

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**POLIMERIZAÇÃO AQUOSA DO METIL METACRILATO (MMA)
NA PRESENÇA DA VERMICULITA MODIFICADA PELA TROCA
POR ÍONS CROMO (III) E COBALTO (II)**

VILMA MARIA SUDÉRIO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
NOVEMBRO / 1995

VILMA MARIA SUDÉRIO

**POLIMERIZAÇÃO AQUOSA DO METIL METACRILATO (MMA)
NA PRESENÇA DA VERMICULITA MODIFICADA PELA TROCA
POR ÍONS CROMO (III) E COBALTO (II)**

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

**DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG**

Área de Concentração : Tecnologia de Materiais Não Metálicos

Orientador : Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar

DEQ/UFPB/CCT

Co-orientadora : Prof^ª M.Sc. Lígia Maria Campos Assunção

DEQ/UFPB/CCT

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 06/11/1995

Ramdayal Swarnakar

Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar
Orientador

Ligia M. Campos Assunção

Profª M.Sc. Lígia Maria Campos Assunção
Co-orientadora

Laura Hecker de Carvalho

Profª Drª Laura Hecker de Carvalho
Examinadora

Maristela Alves da Silva

Profª M.Sc. Maristela Alves da Silva
Examinadora

Campina Grande - Paraíba
Novembro / 1995

DEDICATÓRIA

A meus pais, Olavo e Carmina

pelo apoio e carinho

Aos meus irmãos

A meu esposo Araújo

AGRADECIMENTOS

A Deus, que com seu infinito poder, sempre me transmitiu tranquilidade, paciência, perseverança e sobre tudo a satisfação de enfrentar mais um desafio em minha vida.

Ao professor Dr. Ramdayal Swarnakar pela valiosa orientação, desempenho, incentivo e amizade, presentes no decorrer de toda a elaboração deste trabalho.

À professora M.Sc. Lígia Maria Campos Assunção pelo apoio e colaboração na co-orientação deste trabalho.

À professora Dr^a Laura Hecker de Carvalho, pela atenção e informações prestadas.

À professora M.Sc. Maristela Alves da Silva.

À coordenação do curso de Pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa do professor Dr. Kepler Borges França.

Às secretárias do curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Maria José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pelo apoio e atenção.

Às alunas do curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Divanira Ferreira Maia e Rosilene de Lucena Alcântara pela amizade e solidariedade no decorrer do curso.

Aos Professores e alunos do curso de Pós-graduação em Engenharia Química.

À todos aqueles que direto ou indiretamente, participaram de alguma forma na realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a atividade catalítica da vermiculita natural (V-N) e trocada com cromo (III), (V-Cr) e cobalto (II), (V-Co), na reação de polimerização aquosa do metil metacrilato (MMA), utilizando bissulfito de sódio como iniciador.

Foi estudada a influência de vários fatores, como: presença dos catalisadores V-N, V-Cr e V-Co, temperatura de calcinação dos catalisadores, massa dos catalisadores, tempo de polimerização, teor de cátions cromo (III) e cobalto(II) trocados, concentração de MMA e NaHSO₃ e temperatura de polimerização, sobre a velocidade de polimerização do MMA.

A partir dos resultados obtidos foram observados os seguintes efeitos: 1) a V-N apresentou um efeito catalítico na reação, sendo que este efeito foi mais significativo quando os catalisadores V-Cr e V-Co foram utilizados, e que a V-Cr apresentou o maior efeito catalítico. A atividade catalítica cresceu, com o aumento dos teores dos cátions cromo e cobalto trocados; 2) o aumento da temperatura de calcinação de 100 até 800⁰C, das amostras V-Cr e V-Co, aumentaram a sua atividade catalítica. Entretanto, este aumento foi maior na temperatura de 400⁰C; 3) os efeitos dos outros fatores, citados no parágrafo anterior, mostraram um aumento na conversão do MMA. Porém, nos altos valores de conversão, foi observada a desativação dos sítios ativos, devido ao recobrimento das partículas dos catalisadores, pelo polímero formado; 4) o efeito catalítico das amostras estudadas é explicado com base no mecanismo em que a presença dos cátions de metais de transição na superfície da vermiculita, favorecem a dissociação do iniciador, produzindo maior quantidade de radicais de bissulfito, que em consequência aumentam a taxa de polimerização.

ABSTRACT

This work presents an investigation of the catalytic activity of the natural vermiculite (V-N) and that of vermiculite exchanged with chromium (III) (V-Cr) and Cobalt (II) (V-Co) for the aqueous polymerization of methyl methacrylate (MMA), using sodium bisulfite as an initiator.

The influence of various factors, as the presence of catalysts V-N, V-Cr e V-Co, calcination temperature of catalysts, catalyst mass, polymerization time, amount of exchanged chromium and cobalt cations, MMA and NaHSO₃ concentration and polymerization temperature, on the rate of polymerization of MMA has been studied.

Based on the results obtained the following effects have been observed: 1) the samples of V-N, V-Cr and V-Co have shown catalytic activity on the aqueous polymerization reaction of MMA, and V-Cr being more significant. The catalytic activity was increased with the increase of the amounts of exchanged chromium and cobalt cations; 2) the increase in the calcination temperature from 100 to 800°C for the samples of V-Cr and V-Co increased their catalytic activity. However, this increase was highest for 400°C; 3) the effect of other factors mentioned in the previous paragraph also showed an increase in MMA conversion. However, for higher values of conversion, due to covering of the catalyst particles by the polymer formed, deactivation of the active sites was observed; 4) the catalytic effect of the samples studied is explained on the basis of mechanism that the presence of transition metal cations on the vermiculite surface favor the initiator dissociation and thereby more bisulfite radicals are produced which in consequence increase the polymerization rate of the MMA.

SIMBOLOGIA

A	-	Angstrom
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A.E	-	Área Específica
A.Q	-	Análise química
ATD	-	Análise Termodiferencial
ATG	-	Análise Termogravimétrica
BET	-	Método de determinação da área superficial de Brunauer Emmett e Teller
DR-X	-	Difração de Raios - X
[Ea]	-	Energia de Ativação Aparente
f	-	eficiência do iniciador
[I]	-	Concentração do iniciador bissulfito de sódio
K	-	Temperatura em Kelvin
Kd	-	Constante de decomposição
Ko	-	Fator de frequência na equação de Arrhenius
Kp	-	Constante de propagação
Kt	-	Constante de terminação
m	-	massa do catalisador
[M]	-	Concentração de monômeros
[M[*]]	-	Concentração de radicais monoméricos
MMA	-	Metil Metacrilato
PMMA	-	Polimetil Metacrilato

R[*]	-	Radicais livres
R_i	-	Velocidade de iniciação
R_p	-	Velocidade de propagação
R_t	-	Velocidade de terminação
S-V	-	Sem vermiculita
t	-	Tempo(min)
t_{1/2}	-	Tempo de meia vida
T	-	Temperatura (°C)
V-Co	-	Vermiculita trocada com cobalto
V-Cr	-	Vermiculita trocada com cromo
V-N	-	Vermiculita natural
140 meq	-	Significa que 100 g de V-N foi tratada com 140 meq de nitrato de cromo ou nitrato de cobalto, em meio aquoso
200 meq	-	Significa que 100 g de V-N foi tratada com 200 meq de nitrato de cromo ou nitrato de cobalto, em meio aquoso
#(-100+200)	-	Amostra que passou na peneira No 100 e ficou retido na peneira N° 200 (ABNT)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análises químicas referentes aos óxidos de cromo e cobalto presentes nas amostras V-N, V-Cr e V-Co, secas a 100 ⁰ C e tratadas com diferentes teores de nitrato de cromo ou cobalto.....	36
Tabela 2 - Análises químicas das amostras V-N, V-Co (140 meq) e V-Co (200 meq) calcinadas a diferentes temperaturas	67
Tabela 3 - Análises químicas das amostras V-N, V-Co (140 meq) e V-Cr (200 meq) calcinadas a diferentes temperaturas	68
Tabela 4 - Análises químicas referentes aos teores de Cr ₂ O ₃ e CoO nas amostras V-Cr (140 meq) e V-Co (140 meq), calcinadas a diferentes temperaturas	37
Tabela 5 - Áreas Específicas das amostras V-N, V-Cr e V-Co	38
Tabela 6 - Intensidade dos picos de 14 e 10 Å das amostras V-Cr (140 meq) e V-Co (140 meq) com o aumento da temperatura de calcinação	39
Tabela 7 - Efeito do catalisador V-N e V-Cr (200 meq) na conversão de MMA.....	69
Tabela 8 - Efeito da massa do catalisador V-Cr (200 meq - 400 °C) na conversão de MMA.....	69
Tabela 9 - Efeito da massa do catalisador V-Cr (200 meq - 100 °C) na conversão de MMA.....	70
Tabela 10 - Efeito da massa do catalisador V-Co (200 meq - 400 °C) na conversão de MMA.....	70
Tabela 11 - Efeito da massa do catalisador V- Co (200 meq - 100 °C) na conversão de MMA.....	70
Tabela 12 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Cr (200 meq) na conversão de MMA.....	71
Tabela 13 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Cr (140 meq) na conversão de MMA.....	71
Tabela 14 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Co (200 meq) na conversão de MMA.....	72

Tabela 15 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Co (140 meq) na conversão de MMA.....	72
Tabela 16 - Efeito do tempo de polimerização na presença do catalisador V-N na conversão de MMA.....	73
Tabela 17 - Efeito do tempo de polimerização na presença do catalisador V-Cr (140 meq - 400 °C) na conversão de MMA	73
Tabela 18 - Efeito do tempo de polimerização na presença do catalisador V-Co (140 meq - 400 °C) na conversão de MMA	73
Tabela 18.a - Energia de Ativação Aparente na Ausência do Catalisador.....	74
Tabela 19 - Efeito do catalisador V-Cr (400 °C) trocado com diferentes teores de Cr ³⁺ na conversão de MMA.....	74
Tabela 19.a - Energia de Ativação Aparente na Presença do Catalisador V-Cr (200 meq - 400°C).....	74
Tabela 20 - Efeito do tipo de cátion trocado (V-Cr ou V-Co - 400 °C).....	75
Tabela 20.a - Energia de Ativação Aparente na Presença do catalisador V-Co (200 meq - 400°C).....	75
Tabela 21 - Efeito da temperatura de polimerização na ausência do catalisador.....	76
Tabela 22 - Efeito da temperatura de polimerização na presença do catalisador V-Cr (200 meq - 400 °C).....	77
Tabela 23 - Efeito da temperatura de polimerização na presença do catalisador V-Co (200 meq - 400 °C).....	78
Tabela 24 - Efeito da concentração de NaHSO ₃ ; [I] na conversão de MMA.....	78
Tabela 25 - Efeito da concentração de MMA na sua conversão.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura unitária da vermiculita.....	6
Figura 2 - Fluxograma do método utilizado para a preparação das amostras Vermiculita-Cromo (V-Cr) e Vermiculita-Cobalto (V-Co).....	31
Figura 3 - Esquema do método utilizado na polimerização aquosa do metil metacrilato. Os números de 1 a 4 indicam ordem de adição dos reagentes para iniciar a polimerização.....	34
Figura 4 - Difratoogramas de raios-X da amostra V-Cr (140 meq), calcinada a diferentes temperaturas.....	80
Figura 5 - Difratoogramas de raios-X da amostra V-Co (140 meq), calcinada a diferentes temperaturas.....	80
Figura 6 - Difratoograma de raios-X da amostra V-N.....	81
Figura 7 - Efeito do catalisador V-N e V-Cr (200 meq), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, t = 60 min, T = 25 ^o C e m = 1,0g.....	41
Figura 8 - Efeito da massa do catalisador V-Cr (200 meq - 100 ^o C e 400 ^o C), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, t = 60 min e T = 25 ^o C.....	42
Figura 9 - Efeito da massa do catalisador V-Co (200 meq - 100 ^o C e 400 ^o C), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, t = 60 min e T = 25 ^o C.....	43
Figura 10 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Cr (200 meq), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, t = 60 min, T = 25 ^o C e m = 1,0 g.....	44
Figura 11 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Cr (140 meq), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, t = 60 min, T = 25 ^o C e m = 0,5 g.....	45
Figura 12 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Co (200 meq), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, t = 60 min, T = 25 ^o C e m = 1,0 g.....	46

Figura 13 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Co (140 meq), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g. t = 60 min, T = 22 °C e m = 1,0 g.....	46
Figura 14 - Efeito do tempo de polimerização na presença dos catalisadores V-Cr (140 meq - 400°C) e V-N. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, T = 25 °C e m = 1,0 g.....	48
Figura 15 - Efeito do tempo de polimerização na presença do catalisador V-Co (140 meq - 400°C). H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, T = 22°C e m = 0,5 g.....	48
Figura 16 - Efeito dos diferentes teores de cátion cromo trocados. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g, t = 60 min, T = 25°C e m = 1,0 g.....	49
Figura 17 - Efeito do tipo do cátion trocado. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g, t = 60 min, T = 25 °C e m = 1,0 g.....	50
Figura 18 - Efeito da temperatura de polimerização na ausência do catalisador. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g.....	51
Figura 18.a - Energia de ativação na ausência do catalisador.....	51
Figura 19 - Efeito da temperatura de polimerização na presença do catalisador V-Cr (200 meq - 400°C). H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g e m = 0,5g.....	52
Figura 19.a - Energia de ativação na presença do catalisador V-Cr (200 meq - 400°C). 53	
Figura 20 - Efeito da temperatura de polimerização na presença do catalisador V-Co (200 meq - 400°C). H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g e m = 0,5g.....	53
Figura 20.a - Energia de ativação na presença do catalisador V-Co (200 meq - 400°C).	54
Figura 21 - Efeito da concentração de NaHSO ₃ na conversão de MMA. MMA = 2 ml, H ₂ O = 100 ml, t = 45 min, T = 25°C e m = 0,5 g.....	55
Figura 22 - Efeito da concentração de MMA na sua conversão. H ₂ O = 100 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, T = 23°C e m = 0,5 g.....	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	4
2.1. Vermiculita.....	4
2.2. Ocorrência.....	5
2.3. Depósitos.....	5
2.4. Aplicações.....	5
2.5. Estrutura Cristalina.....	6
2.6. Caracterização.....	8
2.7. Catálise.....	8
2.8. Propriedades e Características de um Catalisador para Catálise Heterogênea ...	10
2.9. Uso das Argilas na Produção de Catalisadores.....	12
2.10. Polimerização Via Radicais Livres.....	13
2.11. Mecanismo de Polimerização.....	15
2.12. Cinética da Polimerização Via Radicais Livres.....	16
2.13. Velocidade de Polimerização.....	18
2.14. Método da Produção de Radicais Livres.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Introdução.....	29
4.2. Materiais.....	29
4.3. Métodos.....	30
4.3.1. Método de Preparação da Amostra Vermiculita.....	31
4.3.2. Caracterização da Vermiculita.....	32
4.3.2.1 Análise Química.....	32
4.3.2.2 Área Específica.....	32
4.3.2.3 Difração de Raio-X.....	32

4.3.3. Método de Polimerização.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. Introdução.....	35
5.2. Caracterização.....	36
5.2.1. Análises Químicas.....	36
5.2.2. Áreas Específicas.....	37
5.2.3. Difração de Raios-X.....	38
5.3. Influência da Presença dos Catalisadores V-N e V-Cr (200 meq) na Reação de Polimerização.....	40
5.4. Efeito da Massa dos Catalisadores V-Cr (200 meq) e V-Co (200 meq), na Reação de MMA.....	41
5.5. Efeito da Temperatura de Calcinação dos Catalisadores V-Cr (140 - 200) meq e V-Co (140 - 200) meq na Reação de MMA.....	43
5.6. Efeito do Tempo de Polimerização.....	47
5.7. Efeito do Teor e do Tipo do Cátion Trocado.....	49
5.8. Efeito da Temperatura de Polimerização.....	50
5.9. Efeito da Concentração de NaHSO ₃ na Reação de MMA.....	54
5.10. Efeito da Concentração de MMA na Conversão da Reação, na Presença do Catalisador V-Cr (140 meq - 400C).....	55
6. CONCLUSÕES.....	57
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	59
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
ANEXOS.....	66
1. TABELAS E DIFRATOGRAMAS.....	67
2. INFORMAÇÕES SOBRE O METIL METACRILATO (MMA).....	82
3. MÉTODO DE ANÁLISES QUÍMICAS COMPLETAS PARA SILICATOS....	84

1. INTRODUÇÃO

A Ciência e Engenharia dos materiais vem tendo um desenvolvimento acentuado notadamente após a segunda guerra mundial, devido às necessidades impostas pelas novas tecnologias em se ter materiais com um conjunto de propriedades complexas, serem mais resistentes e confiáveis. Nesse grupo de materiais modernos destacam-se os novos materiais cerâmicos, dentro dos quais estão incluídos os processos químicos onde são usados catalisadores à base de argilas.

Atualmente existe uma quantidade muito grande de processos onde são utilizados catalisadores à base de argilominerais, dentre eles podemos citar a montmorilonita e a caulinita que têm sido usadas como catalisadores em reações de craqueamento de petróleo. O uso de argilas como catalisadores nas reações de polimerização em solução aquosa é muito pouco conhecido, o que justifica um estudo mais detalhado das características dos argilominerais mais apropriados a esta finalidade, (COELHO e SOUZA SANTOS, 1988).

As argilas são constituídas por argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio ou magnésio, os quais compreendem vários grupos que incluem diversas espécies mineralógicas. As diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes, quer devido às substituições isomórficas, quer devido à estrutura cristalina, quer devido aos cátions trocáveis. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de reações de uso industrial, (SOUZA SANTOS, 1981).

Constata-se na literatura que alguns argilominerais, depois de sofrerem um tratamento físico-químico, podem ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas. Um argilomineral pode catalisar a polimerização de monômero orgânico na presença de um iniciador de radical livre convencional, (THOMAS, 1982).

SOLOMON e colaboradores (1968) foram responsáveis por muitas observações experimentais na polimerização de monômeros acrílicos catalisados por camadas de silicatos. BHATTACHARYA e colaboradores (1989) estudaram a polimerização aquosa de metil metacrilato (MMA) na presença de montmorilonita e do iniciador tiourea. MOUSTAFA e colaboradores (1990) estudaram a polimerização aquosa de MMA na presença do cobre e do iniciador bissulfito de sódio (NaHSO_3).

A vermiculita, que possui uma alta capacidade de troca de cátions, após sofrer um tratamento físico-químico, foi utilizada neste trabalho como catalisador na reação de polimerização aquosa de MMA utilizando bissulfito de sódio como iniciador. As propriedades peculiares da vermiculita resultam de sua estrutura lamelar, conferindo-lhe excelentes qualidades de superfície e elevada microporosidade interna. O uso industrial da vermiculita como catalisador ainda não foi explorado, o que justifica este estudo.

1.1. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade catalítica da vermiculita tratada com nitrato de cromo(III) e nitrato de cobalto(II) sobre a cinética da reação de polimerização aquosa de metil metacrilato (MMA), observando a influência de fatores como:

- Presença dos catalisadores V-N, V-Cr e V-Co na conversão de MMA;
- Temperatura de calcinação dos catalisadores V-Cr e V-Co;
- Massa dos catalisadores V-Cr e V-Co;
- Tempo de polimerização;
- Teor dos cátions cromo e cobalto trocados;
- Concentração do iniciador bissulfito de sódio (NaHSO_3) e do metil metacrilato (MMA);
- Temperatura de polimerização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

Neste capítulo serão apresentadas as contribuições de outros autores na evolução científica do assunto tratado neste trabalho as quais, serviram como base para o desenvolvimento do mesmo.

2.1. Vermiculita

Durante muito tempo, o termo vermiculita foi muito mal definido, sendo aplicado a todo mineral micáceo, em lâminas macroscópicas que abriam ou esfoliavam pelo aquecimento.

O nome vermiculita foi aplicado pela primeira vez por THOMAS H. WEEB, em 1824, a um mineral que ocorria próximo a Worcester, Massachussetts. Sua denominação se aplica a um grupo de minerais de estrutura cristalina lamelar (placas) e de clivagem basal, apresentando uma aparência da mica. O argilomineral vermiculita apresenta semelhanças estruturais com a clorita e com a montmorilonita (ROSENBERG, 1972).

Os estudos químicos e por análise de difração de raios-X mostraram que um grande número de minerais classificados como vermiculitas eram camadas mistas interestratificadas de mica-vermiculita e clorita-vermiculita, (WEISS e ROWLAND, 1956). Além disso, também existe mistura lateral de vermiculita e clorita dentro da mesma camada estrutural. Todos estes fatos tornam extremamente fácil a existência de uma grande variabilidade na estrutura cristalina, em pequenos intervalos de distância

dentro da mesma ocorrência ou jazida, trazendo bastante confusão na caracterização mineralógica da vermiculita.

2.2. Ocorrência

A vermiculita tem como origem as rochas básicas altamente magnesianas, rochas alcalinas e em pegmatitos. Também está presente em alguns gnaisses e xistos, associada, muitas vezes, com a moscovita. Não constitui a rocha em si, mas apenas um elemento mineralógico componente quase sempre em pequena proporção, (DANA, 1970).

2.3. Depósitos

As primeiras fontes de vermiculita são encontradas em terrenos de topografia ondulada e montanhosa. Os mais importantes depósitos de vermiculita no mundo encontram-se nos E.U.A e na África do Sul. As ocorrências brasileiras estão distribuídas em pelo menos 10 estados: Alagoas, Bahia, Ceará, Minas Gerais, Paraíba, Paraná, Pernambuco, Goiás, Piauí e São Paulo (ASSUNÇÃO, 1985). Segundo o Anuário Mineral Brasileiro de 1989, nossas reservas representam 9,4% das reservas mundiais de vermiculita.

2.4. Aplicações

A vermiculita apresenta uma faixa muito ampla de aplicações, as quais são decorrentes de suas características como baixa massa específica aparente variando de (2,3 a 2,5 g/cm³), baixa condutividade térmica, moderada refratariedade e apresenta elevadas capacidades de absorção de líquidos e de troca iônica. (SOUZA SANTOS,

1981). Seus principais usos são na construção civil, na indústria cerâmica, na metalurgia, na agricultura e na indústria química. As indústrias químicas empregam principalmente as frações mais finas da vermiculita em diferentes usos. Na sua forma natural ou expandida, a vermiculita funciona como catalisador na síntese de certos compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos, derivados do petróleo.

2.5. Estrutura Cristalina

Segundo GRUNER (1934), a vermiculita é um mineral distinto, com uma estrutura cristalina semelhante a da mica, porém com moléculas de água entre as camadas. A vermiculita tem uma estrutura cristalina expansível limitada, faixa de composição química não conhecida, mas contém bastante magnésio e ferro; sendo o Mg^{2+} o cátion trocável predominante (GRIM, 1968).

A estrutura cristalina da vermiculita é constituída por duas folhas (sheets) de tetraedros SiO_4 intercalados por uma folha central de octaédros de $[Mg_3(OH)_6]$. O empilhamento destas folhas ao longo do eixo c forma uma camada (layer) 2:1 (**Fig. 1**).

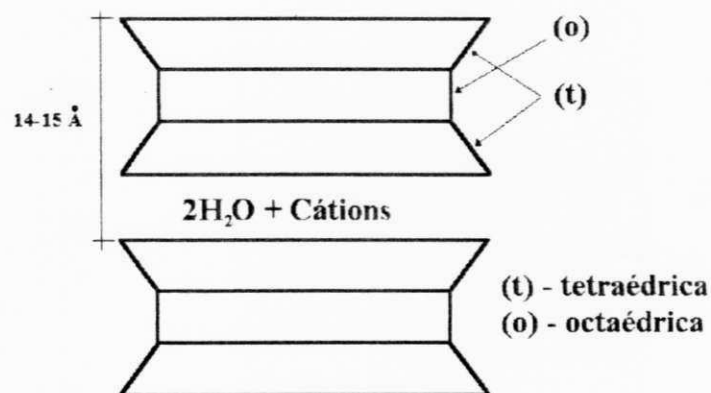
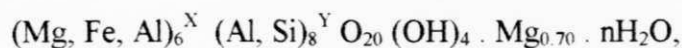


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura unitária da vermiculita, (SOUZA SANTOS, 1981).

Estas camadas 2:1 são separadas por uma camada de água, a qual ocupa um espaço definido de $4,98 \text{ \AA}$. A estrutura é desbalanceada principalmente por substituições do Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas. Estas substituições podem ser parcialmente compensadas por outras substituições na estrutura cristalina, mas existe sempre uma deficiência de carga, a qual é satisfeita por cátions que ocorrem entre as camadas estruturais, que são facilmente trocáveis.

Segundo SOUZA SANTOS (1981), a fórmula química da cela unitária de uma vermiculita típica é:



onde os símbolos X e Y representam respectivamente, as folhas octaédricas (hidróxidos) e tetraédricas (silicato) e $\text{Mg}_{0.70}$ representa os cátions trocáveis. As três posições octaédricas não costumam estar totalmente preenchidas e o magnésio octaédrico está substituído parcialmente por Fe^{3+} , Fe^{2+} e Al^{3+} . A capacidade de troca de cátions (CTC) é elevada, estando na faixa de 120 a 200 meq/100g de vermiculita seca ao ar.

O espaçamento basal da vermiculita varia com o tipo de cátion trocável presente entre suas camadas; alguns cátions causam expansão enquanto outros causam contração na distância interplanar basal, (GRIM, 1968).

A vermiculita apresenta a característica da piroexpansão quando aquecida rapidamente à $700\text{-}800^\circ\text{C}$. Esta piroexpansão aumenta o volume e a percentagem de vazios na sua estrutura. Nesta temperatura a água interlamelar ligada aos cátions é liberada em forma de vapor, produzindo um afastamento das lamelas.

2.6. Caracterização

Caracterizar uma argila, visando o seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, o que não é um problema simples, pois necessita não só do emprego de técnicas comuns (como as de medir as propriedades físico-mecânicas) como também de trabalhosas (como as de análise química e troca de cátions) e até de sofisticadas, como a de microscopia eletrônica de transmissão para determinar a morfologia das partículas individualizadas de argilominerais, (SOUZA SANTOS, 1989).

Assim, caracterizar uma vermiculita envolve duas etapas: a primeira refere-se a determinação da composição mineralógica e a segunda, à caracterização tecnológica da espécie mineral. Na determinação da composição mineralógica, a utilização de vários métodos se faz necessário para uma identificação inequívoca ou a mais completa possível. No caso da vermiculita, são utilizados principalmente: análise química, difração de raios-X, análise térmica diferencial e ainda a determinação de algumas propriedades físicas como cor, dureza e massa específica.

2.7. Catálise

A aplicação industrial da catálise é uma arte antiga. O fato de que a velocidade de uma reação pode ser alterada pela presença de algumas substâncias, cujas composições e quantidades permanecem as mesmas antes e depois da reação, é conhecido há muitos anos, sendo que fabricantes da época empregavam agentes catalíticos, sem, no entanto, entenderem os princípios científicos da tecnologia que empregavam (BOUDART e ANDERSON, 1981)

Em temperatura constante, a velocidade de algumas reações químicas pode ser aumentada pela adição aos reagentes, de substâncias químicas ou materiais denominados catalisadores. A reação química com a velocidade aumentada é chamada de “reação catalisada” e o fenômeno da interação reagentes/catalisadores recebe o nome de “catálise”. Define-se catalisador como sendo um material ou substância química que acelera a velocidade de uma reação química sem entretanto, ser consumida durante essa reação.

Os processos catalíticos utilizados na indústria química podem ser divididos em dois grandes grupos: processos onde a catálise é homogênea e processos onde a catálise é heterogênea. A catálise é homogênea quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase (normalmente gasosa ou líquida) e heterogênea (também chamada de catálise de contato ou de superfície) quando os reagentes e os catalisadores encontram-se em fases diferentes, (FORMOSINHO, 1982).

A reação química catalisada em um sistema heterogêneo ocorre nas seguintes etapas durante o processo químico industrial: (a) difusão dos reagentes desde a fase fluida até a superfície do catalisador sólido; (b) difusão dos reagentes para dentro dos poros abertos do catalisador; (c) adsorção dos reagentes a superfície do catalisador, dentro e fora dos poros, (d) reação química entre os reagentes adsorvidos sobre a superfície do catalisador; (e) desorção dos produtos da reação química; (f) difusão dos produtos de dentro para fora dos poros do catalisador; (g) difusão dos produtos desde a superfície do catalisador até a fase fluida.

Um conceito que deve ser lembrado é o de sítio ativo (também chamado sítio catalítico), muito importante na catálise heterogênea. Quando uma reação se dá, estando os reagentes em fase líquida ou gasosa e o catalisador em fase sólida, não é toda a

superfície do sólido que tem uma ação efetiva sobre a reação química; a reação se desenvolve sobre pontos ou regiões específicas da superfície do sólido, que são os sítios ativos (a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios). O número dos sítios ativos cresce geralmente com a área específica ou total do catalisador, mas depende também de outros fatores como o volume dos poros, (COELHO e SOUZA SANTOS, 1988).

O caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, pois ele é que vai participar do mecanismo da reação e permitir ou não que uma desejada reação ocorra. (CARDOSO, 1987).

2.8. Propriedades e Características de um Catalisador para Catálise Heterogênea

WITTCOFF e REUBEN (1980), ao discutirem o que é um catalisador, destacaram as cinco propriedades seguintes aos catalisadores: (a) eles alteram a velocidade da reação, mas não são eles alterados e podem ser assim recuperados no fim da reação química; (b) não alteram o ponto de equilíbrio de uma reação química; (c) aumentam igual e proporcionalmente, as velocidades da reação direta e da reação inversa; (d) agem pelo fato de fornecerem uma nova rota química com menor energia de ativação; (e) o catalisador não deve aparecer no produto final como parte do mesmo. Esses autores observaram que são raros os catalisadores industriais que apresentam e seguem precisamente essas cinco propriedades.

Em catálise heterogênea, os catalisadores podem sinterizar; ser corroídos; mudar de área específica e ser envenenados por reações químicas, (SOUZA SANTOS, 1992).

Segundo CARDOSO (1987), a ação específica do catalisador em uma reação é diminuir sua energia de ativação. Ele atua nas etapas intermediárias oferecendo um caminho mais fácil para que a reação ocorra. Como consequência da diminuição da energia de ativação, o catalisador aumenta muito a velocidade da reação, pois a constante de velocidade (K) depende exponencialmente dessa energia.

$$K = K_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Esta é a equação de Arrhenius, onde K_0 é o fator de frequência.

Um bom catalisador para uso industrial precisa apresentar uma série de propriedades, dentre as quais as mais importantes são as seguintes:

- (a) Atividade - a atividade de um catalisador é a sua capacidade de promover a reação em questão. Na indústria, a atividade catalítica é medida pelo grau de conversão dos reagentes a uma dada temperatura.
- (b) - Seletividade - o catalisador deve ser capaz de acelerar somente a velocidade de algumas reações, freqüentemente reações isoladas, sem no entanto afetar a velocidade de outras que também podem ocorrer. É a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, pretendendo-se que o catalisador favoreça a um dos produtos possíveis.
- (c) - Estabilidade nas condições de operação - a estabilidade do catalisador é fundamental para que ele possa ter uma vida útil longa, e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas.
- (d) - Vida útil longa - um catalisador deve ter a capacidade de manter sua atividade e seletividade por um tempo suficientemente longo.

(e) - Fácil regeneração - no processo químico, o catalisador pode perder a sua capacidade catalítica. É possível restaurá-la ao nível original, por meio de uma reação química facilmente realizável (CIOLA, 1981).

(f) - Custos de produção, de operação e de regeneração baixos - um catalisador deve apresentar um custo adequadamente baixo, não só de produção, como também de operação e regeneração.

2.9. Uso das Argilas na Produção de Catalisadores

Atualmente existe uma quantidade muito grande de processos químicos onde são utilizados catalisadores à base de argilominerais (ex.: craqueamento de petróleo, alquilação, isomerização e outros), o que justifica plenamente um estudo mais detalhado das características dos argilominerais mais apropriados a essas finalidades.

As argilas são constituídas por argilominerais. Argilominerais são silicatos hidratados de alumínio ou magnésio, os quais compreendem vários grupos que incluem diversas espécies mineralógicas. As diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes, devido às estruturas cristalinas (silicatos de alumínio ou magnésio hidratados), devido às substituições isomórficas (por exemplo Al^{3+} substituindo Mg^{2+}) e ainda devido aos cátions trocáveis (por exemplo, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), (COELHO e SOUZA SANTOS, 1988). A propriedade da troca catiônica permite a intercalação de cátions geralmente acompanhados de suas águas de hidratação que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do argilomineral, sem, no entanto, modificar a sua estrutura.

Esse conjunto de propriedades que as argilas possuem fazem com que elas sejam bastante apropriadas para o uso na produção de catalisadores. De todas as propriedades,

algumas se destacam: (a) a estrutura cristalina dos argilominerais constituintes das argilas tem um papel fundamental nas suas propriedades catalíticas; (b) a estrutura cristalina original dos argilominerais pode ser alterada de forma controlada, através de tratamentos com ácidos e/ou lavagens sucessivas, obtendo-se, assim, materiais mais apropriados para o uso como catalisadores; (c) a morfologia anisométrica dos argilominerais e os seus pequenos tamanhos de partículas são bastante apropriados para o uso em catálise, já que geram elevada área específica; (d) os argilominerais apresentam uma porosidade natural que pode ser alterada - seja no tamanho dos poros, seja na distribuição desses mesmos poros; (e) a troca por cátions específicos varia o espaçamento basal dos argilominerais, além de gerar centros ativos, tornando-os catalisadores para um grande número de reações químicas de uso industrial. Por todas essas propriedades, pode-se afirmar que certos argilominerais existentes nas argilas são boas matérias primas naturais para a produção de catalisadores, (SOUZA SANTOS, 1989).

2.10. Polimerização Via Radicais Livres

O processo de polimerização via radicais livres, executado em laboratório pode ocorrer por diferentes mecanismos: massa, solução, suspensão e técnicas de emulsão. Em todos os casos o monômero usado deve ser livre de solvente e inibidor, ou então resultará em um longo período de indução. Em alguns casos isto pode ser superado pela adição em excesso de iniciador.

A polimerização em massa emprega unicamente monômero e opcionalmente o iniciador da polimerização. A reação é fortemente exotérmica, e a viscosidade cresce rapidamente, tornando cada vez mais difícil a transferência de calor. É difícil o controle da temperatura e, portanto da uniformidade das condições de reação, o que causa

grandes variações no peso molecular. Uma das desvantagens dessa técnica é a dificuldade de remoção do monômero residual e dos vestígios do iniciador. Tem amplo emprego industrial na fabricação de produtos moldados.

Na polimerização em solução, além do iniciador, usa-se um solvente dos monômeros, podendo ou não ser solvente dos polímeros formados. As vantagens são: facilidade de transferência de calor e, assim, homogeneidade de temperatura; obtenção do polímero, se desejado, em solução, e pronto para utilização em composições de revestimento, etc. As desvantagens são: retardamento da reação pelo solvente; dificuldade de sua remoção do polímero, o que pode limitar o seu emprego industrial.

Na polimerização em emulsão, tem-se água como meio de dispersão surfactante, monômero hidrófobo e iniciante hidrossolúvel. O sistema é agitado e as gotículas monoméricas estabilizadas pelo surfactante. O tamanho da partícula emulsionada varia entre 1 nm e 1 μ m. Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização (modificadores), ativadores (agentes de redução), etc. Os radicais livres se formam na fase aquosa e imigram para a fase dispersa, onde a reação tem lugar. É o único tipo de polimerização que permite um aumento simultâneo da velocidade de polimerização e do peso molecular do produto obtido. Apresenta as vantagens de fácil controle de temperatura, e conseqüente maior homogeneidade de peso molecular, de conduzir a elevados pesos moleculares, de rápida e alta conversão e fácil agitação (pois não há aumento de viscosidade). Como desvantagens, ressalta a dificuldade de completa remoção do emulsificante, restringindo as aplicações do material.

Na polimerização em suspensão usa-se água como solvente, monômero e iniciante hidrófobos. Tem-se uma polimerização em massa dentro de cada gotícula suspensa. O tamanho das partículas dispersas é superior a 1 μm , o que exige agitação mecânica vigorosa e contínua. O iniciador deve ser solúvel no monômero. Tem as vantagens da polimerização em emulsão sem as suas desvantagens; a precipitação do polímero ao termo do processo é simplesmente causada pela interrupção da agitação, depositando-se as “pérolas” ou “contas” de polímero, (MANO, 1988).

Um monômero deve ter uma funcionalidade maior ou igual a 2 para se produzir polímeros a partir de suas reações. Esta funcionalidade pode ser derivada a partir de: (a) abertura de uma dupla ligação; (b) abertura de anel e (c) grupos funcionais co-reativos. Na polimerização via radicais livres a funcionalidade é derivada por meio da abertura de uma dupla ligação. Ocorre em cadeia, na qual os centros ativos são radicais livres, e é um processo largamente usado para síntese de polímeros (YOUNG, 1980).

2.11. Mecanismo de Polimerização

A polimerização via radicais livres ocorre em três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação. É o mecanismo principal de formação de polímero por adição das moléculas de monômero à cadeia em crescimento. Monômeros para polimerização em cadeia normalmente contém duplas ligações e são da fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$. As duplas ligações são susceptíveis ao ataque de radicais livres ou iniciadores iônicos para formar uma espécie conhecida como centro ativo, que propaga uma cadeia em crescimento pela adição de moléculas de monômero e é eventualmente neutralizado por uma reação de terminação (BILLMEYER, 1978).

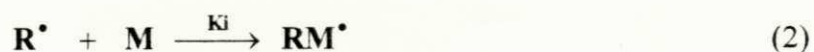
2.12. Cinética da Polimerização Via Radicais Livres

As polimerizações em cadeia são assim chamadas porque seus mecanismos são eventos de cadeias cinéticas. Para uma polimerização bem sucedida, a seqüência de reações deve ser iniciada por alguns agentes, e monômeros devem ser adicionados consecutivamente a uma macromolécula em crescimento. Na cinética de polimerização em cadeia existem basicamente três diferentes tipos de reações, simultâneas e independentes a saber: iniciação, propagação e terminação.

Iniciação - Radicais livres devem ser introduzidos dentro do sistema para começar a reação. Existem muitas maneiras de realizar isto, mas o método mais comum envolve o uso de um composto que se decompõe termicamente, chamado iniciador, o qual decompõe-se gerando dois radicais livres na temperatura da reação de mistura, isto é,



Assim o iniciador se decompõe para gerar dois radicais livres R^{\bullet} . Radicais livres são espécies que contém um elétron desemparelhado que atacam as ligações duplas dos monômeros, para formar centros ativos capazes de reagirem com outros monômeros para gerar cadeias macromoleculares. A reação de iniciação prosseguirá se um radical R^{\bullet} adicionar-se a um monômero como:



A velocidade de iniciação (R_i), pode ser expressa em termos da taxa de produção de radicais livres como:

$$R_i = 2f \cdot K_d \cdot [I] \quad (3)$$

Onde:

f = eficiência de captura de monômeros pelos radicais gerados

K_d = constante de polimerização

$[I]$ = concentração de iniciante.

Propagação - Por definição, uma etapa de propagação em cadeia é uma reação de crescimento macromolecular na qual os produtos são formados. O núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se novo núcleo reativo, de cadeia maior, e assim sucessivamente. Os sítios dos centros ativos variam, mas, o número de centros ativos não. Existem duas reações de propagação na maioria das polimerizações via radicais livres. Estas são reações de adição e de transferência.

Reação de adição - a adição sucessiva depois da etapa de iniciação da reação (Equação 2), pode ser representada como:



Cada reação na seqüência envolve a adição de um monômero a um centro ativo. A velocidade de propagação (R_p) é dada por:

$$\mathbf{R_p = K_p \cdot [M] \cdot [M^{\bullet}]} \quad (5)$$

Nas reações de transferência de átomos radicais podem sofrer outras reações, bem como a adição de monômeros.

Terminação - É a neutralização da cadeia em crescimento com eliminação de radicais que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. O processo onde os radicais se combinam para formar um par de elétrons é chamado terminação por combinação. A

desproporcionação ocorre quando um átomo de hidrogênio transfere-se de uma cadeia para outra e as duas cadeias em crescimento envolvidas geram duas cadeias poliméricas : uma com um grupo terminal saturado e a outra com um grupo terminal insaturado. Estes processos são excludentes e, numa dada polimerização a terminação pode ocorrer por uma mistura de desproporcionação e combinação. A velocidade de terminação (R_t) é dada por:

$$R_t = 2 \cdot K_t \cdot [M^\bullet]^2 \quad (6)$$

Onde:

K_t = a constante de terminação.

2.13. Velocidade de Polimerização

Quando a polimerização via radicais livres é iniciada, o número de radicais no sistema aumentará de zero quando o iniciador começa a se decompor. A frequência das reações de terminação também aumenta de zero nos estados iniciais da polimerização. Eventualmente a velocidade de geração de radicais será balanceada pela velocidade na qual os radicais sofrem aniquilação mútua, e a concentração de radicais no sistema atingirá um valor fixo.

A suposição de que a velocidade de iniciação (R_i) é igual a velocidade de terminação (R_t) é chamada “suposição do estado estacionário”.

$$R_i = R_t \Leftrightarrow \frac{d[M^\bullet]}{dt} = 0 \quad (7)$$

Onde:

$\frac{d[M^*]}{dt}$ = a taxa de desaparecimento do monômero em função do tempo, ou seja, decomposição do monômero.

O estado estacionário é atingido logo após o início da polimerização, então, das equações (3) e (6) temos que:

$$2f \cdot K_d \cdot [I] = 2 \cdot K_t \cdot [M^*]^2$$

$$[M^*] = \{ 2 \cdot f \cdot K_d \cdot [I] / 2 \cdot K_t \}^{1/2} \Rightarrow$$

$$[M^*] = \{ f \cdot K_d \cdot [I] / K_t \}^{1/2} \quad (8)$$

Onde:

$[M^*]$ = Concentração de radicais monoméricos

f = eficiência de captura de monômeros pelos radicais gerados

K_d = constante de polimerização

K_t = constante de terminação

$[I]$ = concentração de iniciante

Como moléculas de monômero são consumidas na iniciação e na propagação temos:

$$-d[M]/dt = R_i + R_p \quad (9)$$

Como a quantidade de monômeros consumida na etapa de iniciação é negligível então a velocidade de polimerização é a velocidade de propagação, então:

$$-d[M]/dt = R_p \quad (10)$$

Como $R_p = K_p [M] [M^*]$ (Eq. 5), substituindo $[M^*]$ (Eq. 8) na Eq. 5, temos:

$$R_p = K_p \cdot [M] \cdot \{ f \cdot K_d \cdot [I] / K_t \}^{1/2}$$

$$R_p = (K_p / K_t^{1/2}) \cdot [M] \cdot (f \cdot K_d \cdot [I])^{1/2} \quad (11)$$

A equação 11 corresponde a velocidade instantânea da reação e depende da concentração de monômero e iniciante.

2.14. Método da Produção de Radicais Livres.

Radicaís livres podem ser gerados por uma variedade de métodos: térmico, redox e fotoquímico (BILLMEYER, 1978).

Decomposição térmica de iniciadores - O número de diferentes tipos de compostos, os quais podem ser usados como iniciadores térmicos, é um pouco limitado. Os iniciadores mais usados são aqueles com energia de dissociação na faixa de 100-170 KJ/mol. Apenas poucas classes de compostos incluindo aqueles com ligações O-O, S-S e N-O possuem faixas desejadas de energia de dissociação. Vários tipos de peróxidos são largamente usados.

Outra classe de compostos extensivamente usados como iniciadores são os compostos AZO. Azobisisobutironitrila (AIBN) é o mais importante membro desta classe de iniciador. A facilidade de dissociação dos compostos AZO não é causada pela fraca ligação como é no caso com peróxidos. A ligação C-N tem uma elevada energia de dissociação (290 KJ/mol), mas a dissociação neste caso se dá pela formação de uma molécula de nitrogênio altamente estável.

Os iniciadores são usados em diferentes temperaturas, dependendo de suas velocidades de decomposição. Assim o AZDN ou AIBN é comumente usado a 50 - 70°C. A maioria dos iniciadores são usados em temperaturas onde K_d (constante de dissociação) é geralmente 10^{-4} - 10^{-6} seg^{-1} . As diferenças nas velocidades de decomposição dos vários iniciadores são proveniente das diferenças nas estruturas dos iniciadores e dos radicais produzidos. Tais diferenças podem ser convenientemente

expressas em termos do tempo de meia vida do iniciador ($t_{1/2}$), definido como o tempo para a concentração do iniciador se reduzir à metade do seu valor original.

Iniciação redox - Muitas reações de oxidação-redução produzem radicais que podem ser usados para iniciar a polimerização. Este tipo de iniciação se refere a iniciação redox, catálise redox ou ativação redox, cuja principal vantagem é o fato de a geração de radicais livres se dar em temperaturas moderadas (0 - 50°C).

Iniciação fotoquímica - Polimerização fotoquímica ou fotoiniciação ocorre quando radicais são produzidos por irradiação ultravioleta e luz visível de um sistema de reação. Em geral, absorção de luz resulta em produção de radicais por cada um dos seguintes passos:

- alguns compostos no sistema sofrem excitação por absorção de energia e subsequente decomposição em radicais.
- alguns compostos sofrem excitação e a espécie excitada interage com um segundo componente para formar radicais derivados da última e/ou compostos formados.

A velocidade de iniciação pode ser controlada por uma combinação da fonte de radicais, intensidade de luz e temperatura. Uso extensivo e expandido deste tipo de iniciação está sendo feito por parte das indústrias de impressão e revestimento. A polimerização fotoquímica tem encontrado extensas aplicações em revestimentos e tintas para impressão para papel, madeira e plásticos, em circuitos de impressão e adesivos. Uma das grandes vantagens é que na fotopolimerização não é necessário o uso de solventes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

O estudo do comportamento cinético das reações de polimerização aquosa na presença de catalisadores à base de argilas é de interesse técnico e científico. Atividades catalíticas de argilominerais são muito conhecidas, embora o uso das argilas como catalisadores das reações orgânicas ainda não tenham sido explorados a nível industrial. Nos últimos anos vários trabalhos vêm sendo realizados nesta área. Apresentaremos, a seguir, resumos de alguns destes trabalhos.

SOLOMON & LOFT (1968) investigaram, no seu trabalho “Reações Catalisadas por Minerais” o mecanismo da polimerização espontânea interlamelar em silicatos de alumínio. A polimerização espontânea de monômeros hidroximetacrilato foi realizada através das camadas de silicatos de alumínio e montmorilonita. Eles observaram que a saturação de montmorilonita por monômeros acrílicos apresenta complexos interlamelares de três tipos: o primeiro consiste de duas camadas de moléculas de monômero horizontais entre cada par de lamelas de silicatos; o segundo consiste em uma camada de monômero horizontal entre cada par de lamelas de silicatos e o terceiro consiste de uma camada de moléculas de monômero formando um ângulo com as lamelas do silicato somente um, o terceiro tipo é susceptível a polimerização espontânea. Sítios doadores de elétrons situados entre as lamelas do silicato iniciam a polimerização espontânea, a qual sugere proceder por mecanismos, envolvendo radicais ânions. Estes resultados são usados para explicar a variedade de efeitos notados, quando os silicatos de alumínio são adicionados ou aquecidos com monômeros vinílicos ou acrílicos.

TADASHI et al.(1974) estudaram a polimerização do metil metacrilato na presença de vários óxidos metálicos. Eles perceberam que as partículas dos óxidos metálicos ficaram encapsuladas no polimetil metacrilato (PMMA) formado. Verificaram também as velocidades de polimerização na presença de vários óxidos metálicos sob atmosfera de argônio. Os resultados obtidos com os diferentes óxidos em ordem decrescente são: Fe_2O_3 , $\text{CuO} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2 > \text{ZnO}$, $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

MOUSTAFA & DIAB (1975) observaram a polimerização aquosa do metil metacrilato usando bissulfito de sódio como iniciador na ausência e na presença do vidro colorido e incolor. Foi constatado que a velocidade de polimerização aumentou na presença do vidro e que o vidro de menor tamanho de partícula implicou numa alta percentagem de conversão de monômero para polímero, isto pode ser atribuído, a alta dissociação dos íons do complexo iniciador/vidro e, conseqüentemente, à formação de radicais os quais são responsáveis pelo processo de polimerização. Também foi observado um pequeno aumento na velocidade de polimerização quando o vidro colorido foi utilizado em comparação com o vidro incolor.

MOUSTAFA et al. (1976) analisaram a polimerização aquosa do metil metacrilato na ausência e na presença dos óxidos metálicos TiO_2 e Cu_2O , usando bissulfito de sódio como iniciador nas temperaturas de 30,40,50 e 60°C. Eles perceberam que a presença do Cu_2O e do TiO_2 aumentou a velocidade de polimerização e reduziu o peso molecular do polímero, quando comparada com a reação realizada na ausência dos óxidos metálicos. Perceberam também que a energia de ativação aparente para a polimerização do metil metacrilato entre 40 e 50°C foi de 15,6 Kcal/mol na ausência dos

óxidos metálicos e 7,6 Kcal/mol e 2,8 Kcal/mol na presença do TiO_2 e Cu_2O , respectivamente.

MOUSTAFA et al.(1981) estudaram a polimerização aquosa de metil metacrilato utilizando bissulfito de sódio como iniciador em atmosfera de nitrogênio na ausência e na presença de óxido de cobre e alguns de seus sais de cobre. O efeito catalítico destes compostos foi estudado e o processo de polimerização revelou que o óxido cúprico e cuproso possuem a mais alta influência catalítica. Foi determinado também que um aumento na massa dos compostos de cobre leva a um correspondente aumento no efeito catalítico. O efeito destes catalisadores sobre o peso molecular médio do PMMA produzido foi estudado e foi observado que o uso do metal cobre (sulfeto cúprico) aumentou o peso molecular. Isto pode ser atribuído à formação de um número menor de radicais bissulfito, o qual resultou em um aumento no peso molecular médio. O aumento na velocidade de polimerização na presença destas substâncias pode ser explicado pelos seus efeitos catalíticos e pela diminuição da energia de ativação aparente $[E_a]$, obtida para cada um dos sistemas catalisados.

MOUSTAFA et al.(1984) realizaram estudos sobre a polimerização em emulsão do metil metacrilato, usando diferentes iniciadores. A reação foi realizada na ausência e na presença de BMDB (Burnt Mazote Boiler Deposit). Eles observaram que, quando persulfato de sódio ou persulfato de potássio foram usados como iniciadores, a velocidade de polimerização diminuiu com o aumento da concentração de BMDB e aumentou quando bissulfito de sódio foi usado como iniciador. A velocidade inicial de polimerização foi mais alta quando a reação foi realizada em atmosfera de nitrogênio do que no ar. A energia de ativação aparente $[E_a]$ foi determinada ser $12,4 \times 10^4$ J/mol e $16,3 \times 10^4$ J/mol na ausência e na presença de BMDB, quando persulfato de sódio foi

usado como iniciador e $5,9 \times 10^4$ J/mol e $5,1 \times 10^4$ J/mol, quando bissulfito de sódio foi usado como iniciador, respectivamente. Os autores perceberam que o peso molecular médio aumentou com o aumento da concentração de BMDB, quando bissulfito de sódio foi usado como iniciador.

TALAPATRA et al. (1985) ao estudarem sobre a reação de polimerização aquosa do metil metacrilato na presença da bentonita hidrogênica, observaram que a polimerização aquosa via radicais livres de metil metacrilato com o sistema bentonita hidrogênica/etanol foi realizada. Eles perceberam também que a iniciação não ocorre na fase aquosa e que a velocidade de polimerização tem uma dependência de primeira ordem com o monômero. A energia de ativação aparente de 15,5 Kcal/mol confirmou um aumento duplo na velocidade para um acréscimo de 10°C na temperatura.

MOUSTAFA et al. (1986) pesquisaram a polimerização aquosa do metil metacrilato, usando bissulfito de sódio como iniciador na ausência e na presença do corindon (Al_2O_3). Eles observaram que o corindon apresenta um efeito catalítico sobre a reação de polimerização e verificaram que os polímeros obtidos na presença de corindon têm uma distribuição de peso molecular mais larga do que em sua ausência. Isto foi observado pela análise cromatográfica. A energia de ativação aparente foi calculada entre 40 e 50°C e foi determinada como sendo $4,5 \times 10^4$ e $1,7 \times 10^4$ J/mol na ausência e presença de $0,5$ g de corindon por 105 ml da mistura de reação, respectivamente.

RAHAS et al. (1988) realizaram um estudo cinético da polimerização do metil metacrilato em fase micelar, usando Ce(IV) como iniciador em uma solução aquosa de ácido nítrico na presença de sulfato de sódio na temperatura de 25 a 35°C . Foi observado um aumento na velocidade de polimerização com o aumento da concentração de

Figura 13 - Efeito da temperatura de calcinação do catalisador V-Co (140 meq), na conversão de MMA. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g. t = 60 min, T = 22 °C e m = 1,0 g.....	46
Figura 14 - Efeito do tempo de polimerização na presença dos catalisadores V-Cr (140 meq - 400°C) e V-N. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, T = 25 °C e m = 1,0 g.....	48
Figura 15 - Efeito do tempo de polimerização na presença do catalisador V-Co (140 meq - 400°C). H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, T = 22°C e m = 0,5 g.....	48
Figura 16 - Efeito dos diferentes teores de cátion cromo trocados. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g, t = 60 min, T = 25°C e m = 1,0 g.....	49
Figura 17 - Efeito do tipo do cátion trocado. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g, t = 60 min, T = 25 °C e m = 1,0 g.....	50
Figura 18 - Efeito da temperatura de polimerização na ausência do catalisador. H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g.....	51
Figura 18.a - Energia de ativação na ausência do catalisador.....	51
Figura 19 - Efeito da temperatura de polimerização na presença do catalisador V-Cr (200 meq - 400°C). H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g e m = 0,5g.....	52
Figura 19.a - Energia de ativação na presença do catalisador V-Cr (200 meq - 400°C). 53	
Figura 20 - Efeito da temperatura de polimerização na presença do catalisador V-Co (200 meq - 400°C). H ₂ O = 100 ml, MMA = 2 ml, NaHSO ₃ = 0,5g e m = 0,5g.....	53
Figura 20.a - Energia de ativação na presença do catalisador V-Co (200 meq - 400°C).	54
Figura 21 - Efeito da concentração de NaHSO ₃ na conversão de MMA. MMA = 2 ml, H ₂ O = 100 ml, t = 45 min, T = 25°C e m = 0,5 g.....	55
Figura 22 - Efeito da concentração de MMA na sua conversão. H ₂ O = 100 ml, NaHSO ₃ = 0,5 g, T = 23°C e m = 0,5 g.....	56

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	4
2.1. Vermiculita.....	4
2.2. Ocorrência.....	5
2.3. Depósitos.....	5
2.4. Aplicações.....	5
2.5. Estrutura Cristalina.....	6
2.6. Caracterização.....	8
2.7. Catálise.....	8
2.8. Propriedades e Características de um Catalisador para Catálise Heterogênea ...	10
2.9. Uso das Argilas na Produção de Catalisadores.....	12
2.10. Polimerização Via Radicais Livres.....	13
2.11. Mecanismo de Polimerização.....	15
2.12. Cinética da Polimerização Via Radicais Livres.....	16
2.13. Velocidade de Polimerização.....	18
2.14. Método da Produção de Radicais Livres.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1. Introdução.....	29
4.2. Materiais.....	29
4.3. Métodos.....	30
4.3.1. Método de Preparação da Amostra Vermiculita.....	31
4.3.2. Caracterização da Vermiculita.....	32
4.3.2.1 Análise Química.....	32
4.3.2.2 Área Específica.....	32
4.3.2.3 Difração de Raio-X.....	32

4.3.3. Método de Polimerização.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1. Introdução.....	35
5.2. Caracterização.....	36
5.2.1. Análises Químicas.....	36
5.2.2. Áreas Específicas.....	37
5.2.3. Difração de Raios-X.....	38
5.3. Influência da Presença dos Catalisadores V-N e V-Cr (200 meq) na Reação de Polimerização.....	40
5.4. Efeito da Massa dos Catalisadores V-Cr (200 meq) e V-Co (200 meq), na Reação de MMA.....	41
5.5. Efeito da Temperatura de Calcinação dos Catalisadores V-Cr (140 - 200) meq e V-Co (140 - 200) meq na Reação de MMA.....	43
5.6. Efeito do Tempo de Polimerização.....	47
5.7. Efeito do Teor e do Tipo do Cátion Trocado.....	49
5.8. Efeito da Temperatura de Polimerização.....	50
5.9. Efeito da Concentração de NaHSO ₃ na Reação de MMA.....	54
5.10. Efeito da Concentração de MMA na Conversão da Reação, na Presença do Catalisador V-Cr (140 meq - 400C).....	55
6. CONCLUSÕES.....	57
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	59
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
ANEXOS.....	66
1. TABELAS E DIFRATOGRAMAS.....	67
2. INFORMAÇÕES SOBRE O METIL METACRILATO (MMA).....	82
3. MÉTODO DE ANÁLISES QUÍMICAS COMPLETAS PARA SILICATOS....	84

1. INTRODUÇÃO

A Ciência e Engenharia dos materiais vem tendo um desenvolvimento acentuado notadamente após a segunda guerra mundial, devido às necessidades impostas pelas novas tecnologias em se ter materiais com um conjunto de propriedades complexas, serem mais resistentes e confiáveis. Nesse grupo de materiais modernos destacam-se os novos materiais cerâmicos, dentro dos quais estão incluídos os processos químicos onde são usados catalisadores à base de argilas.

Atualmente existe uma quantidade muito grande de processos onde são utilizados catalisadores à base de argilominerais, dentre eles podemos citar a montmorilonita e a caulinita que têm sido usadas como catalisadores em reações de craqueamento de petróleo. O uso de argilas como catalisadores nas reações de polimerização em solução aquosa é muito pouco conhecido, o que justifica um estudo mais detalhado das características dos argilominerais mais apropriados a esta finalidade, (COELHO e SOUZA SANTOS, 1988).

As argilas são constituídas por argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio ou magnésio, os quais compreendem vários grupos que incluem diversas espécies mineralógicas. As diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes, quer devido às substituições isomórficas, quer devido à estrutura cristalina, quer devido aos cátions trocáveis. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de reações de uso industrial, (SOUZA SANTOS, 1981).

Constata-se na literatura que alguns argilominerais, depois de sofrerem um tratamento físico-químico, podem ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas. Um argilomineral pode catalisar a polimerização de monômero orgânico na presença de um iniciador de radical livre convencional, (THOMAS, 1982).

SOLOMON e colaboradores (1968) foram responsáveis por muitas observações experimentais na polimerização de monômeros acrílicos catalisados por camadas de silicatos. BHATTACHARYA e colaboradores (1989) estudaram a polimerização aquosa de metil metacrilato (MMA) na presença de montmorilonita e do iniciador tiourea. MOUSTAFA e colaboradores (1990) estudaram a polimerização aquosa de MMA na presença do cobre e do iniciador bissulfito de sódio (NaHSO_3).

A vermiculita, que possui uma alta capacidade de troca de cátions, após sofrer um tratamento físico-químico, foi utilizada neste trabalho como catalisador na reação de polimerização aquosa de MMA utilizando bissulfito de sódio como iniciador. As propriedades peculiares da vermiculita resultam de sua estrutura lamelar, conferindo-lhe excelentes qualidades de superfície e elevada microporosidade interna. O uso industrial da vermiculita como catalisador ainda não foi explorado, o que justifica este estudo.

1.1. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar a atividade catalítica da vermiculita tratada com nitrato de cromo(III) e nitrato de cobalto(II) sobre a cinética da reação de polimerização aquosa de metil metacrilato (MMA), observando a influência de fatores como:

- Presença dos catalisadores V-N, V-Cr e V-Co na conversão de MMA;
- Temperatura de calcinação dos catalisadores V-Cr e V-Co;
- Massa dos catalisadores V-Cr e V-Co;
- Tempo de polimerização;
- Teor dos cátions cromo e cobalto trocados;
- Concentração do iniciador bissulfito de sódio (NaHSO_3) e do metil metacrilato (MMA);
- Temperatura de polimerização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

Neste capítulo serão apresentadas as contribuições de outros autores na evolução científica do assunto tratado neste trabalho as quais, serviram como base para o desenvolvimento do mesmo.

2.1. Vermiculita

Durante muito tempo, o termo vermiculita foi muito mal definido, sendo aplicado a todo mineral micáceo, em lâminas macroscópicas que abriam ou esfoliavam pelo aquecimento.

O nome vermiculita foi aplicado pela primeira vez por THOMAS H. WEEB, em 1824, a um mineral que ocorria próximo a Worcester, Massachussetts. Sua denominação se aplica a um grupo de minerais de estrutura cristalina lamelar (placas) e de clivagem basal, apresentando uma aparência da mica. O argilomineral vermiculita apresenta semelhanças estruturais com a clorita e com a montmorilonita (ROSENBERG, 1972).

Os estudos químicos e por análise de difração de raios-X mostraram que um grande número de minerais classificados como vermiculitas eram camadas mistas interestratificadas de mica-vermiculita e clorita-vermiculita, (WEISS e ROWLAND, 1956). Além disso, também existe mistura lateral de vermiculita e clorita dentro da mesma camada estrutural. Todos estes fatos tornam extremamente fácil a existência de uma grande variabilidade na estrutura cristalina, em pequenos intervalos de distância

dentro da mesma ocorrência ou jazida, trazendo bastante confusão na caracterização mineralógica da vermiculita.

2.2. Ocorrência

A vermiculita tem como origem as rochas básicas altamente magnesianas, rochas alcalinas e em pegmatitos. Também está presente em alguns gnaisses e xistos, associada, muitas vezes, com a moscovita. Não constitui a rocha em si, mas apenas um elemento mineralógico componente quase sempre em pequena proporção, (DANA, 1970).

2.3. Depósitos

As primeiras fontes de vermiculita são encontradas em terrenos de topografia ondulada e montanhosa. Os mais importantes depósitos de vermiculita no mundo encontram-se nos E.U.A e na África do Sul. As ocorrências brasileiras estão distribuídas em pelo menos 10 estados: Alagoas, Bahia, Ceará, Minas Gerais, Paraíba, Paraná, Pernambuco, Goiás, Piauí e São Paulo (ASSUNÇÃO, 1985). Segundo o Anuário Mineral Brasileiro de 1989, nossas reservas representam 9,4% das reservas mundiais de vermiculita.

2.4. Aplicações

A vermiculita apresenta uma faixa muito ampla de aplicações, as quais são decorrentes de suas características como baixa massa específica aparente variando de (2,3 a 2,5 g/cm³), baixa condutividade térmica, moderada refratariedade e apresenta elevadas capacidades de absorção de líquidos e de troca iônica. (SOUZA SANTOS,

1981). Seus principais usos são na construção civil, na indústria cerâmica, na metalurgia, na agricultura e na indústria química. As indústrias químicas empregam principalmente as frações mais finas da vermiculita em diferentes usos. Na sua forma natural ou expandida, a vermiculita funciona como catalisador na síntese de certos compostos orgânicos, principalmente hidrocarbonetos, derivados do petróleo.

2.5. Estrutura Cristalina

Segundo GRUNER (1934), a vermiculita é um mineral distinto, com uma estrutura cristalina semelhante a da mica, porém com moléculas de água entre as camadas. A vermiculita tem uma estrutura cristalina expansível limitada, faixa de composição química não conhecida, mas contém bastante magnésio e ferro; sendo o Mg^{2+} o cátion trocável predominante (GRIM, 1968).

A estrutura cristalina da vermiculita é constituída por duas folhas (sheets) de tetraedros SiO_4 intercalados por uma folha central de octaédros de $[Mg_3(OH)_6]$. O empilhamento destas folhas ao longo do eixo c forma uma camada (layer) 2:1 (**Fig. 1**).

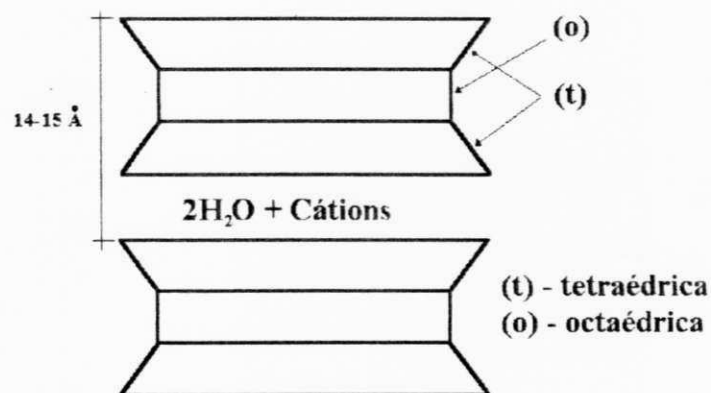
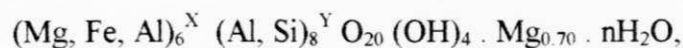


Figura 1 - Representação esquemática da estrutura unitária da vermiculita, (SOUZA SANTOS, 1981).

Estas camadas 2:1 são separadas por uma camada de água, a qual ocupa um espaço definido de $4,98 \text{ \AA}$. A estrutura é desbalanceada principalmente por substituições do Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas. Estas substituições podem ser parcialmente compensadas por outras substituições na estrutura cristalina, mas existe sempre uma deficiência de carga, a qual é satisfeita por cátions que ocorrem entre as camadas estruturais, que são facilmente trocáveis.

Segundo SOUZA SANTOS (1981), a fórmula química da cela unitária de uma vermiculita típica é:



onde os símbolos X e Y representam respectivamente, as folhas octaédricas (hidróxidos) e tetraédricas (silicato) e $\text{Mg}_{0.70}$ representa os cátions trocáveis. As três posições octaédricas não costumam estar totalmente preenchidas e o magnésio octaédrico está substituído parcialmente por Fe^{3+} , Fe^{2+} e Al^{3+} . A capacidade de troca de cátions (CTC) é elevada, estando na faixa de 120 a 200 meq/100g de vermiculita seca ao ar.

O espaçamento basal da vermiculita varia com o tipo de cátion trocável presente entre suas camadas; alguns cátions causam expansão enquanto outros causam contração na distância interplanar basal, (GRIM, 1968).

A vermiculita apresenta a característica da piroexpansão quando aquecida rapidamente à $700\text{-}800^\circ\text{C}$. Esta piroexpansão aumenta o volume e a percentagem de vazios na sua estrutura. Nesta temperatura a água interlamelar ligada aos cátions é liberada em forma de vapor, produzindo um afastamento das lamelas.

2.6. Caracterização

Caracterizar uma argila, visando o seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, o que não é um problema simples, pois necessita não só do emprego de técnicas comuns (como as de medir as propriedades físico-mecânicas) como também de trabalhosas (como as de análise química e troca de cátions) e até de sofisticadas, como a de microscopia eletrônica de transmissão para determinar a morfologia das partículas individualizadas de argilominerais, (SOUZA SANTOS, 1989).

Assim, caracterizar uma vermiculita envolve duas etapas: a primeira refere-se a determinação da composição mineralógica e a segunda, à caracterização tecnológica da espécie mineral. Na determinação da composição mineralógica, a utilização de vários métodos se faz necessário para uma identificação inequívoca ou a mais completa possível. No caso da vermiculita, são utilizados principalmente: análise química, difração de raios-X, análise térmica diferencial e ainda a determinação de algumas propriedades físicas como cor, dureza e massa específica.

2.7. Catálise

A aplicação industrial da catálise é uma arte antiga. O fato de que a velocidade de uma reação pode ser alterada pela presença de algumas substâncias, cujas composições e quantidades permanecem as mesmas antes e depois da reação, é conhecido há muitos anos, sendo que fabricantes da época empregavam agentes catalíticos, sem, no entanto, entenderem os princípios científicos da tecnologia que empregavam (BOUDART e ANDERSON, 1981)

Em temperatura constante, a velocidade de algumas reações químicas pode ser aumentada pela adição aos reagentes, de substâncias químicas ou materiais denominados catalisadores. A reação química com a velocidade aumentada é chamada de “reação catalisada” e o fenômeno da interação reagentes/catalisadores recebe o nome de “catálise”. Define-se catalisador como sendo um material ou substância química que acelera a velocidade de uma reação química sem entretanto, ser consumida durante essa reação.

Os processos catalíticos utilizados na indústria química podem ser divididos em dois grandes grupos: processos onde a catálise é homogênea e processos onde a catálise é heterogênea. A catálise é homogênea quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase (normalmente gasosa ou líquida) e heterogênea (também chamada de catálise de contato ou de superfície) quando os reagentes e os catalisadores encontram-se em fases diferentes, (FORMOSINHO, 1982).

A reação química catalisada em um sistema heterogêneo ocorre nas seguintes etapas durante o processo químico industrial: (a) difusão dos reagentes desde a fase fluida até a superfície do catalisador sólido; (b) difusão dos reagentes para dentro dos poros abertos do catalisador; (c) adsorção dos reagentes a superfície do catalisador, dentro e fora dos poros, (d) reação química entre os reagentes adsorvidos sobre a superfície do catalisador; (e) desorção dos produtos da reação química; (f) difusão dos produtos de dentro para fora dos poros do catalisador; (g) difusão dos produtos desde a superfície do catalisador até a fase fluida.

Um conceito que deve ser lembrado é o de sítio ativo (também chamado sítio catalítico), muito importante na catálise heterogênea. Quando uma reação se dá, estando os reagentes em fase líquida ou gasosa e o catalisador em fase sólida, não é toda a

superfície do sólido que tem uma ação efetiva sobre a reação química; a reação se desenvolve sobre pontos ou regiões específicas da superfície do sólido, que são os sítios ativos (a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios). O número dos sítios ativos cresce geralmente com a área específica ou total do catalisador, mas depende também de outros fatores como o volume dos poros, (COELHO e SOUZA SANTOS, 1988).

O caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, pois ele é que vai participar do mecanismo da reação e permitir ou não que uma desejada reação ocorra. (CARDOSO, 1987).

2.8. Propriedades e Características de um Catalisador para Catálise Heterogênea

WITTCOFF e REUBEN (1980), ao discutirem o que é um catalisador, destacaram as cinco propriedades seguintes aos catalisadores: (a) eles alteram a velocidade da reação, mas não são eles alterados e podem ser assim recuperados no fim da reação química; (b) não alteram o ponto de equilíbrio de uma reação química; (c) aumentam igual e proporcionalmente, as velocidades da reação direta e da reação inversa; (d) agem pelo fato de fornecerem uma nova rota química com menor energia de ativação; (e) o catalisador não deve aparecer no produto final como parte do mesmo. Esses autores observaram que são raros os catalisadores industriais que apresentam e seguem precisamente essas cinco propriedades.

Em catálise heterogênea, os catalisadores podem sinterizar; ser corroídos; mudar de área específica e ser envenenados por reações químicas, (SOUZA SANTOS, 1992).

Segundo CARDOSO (1987), a ação específica do catalisador em uma reação é diminuir sua energia de ativação. Ele atua nas etapas intermediárias oferecendo um caminho mais fácil para que a reação ocorra. Como consequência da diminuição da energia de ativação, o catalisador aumenta muito a velocidade da reação, pois a constante de velocidade (K) depende exponencialmente dessa energia.

$$K = K_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Esta é a equação de Arrhenius, onde K_0 é o fator de frequência.

Um bom catalisador para uso industrial precisa apresentar uma série de propriedades, dentre as quais as mais importantes são as seguintes:

- (a) Atividade - a atividade de um catalisador é a sua capacidade de promover a reação em questão. Na indústria, a atividade catalítica é medida pelo grau de conversão dos reagentes a uma dada temperatura.
- (b) - Seletividade - o catalisador deve ser capaz de acelerar somente a velocidade de algumas reações, freqüentemente reações isoladas, sem no entanto afetar a velocidade de outras que também podem ocorrer. É a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, pretendendo-se que o catalisador favoreça a um dos produtos possíveis.
- (c) - Estabilidade nas condições de operação - a estabilidade do catalisador é fundamental para que ele possa ter uma vida útil longa, e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas.
- (d) - Vida útil longa - um catalisador deve ter a capacidade de manter sua atividade e seletividade por um tempo suficientemente longo.

(e) - Fácil regeneração - no processo químico, o catalisador pode perder a sua capacidade catalítica. É possível restaurá-la ao nível original, por meio de uma reação química facilmente realizável (CIOLA, 1981).

(f) - Custos de produção, de operação e de regeneração baixos - um catalisador deve apresentar um custo adequadamente baixo, não só de produção, como também de operação e regeneração.

2.9. Uso das Argilas na Produção de Catalisadores

Atualmente existe uma quantidade muito grande de processos químicos onde são utilizados catalisadores à base de argilominerais (ex.: craqueamento de petróleo, alquilação, isomerização e outros), o que justifica plenamente um estudo mais detalhado das características dos argilominerais mais apropriados a essas finalidades.

As argilas são constituídas por argilominerais. Argilominerais são silicatos hidratados de alumínio ou magnésio, os quais compreendem vários grupos que incluem diversas espécies mineralógicas. As diversas espécies mineralógicas apresentam composições químicas diferentes, devido às estruturas cristalinas (silicatos de alumínio ou magnésio hidratados), devido às substituições isomórficas (por exemplo Al^{3+} substituindo Mg^{2+}) e ainda devido aos cátions trocáveis (por exemplo, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), (COELHO e SOUZA SANTOS, 1988). A propriedade da troca catiônica permite a intercalação de cátions geralmente acompanhados de suas águas de hidratação que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do argilomineral, sem, no entanto, modificar a sua estrutura.

Esse conjunto de propriedades que as argilas possuem fazem com que elas sejam bastante apropriadas para o uso na produção de catalisadores. De todas as propriedades,

algumas se destacam: (a) a estrutura cristalina dos argilominerais constituintes das argilas tem um papel fundamental nas suas propriedades catalíticas; (b) a estrutura cristalina original dos argilominerais pode ser alterada de forma controlada, através de tratamentos com ácidos e/ou lavagens sucessivas, obtendo-se, assim, materiais mais apropriados para o uso como catalisadores; (c) a morfologia anisométrica dos argilominerais e os seus pequenos tamanhos de partículas são bastante apropriados para o uso em catálise, já que geram elevada área específica; (d) os argilominerais apresentam uma porosidade natural que pode ser alterada - seja no tamanho dos poros, seja na distribuição desses mesmos poros; (e) a troca por cátions específicos varia o espaçamento basal dos argilominerais, além de gerar centros ativos, tornando-os catalisadores para um grande número de reações químicas de uso industrial. Por todas essas propriedades, pode-se afirmar que certos argilominerais existentes nas argilas são boas matérias primas naturais para a produção de catalisadores, (SOUZA SANTOS, 1989).

2.10. Polimerização Via Radicais Livres

O processo de polimerização via radicais livres, executado em laboratório pode ocorrer por diferentes mecanismos: massa, solução, suspensão e técnicas de emulsão. Em todos os casos o monômero usado deve ser livre de solvente e inibidor, ou então resultará em um longo período de indução. Em alguns casos isto pode ser superado pela adição em excesso de iniciador.

A polimerização em massa emprega unicamente monômero e opcionalmente o iniciador da polimerização. A reação é fortemente exotérmica, e a viscosidade cresce rapidamente, tornando cada vez mais difícil a transferência de calor. É difícil o controle da temperatura e, portanto da uniformidade das condições de reação, o que causa

grandes variações no peso molecular. Uma das desvantagens dessa técnica é a dificuldade de remoção do monômero residual e dos vestígios do iniciador. Tem amplo emprego industrial na fabricação de produtos moldados.

Na polimerização em solução, além do iniciador, usa-se um solvente dos monômeros, podendo ou não ser solvente dos polímeros formados. As vantagens são: facilidade de transferência de calor e, assim, homogeneidade de temperatura; obtenção do polímero, se desejado, em solução, e pronto para utilização em composições de revestimento, etc. As desvantagens são: retardamento da reação pelo solvente; dificuldade de sua remoção do polímero, o que pode limitar o seu emprego industrial.

Na polimerização em emulsão, tem-se água como meio de dispersão surfactante, monômero hidrófobo e iniciante hidrossolúvel. O sistema é agitado e as gotículas monoméricas estabilizadas pelo surfactante. O tamanho da partícula emulsionada varia entre 1 nm e 1 μ m. Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização (modificadores), ativadores (agentes de redução), etc. Os radicais livres se formam na fase aquosa e imigram para a fase dispersa, onde a reação tem lugar. É o único tipo de polimerização que permite um aumento simultâneo da velocidade de polimerização e do peso molecular do produto obtido. Apresenta as vantagens de fácil controle de temperatura, e conseqüente maior homogeneidade de peso molecular, de conduzir a elevados pesos moleculares, de rápida e alta conversão e fácil agitação (pois não há aumento de viscosidade). Como desvantagens, ressalta a dificuldade de completa remoção do emulsificante, restringindo as aplicações do material.

Na polimerização em suspensão usa-se água como solvente, monômero e iniciante hidrófobos. Tem-se uma polimerização em massa dentro de cada gotícula suspensa. O tamanho das partículas dispersas é superior a 1 μm , o que exige agitação mecânica vigorosa e contínua. O iniciador deve ser solúvel no monômero. Tem as vantagens da polimerização em emulsão sem as suas desvantagens; a precipitação do polímero ao termo do processo é simplesmente causada pela interrupção da agitação, depositando-se as “pérolas” ou “contas” de polímero, (MANO, 1988).

Um monômero deve ter uma funcionalidade maior ou igual a 2 para se produzir polímeros a partir de suas reações. Esta funcionalidade pode ser derivada a partir de: (a) abertura de uma dupla ligação; (b) abertura de anel e (c) grupos funcionais co-reativos. Na polimerização via radicais livres a funcionalidade é derivada por meio da abertura de uma dupla ligação. Ocorre em cadeia, na qual os centros ativos são radicais livres, e é um processo largamente usado para síntese de polímeros (YOUNG, 1980).

2.11. Mecanismo de Polimerização

A polimerização via radicais livres ocorre em três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação. É o mecanismo principal de formação de polímero por adição das moléculas de monômero à cadeia em crescimento. Monômeros para polimerização em cadeia normalmente contém duplas ligações e são da fórmula geral $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$. As duplas ligações são susceptíveis ao ataque de radicais livres ou iniciadores iônicos para formar uma espécie conhecida como centro ativo, que propaga uma cadeia em crescimento pela adição de moléculas de monômero e é eventualmente neutralizado por uma reação de terminação (BILLMEYER, 1978).

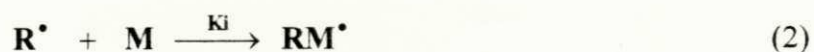
2.12. Cinética da Polimerização Via Radicais Livres

As polimerizações em cadeia são assim chamadas porque seus mecanismos são eventos de cadeias cinéticas. Para uma polimerização bem sucedida, a seqüência de reações deve ser iniciada por alguns agentes, e monômeros devem ser adicionados consecutivamente a uma macromolécula em crescimento. Na cinética de polimerização em cadeia existem basicamente três diferentes tipos de reações, simultâneas e independentes a saber: iniciação, propagação e terminação.

Iniciação - Radicais livres devem ser introduzidos dentro do sistema para começar a reação. Existem muitas maneiras de realizar isto, mas o método mais comum envolve o uso de um composto que se decompõe termicamente, chamado iniciador, o qual decompõe-se gerando dois radicais livres na temperatura da reação de mistura, isto é,



Assim o iniciador se decompõe para gerar dois radicais livres R^{\bullet} . Radicais livres são espécies que contém um elétron desemparelhado que atacam as ligações duplas dos monômeros, para formar centros ativos capazes de reagirem com outros monômeros para gerar cadeias macromoleculares. A reação de iniciação prosseguirá se um radical R^{\bullet} adicionar-se a um monômero como:



A velocidade de iniciação (R_i), pode ser expressa em termos da taxa de produção de radicais livres como:

$$R_i = 2f \cdot K_d \cdot [I] \quad (3)$$

Onde:

f = eficiência de captura de monômeros pelos radicais gerados

K_d = constante de polimerização

$[I]$ = concentração de iniciante.

Propagação - Por definição, uma etapa de propagação em cadeia é uma reação de crescimento macromolecular na qual os produtos são formados. O núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se novo núcleo reativo, de cadeia maior, e assim sucessivamente. Os sítios dos centros ativos variam, mas, o número de centros ativos não. Existem duas reações de propagação na maioria das polimerizações via radicais livres. Estas são reações de adição e de transferência.

Reação de adição - a adição sucessiva depois da etapa de iniciação da reação (Equação 2), pode ser representada como:



Cada reação na seqüência envolve a adição de um monômero a um centro ativo. A velocidade de propagação (R_p) é dada por:

$$R_p = K_p \cdot [M] \cdot [M^{\bullet}] \quad (5)$$

Nas reações de transferência de átomos radicais podem sofrer outras reações, bem como a adição de monômeros.

Terminação - É a neutralização da cadeia em crescimento com eliminação de radicais que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. O processo onde os radicais se combinam para formar um par de elétrons é chamado terminação por combinação. A

desproporcionação ocorre quando um átomo de hidrogênio transfere-se de uma cadeia para outra e as duas cadeias em crescimento envolvidas geram duas cadeias poliméricas : uma com um grupo terminal saturado e a outra com um grupo terminal insaturado. Estes processos são excludentes e, numa dada polimerização a terminação pode ocorrer por uma mistura de desproporcionação e combinação. A velocidade de terminação (R_t) é dada por:

$$R_t = 2 \cdot K_t \cdot [M^\bullet]^2 \quad (6)$$

Onde:

K_t = a constante de terminação.

2.13. Velocidade de Polimerização

Quando a polimerização via radicais livres é iniciada, o número de radicais no sistema aumentará de zero quando o iniciador começa a se decompor. A frequência das reações de terminação também aumenta de zero nos estados iniciais da polimerização. Eventualmente a velocidade de geração de radicais será balanceada pela velocidade na qual os radicais sofrem aniquilação mútua, e a concentração de radicais no sistema atingirá um valor fixo.

A suposição de que a velocidade de iniciação (R_i) é igual a velocidade de terminação (R_t) é chamada “suposição do estado estacionário”.

$$R_i = R_t \Leftrightarrow \frac{d[M^\bullet]}{dt} = 0 \quad (7)$$

Onde:

$\frac{d[M^*]}{dt}$ = a taxa de desaparecimento do monômero em função do tempo, ou seja, decomposição do monômero.

O estado estacionário é atingido logo após o início da polimerização, então, das equações (3) e (6) temos que:

$$2f \cdot K_d \cdot [I] = 2 \cdot K_t \cdot [M^*]^2$$

$$[M^*] = \{ 2 \cdot f \cdot K_d \cdot [I] / 2 \cdot K_t \}^{1/2} \Rightarrow$$

$$[M^*] = \{ f \cdot K_d \cdot [I] / K_t \}^{1/2} \quad (8)$$

Onde:

$[M^*]$ = Concentração de radicais monoméricos

f = eficiência de captura de monômeros pelos radicais gerados

K_d = constante de polimerização

K_t = constante de terminação

$[I]$ = concentração de iniciante

Como moléculas de monômero são consumidas na iniciação e na propagação temos:

$$-d[M]/dt = R_i + R_p \quad (9)$$

Como a quantidade de monômeros consumida na etapa de iniciação é negligível então a velocidade de polimerização é a velocidade de propagação, então:

$$-d[M]/dt = R_p \quad (10)$$

Como $R_p = K_p [M] [M^*]$ (Eq. 5), substituindo $[M^*]$ (Eq. 8) na Eq. 5, temos:

$$R_p = K_p \cdot [M] \cdot \{ f \cdot K_d \cdot [I] / K_t \}^{1/2}$$

$$R_p = (K_p / K_t^{1/2}) \cdot [M] \cdot (f \cdot K_d \cdot [I])^{1/2} \quad (11)$$

A equação 11 corresponde a velocidade instantânea da reação e depende da concentração de monômero e iniciante.

2.14. Método da Produção de Radicais Livres.

Radicaís livres podem ser gerados por uma variedade de métodos: térmico, redox e fotoquímico (BILLMEYER, 1978).

Decomposição térmica de iniciadores - O número de diferentes tipos de compostos, os quais podem ser usados como iniciadores térmicos, é um pouco limitado. Os iniciadores mais usados são aqueles com energia de dissociação na faixa de 100-170 KJ/mol. Apenas poucas classes de compostos incluindo aqueles com ligações O-O, S-S e N-O possuem faixas desejadas de energia de dissociação. Vários tipos de peróxidos são largamente usados.

Outra classe de compostos extensivamente usados como iniciadores são os compostos AZO. Azobisisobutironitrila (AIBN) é o mais importante membro desta classe de iniciador. A facilidade de dissociação dos compostos AZO não é causada pela fraca ligação como é no caso com peróxidos. A ligação C-N tem uma elevada energia de dissociação (290 KJ/mol), mas a dissociação neste caso se dá pela formação de uma molécula de nitrogênio altamente estável.

Os iniciadores são usados em diferentes temperaturas, dependendo de suas velocidades de decomposição. Assim o AZDN ou AIBN é comumente usado a 50 - 70°C. A maioria dos iniciadores são usados em temperaturas onde K_d (constante de dissociação) é geralmente 10^{-4} - 10^{-6} seg^{-1} . As diferenças nas velocidades de decomposição dos vários iniciadores são proveniente das diferenças nas estruturas dos iniciadores e dos radicais produzidos. Tais diferenças podem ser convenientemente

expressas em termos do tempo de meia vida do iniciador ($t_{1/2}$), definido como o tempo para a concentração do iniciador se reduzir à metade do seu valor original.

Iniciação redox - Muitas reações de oxidação-redução produzem radicais que podem ser usados para iniciar a polimerização. Este tipo de iniciação se refere a iniciação redox, catálise redox ou ativação redox, cuja principal vantagem é o fato de a geração de radicais livres se dar em temperaturas moderadas (0 - 50°C).

Iniciação fotoquímica - Polimerização fotoquímica ou fotoiniciação ocorre quando radicais são produzidos por irradiação ultravioleta e luz visível de um sistema de reação. Em geral, absorção de luz resulta em produção de radicais por cada um dos seguintes passos:

- alguns compostos no sistema sofrem excitação por absorção de energia e subsequente decomposição em radicais.
- alguns compostos sofrem excitação e a espécie excitada interage com um segundo componente para formar radicais derivados da última e/ou compostos formados.

A velocidade de iniciação pode ser controlada por uma combinação da fonte de radicais, intensidade de luz e temperatura. Uso extensivo e expandido deste tipo de iniciação está sendo feito por parte das indústrias de impressão e revestimento. A polimerização fotoquímica tem encontrado extensas aplicações em revestimentos e tintas para impressão para papel, madeira e plásticos, em circuitos de impressão e adesivos. Uma das grandes vantagens é que na fotopolimerização não é necessário o uso de solventes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

O estudo do comportamento cinético das reações de polimerização aquosa na presença de catalisadores à base de argilas é de interesse técnico e científico. Atividades catalíticas de argilominerais são muito conhecidas, embora o uso das argilas como catalisadores das reações orgânicas ainda não tenham sido explorados a nível industrial. Nos últimos anos vários trabalhos vêm sendo realizados nesta área. Apresentaremos, a seguir, resumos de alguns destes trabalhos.

SOLOMON & LOFT (1968) investigaram, no seu trabalho “Reações Catalisadas por Minerais” o mecanismo da polimerização espontânea interlamelar em silicatos de alumínio. A polimerização espontânea de monômeros hidroximetacrilato foi realizada através das camadas de silicatos de alumínio e montmorilonita. Eles observaram que a saturação de montmorilonita por monômeros acrílicos apresenta complexos interlamelares de três tipos: o primeiro consiste de duas camadas de moléculas de monômero horizontais entre cada par de lamelas de silicatos; o segundo consiste em uma camada de monômero horizontal entre cada par de lamelas de silicatos e o terceiro consiste de uma camada de moléculas de monômero formando um ângulo com as lamelas do silicato somente um, o terceiro tipo é susceptível a polimerização espontânea. Sítios doadores de elétrons situados entre as lamelas do silicato iniciam a polimerização espontânea, a qual sugere proceder por mecanismos, envolvendo radicais ânions. Estes resultados são usados para explicar a variedade de efeitos notados, quando os silicatos de alumínio são adicionados ou aquecidos com monômeros vinílicos ou acrílicos.

TADASHI et al.(1974) estudaram a polimerização do metil metacrilato na presença de vários óxidos metálicos. Eles perceberam que as partículas dos óxidos metálicos ficaram encapsuladas no polimetil metacrilato (PMMA) formado. Verificaram também as velocidades de polimerização na presença de vários óxidos metálicos sob atmosfera de argônio. Os resultados obtidos com os diferentes óxidos em ordem decrescente são: Fe_2O_3 , $\text{CuO} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2 > \text{ZnO}$, $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

MOUSTAFA & DIAB (1975) observaram a polimerização aquosa do metil metacrilato usando bissulfito de sódio como iniciador na ausência e na presença do vidro colorido e incolor. Foi constatado que a velocidade de polimerização aumentou na presença do vidro e que o vidro de menor tamanho de partícula implicou numa alta percentagem de conversão de monômero para polímero, isto pode ser atribuído, a alta dissociação dos íons do complexo iniciador/vidro e, conseqüentemente, à formação de radicais os quais são responsáveis pelo processo de polimerização. Também foi observado um pequeno aumento na velocidade de polimerização quando o vidro colorido foi utilizado em comparação com o vidro incolor.

MOUSTAFA et al. (1976) analisaram a polimerização aquosa do metil metacrilato na ausência e na presença dos óxidos metálicos TiO_2 e Cu_2O , usando bissulfito de sódio como iniciador nas temperaturas de 30,40,50 e 60°C. Eles perceberam que a presença do Cu_2O e do TiO_2 aumentou a velocidade de polimerização e reduziu o peso molecular do polímero, quando comparada com a reação realizada na ausência dos óxidos metálicos. Perceberam também que a energia de ativação aparente para a polimerização do metil metacrilato entre 40 e 50°C foi de 15,6 Kcal/mol na ausência dos

óxidos metálicos e 7,6 Kcal/mol e 2,8 Kcal/mol na presença do TiO_2 e Cu_2O , respectivamente.

MOUSTAFA et al.(1981) estudaram a polimerização aquosa de metil metacrilato utilizando bissulfito de sódio como iniciador em atmosfera de nitrogênio na ausência e na presença de óxido de cobre e alguns de seus sais de cobre. O efeito catalítico destes compostos foi estudado e o processo de polimerização revelou que o óxido cúprico e cuproso possuem a mais alta influência catalítica. Foi determinado também que um aumento na massa dos compostos de cobre leva a um correspondente aumento no efeito catalítico. O efeito destes catalisadores sobre o peso molecular médio do PMMA produzido foi estudado e foi observado que o uso do metal cobre (sulfeto cúprico) aumentou o peso molecular. Isto pode ser atribuído à formação de um número menor de radicais bissulfito, o qual resultou em um aumento no peso molecular médio. O aumento na velocidade de polimerização na presença destas substâncias pode ser explicado pelos seus efeitos catalíticos e pela diminuição da energia de ativação aparente $[E_a]$, obtida para cada um dos sistemas catalisados.

MOUSTAFA et al.(1984) realizaram estudos sobre a polimerização em emulsão do metil metacrilato, usando diferentes iniciadores. A reação foi realizada na ausência e na presença de BMDB (Burnt Mazote Boiler Deposit). Eles observaram que, quando persulfato de sódio ou persulfato de potássio foram usados como iniciadores, a velocidade de polimerização diminuiu com o aumento da concentração de BMDB e aumentou quando bissulfito de sódio foi usado como iniciador. A velocidade inicial de polimerização foi mais alta quando a reação foi realizada em atmosfera de nitrogênio do que no ar. A energia de ativação aparente $[E_a]$ foi determinada ser $12,4 \times 10^4$ J/mol e $16,3 \times 10^4$ J/mol na ausência e na presença de BMDB, quando persulfato de sódio foi

usado como iniciador e $5,9 \times 10^4$ J/mol e $5,1 \times 10^4$ J/mol, quando bissulfito de sódio foi usado como iniciador, respectivamente. Os autores perceberam que o peso molecular médio aumentou com o aumento da concentração de BMDB, quando bissulfito de sódio foi usado como iniciador.

TALAPATRA et al. (1985) ao estudarem sobre a reação de polimerização aquosa do metil metacrilato na presença da bentonita hidrogênica, observaram que a polimerização aquosa via radicais livres de metil metacrilato com o sistema bentonita hidrogênica/etanol foi realizada. Eles perceberam também que a iniciação não ocorre na fase aquosa e que a velocidade de polimerização tem uma dependência de primeira ordem com o monômero. A energia de ativação aparente de 15,5 Kcal/mol confirmou um aumento duplo na velocidade para um acréscimo de 10°C na temperatura.

MOUSTAFA et al. (1986) pesquisaram a polimerização aquosa do metil metacrilato, usando bissulfito de sódio como iniciador na ausência e na presença do corindon (Al_2O_3). Eles observaram que o corindon apresenta um efeito catalítico sobre a reação de polimerização e verificaram que os polímeros obtidos na presença de corindon têm uma distribuição de peso molecular mais larga do que em sua ausência. Isto foi observado pela análise cromatográfica. A energia de ativação aparente foi calculada entre 40 e 50°C e foi determinada como sendo $4,5 \times 10^4$ e $1,7 \times 10^4$ J/mol na ausência e presença de $0,5$ g de corindon por 105 ml da mistura de reação, respectivamente.

RAHAS et al. (1988) realizaram um estudo cinético da polimerização do metil metacrilato em fase micelar, usando Ce(IV) como iniciador em uma solução aquosa de ácido nítrico na presença de sulfato de sódio na temperatura de 25 a 35°C . Foi observado um aumento na velocidade de polimerização com o aumento da concentração de