

SÍNTESE DO POLIESTIRENO VIA POLIMERIZAÇÃO EM MASSA E DO POLIMETACRILATO DE METILA VIA SUSPENSÃO

Bruno Vieira Bento da Silva
David Rodrigues Neto
Fábio dos Santos Nascimento
Igor Yutaka Hashimoto
Murilo Thomaz da Silva
Hildo Costa de Sena
Raissa Cristina Pires Vidoto

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a produção de poliestireno e polimetacrilato de metila, de modo a verificar qual técnica de síntese de polímeros é mais eficaz em ambiente laboratorial. Foi visto, durante o processo de obtenção dos polímeros, que o poliestireno se mostrou mais estável do ponto de vista termodinâmico para ser produzido devido à sua baixa reatividade frente ao iniciador radicalar, por sua vez o polimetacrilato de metila se mostrou muito reativo ao processo de polimerização em massa em altas temperaturas e em exposição a luz fazendo com que houvesse a polimerização de forma não controlável. Mediante a tal informação, o monômero do metacrilato de metila foi submetido ao processo de polimerização em suspensão, uma vez que, com controle de temperatura feito por meio de placa de aquecimento, a exposição indireta à luz, devido à presença de um agente de suspensão de carboximetilcelulose e ao fator de agitação constante por meio do uso do agitador magnético, obteve-se o polimetacrilato de metila com maior controle do meio reacional. Ao final da experiência, foi constatado que a polimerização em massa é um processo menos dispendioso e mais simples do que a produção de polímero em suspensão, no entanto a suspensão é recomendada para polimerizar monômeros de substâncias mais voláteis, cuja entalpia de formação seja maior e mais difícil de ser controlada devido à alta exotermia da reação.

PALAVRAS-CHAVE: Polímero. Poliestireno. Polimetacrilato de Metila.

ABSTRACT

The objective of the present work was to produce polystyrene and methyl polymethacrylate, in order to verify which polymer synthesis technique is most effective in a laboratory environment. It was seen during the process of obtaining the polymers, that polystyrene proved to be more stable from a thermodynamic point of view to be produced due to its low reactivity towards the radical initiator, in turn, methyl polymethacrylate proved to be very reactive to the polymerization process. in mass at high temperatures and exposure to light, causing polymerization to occur in uncontrolled manner. Based on this information, the methyl methacrylate monomer was subjected to the suspension polymerization process, since with temperature control carried out by means of a heating plate, indirect exposure to light due to the presence of a carboxymethylcellulose suspending agent and the constant

stirring factor through the use of the magnetic stirrer, methyl polymethacrylate was obtained with greater control of the reaction medium. At the end of the experiment it was found that mass polymerization is a less expensive and simpler process than the production of polymer in suspension, however suspension is recommended to polymerize monomers of more volatile substances, whose formation enthalpy is greater and more difficult to control due to the high exotherm of the reaction.

KEYWORDS: Polymer. Polystyrene. Methyl Polymethacrylate.

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais compostos por macromoléculas orgânicas, que se repetem ao longo de sua cadeia a partir de unidades químicas ligada por covalências caracterizada por seu tamanho, estrutura química e interações moleculares únicas denominadas monômeros (Mano, Mendes, 1999).

Como se trata de um material com elevada massa molar, da ordem de milhares e milhões de gramas e por apresentar muitas unidades repetidas, é necessário utilizar técnicas especiais para o seu estudo (Chang, Goldsby, 2013).

Quanto à composição química eles podem ser classificados como homopolímeros, sintetizados a partir de reações de adição, em que cada unidade repetitiva pertencente ao polímero é chamada de monômero; enquanto os polímeros com dois ou mais tipos de monômero formando uma cadeia heterogênea, na qual os polímeros são formados por condensação, sendo chamados também de copolímeros (Atkins, Jones, Laverman, 2018).

Eles estão presentes de forma natural em vários compostos que permeiam o nosso cotidiano, proveniente de plantas e animais como as proteínas, o látex, algodão, lã, entre outros. No entanto, há uma grande gama de polímeros sintéticos, provenientes de monômeros derivados do petróleo, sintetizados através de uma vasta quantidade de mecanismos de reação, incluindo polimerização em massa e polimerização em suspensão (Mendes et. al., 2015).

Tanto as técnicas de polimerização em massa quanto a de suspensão são consideradas reações de adição, que podem ser feitas mediante liberação de radicais livres, cujo iniciador é um peróxido orgânico, tal técnica configura uma polimerização radicalar que funciona como uma reação em cadeia. Também temos a polimerização aniônica, catiônica ou utilizando catalisadores Ziegler-Natta (Franco, 2007).

2 OBJETIVO PRINCIPAL

O trabalho tem como propósito a síntese dos polímeros Poliestireno a partir da técnica de polimerização em massa, e Polimetilacrilato de Metila, via polimerização em suspensão, para determinar o método mais adequado a cada síntese em laboratório sob o ponto de vista técnico.

2.1 Objetivos Específicos

Além disso, deve-se verificar as vidrarias a serem utilizadas, visando determinar quais são as mais adequadas em cada um dos dois processos estudados e, também, analisar os equipamentos utilizados nas sínteses.

Ainda, investigaram-se os parâmetros físico-químicos determinantes para realização das polimerizações, incluindo tempo, temperatura, viscosidade e agitação.

E, por fim, analisaram-se as taxas de conversão e determinação do rendimento das reações.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

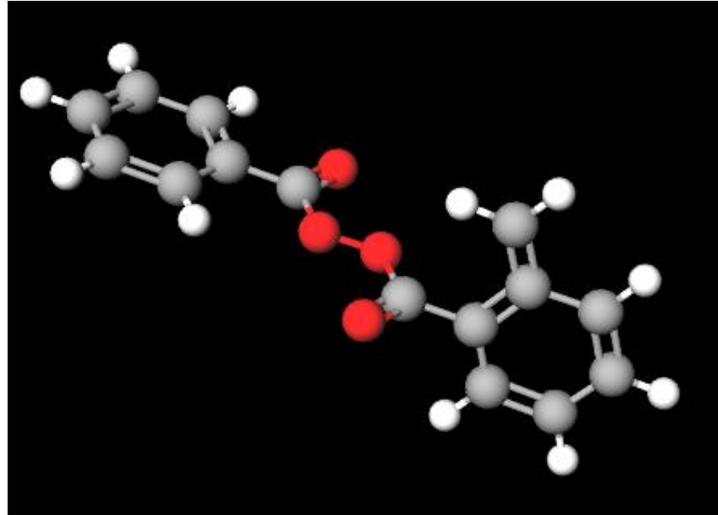
A polimerização em massa é a reação do monômero fundido sem a adição de solventes, não solventes, agentes em suspensão, emulsificantes e catalisadores. Trata-se de uma reação cuja cinética é em fase única, homogênea e levemente exotérmica, em que o meio reacional é o próprio monômero, gerando simplificação do processo com altas taxas de conversão e reduzido custo operacional (Silva, 2018).

Na reação de polimerização em massa é necessário adicionar apenas o iniciador para se decompor termicamente e gerar radicais livres que possam reagir com o monômero fazendo com que se alcance a energia de ativação da reação e se formem espécies poliméricas propagantes as quais são sintetizadas até o término do processo (Yamashita, 2021).

Dentre as moléculas iniciadoras da reação em cadeia com adição de monômeros, sendo que esta é considerada uma reação de adição, visando à polimerização em massa de um homopolímero, deve-se dar destaque aos peróxidos

orgânicos, em especial o peróxido de benzoíla (Figura 1), que será utilizado em reação de polimerização em massa e em suspensão.

Figura 1. Estrutura tridimensional do Peróxido de Benzoíla

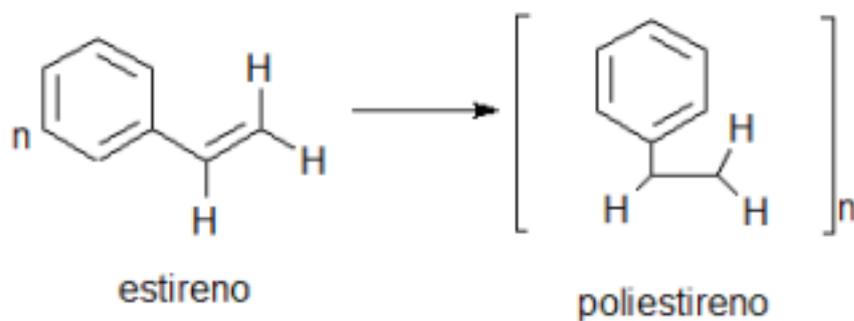


Fonte: Dos Autores, 2024.

Dentre os polímeros sintéticos mais utilizados na polimerização em massa, destaca-se o poliestireno, que pode ser obtido na forma transparente, denominada PS cristal, sendo utilizada em embalagens para alimentos e cosméticos, além de capacetes e enchimento de lajes e telhas (CETESB, 2012).

Em sua reação de polimerização, conforme mostrado na figura 2, ocorre a quebra da ligação dupla, denominada pi, do etil ligado ao núcleo aromático da molécula em duas ligações sigma, fazendo com que os monômeros se liguem entre si.

Figura 2. Reação de polimerização do poliestireno



Fonte: Malere, 2011.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No trabalho prático experimental foi feita a síntese de polímeros por polimerização por adição e polimerização em suspensão, seguindo os passos de Mendes e colaboradores (2015), conforme o seguinte roteiro.

4.1 Polimerização em massa

Materiais:

- Monômero de Estireno 1L - Fiberglass Resinas e Fibra de Vidro;
- Peróxido de benzoíla PS 500g – Êxodo Científica;
- Erlenmeyer de 100 mL;
- Banho-maria de 8 bocas – Nova Instruments;
- Termômetro (escala 0-200 °C);
- Molde;
- Estufa de Secagem 220V – Nova Ética;
- Desmoldante

Procedimento Experimental:

1. Para preparo do polímero foram adicionados no erlenmeyer de 100 mL, 40 mL de estireno e $0,4 \pm 0,03$ g de peróxido de benzoíla;
2. Em seguida, foi vedado o erlenmeyer com tampa de polietileno;
3. O erlenmeyer foi imerso em banho-maria a 80°C agitando-o suavemente de tempos em tempos para homogeneizar a mistura sem introduzir bolhas de ar;
4. Foi feito o aquecimento até que o material esteja viscoso;
5. A mistura foi vertida em um molde e levada à estufa a 50°C até a polimerização se completar.

4.2 Polimerização em suspensão

Materiais:

- Carboximetilcelulose Sal Sódico PA 500g – Êxodo Científica;

- Monômero de Metacrilato de metila PA 1L – Êxodo Científica;
- Peróxido de benzoíla PS 500g – Êxodo Científica;
- Balão de fundo redondo de 500 mL;
- Agitador magnético com aquecimento – Rotação de 2000 rpm – Nova NI 1103;
- Água;
- Etanol;
- Estufa de Secagem 220V – Nova Ética;

Procedimento Experimental:

1. Para preparo do polímero foi adicionada no balão volumétrico de 500 mL uma suspensão a 1% de agente estabilizador de gotas (CMC) em 300 mL de água aquecida a 80°C.
2. Após a dissolução do CMC adicionou-se uma solução previamente preparada com 53 mL de metacrilato de metila e 3g de peróxido de benzoíla;
3. Colocou-se no agitador magnético, regulando a velocidade para a formação de pérolas, a agitação foi feita de forma constante e uniforme em torno de 200 rpm mantendo a por 6 horas;
4. Esfriou-se a suspensão, depois foram filtradas as pérolas formadas com água e etanol e manteve-se o material secando a 50 °C na estufa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

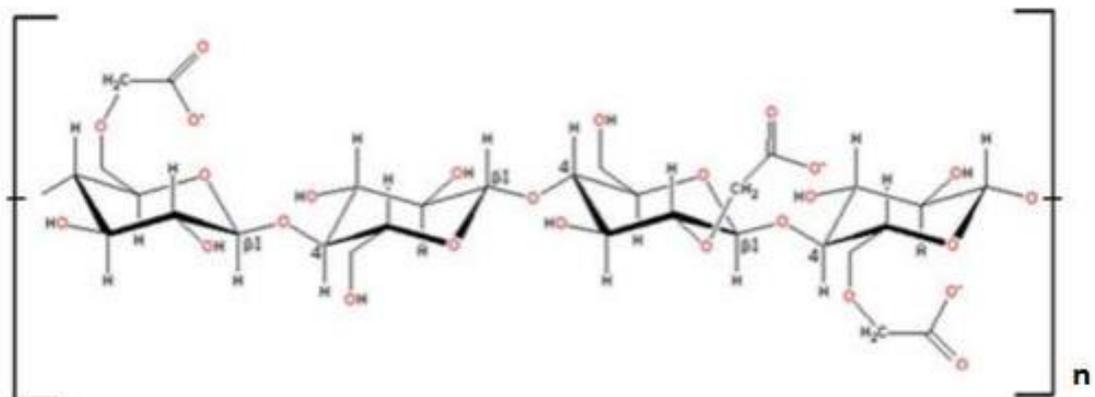
Na síntese do poliestireno por polimerização de massa, foi obtido um polímero bastante usual sobre o ponto de vista técnico e prático com significativa elasticidade e isotaticidade, porém, como se trata de um material inerte, a longo prazo não se biodegradada naturalmente, gerando passivo ambiental (Ferreira Júnior et. al., 2004).

No entanto, para fins de conversão, o estireno (Figura 4) se mostrou ser o reagente mais adequado ao processo de síntese polimérica, obtendo-se $98,9 \pm 0,142\%$ de massa convertida em polímero por uso de monômero.

Figura 4. Poliestireno.

Fonte: Dos Autores, 2024.

Durante o processo de produção do polimetacrilato de metila, foi constatado que ele poderia ser produzido por meio de fotopolimerização à exposição de raios ultravioletas (UV) conforme resultado do estudo de Cunico e colaboradores (2008); sendo assim, foi constatado que não seria viável a polimerização do MMA de forma convencional ao processo de síntese em massa, e sim com o uso de agente de suspensão de carboximetilcelulose (figura 5) para limitar a alta reatividade do composto de modo com que o polímero produzido se adequaria ao seu propósito de uso sem que houvesse danos à vidraria.

Figura 5. Estrutura da carboximetilcelulose

Fonte: Santos et. al, 2021.

Na polimerização do polimetacrilato de metila (Figuras 6 e 7), a partir da técnica de suspensão, foi necessário manter uma agitação controlada de modo a permitir a polimerização no formato de pérolas sem que a massa orgânica de monômeros ficasse grande demais, o que facilitou a junção das gotas do PMMA; no entanto, o fator de agitação em laboratório foi um limitador na produção do polímero em escala similar à síntese de poliestireno. Obtiveram-se apenas $70,62 \pm 0,124\%$ de conversão do metacrilato de metila em PMMA.

Figura 6. Polimetacrilato de metila.



Fonte: Dos Autores, 2024.

Figura 7. Polimetacrilato de metila pesado na balança de precisão



Fonte: Dos Autores, 2024.

De acordo com Carvalho (2017) A polimerização em massa apresenta vantagens como a baixa concentração de iniciador, no entanto há problemas relativos à pureza de material na hora de separar o iniciador do polímero já produzido na reação; e o fator de viscosidade que aumenta de forma abrupta com a polimerização.

Por sua vez, a polimerização em suspensão apresenta vantagens em relação à viscosidade dos monômeros ser baixa também, sendo que a pureza do polímero sintetizado é elevada, facilitando o seu isolamento; porém, o tempo de reação é consideravelmente maior e revela-se muito sensível ao fator de agitação, que deve ser controlada constantemente durante todo o processo para evitar a contaminação do polímero com o agente estabilizador, bem como o controle do tamanho e propriedades das pérolas do polímero.

Quanto ao uso de vidrarias e equipamentos, o processo de polimerização em massa requer bem menos equipamentos do que a polimerização em suspensão, pois na polimerização em massa só se usam as vidrarias básicas mais o banho termostático; enquanto que em suspensão deve-se construir um sistema de agitação com diversas vidrarias e equipamentos, além do controle rígido de temperatura e agitação, que deve ser constante em todas as etapas do processo, necessita-se de uma etapa de purificação antes de ir para a estufa.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao final do estudo, constatamos que a polimerização em massa é a que traz mais benefícios em ambiente laboratorial, pois o controle de temperatura no banho-maria é mais simples, sem a necessidade de maiores ajustes em relação às vidrarias exigidas, além do fato de que a conversão do monômero em polímero é praticamente integral com percentual de aproximadamente 99% de rendimento de conversão de polimerização.

O processo de polimerização por suspensão é recomendável apenas quando se utiliza monômeros mais reativos a altas temperaturas e susceptível à fotopolimerização, sendo necessário controle adicional de agitação mecânica das vidrarias na placa de aquecimento para regular a frequência de rotação.

No entanto, mesmo com mais controle do meio reacional, a quantidade de polímero sintetizada foi praticamente reduzida, pois só se obtiveram aproximadamente 70% de conversão do monômero para o PMMA.

REFERÊNCIAS

ATKINS P.; JONES L., LAVERMAN L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7 ed. São Paulo: Grupo A; 2018.

CARVALHO, A.J.F. **Mecanismos e Técnicas de Polimerização**. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5689079/mod_resource/content/1/Aula%20-%203.pdf. 2017. Acesso em: 11 abr. 2024.

CETESB. **Estireno**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2022/05/Estireno.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2024.

CHANG R.; GOLDSBY K. A. **Química**. 11 ed. São Paulo: Grupo A, 2018.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão acadêmica**. v. 9, n. 1, pág. 23-32. Curitiba, PR. 2008.

FERREIRA JÚNIOR, L. C.; COSTA, M. A. S.; MARIA, L. C. S.; COUTINHO, F. M. B.; GUIMARÃES, P. I. C. Emprego de catalisadores à base de níquel para homo e copolimerização de estireno. **Química Nova**. v. 27, n. 6, pág. 925-933, 2004.

FRANCO, I. C. **Modelagem matemática da polimerização via radical livre controlada usando mecanismo RAFT (Transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação)**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNICAMP. 144 p. São Paulo. 2007.

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

MALERE, C. P. R. **Síntese e caracterização de padrão de poliestireno para cromatografia de permeação a gel através da produção via radical livre controlada mediada por radical nitróxidos**. 2011. 90 p. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1616390>. Acesso em 11 de abril de 2024.

MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher. 2004.

MENDES, M. F.; ALMEIDA, A.; SCHEID, C. M.; COSTA, D. A.; COELHO, G. L. V.; MACHADO JÚNIOR, H. F.; TORRES, L. G.; MANCINI, M. C.; OLIVEIRA, P. J.; CASQUEIRA, R. G. **Laboratórios didáticos do Departamento de Engenharia Química: da teoria a prática**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2015.

SANTOS, V. S.; SANTOS, V. S.; FERNANDES, R. S. et al. Avaliação e caracterização de biofilme comestível de carboximetilcelulose contendo nanopartículas de quitosana e *Cúrcula longa*. **Revista Matéria**. v. 26. n. 1. p. 1-12. Rio de Janeiro. 2021.

SILVA, J. S. **Otimização de transição das grades na polimerização em massa do propeno**. (Dissertação mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 110 p. Rio de Janeiro. 2018. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/12795/1/JonildoDosSantosSilva-min.pdf>. Acesso em 14 de abril de 2024.

SILVA, M. L. F.; RODRIGUES, R. D.; RAMOS, L. O.; SOUZA, A. S. Uso do polimetacrilato (PMMA) em cirurgia bucomaxilofacial: revisão de literatura. **Revista da Academia Brasileira de Odontologia**. v. 9. n. 3. p. 45-49. Rio de Janeiro. 2020.

VALANDRO, S. R. **Polimerização fotoiniciada e degradação foto-oxidativa de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/argilas organofílicas**. (Dissertação mestrado) – Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Ciências. 114 p. São Paulo. 2013.