

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ALESSANDRA SUZIN BERTAN

CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO PIRROL EM ÁGUA
UTILIZANDO 1-BROMODODECANO COMO CO-DOPANTE

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

FRANCISCO BELTRÃO

2018

ALESSANDRA SUZIN BERTAN

**CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO PIRROL EM ÁGUA
UTILIZANDO 1-BROMODODECANO COMO CO-DOPANTE**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,
apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão
de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR, como requisito parcial para obtenção do
título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico

Coorientador: Prof. Dr. Claiton Zanini
Brusamarello

FRANCISCO BELTRÃO

2018

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título do Trabalho: Cinética da Polimerização Química do Pirrol em Água Utilizando 1-Bromododecano como Dopante

Nome do estudante: Alessandra Suzin Bertan

Trabalho de Conclusão de Curso

Obtenção do Título de Engenheiro Químico

Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Francisco Beltrão

Data: 14 de junho de 2018

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Michele Di Domenico

Coorientador: Prof. Dr. Claiton Zanini Brusamarello
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Membro da Banca: Prof.^a Dr.^a Ana Paula de Oliveira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram que todos os experimentos fossem realizados sem carência de materiais.

A minha orientadora Prof.^a Michele Di Domenico e ao meu coorientador Prof. Claiton Zanini Brusamarello, pelo suporte sempre que precisei, pelos seus incentivos e correções ao longo do trabalho. A Prof.^a Ana Paula Rômio e a Prof.^a Tânia Maria Cassol, por suas valiosas contribuições.

Aos meus pais Sandra Mari Suzin Bertan e Idacir Bertan, e meu irmão Lucas Suzin Bertan, que não mediram esforços para me ajudar.

Aos meus amigos que fizeram parte da minha formação.

RESUMO

BERTAN, Alessandra Suzin. Polimerização Química do Pirrol em Água Utilizando 1-Bromododecano como Co-dopante. 2018. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

Uma classe muito importante de polímeros vem sendo estudada, os chamados polímeros condutores intrínsecos, nos quais a condução da corrente elétrica acontece sem a incorporação de cargas condutoras. O polímero sintetizado no presente trabalho, o polipirrol (PPI), pertence a esta classe e possui diversas aplicações, como em eletrodos, dispositivos eletrocromicos, LEDs, células solares, entre outras. Dois métodos são os mais utilizados para a síntese do PPI: polimerização eletroquímica e polimerização oxidativa. Algumas substâncias podem ser utilizadas na síntese, como o agente oxidante, que além de iniciar a cadeia de polimerização atua também como dopante. Além deste, um co-dopante ou surfactante pode ainda ser utilizado para melhorar a morfologia do polímero. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a cinética de polimerização química do pirrol (Pi) em água utilizando cloreto férrico como oxidante e o líquido iônico 1-bromododecano como co-dopante. As reações de polimerização foram realizadas num reator batelada encamisado, com um agitador magnético para manter a rotação constante. As amostras de PPI foram retiradas do meio reacional ao longo do tempo, sendo filtradas e secas em estufa a 40 °C. Os perfis de conversão (gravimétrica) foram traçados e os parâmetros cinéticos foram determinados. Alguns parâmetros de operação foram variados: velocidade de agitação (200 e 300 rpm), volume total (0,05 e 0,5 L), concentração de Pi (0,730; 0,085; 0,043 mol/L), concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,47; 0,2; 0,1; 2,0; 0,05 mol/L), temperatura (20 e 5 °C), e, por fim, adição do líquido iônico (LI). Por meio deste estudo foi constatado que, apesar do LI 1-bromododecano diminuir a conversão do Pi nos experimentos, na literatura estão presentes algumas vantagens de sua utilização, tais como aumento na estabilidade térmica e condutividade elétrica do polímero formado, além de melhorar a morfologia das partículas. Também foi verificado que uma rotação menor foi mais eficaz na reação de polimerização assim como, a variação de volume praticamente não afetou a conversão. O aumento da concentração de ambos os reagentes Pi e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elevou a conversão do Pi em PPI. Em relação aos dados de cinética da reação de polimerização aplicando os métodos integral e diferencial, os valores de R^2 foram sempre superiores a 0,8 e, bons ajustes foram verificados para ordens de reação do Pi menores que as do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A mesma resposta foi encontrada para o modelo de regressão não linear, resultado coerente com a literatura ($\alpha = 1$ para Pi e $\beta = 2$ para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Estes resultados demonstram o grande efeito que ambos os reagentes possuem sobre a taxa da reação de polimerização do pirrol em meio aquoso. Por fim, foi encontrada uma energia de ativação menor para as reações contendo LI, utilizando temperaturas de 5 °C e 20 °C.

Palavras-chave: Polímeros. Conversão. Cinética. Dopante. Reator batelada.

ABSTRACT

BERTAN, Alessandra Suzin. Chemical Polymerization of Pyrrole in Water Using 1-Bromododecane as Co-dopant. 2018. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, 2018.

A very important class of polymers has been studied, the so-called intrinsic conducting polymers, in which conduction of the electric current happens without the incorporation of conductive charges. The polymer synthesized in this work, polypyrrole (PPy), belongs to this class and has several applications, such as electrodes, electrochromic devices, LEDs, solar cells, among others. Two methods are mostly used for the PPy synthesis: electrochemical polymerization and oxidative polymerization. A few substances can be used in the synthesis, as the oxidizing agent, which in addition to initiating the polymerization chain also acts as a dopant. Also, a co-dopant or surfactant may further be used to improve the morphology of the polymer. Therefore, the aim of this work was to evaluate the kinetics of the pyrrole (Py) chemical polymerization in water using ferric chloride as oxidant and ionic liquid 1-bromododecane as co-dopant. The polymerization reactions were carried out in a jacketed batch reactor, with a magnetic stirrer to maintain a constant rotation. The PPy samples were removed from the reaction medium over time, filtered and oven dried at 40 °C. The conversion profiles (gravimetric) were plotted and the kinetic parameters were determined. A few operating parameters were varied: agitation velocity (200 and 300 rpm), total volume (0.05 and 0.5 L), Py concentration (0.730, 0.085, 0.043 mol/L), FeCl₃.6H₂O concentration (1.47, 0.2, 0.1, 2.0, 0.05 mol/L), temperature (5 and 20 °C), and, finally, the addition of the ionic liquid (LI). In this study, it was observed that, although the ionic liquid 1-bromododecane decreases the conversion in the experiments, in the literature there are some advantages of its use, such as increase in thermal stability and electrical conductivity of the formed polymer, besides of improving the particles morphology. It was also found that a smaller rotation was more efficient in the polymerization reaction, as well as the volume variation practically did not affect the conversion. Increasing the concentration of both Py and FeCl₃.6H₂O reagents increased the conversion of Py to PPy. In relation to the kinetic data of polymerization reaction using the integral and differential methods, the values of R² were always higher than 0.8 and good fittings were verified for reaction orders of Pi smaller than those of FeCl₃.6H₂O. The same response was found for the linear regression model, a result consistent to the literature ($\alpha = 1$ for Pi and $\beta = 2$ for FeCl₃.6H₂O). The obtained results demonstrate the great effect that both reagents possess on the polymerization reaction rate in aqueous media. Finally, a smaller activation energy was found to the reactions containing LI, using the temperatures of 5 °C and 20 °C.

Keywords: Polymers. Conversion. Kinetics. Dopant. Batch reactor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE BANDAS PARA MATERIAIS ISOLANTES, SEMICONDUTORES E CONDUTORES.....	18
FIGURA 2 – COMPARAÇÃO DA CONDUTIVIDADE DE DIFERENTES PCIS COM ALGUNS MATERIAIS.....	19
FIGURA 3 – ETAPA INICIAL, ETAPA DE ACOPLAMENTO E PROPAGAÇÃO.....	28
FIGURA 4 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO PIRROL (A) E DO LÍQUIDO IÔNICO 1-BROMODODECANO (B).....	39
FIGURA 5 – ESQUEMA GERAL DO APARATO EXPERIMENTAL.....	41
FIGURA 6 – SEQUÊNCIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL EFETUADO E AS CONDIÇÕES OPERACIONAIS UTILIZADAS NOS EXPERIMENTOS.....	44
FIGURA 7 – CONVERSÃO VERSUS TEMPO PARA OS EXPERIMENTOS 6, 7B, 8 E 9 (EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES NA CONVERSÃO).....	44
FIGURA 8 – CONVERSÃO VERSUS TEMPO PARA OS EXPERIMENTOS 7B, 10, 11 E 12 (EFEITO DA ADIÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO E DA TEMPERATURA NA CONVERSÃO).....	45
FIGURA 9 – CONVERSÃO VERSUS TEMPO PARA AS REPLICATAS DO EXPERIMENTO 7B.....	46
FIGURA 10 – VALORES DE TAXA VERSUS CONVERSÃO PARA AS RÉPLICAS DO EXPERIMENTO 7B.....	48
FIGURA 11 – IMAGEM DO SOFTWARE EM OPERAÇÃO.....	48
FIGURA 12 – ROTOEVAPORADOR CONECTADO A BOMBA DE VÁCUO PARA A DESTILAÇÃO DO MONÔMERO PI.....	56
FIGURA 13 – ESQUEMA GERAL DO APARATO EXPERIMENTAL.....	57

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	17
TABELA 2 – APLICAÇÕES DOS POLÍMEROS CONDUTORES.....	20
TABELA 3 – CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS EXPERIMENTOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	29
TABELA 4 – TESTES E RESULTADOS DE CONVERSÃO PARA 90 MIN DE REAÇÃO (EFEITO DA CONCETRAÇÃO DOS REAGENTES NA CONVERSÃO).....	40
TABELA 5 – TESTES E RESULTADOS DE CONVERSÃO PARA 90 MIN DE REAÇÃO (EFEITO DA ADIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO NA CONVERSÃO).....	42
TABELA 6 – VALORES DE TAXA MÁXIMA PARA AS RÉPLICAS DO EXPERIMENTO 7B.....	44
TABELA 7 – VALORES DE TAXA MÁXIMA PARA AVALIAR O ERRO EXPERIMENTAL.....	45
TABELA 8 – MÉTODO INTEGRAL E ANÁLISE DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2).....	46
TABELA 9 – MÉTODO DIFERENCIAL E ANÁLISE DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO.....	47
TABELA 10 – MÉTODO DE REGRESSÃO NÃO LINEAR E ANÁLISE DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2).....	49
TABELA 11 – PARÂMETROS DE ARRHENIUS.....	49

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
N	Rotação por minuto
t	Tempo de reação
C_{Pi}	Concentração de pirrol
$C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O}$	Concentração de cloreto férrico hexahidratado
C_{Pi0}	Concentração inicial de pirrol
$C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O(0)}$	Concentração inicial de cloreto férrico hexahidratado
C_{LI}	Concentração de líquido iônico
V	Volume de reação
X	Conversão
PPmassa	Massa de polipirrol retirada no filtro
PPrmassa	Massa de polipirrol removida do meio reacional
Piadd	Massa de pirrol adicionada no reator
MT_{reator}	Massa total do reator
M_{Cl}	Massa molar do cloro
M_{Pi}	Massa molar do pirrol
r_{Pi}	Lei de velocidade de reação em relação ao reagente pirrol
r_{Fe}	Lei de velocidade de reação em relação ao reagente cloreto férrico hexahidratado
α	Ordem de reação do pirrol
β	Ordem de reação do cloreto férrico hexahidratado
k'	Pseudo-constante específica de velocidade de reação
k	Constante específica de velocidade de reação
t_{mi}	Tempo medido
t_{ci}	Tempo calculado
s^2	Desvio padrão
A	Fator pré-exponencial
Ea	Energia de ativação
dX/dt	Taxa máxima de reação
R^2	Coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA	12
1.2 PROBLEMAS E PREMISSAS	14
1.3 JUSTIFICATIVA	14
1.4 OBJETIVOS	16
1.4.1 Objetivo Geral	16
1.4.2 Objetivos Específicos	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 ORIGEM E CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS	17
2.2 POLÍMEROS CONDUTORES	18
2.2.1 Conceito	18
2.2.2 Aplicações	20
2.2.3 Síntese	20
2.3 MECANISMO E CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO PIRROL	21
2.4 REATOR BATELADA	23
2.4.1 Métodos para análise de dados cinéticos	24
2.4.2 Energia de ativação	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS	26
3.2 DESTILAÇÃO DO MONÔMERO	27
3.3 REAÇÕES DE POLIMERAÇÃO	28
3.4 CONVERSÃO GRAVIMÉTRICA	30
3.5 CÁLCULO DE ERROS	31
3.6 CÁLCULO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	31
3.6.1 Procedimento para o Método Integral	32
3.6.2 Procedimento para o Método Diferencial	34
3.6.3 Procedimento para o método de regressão não linear	36
4 RESULTADOS	39
4.1 EFEITO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO NA CONVERSÃO TOTAL	39
4.2 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO NA CONVERSÃO TOTAL	39
4.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES NO PERFIL DE CONVERSÃO	40
4.4 EFEITO DA ADIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO E DA TEMPERATURA NO PERFIL DE CONVERSÃO	41
4.5 REPETIBILIDADE E CÁLCULO DO ERRO	43
4.6 CINÉTICA DE REAÇÃO	45
4.6.1 Cálculo da ordem de reação e da constante específica da taxa	46

5 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	51
APÊNDICE A – Procedimento para o cálculo da energia de ativação e do fator pré-exponencial.....	55
APÊNDICE B – Rotoevaporador conectado a uma bomba a vácuo.....	56
APÊNDICE C – Esquema geral do aparato experimental	57
APÊNDICE D – Procedimento de cálculo de concentração	58
APÊNDICE E – Ajuste polinomial	59

1 INTRODUÇÃO

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O desenvolvimento sintético dos polímeros teve início em princípios do século 20, porém sob base ainda empírica. Apenas nas vésperas da Segunda Guerra Mundial, os polímeros começaram a ser estudados com maior atenção. Surgiu por volta dos anos 50 a ideia de se associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros. Foram incorporadas cargas condutoras aos polímeros (fibras metálicas, negro fumo ou fibras de carbono) produzindo os denominados “polímeros condutores extrínsecos”. Recentemente, outra classe de polímeros vem sendo muito estudada, os chamados “polímeros condutores intrínsecos”, nos quais a condução de corrente elétrica ocorre sem a incorporação de cargas condutoras (FAEZ et al., 2000). O polipirrol (abreviatura PPI), polímero estudado neste trabalho, faz parte dessa última classe.

O PPI foi sintetizado pela primeira vez em 1916 pela oxidação do pirrol (abreviatura Pi) em água oxigenada, dando origem à um pó amorfo (DIAZ; KANAZAWA; GARDINI, 1979). O primeiro cientista que obteve o PPI pela síntese química foi o químico Gian Piero Gardini em 1973 (GARDINI, 1973). Em 1979, os filmes de PPI crescidos eletroquimicamente pelo americano A.F. Diaz receberam maior enfoque, pois o polímero se mostrou com melhor condutividade, estabilidade e aderência ao substrato (DIAZ; KANAZAWA; GARDINI, 1979).

Os polímeros condutores apresentam muitas aplicações, como em eletrodos, dispositivos eletrocromáticos, músculos artificiais, LEDs, protetores antiestáticos, anticorrosivos, células solares e blindagem eletromagnética (FAEZ et al., 2000). Ainda, os polímeros condutores combinados com semicondutores vem ganhando destaque em aplicações que envolvem a conversão fotocatalítica e fotoelétrica (RIAZ; ASHRAF; KASHYAP, 2015, SANDHYA, 2014, SANGARESWARI; SUNDARAM, 2015). Os polímeros condutores mais comuns são a polianilina, o polipirrol, o politiofeno, o poliacetileno, o poli(p-fenileno) e o poli(p-fenileno sulfonado).

Os polímeros condutores são chamados de “metais sintéticos” por possuírem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de semicondutores e metais. Todavia, o mais adequado é nomeá-los de “polímeros conjugados”, pois são formados por cadeias de carbono contendo duplas ligações conjugadas (FAEZ et al., 2000). Os polímeros intrinsecamente

condutores (PCIs) apresentam ligações químicas duplas e simples alternadas (JÚNIOR, 2002). A conjugação permite um fluxo de elétrons em determinadas condições. Os agentes de transferências de carga (aceptores/doadores de elétrons) denominados de dopantes convertem o polímero de isolante em condutor ou semicondutor por meio da oxidação/redução da cadeia polimérica. Assim, como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade (FAEZ et al., 2000).

Existem dois métodos comumente empregados na produção do PPI: polimerização eletroquímica e polimerização oxidativa. A polimerização oxidativa é, ainda, muito utilizada por ser um processo rápido que não necessita de equipamentos especiais (KAUSAITE-MINKSTIMIENE et al., 2015).

As propriedades dos polímeros dependem de alguns fatores como temperatura, tempo de reação, oxidante utilizado, presença de surfactantes e dopantes, entre outros (OMASTOVÁ et al., 2003, VILČÁKOVÁ et al., 2004). O agente oxidante, além de iniciar a cadeia de polimerização atua também como dopante. O PPI pode ser sintetizado à temperatura ambiente, contudo, estudos comprovam que temperaturas de reação mais baixas favorecem sua morfologia, conduzindo à uma estrutura mais ordenada. Uma morfologia mais ordenada favorece o estabelecimento da rede condutiva, aumentando a condutividade elétrica do polímero (YAWS, 2003, BLINOVA et al., 2007).

Nos últimos anos os líquidos iônicos (LI) têm ganhado destaque em diversas aplicações, principalmente como solvente nos processos de polimerização eletroquímica ou eletropolimerização, nos processos catalíticos, em eletrólitos para baterias, em processos de separação, entre outros. De acordo com Medeiros et al. (2010), os líquidos iônicos são muito vantajosos pois possuem baixo impacto ambiental, baixa volatilidade, caráter não inflamável, alta estabilidade térmica e alta capacidade de hidratação.

O estudo da cinética da polimerização química do Pi contribui para um maior entendimento do mecanismo de polimerização e para a otimização do método de síntese. Segundo Tan e Ghandi (2013) se o mecanismo e a dependência da temperatura da cinética de polimerização forem conhecidos, o reagente poderá ser adicionado em um tempo e temperatura apropriados possibilitando a modificação do polímero para fins específicos.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a conversão experimental e determinar um modelo cinético que descreva a polimerização química do pirrol em água, usando o cloreto férrico como agente oxidante e o líquido iônico 1-bromododecano como co-dopante. Dessa forma, contribuiu-se para o melhor entendimento do processo de

síntese química do polipirrol, gerando dados fundamentais para a realização de um projeto a nível industrial.

1.2 PROBLEMAS E PREMISSAS

Muitas propriedades dos polímeros condutores como a condutividade, morfologia, solubilidade e estabilidade dependem das condições de síntese. No caso do PPI, suas propriedades pelo método de oxidação química dependem basicamente do método de preparação, tipo e concentração do agente oxidante, concentração do monômero, solvente e temperatura de reação. Aliado a isso, ainda existem métodos alternativos para melhorar a polimerização química que envolvem o uso de co-dopantes/surfactantes os quais também afetam as propriedades do polímero formado e o seu rendimento. Segundo Medeiros et al. (2012), a condutividade dos polímeros pode ser ajustada para que exibam um comportamento que varia de isolantes a metais, apenas controlando o nível de dopagem.

O processo de oxidação química do Pi vem sendo estudado há algum tempo, contudo, o efeito dos parâmetros supracitados, em especial do uso de co-dopantes/surfactantes não é bem esclarecido. Ademais, estudos relacionados à cinética e sua modelagem são escassos, expondo a dificuldade em se desenvolver modelos que ajustem e representem bem os dados experimentais da síntese do PPI, para todas as condições de operação referidas. Pesquisadores avaliaram a lei de velocidade da polimerização química do Pi e nem todos obtiveram o mesmo resultado. Por exemplo, Planche et al. (1994) obteve uma lei de velocidade de primeira ordem em respeito ao desaparecimento de Pi. Todavia, Tan e Ghandi (2013) propuseram um mecanismo alternativo para a polimerização química do Pi e provaram que uma lei de primeira ordem não se ajusta bem aos dados experimentais. Ambos os trabalhos fizeram a síntese usando FeCl_3 como agente oxidante em solução aquosa.

1.3 JUSTIFICATIVA

Pesquisas devem ser desenvolvidas para se obter um perfil mais completo das propriedades desejáveis dos polímeros condutores, para que o material possa ser

economicamente viável em uma grande escala de produção (ZOPPI; PAOLI, 1993). Os polímeros obtidos por meio da síntese química possuem uma estrutura mais estável e uma maior cristalinidade em relação aos polímeros sintetizados eletroquimicamente. A síntese química também é a mais utilizada industrialmente, pois se obtém uma grande produtividade (TEIXEIRA et al., 2014). Além disso, a polimerização química do Pi em água é menos prejudicial ao meio ambiente se comparada aos outros métodos que utilizam solventes orgânicos (THAN; GHANDI, 2013).

O PPI tem sido um dos polímeros condutores mais estudados devido a sua estabilidade térmica, facilidade de obtenção a baixos custos, alta condutividade e boas propriedades mecânicas. As propriedades óticas, elétricas e redox do PPI fazem com que ele seja usado em diversas aplicações, tais como proteção de metais contra a corrosão, baterias, supercapacitores eletroquímicos, membranas funcionais, biossensores, entre outros (TEIXEIRA et al., 2014). De acordo com Augusto (2015) o PPI possui condutividade máxima superior à da polianilina também muito usada comercialmente.

Dados experimentais mostram que o polipirrol sintetizado com dopantes, possui uma condutividade 1000 vezes maior do que a síntese do polipirrol sem dopantes. Os dopantes são aceitadores/doadores de elétrons e auxiliam na transformação de um polímero isolante em um polímero condutor através da oxidação/redução da cadeia polimérica (TEIXEIRA et al., 2014).

Tem sido reportado que o uso de líquidos iônicos afeta positivamente as características de polímeros condutores (KUBISA et al. 2005). Devido à sua composição química, os líquidos iônicos podem atuar como estabilizadores, afetando o tamanho das partículas formadas e o arranjo dos elétrons nas cadeias poliméricas. Com isso, os líquidos iônicos podem atuar com co-dopantes ou surfactantes, se incorporando às partículas do polímero formado, e alterando suas propriedades.

O estudo sobre a cinética da polimerização química do pirrol é crucial para o escalonamento do processo. Com esse estudo avaliam-se as condições operacionais ótimas e o perfil reacional, para posteriormente projetar o reator atendendo ao modelo cinético encontrado. Ainda, o estudo variando a temperatura contribui para melhorar o entendimento do próprio mecanismo de polimerização e o desenvolvimento do processo de síntese com outros reagentes químicos (THAN; GHANDI, 2013).

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

Estudar a cinética da polimerização química do pirrol em água utilizando FeCl_3 como agente oxidante/dopante e o líquido iônico 1-bromododecano como co-dopante.

1.4.2 Objetivos Específicos

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Estudar a polimerização química do pirrol em meio aquoso para diferentes condições experimentais (velocidade de agitação, concentração do monômero, concentração do oxidante/dopante FeCl_3 e temperatura);
- Determinar a conversão gravimétrica de pirrol à polipirrol ao longo do tempo de forma a estudar a cinética reacional;
- Determinar um modelo cinético que descreva a cinética da reação e encontrar os parâmetros cinéticos;
- Avaliar o efeito da adição de um co-dopante (líquido iônico 1-bromododecano) sobre a velocidade da reação e o modelo cinético proposto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ORIGEM E CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

Um polímero é uma macromolécula composta de milhares de unidades de repetição chamadas de meros, ligadas por ligações covalentes. A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). A matéria-prima para a síntese de um polímero é uma molécula com uma única unidade de repetição chamada de monômero.

Polímeros podem ser obtidos a partir de diferentes matérias-primas, incluindo produtos naturais como celulose, borracha, carvão mineral e petróleo. A fonte natural mais importante é o petróleo, que após sofrer destilação fracionada, gera a nafta. A partir do craqueamento térmico da nafta, geram-se as frações gasosas saturadas e insaturadas (etileno, butadieno, propileno, buteno, etc.), sendo estas utilizadas na síntese dos polímeros (JÚNIOR, 2002).

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras, conforme o critério escolhido. Na Tabela 1 são apresentados alguns critérios e as classes de polímeros correspondentes.

Tabela 1: Classificação dos polímeros

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	Natural e sintético
Número de monômeros	Homopolímero e copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero de adição, de condensação e modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto, poliamida e poliéster
Encadeamento da cadeia polimérica	Sequência cabeça-cauda, cabeça-cabeça e cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência cis e trans
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático, sindiotático e atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico e termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero, plástico e fibra

Fonte: Mano e Mendes (1999)

Uma classificação muito usual divide os polímeros em três grandes classes, dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente: borrachas ou elastômeros, fibras e plásticos (JÚNIOR, 2002). O plástico possui características mecânicas intermediárias entre as borrachas e as fibras. A classe

de plásticos mais estudada atualmente é constituída pelos chamados polímeros condutores eletrônicos ou conjugados (PAOLI, 2001).

2.2 POLÍMEROS CONDUTORES

2.2.1 Conceito

O primeiro modelo utilizado para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores é o de bandas (MEDEIROS et al., 2012). Os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia pertencem à banda de valência (BV) e os níveis ocupados de mais alta energia pertencem à banda de condução (BC). Estes dois níveis são separados por uma faixa de energia denominada “*gap*”. As propriedades intrínsecas de um material são determinadas pela largura do *gap* (HANSEN, 2011). Neste modelo, os elétrons oriundos da dopagem são removidos da BV e inseridos na BC. Um esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores é mostrado na Figura 1.

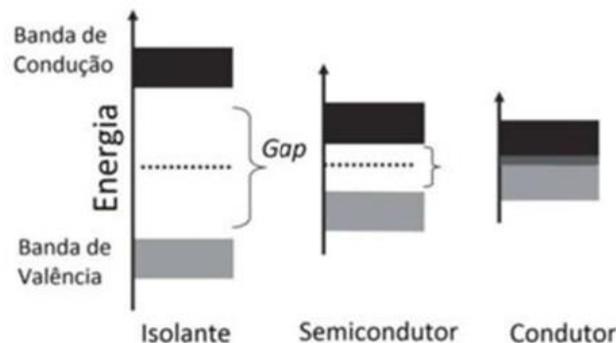


Figura 1 – Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores
Fonte: HANSEN (2011).

A condutividade pelo modelo de bandas é explicada pela movimentação dos elétrons na BC (redução do polímero ou dopagem tipo “*n*”) ou pela movimentação de vacâncias na BV (oxidação do polímero ou dopagem tipo “*p*”). Quando as bandas estão cheias ou vazias não acontece a condução. O polipirrol (PPi) e a polianilina (PANi) apresentam a dopagem do tipo *p*. (HANSEN, 2011).

Nos polímeros conjugados, quando um elétron é retirado da BV é gerado um cátion-radical e a densidade da carga localizada que surge é denominada “polaron”. (HANSEN, 2011). Isto origina uma deslocalização parcial de algumas unidades monoméricas causando uma

distorção estrutural local e o surgimento de bandas de energia no meio do *gap* (HANSEN, 2011, ZOPPI; PAOLI, 1993). Os estados de energia criados no *gap* permitem transições eletrônicas que induzem marcantes mudanças de coloração com a dopagem (ZOPPI; PAOLI, 1993). Removendo um segundo elétron é criado o “bipolaron”. O bipolaron é termodinamicamente mais estável que dois polarons (ZOPPI; PAOLI, 1993). De acordo com Filho (2009), a estabilidade ocorre devido à diminuição da energia de ionização de um polímero.

Quando um bipolaron e um polaron são submetidos a um campo elétrico, eles podem se mover pela cadeia polimérica rearranjando ligações simples e duplas e esta movimentação causa a condutividade elétrica dos PCIs (HANSEN, 2011). A comparação da condutividade de diferentes PCIs com alguns materiais é mostrada na Figura 2.

Para determinar se um polímero é potencialmente condutor, é avaliada a facilidade do mesmo em ser oxidado ou reduzido. Assim, são escolhidos polímeros que possuem insaturações conjugadas, estando os elétrons que compõem as ligações π deslocalizados por toda a estrutura da molécula. Os elétrons π podem ser removidos ou adicionados com facilidade para a formação de um íon polimérico sem destruir as ligações mais fortes da molécula que fornecem a estabilidade (SANTANA, 2012, ROCHA-FILHO, 2000). Os polímeros conjugados podem apresentar condutividade elétrica desde a típica de materiais isolantes até de metais, passando pelos semicondutores.

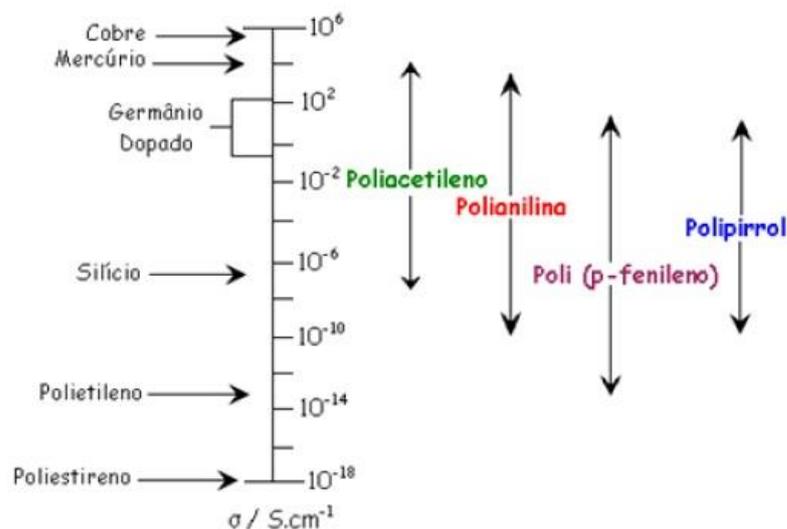


Figura 2 – Comparação da condutividade de diferentes PCIs com alguns materiais
Fonte: MÜLLER (2009).

2.2.2 Aplicações

O interesse em se estudar os polímeros condutores teve início com a descoberta de que o poliacetileno poderia funcionar como eletrodo ativo em uma bateria secundária (MARTINS; MARIANO; HÜLLER, 2014). Desde então, estes polímeros vêm ganhando destaque nas mais diversas aplicações (Tabela 2).

Tabela 2 – Aplicações dos polímeros condutores

A Aplicação	F Fenômeno	U so
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromáticos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação da carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas

Fonte: FAEZ et al. (2000)

2.2.3 Síntese

Para a síntese de um polímero é necessário que os monômeros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Cada monômero deve ser capaz de se ligar no mínimo com outros dois monômeros. Funcionalidade é o número de pontos ou grupos funcionais reativos (duplas ligações reativas) por molécula. Portanto, o monômero deve ser pelo menos bifuncional para ocorrer a reação de polimerização (JÚNIOR, 2002, MANO; MENDES, 1999).

De acordo com Mano e Meneses (1999) as técnicas empregadas nas reações de polimerização são divididas em dois grupos: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. As técnicas de polimerização dos sistemas homogêneos incluem a polimerização em massa e a polimerização em solução, enquanto que as técnicas de sistemas heterogêneos são a polimerização em lama, polimerização em emulsão, polimerização em suspensão, polimerização interfacial e polimerização em fase.

Segundo Faez et al. (2000), a síntese dos polímeros condutores pode ser realizada por meio de três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica. O método mais utilizado na indústria é a polimerização química, por ser mais vantajosa e possibilitar a produção de grandes quantidades de produto. Além disso, é possível usar a deposição química para recobrir materiais não condutores e essa síntese resulta na formação de pós ou dispersões coloidais (MEDEIROS et al., 2012).

Um fator muito importante para todas as técnicas é avaliar a solubilidade do iniciador no sítio onde acontecerá o começo da reação de polimerização. Nas polimerizações em massa e em suspensões o iniciador deve ser solúvel no monômero (organossolúvel) e nas polimerizações aquosas e em emulsões deve ser hidrossolúvel (MANO; MENDES, 1999). Logo, a escolha do solvente é limitada, uma vez que este deve ser compatível com o monômero e o agente oxidante (MEDEIROS et al., 2012).

O PPI e a PANi podem ser sintetizados de maneira similar sob ação de um agente oxidante. Os agentes oxidantes comuns para ambas as sínteses são o FeCl_3 e o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (FAEZ et al., 2000). Ainda, na produção do PPI existem outros agentes oxidantes usados como: Br_2 , I_2 e CuCl_2 (ARSLAN et al., 2007). De acordo com Brezoi (2010) a polimerização na presença de FeCl_3 como agente oxidante pode apresentar rendimentos até mesmo superiores a 1. Isso pode acontecer devido ao oxigênio e/ou pela água presente no meio de reação ou provocado pela inserção de O_2 na cadeia do PPI no processo de polimerização.

De acordo com Kausaite-Minkstimiene et al. (2015), a taxa de polimerização depende da concentração de monômero e do tipo de agente oxidante. O tipo de oxidante desempenha um papel importante na polimerização e na condutividade resultante do polímero. Uma maior quantidade de oxidante resulta em um maior rendimento no processo de polimerização. Outros fatores como a técnica de preparação, seleção de solvente, tempo de polimerização e temperatura, também influenciam as propriedades do PPI formado.

2.3 MECANISMO E CINÉTICA DA POLIMERIZAÇÃO DO PIRROL

O procedimento de formação do PPI pelo método químico é ainda controverso (THAN e GHANDI, 2013). A polimerização do Pi envolve reações complexas que incluem oxidação, desprotonação e *crosslinking*. Inicialmente, o oxidante/dopante é responsável pela oxidação do Pi na etapa inicial de polimerização.

O mecanismo de polimerização oxidativa mais amplamente aceito, ainda, é o acoplamento entre radicais cátions (THAN e GHANDI, 2013, KAUSAITE-MINKSTIMIENE et al., 2015). Neste mecanismo, a etapa inicial produz um radical cátion quimicamente ativo, por meio da oxidação do monômero Pi (Figura 3 (a)). Na sequência, ocorre o acoplamento de dois radicais cátions gerados então desprotonados, produzindo um biperirrol (Figura 3(b)). Na etapa de propagação, o biperirrol é oxidado novamente, e então acoplado a outro segmento oxidado. A re-oxidação, o acoplamento e a desprotonação continuam ocorrendo para formar oligômeros solúveis, e finalmente o polímero preto insolúvel (PPI), como é mostrado na Figura 3 (c).

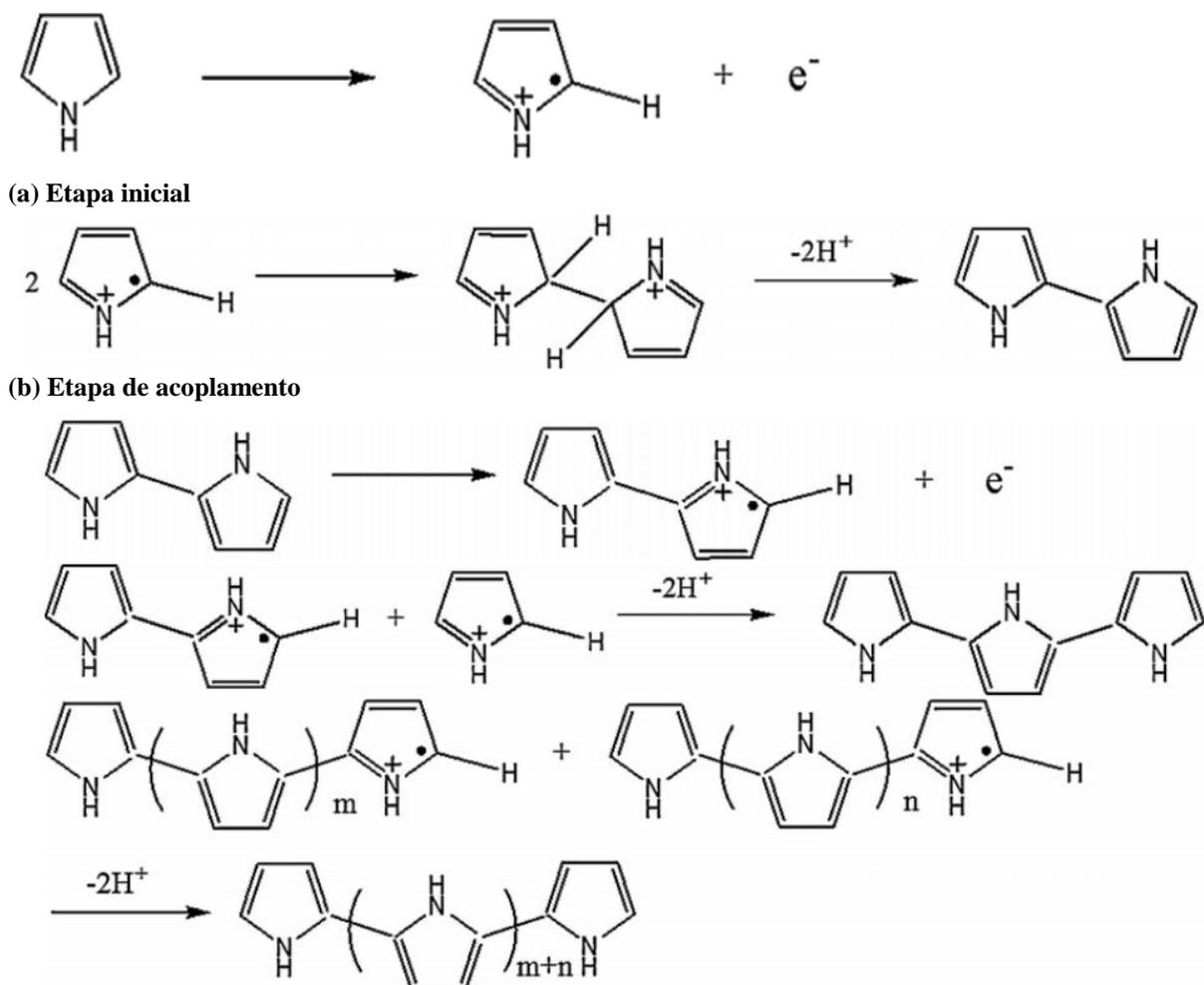
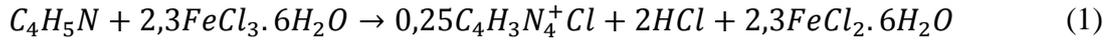


Figura 3 – Etapa inicial, Etapa de acoplamento e Propagação
 Fonte: Than e Ghandi (2013).

Baseado na composição química do produto, a seguinte reação (Equação 1) para a síntese química do polipirrol em solução aquosa pode ser considerada (ARMES, 1987):



De acordo com a Equação 1, para a reação com cloreto férrico hexahidratado como agente oxidante, tem-se uma razão molar estequiométrica $FeCl_3 \cdot 6H_2O/Pi$ de 2,3/1. De acordo com Armes (1987), é comprovado que a alteração na razão molar inicial entre os reagentes afeta o rendimento, contudo não afeta a composição ou a condutividade do polímero formado.

Conforme descrito anteriormente, diferentes modelos cinéticos são propostos na literatura para a polimerização química do Pi. Considerando o mecanismo de oxidação do PPI usando o cloreto férrico, em solução aquosa, algumas conclusões importantes foram delineadas por Planche et al., (1994), por exemplo. Os autores obtiveram uma cinética de polimerização de primeira ordem com relação ao Pi e de segunda ordem em respeito ao $FeCl_3$, conforme mostrado pela Equação 2. O modelo cinético neste caso foi baseado na hipótese que a oxidação do Pi pelo $FeCl_3$ (etapa de iniciação) é a etapa determinante ou limitante da taxa da cinética da reação:

$$\frac{dC_{Pi}}{dt} = -kC_{Pi}C_{Fe}^{2,3} \quad (2)$$

Onde C_{Pi} é a concentração do pirrol em um tempo t , C_{Fe} é a concentração de ferro e k é a constante cinética da taxa da reação (igual a $-0,195$ para a Equação 2).

2.4 REATOR BATELADA

Experimentos em reatores batelada são empregados principalmente para as reações homogêneas e os dados de concentração, pressão e/ou volume são geralmente medidos e registrados em diferentes tempos durante o desenvolvimento da reação. Seis diferentes métodos de análise dos dados experimentais coletados são usualmente empregados em reator batelada e em reator diferencial: o método diferencial, o método integral, o método de meias-vidas, o método das velocidades iniciais, o método de regressão linear e o método de regressão não linear (análise dos mínimos quadrados). Os métodos diferenciais, integrais e de regressão não linear são utilizados principalmente na análise de dados de reatores batelada (FOGLER, 2014).

2.4.1 Métodos para análise de dados cinéticos

O método integral é usado frequentemente quando a ordem de reação é conhecida e se deseja encontrar a constante específica de velocidade da reação em diferentes temperaturas tendo em vista a determinação da energia de ativação. Para determinar a ordem de reação, supõe-se uma ordem e integra-se a equação diferencial utilizada para modelar o sistema em batelada. Se a ordem suposta estiver correta, o gráfico correspondente dos dados de concentração-tempo deve ser linear. Nesse sentido, este método usa o procedimento de tentativa e erro para a busca da ordem da reação (FOGLER, 2014).

Para o método diferencial, as ordens de reação devem ser encontradas. Para a obtenção da derivada deste método é necessário diferenciar os dados de concentração-tempo numericamente ou graficamente. São três os métodos para determinar a derivada: diferenciação gráfica, fórmulas de diferenciação numérica e diferenciação do polinômio ajustado aos dados. Ainda, fazendo um estudo dos métodos de análise dos dados de reação, o método diferencial possui a tendência de acentuar as incertezas nos dados, por outro lado, o método integral tem a tendência de suavizar os dados (LEVENSPIEL, 2000).

De acordo com Fogler (2014) deve-se ter cuidado na escolha do grau do polinômio de ajuste. Se o grau for muito baixo, o polinômio de ajuste não traduzirá os efeitos dos dados e não passará por muito pontos, em contrapartida, se um grau muito elevado for selecionado, a curva de ajuste apresenta muitos máximos e mínimos ao buscar o ajuste dos dados experimentais, provocando erros significativos.

Segundo Levenspiel (2000), no método de regressão não linear em um reator batelada a volume constante, buscam-se pelos valores dos parâmetros que minimizem a soma dos quadrados das diferenças entre os valores medidos e os valores calculados para todos os pontos experimentais. Para assegurar a eficiência do método podem ser fornecidas estimativas iniciais como o valor das ordens dos reagentes encontrados na literatura. O *software* Polymath 6.0® é normalmente utilizado para facilitar a realização dos cálculos deste método.

2.4.2 Energia de ativação

Para a maioria dos átomos e moléculas que sofrem reação química existe uma energia de ativação. Normalmente não se observa uma energia de ativação em radicais livres que reagem imediatamente após a colisão. A ativação é a elevação mínima na energia potencial dos reagentes, que precisa ser fornecida para que os reagentes se transformem em produtos. A temperatura influencia na energia de ativação, aumentando a temperatura, aumenta-se a energia cinética das moléculas reagentes. Esta energia cinética pode se converter, através das colisões moleculares, em energia interna para aumentar a torção das ligações, levando a um estado ativado suscetível as quebras de ligação, assim ocasionando a reação (FOGLER, 2014). O procedimento de cálculo da energia da ativação e do fator pré-exponencial encontra-se no Apêndice A.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Para a síntese química do polipirrol foram utilizados os seguintes reagentes:

- Monômero pirrol (C_4H_5N), da marca Sigma-Aldrich, com pureza de 98% e peso molecular de 67,09 g/mol (Figura 4 (a));
- Cloreto de ferro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), da marca Sigma-Aldrich, com pureza de 97%;
- Líquido iônico 1-bromododecano ($C_{12}H_{25}Br$) sintetizado pela Prof.^a Dr.^a Tânia Maria Cassol, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI/UTFPR-FB) (Figura 4 (b));
- Gás nitrogênio industrial para inertização do pirrol;
- Água destilada.

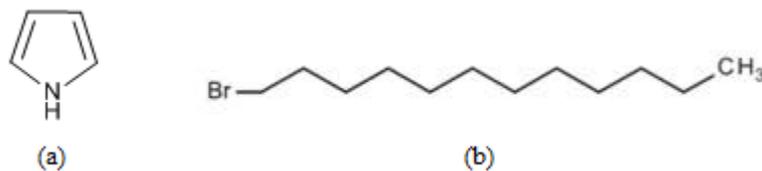


Figura 4 – Fórmula estrutural do pirrol (a) e do líquido iônico 1-bromododecano (b)

Fonte: QOI-2014-I-Chocoteco Renteria Madai (2014), Sigma-Aldrich (2018).

O líquido iônico 1-bromododecano (1-dodecil-3-metilimidazol brometo) ou $[C_{12}mim]Br$ foi selecionado para atuar como surfactante nas reações de polimerização. Este líquido iônico apresenta boa atividade superficial, concentração micelar crítica baixa e potencial de aplicação em diversas áreas (HE et al., 2014).

O equipamento utilizado para a destilação do Pi foi um rotaevaporador conectado a uma bomba de vácuo. Uma foto do sistema montado é mostrada no Apêndice B. As reações de polimerização foram realizadas num reator batelada em escala de bancada, fabricado de vidro borossilicato, encamisado, de volume igual a 0,5 L. Nas reações onde foi testado um volume de 0,05 L utilizou-se um béquer parcialmente submerso em uma cuba de alumínio contendo água de resfriamento. Como a temperatura ambiente era sempre maior que as temperaturas

utilizadas no trabalho de 5°C e 20°C, foi montado um sistema de resfriamento, onde uma cuba de alumínio contendo água com gelo, com auxílio de uma bomba de aquário, recirculava o fluido refrigerante na camisa do reator (a temperatura foi medida com auxílio de um termômetro). A agitação foi feita com o uso de uma barra magnética. Um esquema representativo do aparato experimental é mostrado na Figura 5, e uma foto do mesmo pode ser encontrada no Apêndice C. O aparato foi montado dentro da capela de exaustão do laboratório.

Uma bomba de vácuo foi usada para filtrar o sólido final. As amostras foram secas em estufa não convectiva, da marca Lucadema e o papel filtro utilizado é da marca Quanty, modelo JP42 com tamanho de poros de 8 μm .

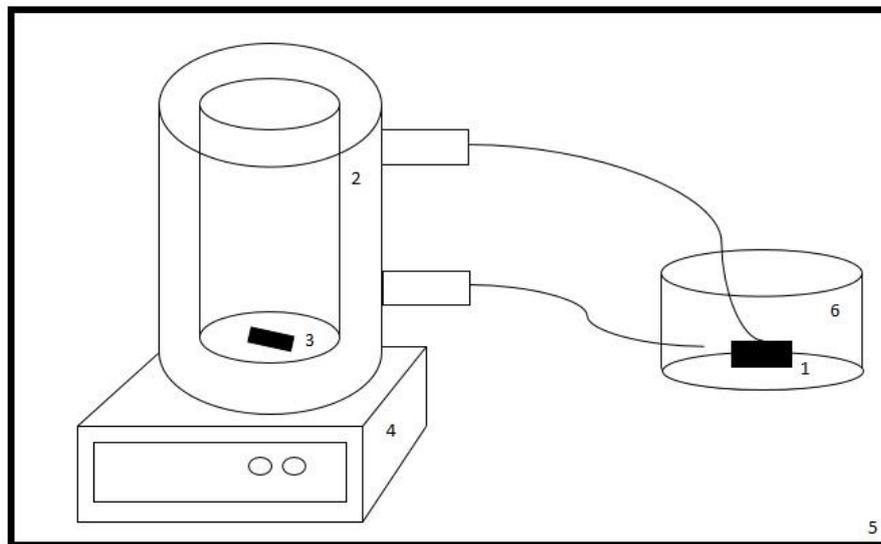


Figura 5 – Esquema geral do aparato experimental.

Legenda: (1) bomba de aquário, (2) reator encamisado, (3) barra magnética, (4) agitador magnético com aquecimento, (5) capela de exaustão de gases (sobre o aparato) e (6) cuba de alumínio contendo água

3.2 DESTILAÇÃO DO MONÔMERO

Inicialmente, o Pi adquirido comercialmente foi destilado a vácuo e armazenado em frasco âmbar sob atmosfera inerte de N_2 e na ausência de luz, sob refrigeração (TARIFA, 2016). O pirrol é facilmente oxidado na presença de luz, o que justifica este procedimento inicial. Após ser adicionado ao evaporador rotativo, o Pi foi evaporado (componente mais volátil) e purificado. O residual escuro da destilação foi descartado. Estando mais puro e sob atmosfera

inerte de N_2 , a oxidação dificilmente acontece e as características do monômero são preservadas para posterior uso.

3.3 REAÇÕES DE POLIMERAÇÃO

Todos os experimentos foram realizados nos laboratórios do Bloco R do Curso de Graduação em Engenharia Química da UTFPR-FB. Os procedimentos da síntese química do PPI estão apresentados na sequência:

- i. Preparo das soluções: preparou-se em um béquer, uma solução aquosa de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, dissolveu-se a massa deste em um pequeno volume de água destilada e completou-se posteriormente para o volume total desejado (sistema 1). Para as reações com o líquido iônico (LI), além do passo acima, pesou-se, em um outro béquer, a massa de LI e dissolveu-se este em uma pequena quantidade de água, e, posteriormente completou-se com o volume pretendido (sistema 2). Então, para a reação com LI o sistema 1 foi adicionado ao sistema 2 e o volume foi completado conforme almejado.
- ii. Agitação: O agitador magnético foi colocado embaixo do reator de vidro e uma barra magnética foi usada para garantir a homogeneidade da reação.
- iii. Sistema de resfriamento/aquecimento: Em outro recipiente foi mantida a temperatura do fluido de resfriamento/aquecimento (água da torneira) constante e com auxílio de uma bomba de aquário. A água foi transportada para o reator encamisado. A temperatura foi medida utilizando um termômetro digital.
- iv. Adição do monômero: Após a estabilização da temperatura, o monômero foi adicionado gota a gota num intervalo muito pequeno de tempo. O reator batelada foi então recoberto com o papel alumínio para evitar a oxidação do monômero. A contagem do tempo de reação foi iniciada.
- v. Amostragem: para a cinética, alíquotas de 10 mL foram retiradas com o auxílio de uma seringa contendo uma pequena mangueira de coleta com comprimento suficiente para alcançar a parte interna do meio reacional. A coleta foi realizada a cada 5 min (até 20 min), 10 min (até 30 min) e 30 min (até o final da reação).
- vi. Término da reação: o polímero formado foi filtrado a vácuo, com o uso de uma bomba de vácuo, kitassato, funil de Büchner e papel filtro.
- vii. Secagem: O sólido retido no papel filtro foi colocado na estufa a $40^\circ C$ por 24 horas.

viii. Pesagem: o PPI removido durante e ao final do experimento foi pesado em balança analítica, sendo descontada a massa do papel filtro.

As etapas principais do trabalho experimental efetuado, bem como as condições operacionais utilizadas nos experimentos são mostrados no fluxograma da Figura 6. As condições foram selecionadas com base nos trabalhos de Brusamarello (2014) e Tarifa (2016) e são apresentadas de forma conjunta na Tabela 3.

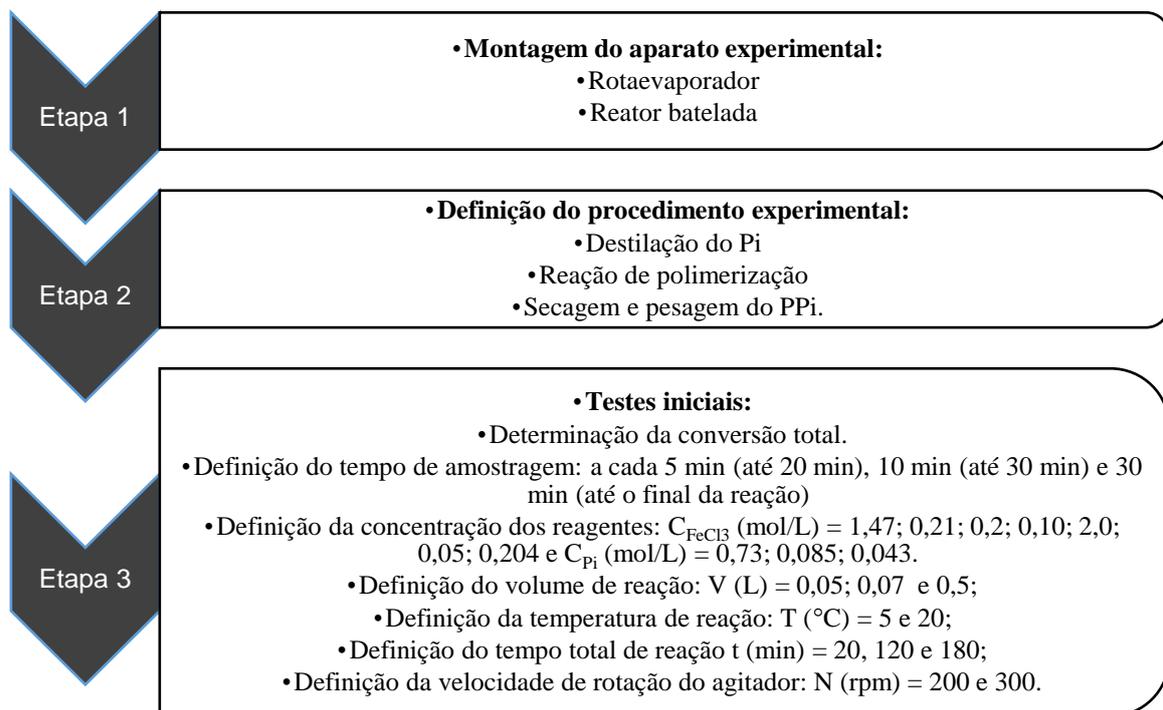


Figura 6 – Sequência do trabalho experimental efetuado e as condições operacionais utilizadas nos experimentos

Tabela 3 – Condições operacionais dos experimentos de polimerização

Teste	T (°C)	N (rpm)	V (mL)	t (min)	C_{Pi} (mol/L)	$C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O}$ (mol/L)	Razão Molar	C_{LI} (mol/L)
1	20	150 ¹	0,070 ²	120	0,730	1,470	2,0	-
2	20	150 ¹	0,050	120	0,085	0,210	2,3	-
3	20	200	0,050	120	0,085	0,200	2,3	-
4	20	300	0,050	120	0,085	0,210	2,3	-
5	20	200	0,500	20	0,085	0,200	2,3	-
6	20	200	0,500	180	0,043	0,100	2,3	-
7a	20	200	0,500	180	0,085	0,200	2,3	-
7b	20	200	0,500	180	0,085	0,200	2,3	-
8	20	200	0,500	180	0,085	2,000	23,4	-
9	20	200	0,500	180	0,043	0,050	1,2	-
10	5	200	0,500	180	0,085	0,204	2,3	-
11	5	200	0,500	180	0,085	0,200	2,3	0,014
12	20	200	0,500	180	0,085	0,204	2,3	0,014

¹ Limite inferior do equipamento; ² Primeiro experimento realizado, cujo volume ultrapassou o valor estipulado.

Primeiramente, foram realizados experimentos para avaliar a conversão total de Pi em PPI (testes 1 até 7a). Nestes experimentos, também foram avaliados o tempo, a rotação e o volume de reação, com o objetivo de se obter uma condição mais favorável para o cálculo de parâmetros. Os testes cinéticos com coleta de amostras ao longo do tempo foram então iniciados (testes 7b até 9), avaliando-se também o efeito da concentração do agente oxidante na polimerização. Os testes 7a e 7b foram feitos nas mesmas condições, porém para o primeiro foi avaliada apenas a conversão total e para o segundo a conversão ao longo do tempo. Por fim, foram feitos os experimentos para avaliar o efeito da temperatura e da adição do líquido iônico na cinética da reação (testes 10, 11 e 12; em comparação ao teste 7b). Os experimentos deste trabalho foram feitos em duplicata, com exceção do teste 7b, que foi realizado em triplicata.

3.4 CONVERSÃO GRAVIMÉTRICA

A conversão de Pi em PPI foi determinada experimentalmente via análise gravimétrica das amostras. A conversão gravimétrica (X) foi calculada pela Equação 3 (BRUSAMARELLO et al., 2013; BRUSAMARELLO, 2014), que considera a massa do polímero no filtro (PPimassa) obtido após a secagem das amostras. Para as reações contendo o LI, a conversão também foi calculada por meio da Equação 3, contudo, na massa total do reator foi incluído a massa do LI utilizada. O procedimento da transformação dos dados de conversão para concentração está descrito no Apêndice D.

$$X = \left[\frac{\text{PPimassa}}{\frac{\text{PPmassa} * \text{Piadd}}{\text{MT}_{\text{reator}}} * \left(1 + 0.33 * \left(\frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{Pi}}} \right) \right)} \right] \quad (3)$$

onde X é a conversão gravimétrica, PPimassa é a massa de polipirrol retida no filtro (g), PPrmassa é a massa de polipirrol removida do meio reacional (g), Piadd é a massa de pirrol adicionada no reator (g), M_{Cl} e M_{Pi} são, respectivamente, a massa molar do cloro e do pirrol (g/mol) e MT_{reat} é a massa total no reator (g). O número 0,33 é um fator no qual para cada molécula de ($\text{C}_4\text{H}_3\text{N}$) existem 0,33 mols de Cl (OMASTOVÁ et al., 2003).

3.5 CÁLCULO DE ERROS

O erro experimental foi determinado pela repetição em triplicata do experimento realizado num volume de 0,5 L, temperatura de 20 °C, tempo de reação de 180 min e concentração de Pi e FeCl₃.6H₂O de 0,085 mol/L e 0,2 mol/L, respectivamente (teste 7b). Para tanto, avaliou-se a repetibilidade, que é a variação do resultado dada quando um mesmo operador realiza o mesmo experimento várias vezes, usando o mesmo aparato experimental (PEDOTT; FOGLIATTO, 2013). Para tanto, a sequência de cálculo adotada foi a seguinte: i) cálculo dos dados de X para cada experimento; ii) construção do gráfico de X em função de t com ajuste polinomial; iii) cálculo da derivada da conversão em função do tempo (dX/dt); iv) determinação do valor máximo (taxa máxima) igualando a derivada a zero; v) cálculo do valor médio da taxa máxima encontrado para cada as replicatas; vi) cálculo do desvio médio e cálculo do desvio padrão. O erro foi baseado nos valores de taxa máxima, ou seja, de maior velocidade de reação. Para os experimentos de polimerização, a velocidade máxima sempre foi encontrada logo no início de cada reação (onde as concentrações dos reagentes eram máximas).

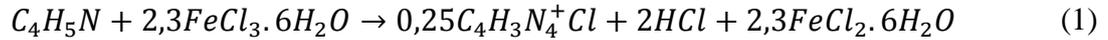
3.6 CÁLCULO E ANÁLISE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Após a obtenção da conversão ao longo dos experimentos, procedeu-se ao cálculo e análise dos parâmetros cinéticos. Para tanto, optou-se por utilizar os experimentos feitos nas condições apresentadas na Tabela 3, testes 7b, 10, 11 e 12. A análise de dados cinéticos se deu a partir da técnica de aquisição de dados com medições de concentração-tempo em reator batelada (Fogler, 2014). Os dados de massa foram transformados em dados de conversão, e estes, por sua vez, em dados de concentração.

A cinética do presente estudo foi avaliada por meio de três métodos: método integral, método diferencial (a obtenção da derivada foi por meio do método de diferenciação do polinômio ajustado aos dados – Apêndice E) e método de regressão não linear e foram obtidos os seguintes parâmetros: constante cinética da reação de polimerização do pirrol (k), ordem da reação para cada um dos reagentes (α e β), energia de ativação necessária para que a reação aconteça (E_a) e fator de frequência ou pré-exponencial (A).

3.6.1 Procedimento para o Método Integral

Para a reação dada pela Equação 1, apresentada anteriormente:



onde C_4H_5N é o monômero pirrol (Pi) e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ é o agente oxidante, conduzida em um reator batelada a volume constante, o balanço molar é dado pela Equação (4).

$$\frac{dC_{Pi}}{dt} = r_{Pi} \quad (4)$$

A reação possui dois reagentes, então a lei de velocidade já acoplada ao balanço molar pode ser apresentada pela Equação (5).

$$\frac{dC_{Pi}}{dt} = -k \cdot C_{Pi}^{\alpha} \cdot C_{Fe}^{\beta} \quad (5)$$

Ao longo do texto, para simplificação, o composto $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ será abreviado para *Fe* em todas as Equações.

Considerando excesso do agente oxidante, ou seja, apesar do agente oxidante ser consumido, no final da reação de polimerização ainda resta uma grande quantidade do mesmo, conforme a Equação 6:

$$C_{Fe(0)} = C_{Fe(f)} \quad (6)$$

onde $C_{Fe(0)}$ é concentração inicial e $C_{Fe(f)}$ a concentração final do agente oxidante. Segundo Planche et al. (2014), a ordem de reação em relação ao Fe é 2 e ao C_4H_5N (Pi) é 1. Portanto, o primeiro teste da ordem de reação realizado pelo método integral foi substituir o valor de $\alpha = 1$ e de $\beta = 2$, de acordo com a Equação 7.

$$-\frac{dC_{Pi}}{dt} = k \cdot C_{Pi}^1 \cdot C_{Fe}^2 \quad (7)$$

Sabendo que a C_{Fe} é praticamente constante ao longo do tempo, esta foi agrupada ao valor de k , e, uma nova constante k' foi definida, segundo a Equação 8:

$$k' = k \cdot C_{Fe}^2 \quad (8)$$

Substituindo a Equação 8 na Equação 7, tem-se:

$$-\frac{dC_{Pi}}{dt} = k' \cdot C_{Pi}^1 \quad (9)$$

Agora separando as variáveis para a integração, tem-se:

$$-\frac{dC_{Pi}}{C_{Pi}} = k' \cdot dt \quad (10)$$

Integrando com as condições de contorno $C_{Pi} = C_{Pi0}$, em $t = 0$ e $C_{Pi} = C_{Pi}$, $t = t$, tem-se:

$$-\int_{C_{Pi0}}^{C_{Pi}} \frac{dC_{Pi}}{C_{Pi}} = \int_0^t k' \cdot dt \quad (11)$$

Após a integração é obtida a Equação 11.

$$\ln\left(\frac{C_{Pi0}}{C_{Pi}}\right) = k' \cdot t \quad (12)$$

A Equação 12 obtida acima é então plotada ($\ln(C_{Pi0}/C_{Pi})$ versus t) para verificar se a ordem de reação adotada pelo método integral, utilizando o excesso de agente oxidante, está correta. O gráfico correspondente para um bom ajuste dos dados experimentais deve apresentar um comportamento linear e o coeficiente angular da reta é o valor de k' .

Ainda, o método integral foi aplicado para o caso em que $\alpha = 2$ e $\beta = 1$:

$$-\frac{dC_{Pi}}{dt} = k \cdot C_{Pi}^2 \cdot C_{Fe}^1 \quad (13)$$

Neste caso, a constante k' é definida pela Equação 14:

$$k' = k \cdot C_{Fe}^{-1} \quad (14)$$

Substituindo a Equação 14 na Equação 13, e integrando para $C_{Pi} = C_{Pi0}$, em $t = 0$ e $C_{Pi} = C_{Pi}$, $t = t$, tem-se:

$$- \int_{C_{Pi0}}^{C_{Pi}} C_{Pi}^{-2} \cdot dC_{Pi} = \int_0^t k' \cdot dt \quad (15)$$

Após a integração é obtida a Equação (15).

$$\left(\frac{1}{C_{Pi}} - \frac{1}{C_{Pi0}} \right) = k' \cdot t \quad (16)$$

Rearranjando os termos da Equação (16):

$$\frac{1}{C_{Pi}} = k' \cdot t + \frac{1}{C_{Pi0}} \quad (17)$$

Neste caso, para avaliar se a ordem da reação se adequava aos dados experimentais, foi plotado o gráfico $1/C_{Pi}$ versus t . O coeficiente angular da reta é a constante k' e o coeficiente linear é $1/C_{Pi0}$.

3.6.2 Procedimento para o Método Diferencial

Considerando uma reação conduzida de forma isotérmica, em um reator batelada a volume constante, tem-se a Equação 18. Para esta equação, a variação da concentração dos reagentes com o tempo é avaliada, por meio da combinação do balanço molar e a lei de velocidade, como feito anteriormente para o método integral. Aqui, α que é a incógnita desejada.

$$-\frac{dC_{Pi}}{dt} = k' \cdot C_{Pi}^{\alpha} \quad (18)$$

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 18, tem-se:

$$\ln\left(-\frac{dC_{Pi}}{dt}\right) = \ln k' + \alpha \cdot \ln C_{Pi} \quad (19)$$

A partir da Equação 19 é possível determinar a ordem de reação α (ordem do Pi) por meio do coeficiente angular da reta e o valor de k' por meio do coeficiente linear.

Da mesma forma é possível descobrir o valor de β (ordem de reação em relação ao Fe). Neste caso, a lei de velocidade deve ser feita em relação ao Fe, de forma a substituir no balanço molar. Para isto, são consideradas as velocidades relativas para os componentes individuais da reação, conforme apresentado pela Equação 20.

$$\frac{-r_{Pi}}{1} = \frac{-r_{Fe}}{2,3} \quad (20)$$

A lei de velocidade para o oxidante Fe torna-se:

$$-r_{Fe} = 2,3 \cdot k' \cdot C_{Fe}^{\beta} \quad (21)$$

E, aplicando a Equação 21 no balanço molar do reator batelada, tem-se a Equação (22).

$$-\frac{dC_{Fe}}{dt} = 2,3 \cdot k' \cdot C_{Fe}^{\beta} \quad (22)$$

Tomando o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 22, obtemos a Equação (23):

$$\ln\left(-\frac{dC_{Fe}}{dt}\right) = 2,3 \cdot \ln k' + \beta \cdot \ln C_{Fe} \quad (23)$$

Por meio da Equação 23, é possível encontrar a ordem β através do coeficiente angular da reta e o valor da constante k' é obtido a partir do coeficiente linear.

Para obter a derivada ($-dC_{Fe}/dt$) é preciso diferenciar os dados de concentração-tempo de forma numérica ou gráfica. De acordo com Fogler (2014) três métodos podem ser usados para a determinação da derivada: diferenciação gráfica, fórmulas de diferenciação numérica e diferenciação de um polinômio ajustado aos dados. No presente trabalho, o método para a obtenção da derivada foi a diferenciação de um polinômio ajustado aos dados.

3.6.3 Procedimento para o método de regressão não linear

O método de regressão não linear foi aplicado para determinar os parâmetros cinéticos a partir dos dados de concentração-tempo dos experimentos com o reator batelada no *software* Polymath 6.0® versão livre. Considerando a combinação da lei de velocidade e o balanço molar do reator batelada em volume constante, para o reagente Pi, tem-se novamente a Equação 18, apresentada anteriormente.

Agora, rearranjando os termos para posterior integração, tem-se:

$$-\frac{dC_{Pi}}{C_{Pi}^{\alpha}} = k' \cdot dt \quad (24)$$

Integrando a Equação 24 e considerando que $C_{Pi} = C_{Pi0}$, em $t = 0$ e $C_{Pi} = C_{Pi}$, $t = t$, obtém-se:

$$-\int_{C_{Pi0}}^{C_{Pi}} C_{Pi}^{-\alpha} \cdot dC_{Pi} = \int_0^t k' \cdot dt \quad (25)$$

Após a integração é obtida a Equação (25):

$$C_{Pi0}^{1-\alpha} - C_{Pi}^{1-\alpha} = (1 - \alpha) \cdot k' \cdot t \quad (26)$$

Isolando o tempo t na Equação 23 para estimar os parâmetros utilizando o *software* Polymath®, obtemos a Equação (27):

$$t = \frac{1}{k'} \left(\frac{C_{Pi0}^{1-\alpha} - C_{Pi}^{1-\alpha}}{1 - \alpha} \right) \quad (27)$$

Isto é, determinam-se os valores de α e k' que minimizem a soma dos quadrados das diferenças entre os valores medidos e calculados de tempo, conforme a Equação (28).

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (t_{mi} - t_{ci})^2 = \sum_{i=1}^N \left[t_{mi} - \frac{1}{k'} \left(\frac{C_{Pi0}^{1-\alpha} - C_{Pi}^{1-\alpha}}{1-\alpha} \right) \right]^2 \quad (28)$$

Onde:

t_{mi} = Tempo medido (min);

t_{ci} = Tempo calculado (min);

C_{Pi0} = Concentração inicial de pirrol (mol/L);

C_{Pi} = Concentração final de pirrol (mol/L);

α = Ordem de reação em relação ao pirrol;

k' = Pseudoconstante de velocidade de reação (L/mol.min);

s^2 = Desvio padrão.

Considerando a combinação da lei de velocidade e o balanço molar do reator batelada a volume constante para o reagente Fe, pode-se utilizar a Equação 22, anteriormente apresentada.

Agora, rearranjando a Equação 28 para posterior integração, tem-se:

$$-\frac{dC_{Fe}}{C_{Fe}^\beta} = 2,3 \cdot k' \cdot dt \quad (29)$$

Idem ao citado anteriormente, a Equação 29 e considerando que $C_{Fe} = C_{Fe0}$, em $t = 0$ e $C_{Fe} = C_{Fe}$, $t = t$, encontra-se a Equação 30.

$$-\int_{C_{Fe0}}^{C_{Fe}} C_{Fe}^{-\beta} \cdot dC_{Fe} = \int_0^t k' \cdot dt \quad (30)$$

Após a integração é obtida a Equação (31):

$$C_{Fe(0)}^{1-\beta} - C_{Fe}^{1-\beta} = 2,3 \cdot (1-\beta) \cdot k' \cdot t \quad (31)$$

Isolando o tempo para estimar os parâmetros pelo *software* Polymath®:

$$t = \frac{1}{2,3 \cdot k'} \left(\frac{C_{Fe(0)}^{1-\beta} - C_{Fe}^{1-\beta}}{1 - \beta} \right) \quad (32)$$

Isto é, determinam-se os valores de β e k' que minimizem a soma dos quadrados das diferenças entre os valores medidos e calculados de tempo:

$$s^2 = \sum_{i=1}^N (t_{mi} - t_{ci})^2 = \sum_{i=1}^N \left[t_{mi} - \frac{1}{2,3 \cdot k'} \left(\frac{C_{Fe(0)}^{1-\beta} - C_{Fe}^{1-\beta}}{1 - \beta} \right) \right]^2 \quad (33)$$

Onde:

t_{mi} = Tempo medido (min);

t_{ci} = Tempo calculado (min);

$C_{FeCl_{3.6}H_{20}(0)}$ = Concentração inicial de *Fe* (mol/L);

C_{Pi} = Concentração final de *Fe* (mol/L);

β = Ordem de reação em relação ao *Fe*;

k' = Pseudo-constante de velocidade de reação (L/mol.min);

s^2 = Desvio padrão.

4 RESULTADOS

4.1 EFEITO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO NA CONVERSÃO TOTAL

As rotações de 200 rpm e 300 rpm foram testadas para avaliar seu efeito na conversão total (testes 3 e 4, num volume reacional de 0,05 L). Verificou-se que, em um tempo de reação igual a 120 minutos, para uma rotação de 200 rpm, a conversão média atingida foi superior em comparação à de 300 rpm (0,82 e 0,76, respectivamente). Isto pode ter ocorrido devido ao efeito de vórtice, impedindo a homogeneidade dos reagentes e conduzindo a uma maior formação de polímero. Além disso, problemas com evaporação do pirrol podem ter ocorrido para a maior velocidade de rotação (PLANCHE et al. 1994). Segundo este autor, a evaporação pode afetar enormemente o rendimento da reação. Dessa forma, a rotação de 200 rpm foi utilizada para os experimentos seguintes.

4.2 EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO NA CONVERSÃO TOTAL

Foram avaliados diferentes tempos reacionais de 20, 120 e 180 min para a conversão total e para a coleta de alíquotas, um tempo de 180 min foi considerado. Primeiramente, verificou-se que para um tempo de 20 min (teste 5) e 120 min (teste 3), a conversão média total foi de 0,46 e 0,82, respectivamente. Já para um tempo de 180 min (teste 7a) a conversão média foi de 0,94. Logo, verificou-se, que, quanto maior o tempo de reação, maior é a conversão de Pi em PPI, conforme esperado.

Na sequência, procedeu-se aos testes cinéticos, coletando-se as amostras ao longo do tempo. Para o teste 7b, realizado nas mesmas condições do teste 7a descrito acima, a conversão média se mostrou um pouco mais elevada, atingindo em 180 min de reação o valor de 1,24 (teste feito em triplicata). O que pode ter ocorrido nos experimentos de conversão total (tanto para 0,05 L quanto para 0,5 L) foi a impregnação de polipirrol nas paredes do reator ocasionando uma menor conversão total. O PPI é um sólido preto, e que facilmente se adere às paredes do reator. Para os experimentos feitos com maiores concentrações de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, as conversões finais foram maiores. Com isso, para os experimentos realizados com tempo de 180

min, foram selecionados os dados de conversão de até 90 min para a análise dos parâmetros de reação. É importante também ressaltar que a variação do volume de reação 0,05 L para 0,5 L parece não ter afetado a conversão de Pi em PPi.

4.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS REAGENTES NO PERFIL DE CONVERSÃO

O efeito da concentração dos reagentes Pi e Fe na conversão foi avaliada para os experimentos apresentados na Tabela 4. Nesta tabela, também são fornecidos os resultados de conversão para o tempo de reação de 90 min. A cinética destas reações foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 7.

Percebe-se pela análise da Tabela 4 e da Figura 7 que ao duplicar as concentrações dos 2 reagentes, mantendo a mesma razão molar de 2,3, ocorre um aumento da conversão, durante todo o experimento (testes 6 e 7b). Ainda, percebe-se que um aumento de 10 vezes na concentração do agente oxidante, ou seja, numa razão molar Fe/Pi = 23,4 (teste 8) eleva de forma brusca a conversão gravimétrica. Dessa forma, o agente oxidante tem grande influência no decorrer da reação de polimerização, ocasionando conversões superiores a 1 logo nos primeiros 60 min de reação, como pode ser observado na Figura 7.

Segundo Planche et al. (1994), a qualidade do polipirrol obtido não é dependente da razão Fe/Pi, mas sim, essencialmente, das concentrações dos dois reagentes. Quanto maiores forem as concentrações, mais rápida será a cinética e melhor será a qualidade do polímero obtido. Ainda, Planche et al. (1994) descreve que, para razões molares de Fe/Pi superiores a 1, não há variação na condutividade elétrica do polímero formado.

Tabela 4 – Testes e resultados de conversão para 90 min de reação (efeito da concentração dos reagentes na conversão)

Teste	C _{Pi} (mol/L)	C _{FeCl₃.6H₂O} (mol/L)	Razão Molar	X _{90min}
6	0,043	0,100	2,3	0,59
7b	0,085	0,200	2,3	0,76
8	0,085	2,000	23,4	1,13
9	0,043	0,050	1,2	0,48

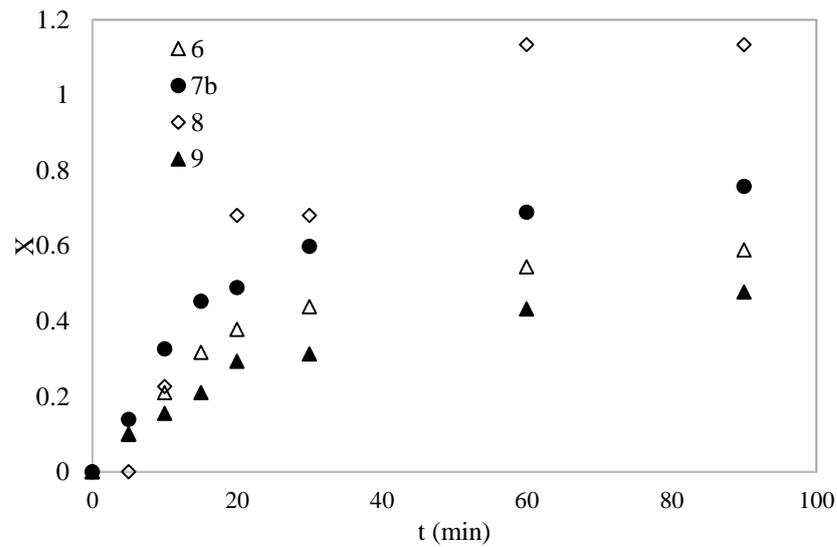


Figura 7 – Conversão versus tempo para os experimentos 6, 7b, 8 e 9 (efeito da concentração dos reagentes na conversão)

Também, é possível visualizar na Tabela 4 e na Figura 7 que, utilizando a menor concentração dos reagentes (com Fe/Pi = 1,2), a conversão diminuiu. Isto pode ser verificado em todo o perfil de conversão (teste 9). Este resultado era esperado, pois com um meio reacional menos concentrado as moléculas ficam mais dispersas e não colidem tão facilmente, para a formação do polímero, se comparadas as moléculas presentes em uma concentração maior.

4.4 EFEITO DA ADIÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO E DA TEMPERATURA NO PERFIL DE CONVERSÃO

O efeito da adição de líquido iônico e da temperatura na conversão foi avaliada nos experimentos apresentados na Tabela 5. O teste 7b é o teste base para a análise da cinética e a partir dele foram variadas as condições experimentais. O teste 10 é o mesmo teste 7b, porém com a temperatura de 5°C. Os testes 11 e 12 foram utilizados, pois além de variar a temperatura foi adicionado o LI no meio reacional. Nesta tabela, também são fornecidos os resultados de conversão para o tempo de reação de 90 min. A cinética destas reações foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 8.

Tabela 5 – Testes e resultados de conversão para 90 min de reação (efeito da adição do líquido iônico na conversão)

Teste	C_{Pi} (mol/L)	$C_{FeCl_3 \cdot 6H_2O}$ (mol/L)	Razão Molar	T (°C)	C_{LI} (mol/L)	X_{90min}
7b	0,085	0,200	2,3	20	-	0,76
10	0,085	0,200	2,3	5	-	0,62
11	0,085	0,200	2,3	5	0,014	0,53
12	0,085	0,200	2,3	20	0,014	0,62

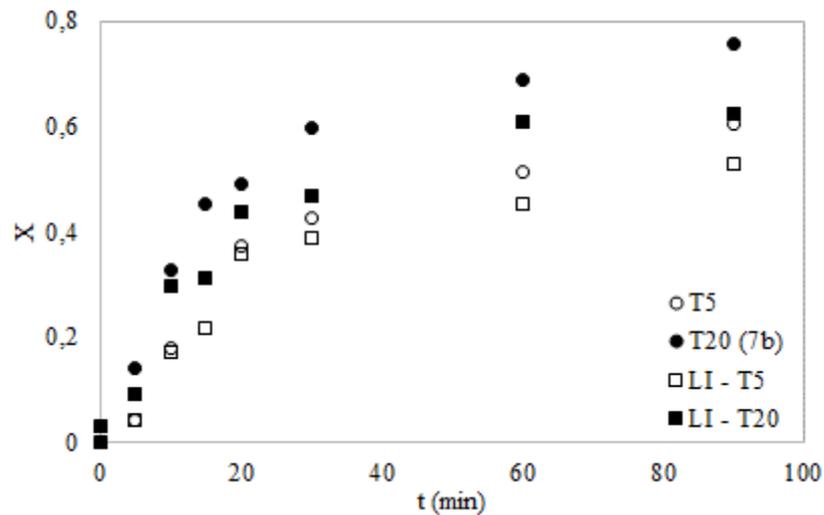


Figura 8 – Conversão versus tempo para os experimentos 7b, 10, 11 e 12 (efeito da adição de líquido iônico e da temperatura na conversão)

De acordo com a Tabela 5 e a Figura 8, os testes 11 e 12 conduzidos na presença de líquido iônico 1-bromododecano em $T = 5\text{ °C}$ e $T = 20\text{ °C}$, respectivamente, possuíram conversões menores que os testes 10 e 7b, nas respectivas temperaturas, porém na ausência do LI. É importante destacar que estes experimentos foram feitos nas mesmas condições operacionais de velocidade de agitação, volume e concentração de reagentes. A conversão gravimétrica foi menor quando adicionado o líquido iônico, independentemente do tempo e da temperatura de reação.

De acordo com Brusamarello (2014) e Omastová et al. (2013), a conversão de Pi em PPI é diretamente afetada pelo tipo de dopante utilizado. Reações contendo surfactantes catiônicos tendem a diminuir consideravelmente a conversão da polimerização. O efeito contrário pode ser visualizado quando da adição de surfactantes aniônicos. Omastová et al. (2013) descreve que os surfactantes aniônicos agem como estabilizadores para a formação dos cátions radicais de Pi (mecanismo da Figura 3). Neste caso, não somente a conversão é aumentada, bem como a condutividade elétrica do polímero é melhorada.

O líquido iônico utilizado neste trabalho resultou em um comportamento similar aos surfactantes catiônicos, contudo, não é possível ainda afirmar seu efeito sobre a condutividade do sólido formado. Apesar da conversão diminuir, o líquido iônico tem sido amplamente usado

como “solvente verde” e vem ganhando destaque em várias aplicações devido às suas propriedades de estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, estabilidade química e alta condutividade iônica (REIS, 2016).

Avaliando o efeito da temperatura, verifica-se na Figura 8 que o aumento da temperatura de 5 °C para 20 °C eleva todos os valores de conversão (em todo o perfil), na ausência ou na presença de LI. De acordo com a Tabela 5, para os experimentos feitos sem LI, nas temperaturas de 5 °C e 20 °C, as conversões totais foram de 0,62 e 0,76, respectivamente. Ainda, para os experimentos feitos com LI, nas temperaturas de 5 °C e 20 °C, as conversões totais foram de 0,53 e 0,62, respectivamente. A temperatura está diretamente relacionada ao grau de agitação das moléculas, nesse sentido, se as moléculas estão mais agitadas, ficam mais próximas, facilitando o avanço da reação.

A título de comparação, Brusamarello (2014) em experimentos de polimerização com 0,21 mol/L de Pi e 0,5 mol/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em 90 min de reação, encontrou uma conversão de aproximadamente 72,0%. Ao adicionar o líquido iônico 1-clorododecano, a conversão para as mesmas condições operacionais, foi de 50,0%. Com isso, nota-se que as conversões neste trabalho foram levemente superiores.

4.5 REPETIBILIDADE E CÁLCULO DO ERRO

Na Figura 9 são mostrados os resultados de conversão versus tempo para as três réplicas do experimento 7b. Verifica-se uma boa concordância entre os resultados, com valores de conversão gravimétrica muito próximos entre as três medidas, considerando o mesmo tempo de reação.

Na Figura 10 são mostrados os valores de dX/dt para as três réplicas avaliadas para o cálculo do erro experimental. Os valores máximos (taxa ou velocidade máxima) estão indicados na Figura 10 e apresentados na Tabela 6, na qual também são fornecidos: valor médio da taxa, desvio médio e desvio padrão. Pode-se verificar, que a velocidade máxima de reação ocorreu próximo ao início de cada experimento, onde há maior quantidade de moléculas dos reagentes. Por este motivo, optou-se por calcular o erro utilizando os dados de taxa máxima (derivada no ponto zero).

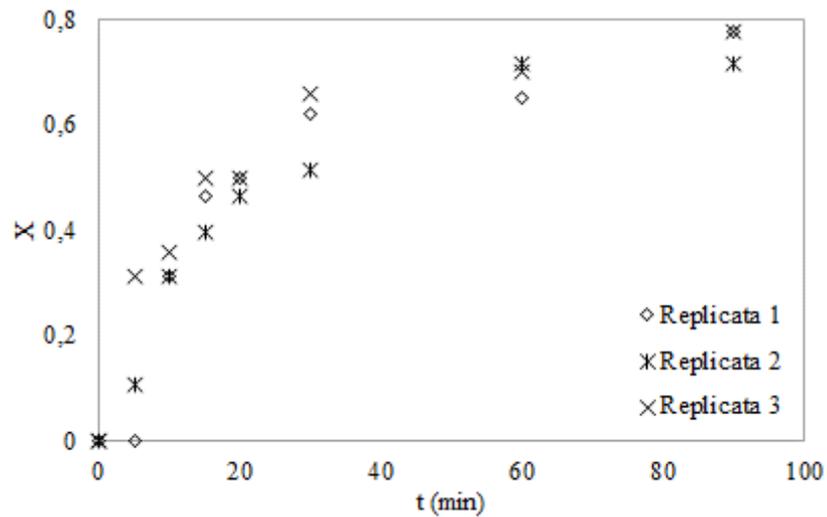


Figura 9 – Conversão versus tempo para as réplicas do experimento 7b

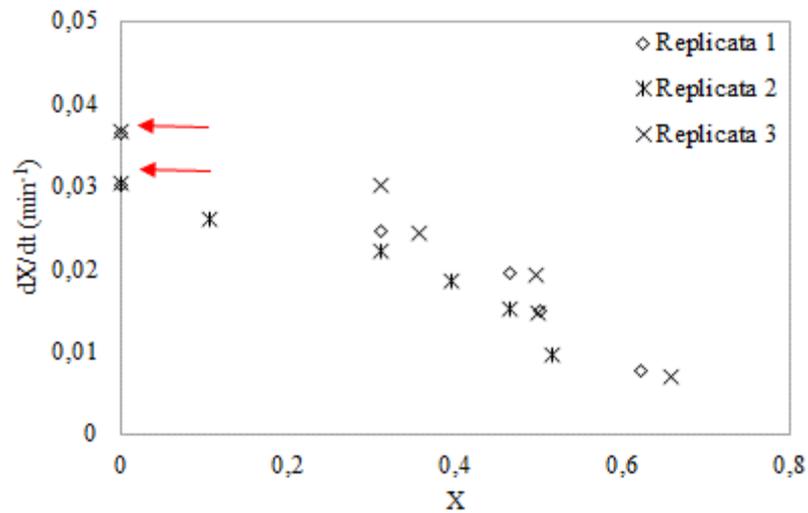


Figura 10 – Valores de taxa versus conversão para as réplicas do experimento 7b

Tabela 6 – Valores de taxa máxima para as réplicas do experimento 7b

Réplica	dX/dt (min^{-1})
1	0,036
2	0,030
3	0,037
Valor médio	0,034
Desvio médio	$\pm 0,003$
Desvio padrão	$\pm 0,004$

Tabela 7 – Valores de taxa máxima para avaliar o erro experimental

Teste	T (°C)	C _{LI} (mol/L)	X _{90min}	dX/dt (min ⁻¹)
7b	20	-	0,76	0,036
10	5	-	0,62	0,027
11	5	0,014	0,53	0,024
12	20	0,014	0,62	0,026

Verifica-se na Tabela 6 que o valor médio de dX/dt para as 3 replicatas é de 0,036 min⁻¹, o desvio médio é de $\pm 0,003$ min⁻¹ e o desvio padrão é de $\pm 0,004$ min⁻¹. O resultado do desvio padrão pode ser usado para verificar a diferença entre as taxas de reação dos experimentos da Tabela 7. A partir dos resultados de taxa máxima para estes experimentos, pode-se comprovar o efeito da temperatura e da adição de líquido iônico na conversão do Pi em PPI. De acordo com a Tabela 7, a diferença entre os valores de dX/dt nos experimentos sem líquido iônico, é superior ao desvio padrão de $\pm 0,004$ min⁻¹, comprovando o efeito da temperatura na conversão. O mesmo ocorre comparando os experimentos sem e com o LI.

Avaliando as taxas máximas de conversão dos experimentos 10, 11 e 12 verificou-se que todas apresentaram valores diferentes quando comparados à taxa encontrada para o experimento 7b. As diferenças entre as taxas dos experimentos 10, 11 e 12, em comparação ao experimento 7b, são superiores ao erro ou desvio padrão encontrado, isto é: 0,009; 0,012 e 0,01, respectivamente). Isto demonstra que tanto a temperatura, bem como a presença do LI, afetou a síntese do polímero PPI como havia sido descrito anteriormente.

4.6 CINÉTICA DE REAÇÃO

Conforme descrito, ambas as concentrações do monômero pirrol (Pi) e do agente oxidante FeCl₃.6H₂O influenciaram de forma substancial a cinética reacional da formação do polímero PPI. Logo, a ordem da reação para o Pi e também para o cloreto férrico não é zero. Os experimentos utilizados para avaliar os parâmetros cinéticos são aqueles apresentados na Tabela 3, ou seja, testes 7b, 10, 11 e 12.

4.6.1 Cálculo da ordem de reação e da constante específica da taxa

Pelo método integral, foram testadas duas ordens diferentes para cada reagente: $\alpha=2$ e $\beta=1$ e $\alpha=1$ e $\beta=2$, respectivamente, para o Pi e o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os resultados dos coeficientes de determinação (R^2) para cada ajuste do método integral dos experimentos 7b, 10, 11 e 12 estão apresentados na Tabela 8.

A constante cinética obtida nos gráficos foi o k' que é a pseudo-constante da velocidade de reação, todavia, sabe-se que é necessário descobrir o valor da constante específica da taxa, ou seja, do k . Estes resultados também são apresentados na Tabela 8. Utilizando o método integral, e, considerando a concentração de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ constante (em excesso, ou seja, a concentração final é igual a sua concentração no início da reação), k é obtido substituindo os valores das constantes de k' e das concentrações $C_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ de cada experimento. Logo, para $\alpha=1$ e $\beta=2$ (Equação 8) e $\alpha=2$ e $\beta=1$ (Equação 14) tem-se:

$$k' = k \cdot C_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (8)$$

$$k' = k \cdot C_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^1 \quad (14)$$

Tabela 8 – Método integral e análise do coeficiente de determinação (R^2)

Teste	Ordem de reação (n)	(R^2)	$k(\text{L}^2/\text{min} \cdot \text{mol}^2)$
7b	$\alpha=2; \beta=1$	0,9593	2,21
	$\alpha=1; \beta=2$	0,9617	0,83
10	$\alpha=2; \beta=1$	0,9042	1,10
	$\alpha=1; \beta=2$	0,9449	0,51
11	$\alpha=2; \beta=1$	0,8563	0,84
	$\alpha=1; \beta=2$	0,9424	0,45
12	$\alpha=2; \beta=1$	0,9122	1,12
	$\alpha=1; \beta=2$	0,9551	0,70

Lembrando que as conversões em 90 min de reação para os experimentos 10 (sem LI, 5 °C) e 7b (sem LI, 20 °C) foram iguais a 0,62 e 0,76 respectivamente, os resultados de k estão coerentes, já que o valor de k para o teste 7b é maior que àquele para o teste 10. O mesmo pode ser verificado para os experimentos na presença de LI, ou seja, quanto maior é a conversão, ou mais rápida é a reação, maiores são os valores da constante específica da velocidade.

Foi possível verificar que, a partir do ajuste do modelo linear aos dados experimentais, foram encontrados valores de R^2 superiores a 0,85. Ainda, é interessante destacar que, como previsto, os ajustes foram melhores para $\alpha=1$ e $\beta=2$.

Na sequência, o método diferencial de análise foi aplicado para encontrar a ordem de reação para os dois reagentes, também utilizando os dados dos experimentos 7b, 10, 11 e 12. Para este modelo, os dados de concentração versus tempo foram ajustados por meio de um polinômio de terceiro grau e em seguida diferenciados com relação ao tempo. O gráfico de $\ln(-dC_i/dt)$ versus $\ln C_i$ (Equação 32) foi construído e os parâmetros cinéticos foram encontrados pelo ajuste linear (Tabela 9). Os valores da constante específica da taxa para o modelo diferencial não são apresentados neste trabalho.

$$\ln\left(-\frac{dC_i}{dt}\right) = \ln k' + n \cdot \ln C_i \quad (34)$$

Onde,

n = ordem da reação, ou seja, α ou β .

Tabela 9 – Método diferencial e análise do coeficiente de determinação (R^2)

Teste	Ordem de reação	Pi (R^2)	FeCl ₃ .6H ₂ O (R^2)
7b	$\alpha=1,02; \beta=0,90$	0,9635	0,9713
10	$\alpha=1,55; \beta=2,07$	0,9641	0,9001
11	$\alpha=1,34; \beta=1,91$	0,9563	0,9713
12	$\alpha=1,40; \beta=2,00$	0,9499	0,8285

Para o reagente Fe e para o reagente Pi, a Equação 32 é reescrita na forma da Equação 23 e da Equação 19, respectivamente (apresentadas anteriormente):

$$\ln\left(-\frac{dC_{Fe}}{dt}\right) = 2,3 \cdot \ln k' + \beta \cdot \ln C_{Fe} \quad (23)$$

$$\ln\left(-\frac{dC_{Pi}}{dt}\right) = \ln k' + \alpha \cdot \ln C_{Pi} \quad (19)$$

Pode-se verificar na Tabela 9, que o ajuste dos dados para todos os experimentos foi bom, com resultados de R^2 acima de 0,8, para ambos os reagentes. Ainda, é interessante destacar que, conforme encontrado pelo método integral, as ordens de reação para o Pi são inferiores as ordens de reação encontradas para o Fe (com exceção do experimento 7b que apresentou um pequeno desvio em relação a esta afirmação).

Por fim, a ordem de reação através do método de regressão não linear foi encontrada pelo cálculo utilizando o *software* Polymath®. Os dados de tempo de reação e concentração foram inseridos na planilha do *software* como é mostrado na Figura 10.

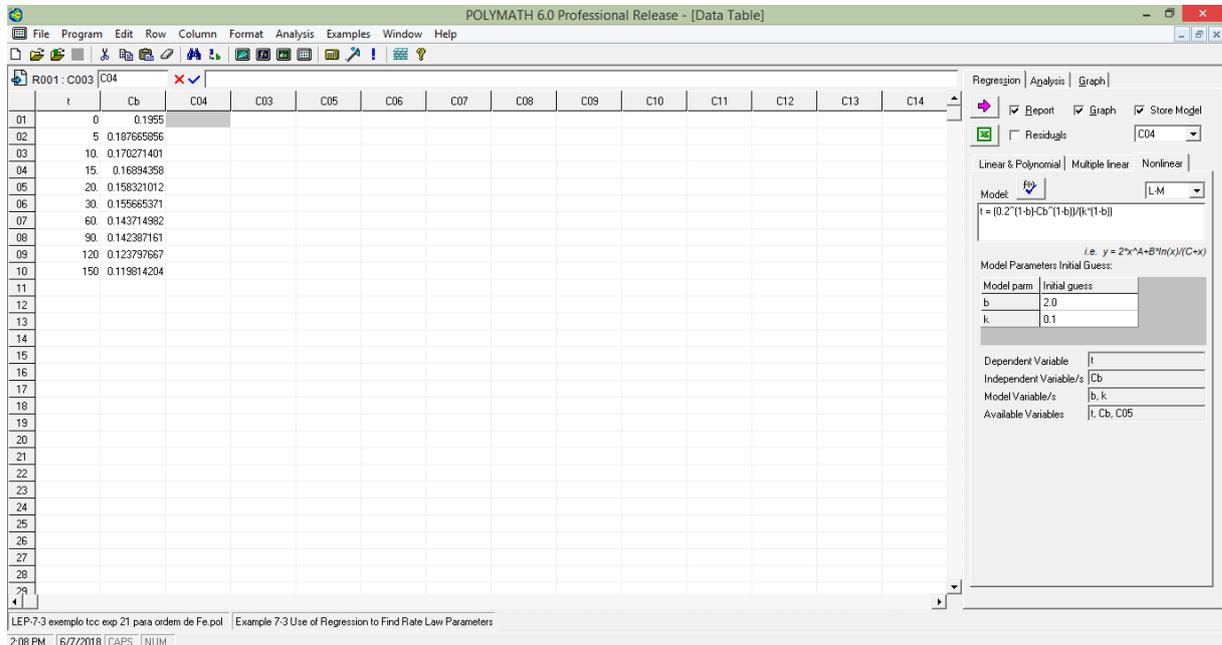


Figura 11 – Imagem do software em operação

Os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando o tempo como variável dependente, conforme apresentado anteriormente na Equação 32. Então, foram determinados os valores das ordens de reação α e β , respectivamente, para os componentes Pi e Fe pela Equação 33, também já apresentada no Capítulo 3.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados obtidos para as ordens de reação α e β para experimentos 7b, 10, 11 e 12. Para o *software* estimar melhor os parâmetros cinéticos, foram fornecidas estimativas iniciais: para a ordem de reação do Pi foi fornecido o valor inicial de 1 e para a ordem de reação do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi fornecido o valor inicial de 2. Para este modelo, também não são apresentados os dados das constantes cinéticas.

Verifica-se na Tabela 10 que, como já foi exposto para os modelos integral e diferencial, a ordem de reação para o Pi é menor do que a ordem de reação para o Fe. Ainda, é importante destacar que os coeficientes de correlação R^2 foram superiores a 0,85 para quase todos os experimentos. O resultado encontrado para o ajuste do teste 7b, do componente Fe, foi muito baixo, e, ainda, não se encontrou justificativa para explicar tal fato.

Tabela 10 – Método de regressão não linear e análise do coeficiente de determinação (R^2)

Teste	Ordem de reação	Pi (R^2)	FeCl ₃ .6H ₂ O (R^2)
7b	$\alpha=2,82; \beta=2,65$	0,9834	0,3500
10	$\alpha=2,95; \beta=4,08$	0,9821	0,8565
11	$\alpha=2,85; \beta=3,52$	0,9701	0,9668
12	$\alpha=1,15; \beta=5,17$	0,9474	0,9543

Finalmente, para o cálculo dos parâmetros da Equação de Arrhenius, energia de ativação Ea e fator pré-exponencial A , optou-se por utilizar os dados de taxa máxima dX/dt (min^{-1}) encontrados na Seção 4.5 e fornecidos na Tabela 7. Então, a Equação 36 foi utilizada para a construção de um gráfico $\ln k$ versus $1/T$. A partir do coeficiente angular do ajuste linear foi possível determinar o valor de Ea e por meio do coeficiente linear o valor de A . Os resultados para os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 11. Verifica-se que os valores de Ea e A são inferiores para as reações contendo o líquido iônico, sendo este um fator favorável para a utilização do líquido iônico nas reações de polimerização. Contudo, neste trabalho foram utilizadas apenas duas temperaturas diferentes para efetuar este cálculo. Pelo menos outras duas temperaturas seriam necessárias para confirmar este resultado.

Tabela 11 – Parâmetros de Arrhenius

Teste	Ea (kJ/mol)	A (min^{-1})
Sem LI	13,0	7,47
Com LI	3,62	0,11

5 CONCLUSÃO

Por meio deste estudo foi possível aplicar conceitos importantes da cinética das reações químicas e determinar a ordem de reação, a constante específica de velocidade, a energia de ativação, o fator pré-exponencial e o erro experimental. Foi possível realizar um estudo aprofundado sobre a influência das condições experimentais na conversão da reação de polimerização do pirrol em polipirrol: velocidade de rotação, tempo de reação, temperatura, volume, concentração dos reagentes e presença de co-dopante (líquido iônico).

Primeiro, com relação com tempo de síntese, verificou-se que ocorreu um aumento na conversão com o aumento ou progressão do tempo reacional. Ainda, verificou-se que uma menor velocidade de rotação aumentou o rendimento em polímero e a variação de volume praticamente não afetou a reação. Por fim, o aumento da concentração de ambos os reagentes Pi e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ elevou a conversão do Pi em PPI.

Em relação a cinética dos dados da reação de polimerização aplicando os métodos integral e diferencial, os valores de R^2 foram sempre superiores a 0,8, e, conforme previsto, bons ajustes foram verificados para ordens de reação do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aproximadamente duas vezes maiores que as ordens de reação para o Pi. Isto também foi encontrado para o modelo de regressão não linear, sendo estes resultados coerentes com a literatura ($\alpha = 1$ para Pi e $\beta = 2$ para $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os resultados demonstram o grande efeito que ambos os reagentes possuem sobre a taxa da reação de polimerização do pirrol em meio aquoso.

Foi constatado que o líquido iônico 1-bromododecano diminuiu a conversão nos experimentos, independente da temperatura e do tempo. Contudo, segundo a literatura, LIs podem promover uma maior estabilidade térmica, melhorar a morfologia do polímero e aumentar da condutividade elétrica. Neste trabalho, a grande vantagem em se utilizar o LI foi encontrada com a redução da energia de ativação da reação de polimerização, quando este foi adicionado, para as reações nas temperaturas de 5°C e 20 °C.

REFERÊNCIAS

ARMES, Steven P. Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution. **Synthetic Metals.**, v. 20, p. 365-371, march. 1987.

ARSLAN, Ahu.; TURKARSLAN, Öslem.; TANYELI, Cihangir.; TOPPARE, Levent. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly (1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1Hpyrrole). **Materials Chemistry and Physics.** v. 104, p. 410, August .2007.

AUGUSTO, Tatiana. **Introdução a polímeros condutores: síntese e caracterização eletroquímica da polianilina.** Disponível em <http://www2.iq.usp.br/pos-graduacao/images/documentos_pae/1sem2009/quimica_organica/quimica_analitica/tatiana.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2015.

BLINOVA, Natalia V.; STEJSKAL, Jaroslav.; TRCHOVÁ, Miroslava.; PROKES, Jan.; OMASTOVÁ, Mária. Polyniline and polypyrrole: a comparative study of the preparation. **European Polymer Journal.**, New York, v. 43, n. 6, p. 2331-3341, february. 2007.

BREZOI, Dragos-Viorel . Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous FeCl₃ solution. **Journal of Science an Arts.**, v. 12, n. 1, p. 53-58, Jan . 2010.

BRUSAMARELLO, Claiton. **Monitoramento de Processos de Polimerização em Meio Disperso.** 2014. 155f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BRUSAMARELLO, C; SANTOS, L. ; AMARAL, M. ; BARRA, G. ; FORTUNY, M. ; SANTOS, A. ; ARAUJO, P. ; SAYER, C. . Monitoring Pyrrol Polymerization Using On-Line Conductivity Measurements and Neural Networks. **Macromolecular Symposia**, v. 333, p. 113-121, 2013.

DIAZ, A.F.; KANAZAWA, Keiji.K.; GARDINI, Gian.P. Electrochemical polymerization of pyrrole. **J.C.S. Chem. Commum.**, London, v. 14, p. 635-656, december. 1979.

FAEZ, Roselana.; REIS, Cristiane.; FREITAS, Patrícia S.; KOSIMA, Oscar. K.; RUGGERI, Giacomo.; PAOLI, Marco-A. D. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola.**, São Paulo, v. 11, n.11, p. 13-18, maio.2000.

FAEZ, Roselena.; REZENDE, Mirabel. C.; MARTIN, Inácio. M.; PAOLI, Marco-A. De. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.**, São Paulo, v.10, n.3, p.130-137, 2000.

FILHO, Yones F.. **Síntese, Dopagem e caracterização da Polianilina com sais de (II) e Fe (III).** 2009. 18f. Tese (Mestrado na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais) – Centro de Ciências exatas, Universidade Federal do Espírito, Vitória, 2009.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4^a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2014.

GARDINI, G.P. Advances in heterocyclic. **Academic Press.**, New York and London, v. 15., p. 67., 1973.

HANSEN, Betina. **Metodologia para produção de biossensores amperométricos enzimáticos utilizando polímeros condutores: Caso Polianilina**. 2011. 111f. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologias dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 2011.

REIS, Carla Luiza. **Estudos de pré-tratamento do bagaço de caju utilizando líquido iônico prático visando a obtenção de produtos de valor agregado**. 2016. 82f. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologias dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 2016.

JÚNIOR, Sebastião V. C. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002.

KAUSAITE-MINKSTIMIENE, Asta.; MAZEIKO, Viktor.; REMANAVICIENE, Almira.; RAMANAVICIUS, Arunas. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Elsevier.**, Lithuania, v. 483, p. 224-231, october . 2015.

Kubisa, P.. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.43, p. 4675–4683, 2005.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímero**. São Paulo: Blücher, 1999.

MARTINS, Ana P.; MARIANO, Debora.; HÜLLER, Jessica. **Polímeros Condutores**. Disponível em <www.joinville.udesc.br/portal/professores/carlad/.../Polimeros_condutores.doc>. Acesso em: 1 ago. 2017.

MEDEIROS, Eliton S.; OLIVEIRA, Juliano E. De.; CONSOLIN-FILHO Nelson; PATERNO, L. G; MATTOSO, L H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. **Revista Eletrônica de materiais e Processos.**, São Carlos, v. 7, n. 2, p. 62-77, Nov. 2012.

MÜLLER, Franciélli. **Utilização da polianilina em matriz de Polímero Convencional para a produção de membranas catiônicas: Síntese, Caracterização e Aplicação**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), UFRGS, Porto Alegre, 2009.

OMASTOVÁ, Mária.; TRCHOVÁ, Miroslava.; KORÁVOVÁ, Jana.; STJSKAL, Jaroslav. Synthesis and Structural Study of Polypyrroles Prepared in the Presence of Surfactants. **Synthetic Metals.**, Czech Republic, v. 138, p. 447-455, jul. 2013.

PAOLI Marco-A De. Plásticos inteligentes. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola.**, São Paulo, n.2, p.9-12, maio. 2001.

PLANCHE, M F; THIÉBLEMONT, J C; MAZARS, N; BIDAN G. Kinetic Study of Polymerization with Iron(III) Chloride in Water. **Applied Polymer.**, v. 52, p. 1867-1877, june. 1994.

RIAZ, Ufana.; ASHRAF, S.M.; KASHYAP, Jyoti. Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review. **Materials Research Bulletin.**, India, v .71, p.75-90, may. 2015.

ROCHA-FILHO, Romeu C. Nobel 2000- polímeros condutores: descobertas e aplicações. **Química Nova na Escola.** São Paulo, v. 11, n. 12, p. 11-14, Nov .2000.

SANDHYA, K. P. **Synthesis, Characterization and Applications of Hybrid Nanocomposites of TiO₂ with Conducting Polymers.** 2014. 291 f. Tese (Doutorado em Química)-,Universidade de Ciência e Tecnologia de Cochin, Kerala, 2014.

SANGARESWARI, Murugan.;SUNDARAM.; Mariappan M. Development of efficiency improved polymer modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of na organic dye from wastewater environment, Appl. **Water Sci.**, India, v. 7, p. 1781-1790, October. 2015.

SANTANA, Anderson T. De. **Polímeros Condutores: Estudo e utilização dos polímeros condutores.** 2012. 23f. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2012.

TAN, Yang; GHANDI, Khashayar. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Elsevier.**, Canada, v. 175, p. 183-191, may. 2013.

TEIXEIRA, Ana O.; ARAÚJO, Ângela N.;ALMEIDA, Cláudia F.; ABREU, Diogo M.; OLIVEIRA Isabel A.; MARTINS, Joana E.; FONSECA, Joana B. **Polímeros Condutores: polipirrole.** Disponível em <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_13_14/uploads/relat_MIEQ05.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2017.

VILČÁKOVÁ, J; PALIGOVA, M.; OMASTOVÁ,M.; SÁHA, P.; QUADRAT, O. Swiching Effect in Pressure defformation of Silicon Rubber/ Polypyrrole composites. **Synthetic metals.** , v. 146, p. 121-126., 2004.

YAWS, Carl L. **Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds.** New York: Knovel, 2003.

ZOPPI, Rita A.; PAOLI, Marco-A. De. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova.** São Paulo, v. 16, n. 6, p. 560-569, Dez . 1993.

PEDOTT, Alexander Homs; FLOGLIATTO, Flávio Sanson. Repeatability and reproducibility studies of functional data. **Produção.**, v. 23, p. 548-560, set. 2013.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das Reações Químicas.** 3ª ed. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher LTC, 2000.

KAUSAITE-MINKSTIMIENE, Asta.; MAZEIKO, Viktor.; REMANAVICIENE, Almira.; RAMANAVICIUS, Arunas. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Elsevier.**, Lithuania, v. 483, p. 224-231, october . 2015.

MEDEIROS Anderson.; PARIZE Alexandre, OLIVEIRA Vanda, NETO Brenno, RUBIM Joel. **Líquidos iônicos magnéticos: síntese e caracterização.** Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/056/42056335.pdf>. Acesso em 1 maio. 2018.

HE L.; QIN S.; CHANG, T.; SUN, Y.; ZHAO J. Geminal brønsted acid ionic liquids as catalysts for the mannich reaction in water., v. 15, p. 8656-8666. 2014.

TARIFA Lucas. **Síntese química do polipirrol utilizando 1-bromododecano.** Francisco Beltrão, PR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016. 14 p.

APÊNDICE A – Procedimento para o cálculo da energia de ativação e do fator pré-exponencial

A energia de ativação é determinada experimentalmente conduzindo a reação em duas diferentes temperaturas, apesar de serem necessárias no mínimo quatro temperaturas para maior precisão. A dependência da constante de velocidade específica pode ser relacionada por meio da Equação de Arrhenius, como é mostrado na Equação 35:

$$k(T) = A \cdot e^{-E/RT} \quad (35)$$

Aplicando o logaritmo natural em ambos os lados da Equação 35, obtém-se:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (36)$$

onde R é a constante universal dos gases igual a 0,082 atm.L/mol.K e T é a temperatura dada em K.

APÊNDICE B – Rotoevaporador conectado a uma bomba a vácuo



Figura 12- Rotoevaporador conectado a bomba de vácuo para a destilação do monômero Pi

APÊNDICE C – Esquema geral do aparato experimental



Figura 13- Esquema geral do aparato experimental.

APÊNDICE D – Procedimento de cálculo de concentração

A concentração do reagente Pi é dada pelo número de mols de Pi por unidade de volume:

$$C_{Pi} = \frac{N_{Pi}}{V} \quad (37)$$

Da mesma forma para o Fe:

$$C_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{V} \quad (38)$$

Expressando a concentração de cada reagente (Equações 39 e 40) em termos da conversão:

$$C_{Pi} = \frac{N_{Pi}}{V} = \frac{N_{Pi0}(1 - X)}{V} \quad (39)$$

$$C_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{V} = \frac{N_{Fe0} - 2,3 \cdot N_{Pi0} \cdot X}{V} \quad (40)$$

Como em quase todos os reatores batelada são vasos sólidos, o volume do reator é constante; assim $V=V_0$, e então:

$$C_{Pi} = \frac{N_{Pi}}{V} = \frac{N_{Pi0}}{V_0}(1 - X) \quad (41)$$

$$C_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{V} = \frac{N_{Pi0}}{V_0} \left(\frac{N_{Fe0}}{N_{Pi0}} - 2,3X \right) \quad (42)$$

Dessa forma:

$$C_{Pi} = C_{Pi0}(1 - X) \quad (43)$$

$$C_{Fe} = C_{Pi0}(2,3 - 2,3 \cdot X) \quad (44)$$

APÊNDICE E – Ajuste polinomial

O primeiro passo foi ajustar os dados de concentração-tempo por um polinômio em t de grau n (Fogler, 2014). Considerando a concentração do reagente P_i , tem-se genericamente:

$$C_{P_i} = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + \dots + a_n \cdot t^n \quad (45)$$

Após a determinação do polinômio que melhor se ajusta aos dados e a obtenção dos coeficientes a_i é preciso diferenciar a Equação 45 em relação ao tempo:

$$\frac{dC_{P_i}}{dt} = a_1 + 2 \cdot a_2 \cdot t + 3 \cdot a_3 \cdot t^2 + \dots + n \cdot a_n t^{n-1} \quad (46)$$

A partir da Equação 46, a concentração e sua variação com o tempo são ambas conhecidas em qualquer tempo t .