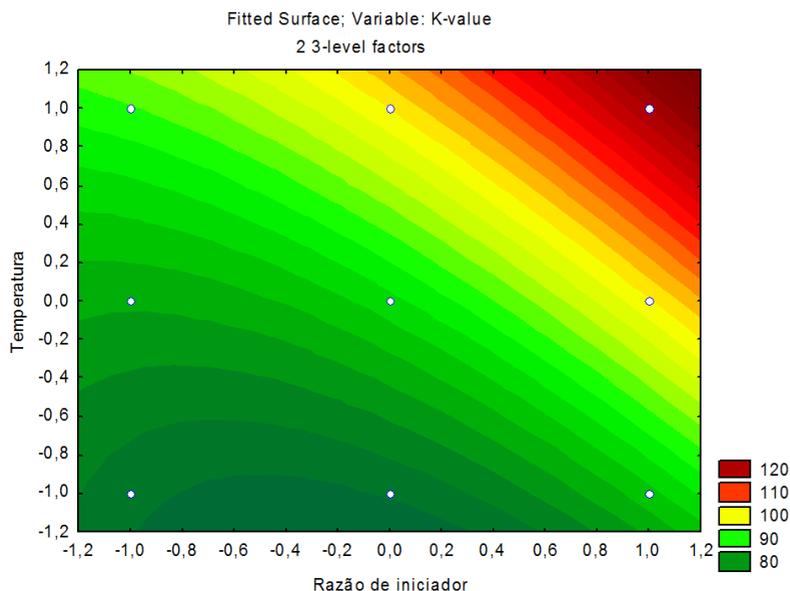
A Equação 4.1 representa o modelo para massa molar viscosimétrica, onde x é a variável de razão entre iniciadores, em percentual de perpivolato de terc-butila, e y é a variável de temperatura, em grau Celsius.

$$z = 445,99 - 4,41 \cdot x + 0,012 \cdot x^2 - 9,98 \cdot y + 0,075 \cdot y^2 + 0,054 \cdot x \cdot y \quad (4.1)$$

A superfície de resposta do modelo aplicado à massa molar visco-

simétrica está apresentada na Figura 4.2, em duas dimensões. Sabe-se que a utilização mais comum da PVP é quando sua massa molar está com valor entre 790.000–1.300.000, ou de 81–96 em valor de *K-value*, de acordo com *United States Pharmacopeia* (USP) e *European Pharmacopoeia* (Ph.Eur.) (BÜHLER, 2008). Visualiza-se esta região, situada no gráfico na faixa verde claro, onde *K-value* é mais próximo do valor de 90.

Figura 4.2 – Superfície de resposta para a massa molar viscosimétrica.



O uso da viscosidade para a determinação de massa molar é comum nos trabalhos devido à padronização das farmacopeias. Wu et al. (2002) realizaram teste com a viscosidade relativa da PVP com viscosímetro comum, um capilar, e com um viscosímetro diferencial com dois capilares, em que o polímero com massa molar alta mostrou-se mais adequado.

Melad (2003) estudou a viscosidade relativa de soluções de PVP com outros polímeros. O autor concluiu que é possível avaliar o grau de compatibilidade entre blendas poliméricas, em que o aumento de PMMA em soluções com PVP a viscosidade diminuiu (possuindo menor compatibilidade entre os polímeros) e com PVC a viscosidade aumentou, comprovando maior compatibilidade.

4.1.3 Análise de conversão

A conversão da reação foi determinada pelo método gravimétrico para as reações desenvolvidas no planejamento experimental. Os resultados desta medida estão dispostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultado do planejamento para os valores de conversão.

Experimento	A	B	Conversão
1	80%	60°C	0,960±0,002
2	100%	55°C	0,994±0,007
3	60%	50°C	0,899±0,009
4	60%	55°C	0,932±0,004
5	100%	60°C	1,021±0,001
6	80%	50°C	0,879±0,003
7	100%	50°C	0,942±0,001
8	60%	60°C	0,944±0,009
9	80%	55°C	0,882±0,003

Deste modo, pode-se verificar as variações nas respostas mediante os fatores que determinaram a reação, desde conversão de 0,879 a 1,021. De forma clara, o valor maior que 1 para conversão não é adequado, assumindo erro experimental para o ponto (100%;60°C), de qualquer modo, não foi descartado o ponto para as análises seguintes.

Com o intuito de realizar uma análise estatística dos dados de conversão, realizou-se a análise de variância (ANOVA) para os resultados obtidos, esses dados estão dispostos na Tabela 4.4. Para o modelo proposto, a correlação quadrática para conversão de reação foi de 92,9%, obtendo um modelo adequado aos resultados apresentados.

Tabela 4.4 – Valores da ANOVA para variável conversão, modelo com correlação (R^2) de 0,929.

Fatores	SS	df	MS	F	p
Razão de iniciador L+Q	0,031	2	0,015	79,77	0,000000
Temperatura L+Q	0,021	2	0,011	55,48	0,000000
1*2	0,001	1	0,001	4,266	0,051442
Error	0,004	21	0,000		
Total SS	0,057	26			

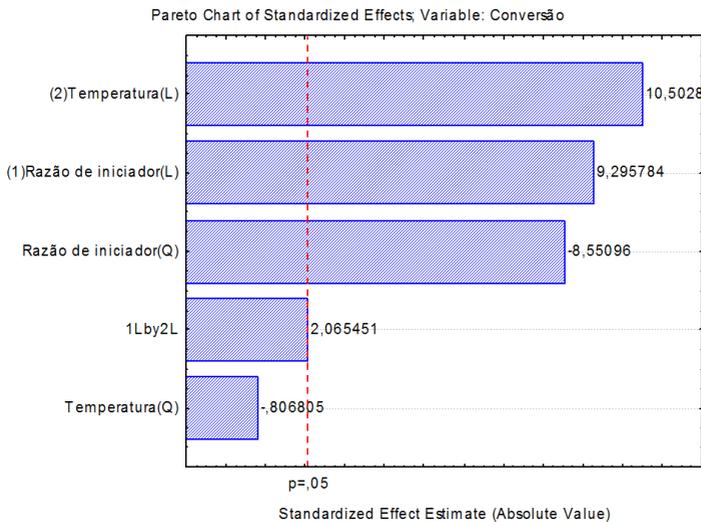
Recorrendo aos dados da ANOVA é possível verificar que os valores de F são significativos para os fatores Razão de iniciadores e Temperatura. Contudo, a interação entre os fatores não é estatisticamente significativa ($p < 0,05$), não estando dentro do intervalo de confiança determinado (95%). Ainda, pode-se concluir que a variável Razão de iniciadores tem maior influência na composição do modelo.

A Equação 4.2 representa a modelo matemático para a conversão da reação química, onde x é a variável da razão entre iniciadores, em percentual de perpivolato de terc-butila, e y é a variável de temperatura, em $^{\circ}C$.

$$z = 0,90 + 0,030 \cdot x + 0,048 \cdot x^2 + 0,034 \cdot y + 0,0046 \cdot y^2 + 0,0083 \cdot x \cdot y \quad (4.2)$$

Buscando analisar separadamente os fatores e sua influência no modelo, recorreu-se ao Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 4.3. Neste diagrama os termos lineares e quadráticos encontram-se separados, podendo ser analisados individualmente.

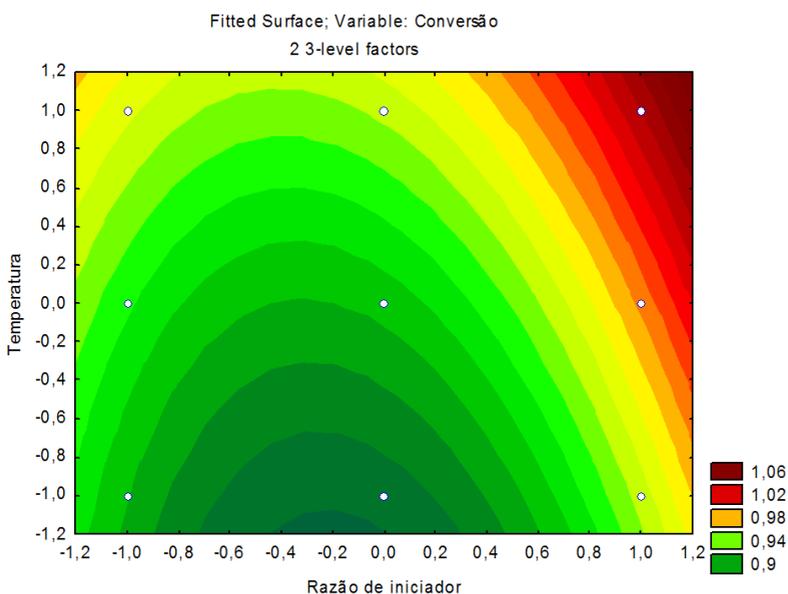
Figura 4.3 – Diagrama de Pareto para resposta da conversão da reação de polimerização em solução da n-vinilpirrolidona.



Logo, nota-se que os termos linear e quadráticos do fator Razão de iniciador possuem grau significativos para o modelo. Contudo, o termo linear do fator Temperatura possui maior grau significativo para o modelo. Ainda, observa-se que o termo de interação entre os fatores e o termo quadrático da Temperatura estão abaixo do limite de confiança.

O modelo pode ser representado pela superfície de resposta aplicado à conversão da reação, ilustrado na Figura 4.4, em duas dimensões.

Figura 4.4 – Superfície de resposta para a conversão da reação de polimerização em solução da n-vinilpirrolidona.



Por meio da superfície de resposta, pode-se observar a tendência do gráfico em ter conversão maior em Temperatura e Razão de iniciador maiores.

4.1.4 Interação de respostas para planejamento fatorial

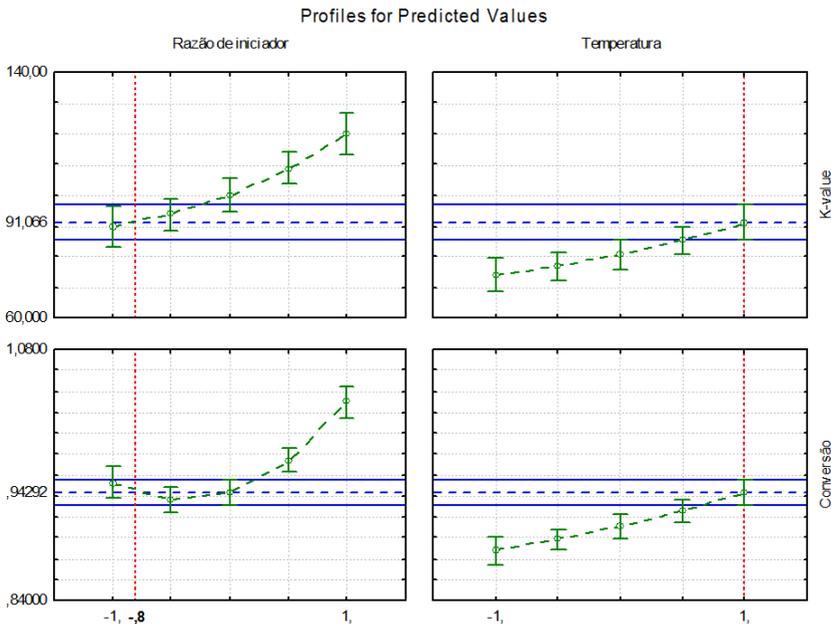
Nesta seção serão apresentados gráficos de interações entre as respostas de massa molar e conversão. Este estudo aplica uma interpolação do tipo *Spline* e otimiza um ponto dentro do planejamento. Para os

pontos de otimização obtidos, fez-se novas reações químicas e avaliou-se os valores de massa molar e conversão da reação, seguindo as metodologias aplicadas neste trabalho.

Os gráficos de interação entre respostas apresentam quatro planos cartesianos, dois desses para o fator Razão de iniciador e outros dois para Temperatura, onde são apresentadas as respostas de massa molar (*K-value*) e conversão. Desta forma, pode-se avaliar a tendência das respostas entre os experimentos realizados.

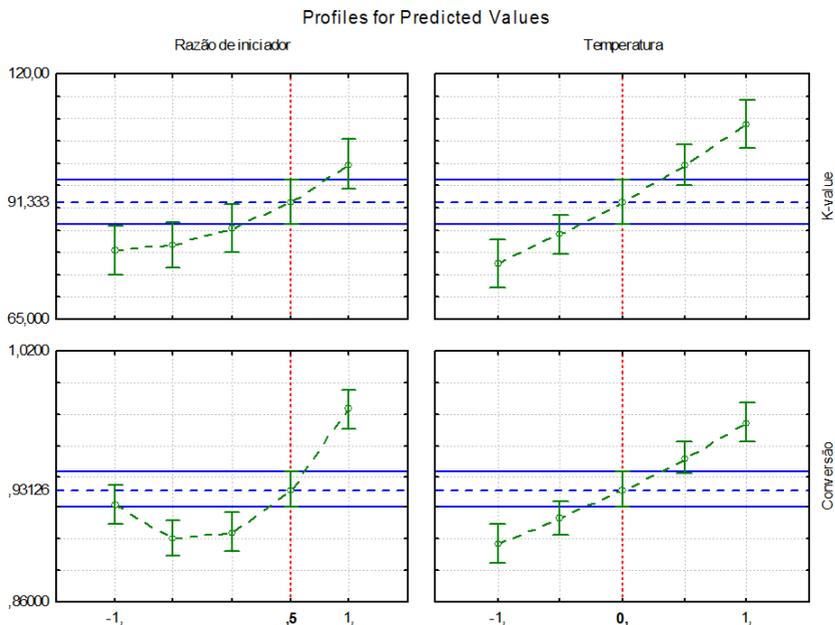
Em um total de três pontos otimizados, inicialmente, a Figura 4.5 apresenta as respostas previstas de massa molar e conversão no ponto (-0,8;+1,0), para qual a Razão de iniciador é de 64% da fração de perpivolato de terc-butila e Temperatura de 60°C. Das respostas, a massa molar apresenta valor de 91,006 e conversão de 0,94292.

Figura 4.5 – Gráfico de interação entre respostas para ponto (-0,8;+1,0) do planejamento.



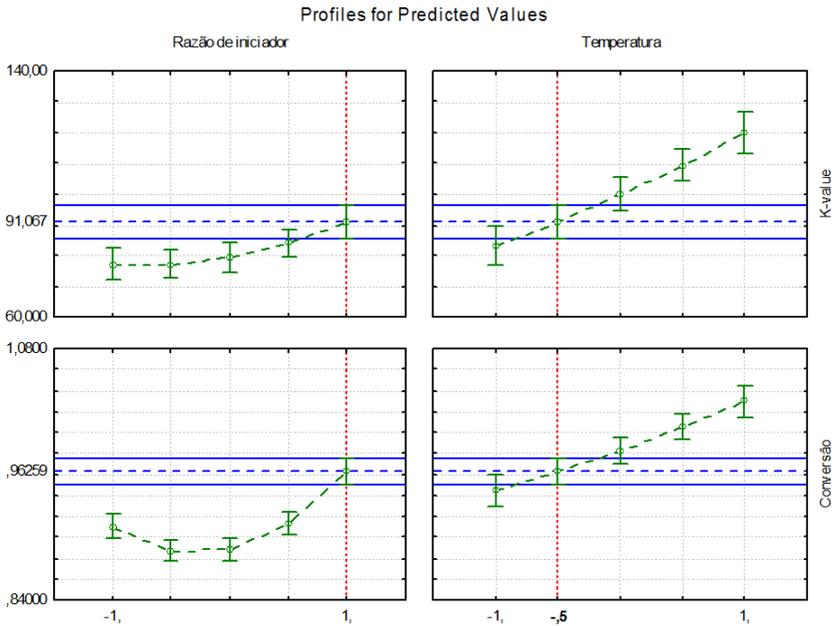
Na Figura 4.6 estão representados os valores preditos para o ponto $(+0,5;0)$, representando a Razão de iniciador de 90% da fração de peripolato de terc-butila e Temperatura de 55°C . As respostas apresentadas são 91,333 e 0,93126, para massa molar e conversão respectivamente.

Figura 4.6 – Gráfico de interação entre respostas para ponto $(+0,5;0)$ do planejamento.



Por fim, a Figura 4.7 apresenta os valores preditos para o ponto (+1,0;-0,5), representando a Razão de iniciador de 100% da fração de perpivolato de terc-butila e Temperatura de 52,5°C. As respostas apresentadas são 91,067 e 0,96259, para massa molar e conversão, respectivamente.

Figura 4.7 – Gráfico de interação entre respostas para ponto (+1;-0,5) do planejamento.



Como forma de avaliar os pontos otimizados, a Tabela 4.5 apresenta os valores preditos seguidos dos valores reais obtidos pela reação de polimerização do NVP. Ainda, a presente tabela, mostra os valores de erro, em porcentagem.

Tabela 4.5 – Resultados comparativos para os pontos de otimização.

Ponto de otimização		<i>K-value</i>	Conversão
(-0,8;+1,0)	Valor predito	91,066	0,94292
	Reação química	90,8±0,256	0,945±0,005
	Erro (%)	0,292	-0,220
(+0,5;0)	Valor predito	91,333	0,93126
	Reação química	92,8±0,722	0,949±0,001
	Erro (%)	-1,581	-1,869
(+1,0;-0,5)	Valor predito	91,067	0,96259
	Reação química	90,7±0,442	0,968±0,003
	Erro (%)	0,330	-0,516

Os pontos de otimização tiveram o valor de massa molar viscosimétrica adequada ao uso da PVP, para K90 (a grade varia de 81 a 96 *K-value*). O ponto (+1,0;-0,5) apresenta maior conversão, experimentalmente e em valor predito.

Ainda, observando os dados de ponto de otimização, pode-se concluir que a interpolação do tipo *Spline* torna-se adequada, contendo os valores de respostas equivalentes aos dados preditos. Desta forma, o erro entre as respostas apresenta valores baixos.

Mascioli (2007) desenvolveu metodologias para a redução de monômero residual na poli(pirrolidona vinílica) visando obter um polímero de maior valor agregado. Os métodos utilizados foram radiação por UV-C e *stripping* com vapor (adiciona iniciador e aquecimento no polímero já formado). Ainda, o autor avalia o impacto econômico dos procedimentos adotados, já que os procedimentos são realizados após processo de polimerização.

No presente trabalho, realizou-se a avaliação para redução de monômero no processo de polimerização, não gerando custos altos na reprodução do experimento, visto que foi adicionado somente um reagente a mais no processo, o iniciador teste 2-etil-hexanoato de terc-butila.

4.2 SIMULAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

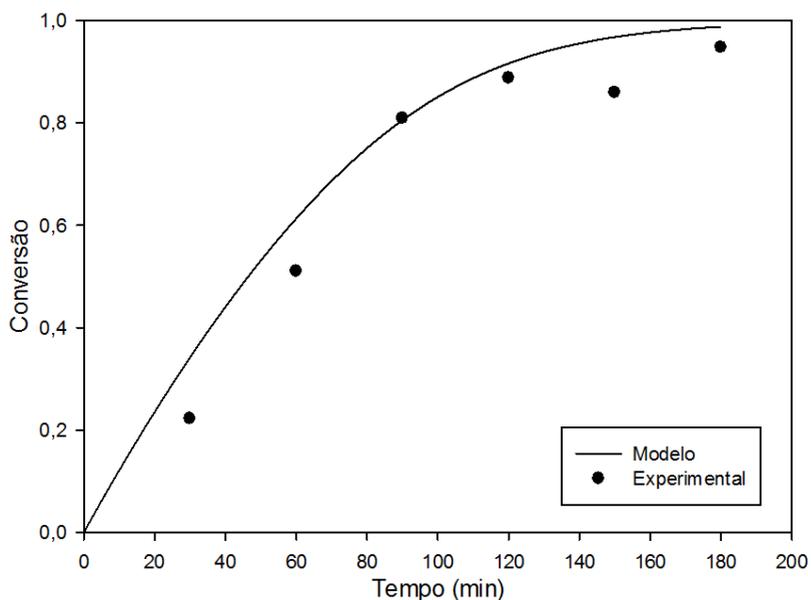
Os resultados discutidos nesta seção correspondem à simulação do processo de polimerização de n-vinilpirrolidona em solução. As res-

postas apresentadas comparam a modelagem ao processo experimental, para conversão do sistema e massa molar do polímero formado.

4.2.1 Análise de conversão de reação

A conversão da reação de n-vinilpirrolidona em solução foi determinada por meio do método gravimétrico em intervalos de tempo pré-definidos. Os dados experimentais e do modelo são apresentados na Figura 4.8, no qual é mostrada a conversão da n-vinilpirrolidona ao longo do tempo.

Figura 4.8 – Gráfico de conversão de polimerização em solução de NVP via radicais livres.

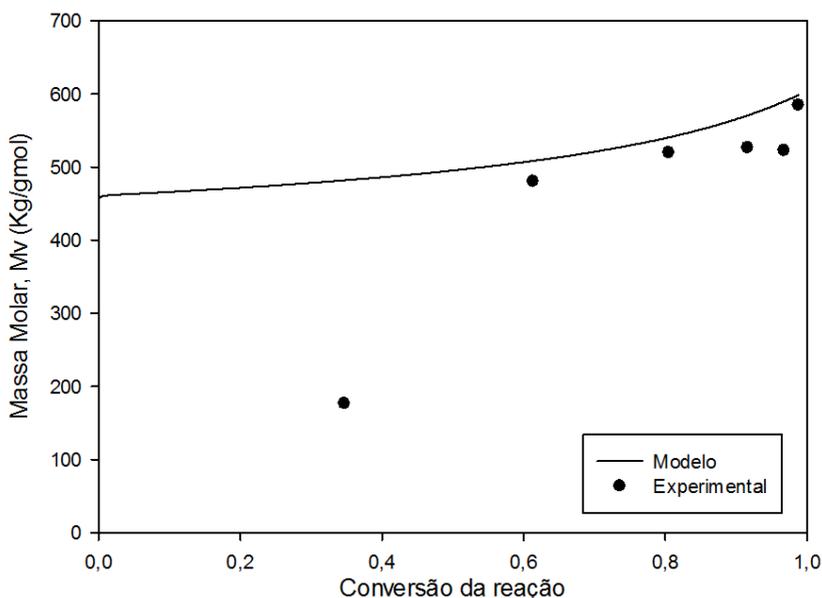


O modelo da conversão da reação de polimerização em solução apresenta uma correlação quadrática (R^2) de 0,85. Pode-se concluir que existe uma concordância e tendência entre os valores experimentais e os obtidos no modelo, indicando que as correlações utilizadas no desenvolvimento do modelo descrevem bem o comportamento cinético das reações.

4.2.2 Análise de massa molar viscosimétrica

A cinética de massa molar do polímero foi acompanhada por meio de análise viscosimétrica nos mesmos intervalos de tempo que a conversão. Os dados experimentais e do modelo estão apresentados na Figura 4.9, a qual demonstra a massa molar do polímero em relação a sua conversão.

Figura 4.9 – Gráfico de massa molar viscosimétrica por conversão de polimerização em solução de NVP.



Neste caso, o modelo de massa molar viscosimétrica apresentou uma correlação quadrática extremamente baixa, devido ao primeiro ponto, onde a conversão é de aproximadamente 0,35, não se adequa ao modelo proposto. Essa discrepância apresentada pelo ponto está relacionada a não conformidade da análise em baixas concentrações de polímero, comprometendo o resultado da mesma.

Os dados experimentais apresentam concordância com o modelo, à exceção do primeiro ponto. Isso indica uma boa correlação com o método desenvolvido.

Santanakrishnan et al. (2010) apresentam a simulação para a reação de polimerização de NVP em meio aquoso via radicais livres no sistema de batelada e semibatelada, variando a concentração de monômero, concentração de iniciador e temperatura. Os autores expuseram resultados de conversão e massa molar, obtendo bons valores de correlação experimental. Para a conversão foi utilizado o método de espectroscopia de ressonância magnética nuclear; e para a massa molar adotaram o método de espalhamento de luz (*light scattering*). Visto isso, não foram encontrados problemas nas análises em baixas conversões, como no trabalho atual. No entanto, foi necessário ajustar o coeficiente de taxa de transferência de cadeia (k_{tm}) quando trabalharam com uma concentração maior de monômero na polimerização.

Um estudo cinético diferente é apresentado por Taghizadeh e Salehi (1995), em que utilizam de densimetria em PVP, obtendo um método rápido e preciso, mas, mais eficiente em polímeros de massas molares menores.

4.3 REAÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

Nessa seção estão alocados os resultados da polimerização do estireno em suspensão em forma de poliestireno expansível (EPS), que utiliza o polímero PVP como agente de suspensão, uma forma de aplicação do produto obtido. Realizaram-se três experimentos, primeiro com a poli(pirrolidona vinílica) comercial e outros dois com a PVP produzida pelo planejamento. A eficiência da PVP é avaliada a partir da incorporação do pentano no EPS, massa molar do polímero formado e da distribuição do tamanho de partícula (DTP). As três amostras foram submetidas à caracterização espectral por FTIR, o gráfico e discussão estão alocados no Apêndice A.3.

4.3.1 Teste de expansão de EPS

De forma qualitativa, realizou-se o teste de expansão com as amostras da polimerização de estireno em suspensão. Esta análise tem como objetivo verificar se as alterações na produção da PVP modificam a introdução do pentano na produção do EPS. Tal, foi produzido com o PVP padrão (comercial), o produzido com um iniciador e o com dois iniciadores (amostras do planejamento experimental realizado neste trabalho), total de três amostras.

A Figura 4.10 apresenta as pérolas de EPS anterior do procedimento de expansão (a) e posteriormente a análise (b).

Figura 4.10 – Expansão de EPS



(a) Pérolas de EPS antes da expansão.



(b) Pérolas de EPS após expansão em micro-ondas

As três amostras apresentaram as mesmas características antes e depois do procedimento de análise. Esse teste possui somente a amplitude qualitativa, ou seja, sabe-se que o pentano pode ser introduzido nas três amostras.

4.3.2 Massa molar viscosimétrica para EPS

A massa molar do polímero foi definida pela viscosimetria de soluções do polímero (EPS) em tolueno. Os valores das análises estão expostos na Tabela 4.6, na unidade Kg.mol^{-1} .

Tabela 4.6 – Massa molar viscosimétrica nas amostras de EPS.

Amostras	$\bar{M}_V(\text{Kg.mol}^{-1})$
EPS com PVP comercial	185,3
EPS com PVP(1INI)	191,3
EPS com PVP(2INI)	189,9

Visto que neste tipo de polimerização o agente de suspensão não interfere na massa molar final do polímero (OLIVEIRA, 2006), realizou-se este estudo com o intuito comprovatório da medida. Com os resultados é

possível afirmar que a massa molar, com as diferentes amostras de PVP utilizados na polimerização, não é alterada.

4.3.3 Distribuição do tamanho de partícula para EPS

Sabe-se que vários são os fatores que influenciam no tamanho das partículas e a sua distribuição durante a reação de polimerização. Fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio reacional têm grande participação nessa avaliação (YUAN; KALFAS; RAY W H, 1991). O agente de suspensão é um dos fatores que influenciam na DTP.

De acordo com Oliveira (2006 apud APONTE, 1997), o agente de suspensão PVP atua como estabilizante pela adsorção na superfície das gotas de monômero dispersas no meio. Desta forma, evita a coalescência das gotas na suspensão.

Nesta etapa são apresentados os resultados da distribuição do tamanho de partículas do EPS produzido com PVP comercial e dois PVP teste. Os dados encontram-se na Figura 4.11, em forma de histograma e na Tabela 4.7 são apresentados os valores para o diâmetro médio de Sauter.

Figura 4.11 – Diagrama de distribuição do tamanho de partícula (DTP) para EPS.

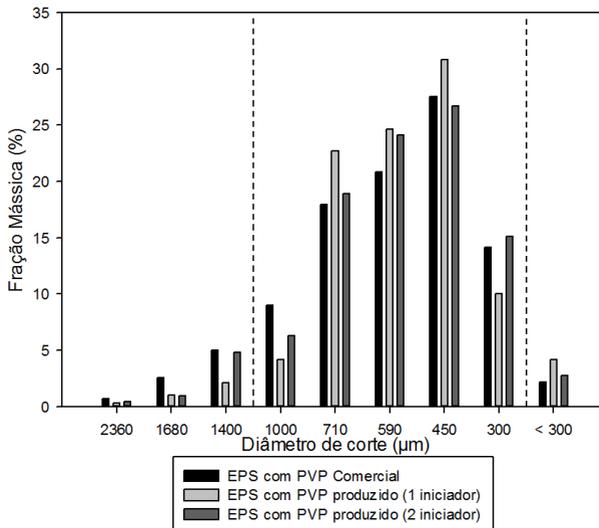


Tabela 4.7 – Diâmetro médio de Sauter para as amostras de EPS.

Amostra	Diâmetro (μm)
EPS com PVP comercial	545,1
EPS com PVP(1INI)	549,1
EPS com PVP(2INI)	533,1

Pelo histograma conclui-se que as amostras de PVP testadas (1INI e 2INI) não modificam a distribuição do tamanho de partícula do polímero formado. E, confirmando, os diâmetros médios de Sauter, para as três amostras, encontram-se similares. A maior parte do polímero (EPS) produzido encontra-se na faixa de interesse industrial (entre 300 e 1300 μm).

Neste capítulo, foram apresentados os resultados e discussões dos experimentos realizados no presente trabalho. O capítulo seguinte estão expostas as conclusões bem como as sugestões para futuros estudos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como proposta otimizar o processo de polimerização em solução de n-vinilpirrolidona por meio de planejamento fatorial, onde foi possível verificar:

- a eficiência do planejamento em determinar os fatores de influência para o modelo proposto;
- a importância da variável Temperatura para obter maior conversão e maior massa molares, sendo esse o fator de maior influência;
- a influência da variável Razão de iniciador, sendo positiva para o modelo, mas em menor grau do que a variável Temperatura;
- que por meio da ferramenta estatística 'interação entre respostas', pode-se otimizar o processo de polimerização, obtendo uma conversão maior e mantendo a massa molar do polímero adequada ao seu uso.

Como sugestão para futuros estudos, adiciona-se o uso de ferramentas mais precisas para medir a quantidade de monômero residual (conversão), como por exemplo, a técnica de cromatografia gasosa. E ainda, o uso de diferentes iniciadores num planejamento experimental.

O presente trabalho verificou, também, a validade da modelagem do processo de polimerização em solução via radicais livres na predição da cinética de reação para conversão e massa molar do polímero. Como sugestão para futuros trabalhos, adiciona-se o uso dessa ferramenta para otimizar o processo, visto sua validação, e a verificação deste modelo para reações com mais de um iniciador.

Por fim, fez-se a aplicação do polímero produzido por meio do planejamento como forma de verificar sua eficiência no processo de polimerização do poliestireno expansível, onde verificou-se que:

- em sua totalidade as amostras tiveram expansão e que este método de análise mostrou-se fácil e eficiente na verificação da incorporação de pentano;
- a massa molar do EPS não teve mudanças significativas com as variações de amostras de PVP;
- a distribuição do tamanho de partículas ficou ajustado ao uso do EPS para as amostras analisadas.

Em função do exposto, em aplicações posteriores, sugere-se o emprego da PVP em outros tipos de reações, produtos comerciais e na formação de filmes e blendas, verificando os produtos formados.

REFERÊNCIAS

- ABARCA, S. A. C. *Obtenção de poliestireno expansível com retardância à chama via produção in situ*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2010.
- AKZO NOBEL. *Product Data Sheet: Trigonox[®] 25-C75*. Amersfoort, The Netherlands, 2005.
- AKZO NOBEL. *Product Data Sheet: Trigonox[®] 21S*. Amersfoort, The Netherlands, 2006.
- AL-ISSA, M. A. et al. Copolymerizations involving n-vinyl-2-pyrrolidone. *Polymer*, v. 26, p. 1869–1874, 1985.
- ALGER, M. S. M. *Polymer Science Dictionary*. Second. London, UK: Chapman & Hall, 1997.
- APONTE, M. L. T. Agentes de suspensão e sua influência na morfologia de polímeros macroporosos. Seminário de doutorado. IMA/UFRJ, Rio de Janeiro. 1997.
- ARIOLI, R. *Utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2004.
- ASUA, J. M. *Polymer Reaction Engineering*. Oxford, UK: Blackwell Publishing, 2007.
- AUGUSTINHO, T. R. *Otimização do processo de produção do copolímero poli(estireno-co-metacrilato de metila) via polimerização em suspensão*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2010.
- BASF. *Ultrason[®] E and S Luvitec[®] K: Versatile materials for the production of tailor-made membranes*. Germany, 2004.
- BASF. *PVP and more: Versatile Specialty polymers for technical applications*. Germany, 2007.

BASF. *Luvitec[®] for Membrane Applications: Optimize your products with the various and unique properties of polyvinylpyrrolidones*. Germany, 2008.

BASF. *Luvitec[®] K and VA-grades for adhesive applications*. Germany, 2008.

BILLMEYER, F. W. *Textbook of polymer science*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. *Polymer handbook*. 4th ed. ed. New York, USA: Interscience Publishers, 1999. (Polymer Handbook).

BUDDHUDU, S. et al. Structural, thermal and optical properties of Cu^{2+} and Co^{2+} : Pvp polymer films. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, v. 48, p. 658–662, 2010.

BÜHLER, V. *Kollidon: Polyvinylpyrrolidone for pharmaceutical industry*. 9. ed. Germany: BASF, 2008.

CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2006.

J R Cho e R S Barabas. *Preparation of polyvinylpyrrolidone or vinylpyrrolidone/vinyl acetate copolymers of various molecular weights using a single initiator system*. 1986. Canadian Patent n.1,211,892.

COAN, T. *Manipulação da distribuição do tamanho de partículas do poliestireno produzido em semi-suspensão*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2008.

CROMPTON, T. R. *Polymer Reference Book*. Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2006.

DOTSON, N.; GALVAN, R.; LAURENCE, R. *Polymerization Process Modeling*. New Jersey, USA: Wiley, 1995. (Advances in interfacial engineering series).

FOUST, A. et al. *Princípios de operações unitárias*. São Paulo: Editora Guanabara Dois SA, 1982.

FRANCO, I. C. *Modelagem matemática da polimerização via radical livre controlada usando mecanismo RAFT (transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2007.

GAF. V-Pyrol[®]: *n-vinyl-2-pyrrolidone (Product Info)*. -, 1990.

HECHNLEITNER, A. A. W. et al. Thermal and ftir study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 367–370, 2005.

A. Kitada, K. Fujise e I. Hamaguchi. *Process for preparing high-purity vinylpyrrolidone polymer*. 2001. US Patent n.6,486,281.

KROSCSWITZ, J. I. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1991.

MACGREGOR, J. F. et al. Process monitoring and diagnosis by multiblock pls methods. *AIChE Journal*, v. 40, n. 5, p. 826–838, 1994.

MACHADO, R. A. F. et al. Mathematical modeling of polystyrene particle size distribution produced by suspension polymerization. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Scielo, v. 17, p. 395 – 407, 2000.

MANO, E. B. *Introdução aos Polímeros*. São Paulo - SP: Edgard Blücher Ltda, 1985.

MARK, H. F.; KROSCSWITZ, J. I. *Encyclopedia of polymer science and technology*. New Jersey, US: Wiley Interscience, 2004.

MASCIOLI, C. M. *Otimização do Processo de Polimerização do Estireno: A Distribuição do Tamanho das partículas de Poliéstireno*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2001.

MASCIOLI, C. M. *Otimização do processo de redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) e seu impacto sobre a agregação de valor ao polímero obtido*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2007.

MATHWORKS[®]. *Documentation Center: ode15s*. abril 2014. <<http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/ode15s.html>>.

MCGREAVY, C. *Polymer reactor engineering*. New York: VCH Publishers, 1994.

MELAD, O. Viscometric investigations on the intrinsic viscosity of polyvinylpyrrolidone affected by polymer-polymer interactions in solution. *e-Polymer*, v. 28, 2003.

T. Miyai, M. Nakajima e A. Naka. *Polyvinylpyrrolidone composition and processes for its production*. 2006. US Patent n.11/377,422.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

A. Nuber, W. Denzinger e A. Sanner. *Preparation of vinylpyrrolidone polymers*. 1989. US Patent n.4,816,534.

A Nuber, W Denzinger, A Sanner e L Schroeder. *Preparation of Polyvinylpyrrolidone*. 1988. US Patent n.4,786,699.

NUYKEN, O.; BILLIG-PETERS, W. *Handbook of Polymer Synthesis: Polystyrenes and other poly(vinyl compound)s*. New York, USA: Taylor & Francis, 1997.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2007.

OLIVEIRA, P. F. de. *Reciclagem de embalagens de alimentos produzidas a partir de poliestireno extrusado pós-consumo*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, SC, 2006.

OSSWALD, T. A.; HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. *Polymer Processing: Modeling and Simulation*. München, Germany: Hanser Publishers, 2006.

PALERMO, L. T.; SANCHEZ, E. M. S.; FELISBERTI, M. I. Avaliação da miscibilidade de blendas pva/pvp em solução a partir de medidas viscosimétricas. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro - SP*, 2000.

RAY, W. H. On the mathematical modeling of polymerization reactors. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. 1, p. 1–56, 1972.

ROBISON, B. V. et al. *PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone*. London: Lewis Publishers, 1990.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos*. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005.

ROSEN, S. L. *Fundamental principles of polymeric materials*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1993.

SALDIVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2013.

SANTANAKRISHNAN, S. *Kinetic Modeling of Homo- and Co-Polymerization of Water-Soluble N-vinyl Monomers*. Tese (Doutorado) — Queen's University, Department of Chemical Engineering, Kingston, Canada, 2011.

SANTANAKRISHNAN, S. et al. Kinetics and modeling of batch and semibatch aqueous-phase nvp free-radical polymerization. *Macromolecular Reaction Engineering (Macromolecular Journals)*, v. 4, p. 499–509, 2010.

SCHORK, J. *Control of Polymerization Reactors*. New York, USA: Taylor & Francis, 1993.

SIVAIAH, K. et al. Structural and optical properties of Li^+ : Pvp & Ag^+ : Pvp polymer films. *Materials Sciences and Applications*, v. 2, p. 1688–1696, 2011.

SWEI, J.; TALBOT, J. B. Viscosity correlation for aqueous polyvinylpyrrolidone (pvp) solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 90, p. 1153–1155, 2003.

TAGHIZADEH, M. T.; SALEHI, M. T. A densimetric study of the redox polymerization of n-vinylpyrrolidone in aqueous medium. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 4, n. No. 4, p. 262–267, 1995.

THOMAS, W. M. *Mechanism of acrylonitrile polymerization*. Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg, 1961. 401-441 p. (Advances in Polymer Science, v. 2/3).

TURNER, D. T.; SCHWARTZ, A. The glass transition temperature of poly(n-vinyl pyrrolidone) by differential scanning calorimetry. *Polymer*, v. 26, p. 757–762, 1985.

WU, C.-S. et al. Comparison of relative viscosity measurement of polyvinylpyrrolidone in water by glass capillary viscometer and differential dual-capillary viscometer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 1315–1315, 2002.

WULKOW, M. Computer aided modeling of polymer reaction engineering - the status of predici, 1 - simulation. *Macromolecular Reaction Engineering (Macromolecular Journals)*, v. 2, p. 461–494, 2008.

YANG, B.; TAKAHASHI, K.; TAKEISHI, M. Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly(vinyl alcohol). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 6, p. 2085–2090, 2000.

YOON, W. J. et al. Recent advances in polymer reaction engineering: Modeling and control of polymer properties. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 1, p. 147–167, 2004.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY W H, . Suspension polymerization. *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, p. 215–259, 1991.

APÊNDICE A - Definição do valor de f , Metodologia para determinar a massa molar e Análise de FTIR

A.1 DEFINIÇÃO DO VALOR DO FATOR DE EFICIÊNCIA DO INICIADOR

O fator de eficiência do iniciador é um valor numérico adimensional, que efetiva o potencial do iniciador na reação. Thomas (1961) afirma que em reações em solução em um sistema homogêneo o valor de f varia de 0,5 a 0,6. Santanakrishnan (2011), assume o fator de eficiência em 0,5 para as polimerizações e copolimerizações com PVP, e atribui este baixo valor pela polimerização ocorrer em sistema aquoso.

A.2 METODOLOGIA PARA DETERMINAR A MASSA MOLAR

Utilizou-se do método dos momentos para a determinação da massa molar na simulação da polimerização de n-vinilpirrolidona em solução via radicais livres. Este desenvolvimento matemático foi apresentado por Ray (1972), onde pode-se obter a massa molar numérica (Equação A.1) e a massa molar ponderal (Equação A.2), assim como segue.

$$M_N = \frac{\sum Ni \cdot Mi}{\sum Ni} = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} PM_m \quad (A.1)$$

$$M_W = \frac{\sum (Ni \cdot Mi)^2}{\sum Ni \cdot Mi} = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} PM_m \quad (A.2)$$

Onde PM_m é a massa molar do monômero.

Outros autores introduziram a metodologia de determinação da massa molar viscosimétrica por meio dos momentos (Equação A.3) (ASUA, 2007) (SALDIVAR-GUERRA; VIVALDO-LIMA, 2013).

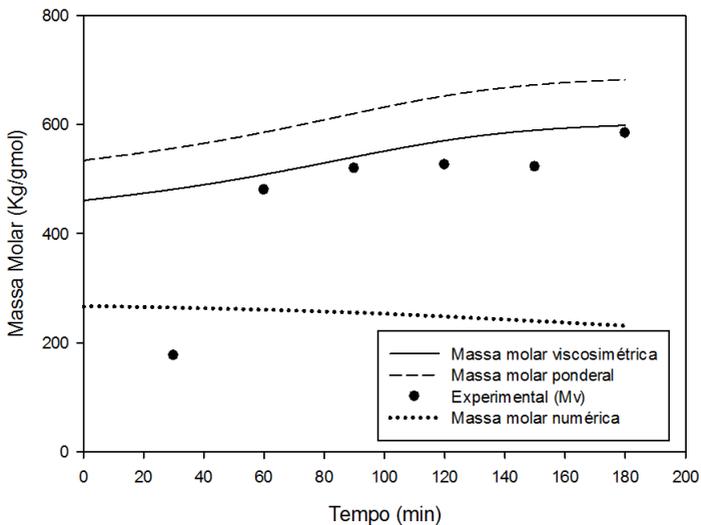
$$M_V = \left(\frac{\sum Ni \cdot (Mi)^\alpha}{\sum Ni \cdot Mi} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\lambda_{1+\alpha} + \mu_{1+\alpha}}{\lambda_1 + \mu_1} \right)^{1/\alpha} PM_m \quad (A.3)$$

Devido a dificuldade de mensurar o momento em intervalos medianos, a determinação de M_V foi realizada pela correlação da massa molar ponderal e polidispersão (PI) (Equação A.4), assumindo que $M_N < M_V < M_W$ e que $M_W \simeq M_V$. Essa relação (M_V/M_W) gera uma razão que varia de 1 a 0,9 (BILLMEYER, 1984) (BRANDRUP; IMMERGUT; GRULKE, 1999) (CANEVAROLO, 2006) (OSSWALD; HERNÁNDEZ-ORTIZ, 2006) (ASUA, 2007).

$$PI = \frac{M_W}{M_N} \quad (A.4)$$

O gráfico A.1 apresenta as curvas de massa molar ponderal, viscosimétrica e numérica da modelagem da polimerização de PVP em função do tempo de reação. Ainda conta com os dados experimentais de massa molar viscosimétrica.

Figura A.1 – Gráfico de massa molar por conversão de polimerização em solução de NVP.



Pelas representações gráficas é notável as diferenças entre as curvas e o aumento na polidispersão com o decorrer do tempo, verificando uma diferença maior nas curvas de massa molar ponderal e numérica ao logo do tempo.

A.3 ANÁLISE DE FTIR

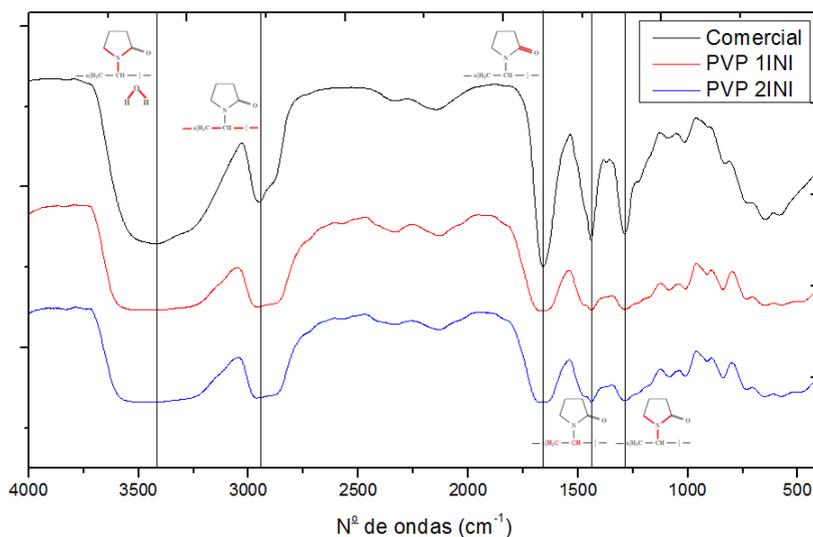
FTIR (*Fourier transform infrared*) é uma técnica analítica versátil e amplamente usada na determinação da presença de grupos funcionais e ligações químicas, importantes parâmetros na caracterização de produ-

tos. Baseia-se na criação de interferência em um feixe de luz, onde esse é dividido em duas partes e uma diferença de fase que varia continuamente é introduzida em um dos dois feixes resultantes. Os dois feixes são re-combinados e o sinal de interferência é medido e registrado (CROMPTON, 2006).

Realizou-se a análise de FTIR em três amostras de poli(pirrolidona vinílica) com o objetivo de caracterizá-las. Uma dessas é uma amostra comercial, sendo o intuito de sua análise a comparação com as outras duas amostras retiradas do planejamento fatorial realizado nesse trabalho. A primeira, nomeada de *PVP 1INI*, possui um iniciador na sua reação de polimerização, e a segunda, nomeada de *PVP 2INI*, possui dois iniciadores na sua polimerização. Essas mesmas amostras foram utilizadas para a produção de EPS, como forma de aplicação do produto produzido.

O gráfico A.2 apresenta os espectros de FTIR das amostras de poli(pirrolidona vinílica) utilizadas na polimerização em solução de poliestireno expansível. As amostras utilizadas na análises foram produzidas na forma de filmes pelo equipamento IRPrestige-21 da marca Shimadzu.

Figura A.2 – Gráfico dos espectros de FTIR da poli(pirrolidona vinílica).



Na apresentação dos espectros é possível notar que nas bandas mais acentuadas possuem marcações e estão ao lado da estrutura da PVP, ilustrando as ligações em cada comprimento de onda. Em 3400 e

1260 cm^{-1} estão representadas as ligações *C-N*. Ainda em 3400 cm^{-1} é notável o alargamento da banda, contendo ligações *O-H*, isso é devido à característica higroscópica da PVP, absorvendo água mesmo em forma de filme.

Em aproximadamente 2900 cm^{-1} é verificado o alongamento da banda para a ligação *C-C*. Em 1665 e 1427 cm^{-1} a banda representativa das ligações *C=O* e *C-H*, respectivamente.

Nota-se ainda, que os espectros *PVP 1INI* e *PVP 2INI* possuem menor intensidade, comparado com o polímero PVP comercial. Isso é devido a formação do filme, tendo em vista a dificuldade de formar filmes de mesma espessura. Essa dificuldade fora encontrado por Buddhudu et al. (2010) os quais realizaram a formação de filmes de PVP com metais. Sivaiah et al. (2011) e Hechnleitner et al. (2005), por suas vezes, realizam a análise em pastilhas de *KBr*, apresentando picos bem mais definidos. De qualquer modo, os picos identificados na análise de FTIR estão congêneres aos trabalhos referenciados da literatura.