

## Polimerização da Poliamida 6,6: Uma Breve Revisão

Bruna Lyra Colombi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis-SC

(Recebido em 20/02/2017; revisado em 05/05/2017; aceito em 12/06/2017)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Os polímeros sintéticos são macromoléculas, produzidas artificialmente pela repetição de muitas moléculas pequenas e que podem exibir diferentes tipos de organização. Estes possuem propriedades especiais, que lhe possibilitam a produção de objetos para os mais diversos usos no mercado. A poliamida (PA) 6,6, por exemplo, apresenta um conjunto de propriedades físico-químicas que a posiciona, no campo de aplicação, entre os materiais mais nobres, técnicos e versáteis da sociedade contemporânea. Sendo assim, o intuito deste trabalho é dissertar uma breve revisão sobre a polimerização da PA 6,6, com destaque para os estudos de cinética do processo. Os primeiros trabalhos datam de 1966 com os pesquisadores Griskey e Lee, pertencentes à Universidade Politécnica de Blacksburg, localizada no estado norte-americano da Virgínia. A maioria dos autores pesquisados representam o modelo cinético como uma lei de potência no tempo, em que somente a reação principal de poliamidação é apreciada. Ainda hoje, temas desse gênero podem e devem proporcionar mais oportunidades de pesquisa, desenvolvimento e inovação.

**Palavras-chave:** Poliamida; polimerização; cinética; modelagem.

### Abstract:

Synthetic polymers are macromolecules, produced artificially by the repetition of many small molecules and that can exhibit different types of organization. These have special properties, which allow the production of objects for the most diverse uses in the market. Polyamide (PA) 6,6, for example, presents a set of physico-chemical properties that positions it in the field of application among the most noble, technical and versatile materials of contemporary society. Thus, the purpose of this work is to give a brief review on polymerization of PA 6,6, with emphasis on the kinetics of the process. The first works date from 1966 with the researchers Griskey and Lee, belonging to the Polytechnic University of Blacksburg, located in the US state of Virginia. Most of the authors surveyed represent the kinetic model as a time power law, in which only the main polyamide reaction is appreciated. Even today, themes of this genre can and should provide more opportunities for research, development and innovation.

**Keywords:** Polyamide; polymerization; kinetics; modeling.

### 1. Introdução

As macromoléculas, identificadas no século XX pelo químico alemão Hermann Staudinger [1], são todas as moléculas grandes de alta massa molecular, constituídas por milhares ou milhões de átomos unidos entre si [2]. Os polímeros, por sua vez, referem-se especificamente às macromoléculas formadas por repetições de estruturas pequenas (monômeros) ao longo da cadeia [3]. São baseados nos átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, flúor e em outros elementos não metálicos [4], cuja fórmula pode ser representada por  $[-R-R-]_n$  [5]. A palavra polímeros é originária do grego, onde *poli* significa “bastante” e *meros* significa “partes”.

Os seres humanos convivem e sempre conviveram com polímeros naturais, já que as proteínas, o DNA e os polissacarídeos que encontram-se no organismo são exemplos

destes [2]. Contudo, os avanços alcançados pela descoberta das macromoléculas e pelo desenvolvimento das técnicas de polimerização, permitiram a criação dos polímeros sintéticos, popularmente chamados de plásticos [6], tais como polietileno, poliésteres, poliamidas, poliuretanas, policarbonatos e polisulfonas [2].

Os polímeros sintéticos são obtidos industrialmente, em sua maioria, da atividade petroquímica e são utilizados nas mais diversas áreas: aeronáutica, automobilística, eletrônica, eletrotécnica, etc. [7]. Podem exibir diferentes tipos de organização (cadeias lineares, ramificadas ou reticuladas – Figura 1) e, cada qual, rendem propriedades especiais que proporcionam o seu uso em embalagens, vestimentas, insumos elétricos, casas, automóveis e afins [2]. “A indústria química de polímeros constitui, por direito próprio, um dos maiores alicerces da economia global.” [5].

\*Email: bruna\_lyra@hotmail.com (B. L. Colombi)

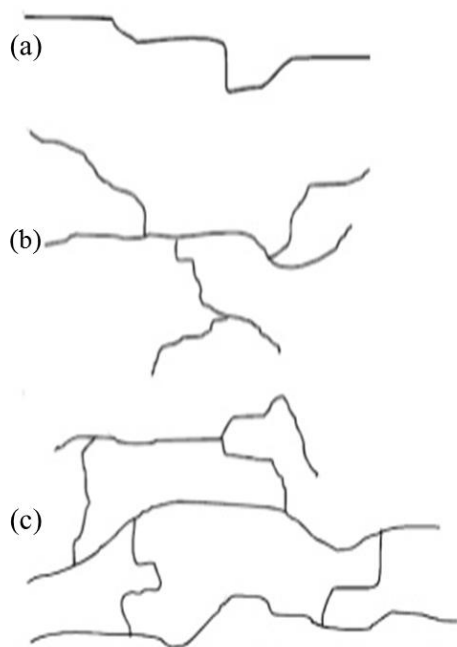


Figura 1. Representação de polímeros (a) lineares, (b) ramificados e (c) reticulados.

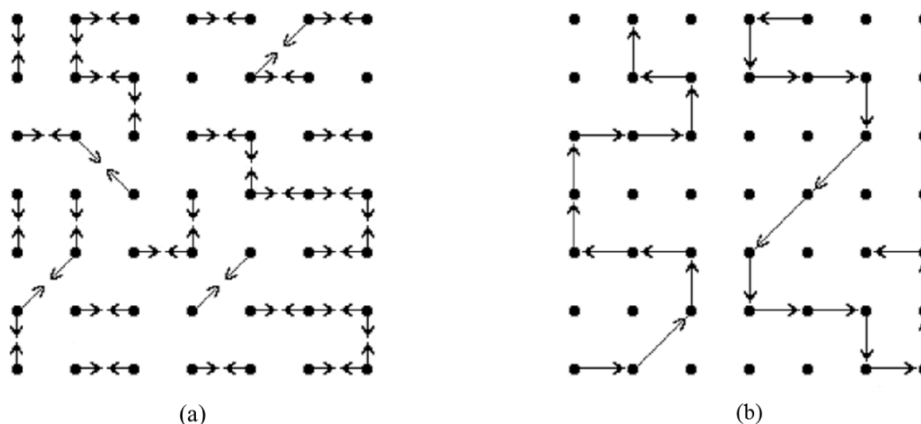


Figura 2. Representação das reações de polimerização (a) em etapas e (b) em cadeia. Os pontos pretos ilustram os monômeros no meio reacional. Fonte: Lucas *et al.* [3].

As propriedades únicas dos polímeros são resultantes da alta massa molecular que estes possuem, bem como do caráter flexível de suas cadeias, que favorecem o aparecimento de um campo de forças intermoleculares [11]. Diferentes processos de polimerização conduzem a diferentes características [12], mas em geral, os materiais poliméricos são leves, bons isolantes elétricos e térmicos, flexíveis, resistentes à corrosão e pouco resistentes ao calor [4]. Em virtude disso, nos dias de hoje, continuam criando-se novas e interessantes macromoléculas, para se atingir particularidades mecânicas, ópticas e elétricas inovadoras, através de um forte vínculo entre a química e a ciência e engenharia de materiais [2].

Este trabalho objetiva discutir a polimerização sintética do polímero designado poliamida (PA) 6,6, com ênfase na

Duas classificações têm sido frequentemente usadas quanto ao modo de preparação dos polímeros sintéticos [3]. A primeira classificação os divide em polímeros de condensação e em polímeros de adição [8], enquanto a segunda os divide em polimerização de etapas e em polimerização de cadeia, com base no mecanismo das reações envolvidas [9].

Um polímero é classificado como de condensação se (I) sua síntese envolve a eliminação de alguma molécula pequena ou (II) tenha grupos funcionais como parte da cadeia polimérica. A título de exemplo, a reação de diaminas e diácidos para formar poliamidas, eliminando a água. Caso não integre nenhum desses dois requisitos, o polímero é dito de adição. [3].

A terminologia mais recente emprega a classificação de polimerização em etapas e em cadeia (Figura 2). Na polimerização em etapas, o tamanho do polímero aumenta numa baixa velocidade, onde a partir do monômero forma-se o dímero que, reagindo com outro monômero produz o trímero, e assim progressivamente. Já na polimerização em cadeia, o tamanho final do polímero é conseguido prontamente, por intermédio de três passos fundamentais conhecidos por iniciação, propagação e terminação. Na iniciação é gerado um centro reativo (radical livre, cátion ou ânion) que introduz o crescimento da cadeia com adições sucessivas dos monômeros, até a perda de sua atividade. [10].

abordagem de estudos sobre a cinética de reação do processo, os quais vem crescendo substancialmente em diversos países. Trata-se de uma revisão bibliográfica descritiva, baseada na literatura especializada sobre o assunto.

## 2. Poliamidas

As poliamidas são compostas por segmentos de polietileno  $(CH_2)_n$  separados por unidades de peptídeos  $(NH-CO)$  [7], conforme a Figura 3, e pertencem aos polímeros termoplásticos [13]. Um polímero termoplástico é aquele que pode sofrer conformação mecânica repetidamente, desde que aquecido, podendo ser reutilizado ou reintroduzido no processo de fabricação [4]. A primeira poliamida sintética foi

batizada com o nome de *Nylon* e se apresentava sob a forma de fibras, sendo utilizada para a produção de meias e comercializada pela empresa norte-americana DuPont em 1935 [7].

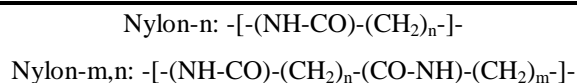


Figura 3. Representação estrutural da poliamida.  
Adaptado de Factori [7].

Considerada como a mais nobre entre as fibras sintéticas, a poliamida é multifuncional e se presta a várias aplicações na indústria têxtil, como na fabricação de lingerie, meias, roupas, linhas de costura, tapetes, estofados, tecidos para automóveis e veleiros, entre outras [14]. Algumas de suas aplicações, inclusive na indústria automobilística, elétrica, de construção e de móveis, se deve principalmente à combinação de suas propriedades: estabilidade dimensional, boa

resistência à abrasão e ao impacto, excelente resistência química, baixo coeficiente de atrito e fácil processamento [15,16]. Além disso, a poliamida é bastante impermeável aos gases (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) [17] e tem um custo muito competitivo, em razão da extensa produção mundial dos seus monômeros [15].

Existem diversos tipos de poliamida, todavia, as poliamidas 6 e 6,6 são as mais representativas desse grupo e comumente usadas na área têxtil. Esses polímeros possuem estruturas lineares e são isômeros, ou seja, possuem os mesmos elementos arranjados de maneira diferente. [14]. A poliamida 6 é polimerizada a partir de um aminoácido (ácido ε-aminocaprício ou caprolactama) e a poliamida 6,6 é originada da reação entre uma diamina (hexametilendiamina) e um diácido (ácido adípico) [18], consoante a Tabela 1. O sistema numérico presente na sigla é decorrente do número de átomos de carbono presentes na diamina, diácido ou aminoácido que compõe a cadeia molecular original [14].

Tabela 1. Tipos de poliamida.

Poliamida	Fórmula – Denominação	Cadeia polimérica
6	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO – Caprolactama	(...NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO...) <sub>n</sub>
6	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH – Ácido ε-aminocaprício	(...NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO...) <sub>n</sub>
6,6	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH – Ácido adípico + NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> – Hexametilendiamina	(...CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH...) <sub>n</sub>

### 3. Poliamida (PA) 6,6

As pesquisas relacionadas com a poliamida 6,6 tiveram início em 1927, com a fundação de um programa em química orgânica para o desenvolvimento de novos processos e produtos, subsidiado pela empresa DuPont. Em 1928, o químico Carothers da Universidade Harvard assumiu a direção e, em 1929, conduziu os trabalhos para a obtenção de polímeros por condensação e de fibras têxteis. Em 1935, durante experimentos laboratoriais, foi então sintetizada a PA 6,6, idealizada para reproduzir as propriedades da seda. Cinco anos mais tarde, o fio foi denominado *Nylon* e utilizado na confecção de meias femininas em escala industrial. [7,19].

A poliamida 6,6 detém um arranjo de boas propriedades térmicas e mecânicas, tenacidade (resistência) e processabilidade. Por ser altamente cristalina, é resistente à deformação por calor, forte, rígida e bem adequada à moldagem por injeção [23].

A Figura 4 mostra a rota sintética de formação da poliamida 6,6 a partir de duas etapas: (I) a reação ácido-base entre o ácido adípico e a hexametilendiamina gera um sal

carboxilato de amônio, (II) que ao ser aquecido perde água e forma a amida [20]. O sal (60-80 %) pode ser carregado numa suspensão em água e aquecido até 220 °C nos estágios iniciais da polimerização, para alcançar uma conversão de 80-90 % após uma hora de procedimento [10]. Na prática, as duas etapas também podem ser combinadas numa única operação térmica, pelo simples aquecimento dos monômeros juntos [20].

Dependendo da massa molar desejada, podem ser usados até três passos, Figura 5. Primeiramente, faz-se reagir a solução aquosa de sal (70-90 % em massa) numa autoclave a 175-200 °C, com aumento da pressão para minimizar a perda de compostos voláteis (hexametilendiamina). Em seguida, a temperatura é elevada (250-270 °C) e a pressão é liberada, a fim de purgar o vapor e conduzir a polimerização em estado sólido (SSP, na sigla em inglês – *Solid State Polymerization*). A SSP é aplicada como uma extensão dos métodos de solução e fusão, compreendendo uma fase de acabamento, para aumentar a massa molar da poliamida 6,6 em valores maiores que 30.000 g/mol. [21].

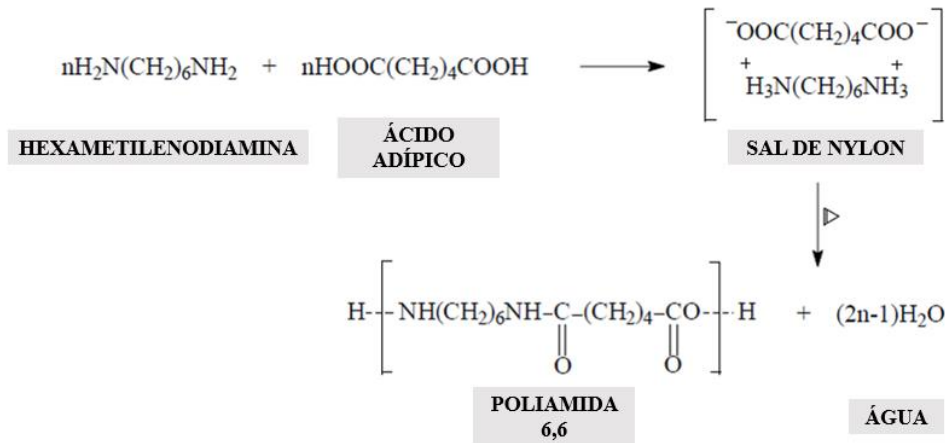


Figura 4. Reação de formação da poliamida 6,6. Adaptado de Evangelista [19].

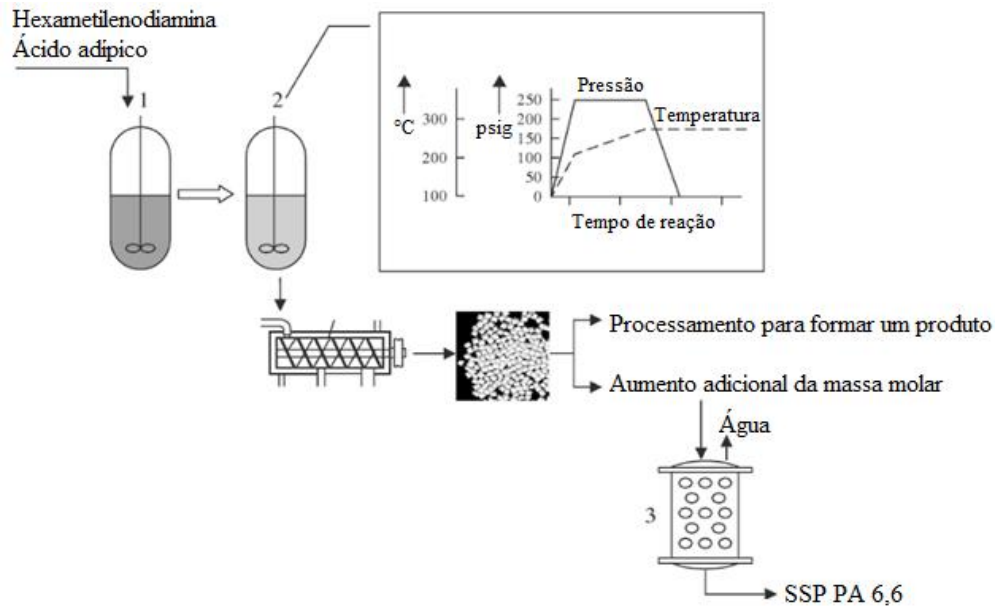


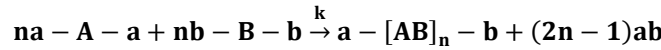
Figura 5. Produção da poliamida 6,6: (1) preparação da solução aquosa de sal; (2) polimerização em solução e fusão; (3) polimerização em estado sólido. Adaptado de Papaspyrides; Vouyiouka [21].

SSP é uma subclasse de técnicas de polimerização em massa que envolve o aquecimento do material numa atmosfera inerte ou sob vácuo, numa temperatura entre a transição vítrea e a fusão cristalina. É largamente aproveitada na produção comercial de poliamidas, com o objetivo de aumentar o grau de polimerização e melhorar a qualidade do produto final. [21]. Srinivasan *et al.* [22], por exemplo, conseguiram um aumento de sete vezes na massa molar da poliamida 6,6 submetida à SSP (de 40000 g/mol para 280000 g/mol). O precursor pode ser o sal de nylon fundido ou no estado sólido, bem como o próprio nylon 6,6 numa pós-polimerização [19]. A reação se repete inúmeras vezes, originando um polímero de cadeia longa que é manufacturado, predominantemente, pela indústria de fibras [23], com 34 % da sua demanda mundial consumida também para plásticos de engenharia e filmes [24].

#### 4. Cinética de Polimerização da Poliamida 6,6

Em conformidade com a teoria de Flory [9], a cinética de polimerização em etapas da poliamida pode ser descrita como de segunda (Equação 1 – catalisada) ou terceira ordem (Equação 2 – não catalisada), assumindo que a reatividade dos grupos funcionais terminais é igual e independe do tamanho molecular. A taxa de reação global é uma função da concentração de monômeros e sua ordem está subordinada à presença ou não de catalisador. Na produção da poliamida 6,6 há prevalência de não usar catalisadores, pois o próprio ácido tem ação catalítica [7]. Além disso, o termo de reação reversa (despolimerização) pode ser ignorado, quando o produto secundário de condensação for removido continuamente à medida em que é formado [21]. Uma corrente de nitrogênio altamente pura pode ser escoada através do reator para

distribuir o calor de maneira uniforme e para remover os subprodutos voláteis [25].



$$r = -\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b][\text{catalisador}] = k_2[a][b] \tag{Equação (1)}$$

$$r = -\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b][b] = k_3[a][b]^2 \tag{Equação (2)}$$

Onde: [a] e [b] são as concentrações dos grupos funcionais; k é a constante de velocidade da polimerização; k<sub>2</sub> é a constante de velocidade da polimerização catalisada de segunda ordem (k<sub>2</sub> = k [catalisador]) e k<sub>3</sub> é a constante de velocidade da polimerização não catalisada de terceira ordem.

A integração das Equações (1) e (2), na ocasião de estequiometria com alimentação equimolar dos grupos funcionais, resulta em expressões cinéticas (3 e 4) significativas para a polimerização em etapas catalisada e não catalisada, respectivamente [21].

$$[a] = [b] = c$$

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = k_2 t \tag{Equação (3)}$$

$$\frac{1}{c_t^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k_3 t \tag{Equação (4)}$$

Onde: c<sub>0</sub> é a concentração inicial dos grupos a ou b e c<sub>t</sub> é a concentração dos grupos a ou b em qualquer tempo t.

Para Vouyiouka *et al.* [25], a policondensação em estado sólido da poliamida 6,6 sofre com taxas reacionais lentas, que requerem tempos de residência prolongados e custos de investimento maiores. O uso eficiente de catalisadores, em particular de aditivos antioxidantes contendo fósforo, é uma estratégia, pois combina aceleração e estabilização polimérica. O bom desempenho catalítico pode complementar a viscosidade relativa do produto em até 57 %, em comparação com o processo não catalisado no mesmo intervalo temporal. [25].

### 5. Modelagem Cinética da Polimerização da Poliamida 6,6

Modelos matemáticos são, há algum tempo, indispensáveis para a compreensão e o controle de processos industriais [26]. Na perspectiva de modelagem da polimerização em estado sólido (SSP) da poliamida 6,6, há uma predominância de modelos puramente cinéticos [19] e esses são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos cinéticos para SSP da poliamida 6,6.

Tipo de modelo	Cinética	Parâmetros estimados	Referência
$\frac{d\bar{M}_n}{dt} = kt^n$	Lei de Arrhenius	k(T), n=-0,49, 90-135 °C, 10 h	[27]
$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C_i, L \text{ ou } r, t)$ K = kt <sup>n</sup>	Lei de Arrhenius	k(T), n=-0,5, 120-200 °C, 20 h	[28]
$\frac{d\eta}{dt} = kt^n$	Arrhenius Modificado	k(T), n=-1, 160-210 °C, 80 h	[29]
$\frac{d[C]}{dt} = k[C]^n$	2ª e 3ª ordem Lei de Arrhenius	k(T), 220-260 °C, 4 h	[22]
$\frac{d\eta}{dt} = kt^n$	Lei de Arrhenius	k(T), n=-0,56, 222-255 °C, vácuo	[30]
$\frac{d\eta}{dt} = kt^n$	Arrhenius Modificado	k(T), n=0, 160-200 °C, 4 h	[25]
$\frac{d[H_2O]}{dt} = kt^n$	Sem expressão analítica para k(T)	k(T), 158-190 °C, n=0,0475T-20,215	[31]

Fonte: Adaptado de Evangelista [19]; Filgueiras *et al.* [24].

Alguns autores representam o modelo cinético como uma lei de potência no tempo [25,27-31], com exceção de Srinivasan *et al.* [22]. Embora esses modelos reproduzam satisfatoriamente as particularidades experimentais examinadas, não conseguem prognosticar a globalidade da SSP da poliamida 6,6. Isso porque, na maior parte dos casos, somente a reação principal de poliamidação é levada em conta, sem atentar-se para as reações de degradação térmica que ocorrem em altas temperaturas e em tempos de residência prolongados [19]. Ciclopentanona, CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono) e NH<sub>3</sub> (amônia) são os subprodutos de degradação mais detectados e concebidos em grandes quantidades [24].

Griskey e Lee [27] colocaram 45 g de pastilhas de nylon 6,6, com diâmetro médio de 0,073 in (aproximadamente 2 mm), num reator com nitrogênio escoando como gás inerte. Analisaram três vazões de nitrogênio (1,5; 4,5 e 7,64 ft<sup>3</sup>/h, em torno de 0,04; 0,13 e 0,22 m<sup>3</sup>/h) e quatro temperaturas (90, 105, 120 e 135 °C) diferentes, nos intervalos de 1, 2, 4 e 10 h. Todas as amostras de polímero foram quantificadas pela viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) e as massas molares médias ( $\overline{M}_n$ ) estimadas pela Equação (5).

$$\overline{M}_n = 12000 \eta^{1,39} \quad \text{Equação (5)}$$

Os autores [27] concluíram que o efeito da temperatura era mais pronunciado que o efeito da vazão de nitrogênio e, portanto, a reação química era a etapa controladora da SSP da poliamida 6,6. A Equação (6) de Arrhenius foi encontrada como:

$$k = 1,53 \times 10^{10} \exp\left\{\frac{-12960}{RT}\right\} \equiv (h^{-0,51}) \quad \text{Equação (6)}$$

Chen *et al.* [28] também estudaram a policondensação em estado sólido da poliamida 6,6, num reator em batelada de leito fixo, com introdução de nitrogênio pré-aquecido e considerando duas situações geométricas distintas: polímeros planos ou esféricos. Os tempos reacionais atribuídos foram de 5, 10, 15 e 20 h, entre as temperaturas de 120 e 200 °C. Os pesquisadores verificaram que o tamanho da partícula não foi significante nas respostas, que a reação química foi a etapa controle da taxa e que o valor da energia de ativação (10,5 kcal/g.mol), Equação (7) de Arrhenius, estava suficientemente perto daquele identificado por Griskey e Lee (12,96 kcal/g.mol) [27].

$$k = 1,39 \times 10^4 \exp\left\{\frac{-10500}{RT}\right\} \equiv \left(h^{-\frac{1}{2}}\right) \quad \text{Equação (7)}$$

$$k = 3,675 \exp\left\{\frac{60,936}{R} \left(\frac{1}{423} - \frac{1}{T}\right)\right\} \times (1 + 0,0028P) \equiv h^{-1} \quad \text{Equação (9)}$$

Papaspyrides *et al.* [31] polimerizaram o sal de poliamida 6,6 (30 g), no estado sólido, em câmara de análise termogravimétrica (TGA) que simula um reator de pequena

Srinivasan *et al.* [22], pesquisando o mecanismo e a cinética de SSP da poliamida 6,6, utilizaram filamentos parcialmente cristalinos do polímero, já aquecidos a 105 °C em corrente de nitrogênio puro, durante o período de 1 h. Os experimentos foram assim conduzidos num reator tubular por 4 horas, em cinco distintas temperaturas (220, 230, 240, 250 e 260 °C) e aplicando uma vazão constante de 30 ft<sup>3</sup>/h (0,8 m<sup>3</sup>/h) de nitrogênio como gás inerte. Calcularam a massa molar média ( $\overline{M}_n$ ) através da viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) e da Equação (8) de Mark-Houwink, cujos parâmetros “K” e “a” são 0,0353 cm<sup>3</sup>/g e 0,786, nessa ordem.

$$[\eta] = K(\overline{M}_n)^a \quad \text{Equação (8)}$$

Os resultados de Srinivasan *et al.* [22] evidenciaram que a temperatura tem um efeito significativo na taxa de polimerização, que por sua vez, apresentou bom ajuste com reação típica de segunda e terceira ordem, supondo quantidades estequiométricas de ácido e amina. As constantes da taxa foram apuradas sob gráficos, admitindo-se que: (I) todos os grupos terminais estavam na fase não cristalina e (II) a cristalinidade do polímero permanecia estável em 30 %. A energia de ativação da Lei de Arrhenius foi achada como 42 kcal/mol e 61 kcal/mol para as reações de segunda e terceira ordem, respectivamente.

Vouyiouka *et al.* [25] investigaram o processo SSP da poliamida 6,6 catalisado a partir de ésteres contendo fósforo, explorando em paralelo o mecanismo e a cinética de catálise. Os aditivos foram testados nas concentrações de 1000 e 5000 ppm, num reator de bancada com capacidade máxima de 50 g, em duas condições de tempo (0-4 h) e temperatura (160-200 °C). O reator era cilíndrico e construído em aço inoxidável, equipado com uma entrada de nitrogênio (99,999 % de pureza) com fluxo predeterminado de 260 mL/min. No trabalho, a ênfase foi dada à abordagem experimental, resultando na determinação das constantes de taxa por meio de modelos simples (empíricos), que consideram apenas a reação química principal de poliamidação. Esta que foi considerada irreversível, devido à baixa temperatura envolvida no procedimento e à remoção convectiva do subproduto pela passagem do nitrogênio. Mais especificamente, foi utilizada uma expressão de taxa em que a viscosidade relativa ( $\eta$ ) aumentava linearmente com o tempo ( $n=0$ ). Os valores de “k” deduzidos (Equação 9), descritos com sucesso em função da concentração de fósforo (P), variaram entre 2,3 e 38,5 h<sup>-1</sup> e aumentaram com a temperatura e com a presença de atividade catalítica.

escala, e na gama de temperaturas entre 158 e 190 °C. Empregaram ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 1 % (m/m), como catalisador e nitrogênio seco fluindo a 50 mL/min. Os autores

objetivavam aprofundar-se em novos aspectos sobre o mecanismo reacional, baseando-se no escape de diamina volátil juntamente com a água de policondensação. Para isso, monitoraram as concentrações de H<sub>2</sub>O e hexametilenodiamina (HDM) no gás efluente, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, para a construção de uma cinética confiável. A volatilização de HDM observada reduzia a taxa de reação à medida que a temperatura aumentava, devido à perturbação na equivalência estequiométrica dos grupos terminais funcionais. A teoria de Flory [9] foi então testada, mas não conseguiu descrever o processo, que foi finalmente retratado por um típico modelo de lei de potência no tempo, onde a perda difusiva da diamina pôde ser incluída.

Pimentel e Giudici [26,32] apresentaram um modelo matemático unidimensional para a operação estacionária e

bifásica de polimerização da poliamida 6,6. Iniciaram a reação com sal de nylon (52 % em peso) em solução aquosa, pré-concentrado num evaporador a 143 °C, até atingir 66 % em peso. Passaram o material por um reator tubular e helicoidal com 995 m de comprimento, aquecido externamente por transferência de calor, e finalizaram num reator CSTR (Figura 6). Contemplaram na modelagem tanto o sistema monofásico (líquido), quanto o sistema bifásico (vapor-líquido), utilizando equações termodinâmicas de equilíbrio e fenomenológicas consagradas (balanços de momento, calor e massa). Abrangeram, inclusive, a queda de pressão e as reações de policondensação e degradação do polímero, testando e validando os dados com uma unidade operacional industrial sob uma larga faixa de condições.

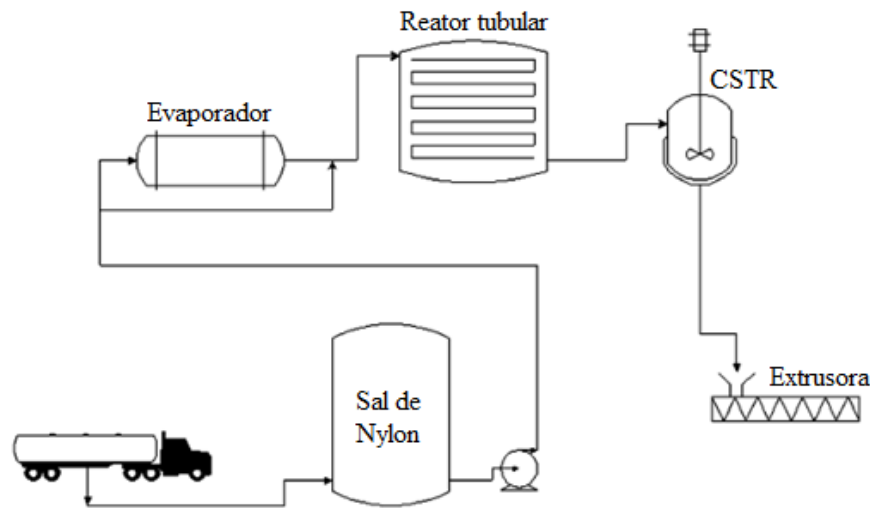


Figura 6 – Esquema da planta industrial de polimerização da poliamida 6,6. Adaptado de Pimentel; Giudici [32].

Na Tabela 3 é apresentada a modelagem cinética utilizada pelos autores [26,32] para descrever as reações químicas de policondensação e degradação que ocorreram na fase líquida. As principais variáveis manipuladas por Pimentel e Giudici [26,32] foram a velocidade do fluxo de alimentação, a temperatura e a concentração da solução aquosa de sal de nylon. As variáveis de resposta medidas foram as concentrações de amina e carboxila no polímero produzido, o índice de viscosidade e a queda de pressão no primeiro reator.

Os valores do índice de viscosidade (IV), para monitoramento da qualidade do polímero na instalação industrial, foram obtidos pela Equação (10) em função das concentrações dos grupos funcionais terminais de amina (C<sub>A</sub>) e carboxila (C<sub>C</sub>).

$$IV = 0,008494 \left( \frac{2 \times 10^6}{C_A + C_C} \right) \equiv h^{-1} \quad \text{Equação (10)}$$

Tabela 3. Modelagem cinética de Pimentel e Giudici [26,32].

Reação	Cinética
A + C ↔ L + W	R <sub>P</sub> = c <sub>T</sub> k <sub>P</sub> (x <sub>A</sub> x <sub>C</sub> - x <sub>L</sub> x <sub>W</sub> /K <sub>ap</sub> )
C → SE + W	R <sub>d1</sub> = c <sub>T</sub> k <sub>d1</sub> x <sub>C</sub>
L → SE + A	R <sub>d2</sub> = c <sub>T</sub> x <sub>L</sub> (k <sub>d2</sub> + k <sub>d2,c</sub> x <sub>A</sub> )
SE → SB + CO <sub>2</sub>	R <sub>d3</sub> = c <sub>T</sub> k <sub>d3</sub> x <sub>A</sub> x <sub>SE</sub> <sup>0,1</sup>
SB + 2A → X + 2NH <sub>3</sub>	R <sub>d4</sub> = c <sub>T</sub> k <sub>d4</sub> x <sub>A</sub> x <sub>SB</sub> <sup>0,3</sup>

A – Amina; C – Carboxila; L – Ligação amida; W – Água; SE – Grupo estabilizado; SB – Base de Schiff; X – Ligação cruzada; x<sub>i</sub> = c<sub>i</sub>/c<sub>T</sub>; c<sub>T</sub> = c<sub>A</sub> + c<sub>C</sub> + c<sub>L</sub> + c<sub>W</sub> + c<sub>SE</sub> + c<sub>SB</sub> + c<sub>X</sub>.

## Considerações Finais

O desenvolvimento de modelos matemáticos é importante para o conhecimento aprofundado de um processo e pode ser benéfico no projeto de equipamentos, na otimização de uma unidade industrial e na concepção de novos produtos. A relevância comercial da poliamida (PA) 6,6, nas mais variadas áreas, tem estimulado as pesquisas científicas direcionadas à modelagem da sua síntese, em pequenas e grandes escalas.

Por intermédio deste estudo, notou-se que a temperatura produz um efeito significativo na taxa de polimerização da PA 6,6, que é controlada, predominantemente, pela reação química principal de poliamidação. A maioria dos modelos cinéticos discutidos foram representados por expressões com alguma potência ( $n$ ) no tempo e, ainda que simples, ajustaram com concordância satisfatória os dados experimentais nas condições específicas testadas. Estes contribuem para assegurar o controle de qualidade das propriedades finais desejadas da PA 6,6, para solucionar gargalos tecnológicos e para a prospecção da ciência dos polímeros.

## Referências

- [1] Staudinger, H. Über polymerisation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 53 (6), 1073-1085, jun. 1920.
- [2] Wan, E., Galembeck, E., Galembeck, F. Polímeros sintéticos. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 5-8, maio 2001.
- [3] Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. E. C. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers; 2001.
- [4] Padilha, A. F. Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus; 1997.
- [5] Melo, J. S. S., Moreno, M. J., Burrows, H. D., Gil, M. H. Química de polímeros: contribuições portuguesas. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra; 2004.
- [6] Oliveira, M. A. M., Nele, M., Pinto, J. C. Polimerização RAFT em miniemulsão. *Polímeros*, 23 (6), 784-797, 2013.
- [7] Factori, I. M. Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado [Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais]. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2009.
- [8] Carothers, W. H. Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 51 (8), 2548-2559, 1929.
- [9] Flory, P. J. Principles of polymer chemistry. Nova Iorque e Londres: Cornell University Press; 1953.
- [10] Stille, J. K. Step-growth polymerization. *Journal of Chemical Education*, 58 (11), 862-866, nov. 1981.
- [11] Akcelrud, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri: Manole; 2007.
- [12] Lenzi, M. K., Lima, E. L., Pinto, J. C. Modelagem da polimerização simultânea de estireno em suspensão e emulsão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14 (2), 112-121, 2004.
- [13] Fernandes, R., Santo, A. M. E. Comportamento das propriedades físicas da poliamida 6.6 (nylon 6.6) após a reciclagem. XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação; 2008; Universidade do Vale do Paraíba. São Paulo: 2008.
- [14] Brites, M. M., Oliveira, P. R. A., Sanches, R. A. Fabricação de roupas esportivas com poliamida de alta tecnologia. In: Mello, P. C. B., Fonseca, R., coordenadores. *Arte, novas tecnologias e comunicação: fenomenologia da contemporaneidade*. São Paulo: PMStudium Comunicação e Design; 2010. p. 364-367.
- [15] Ferro, W. P., Silva, L. G. A., Wiebeck, H. Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17 (3), 240-243, 2007.
- [16] Bassani, A., Pessan, L. A., Hage Júnior, E. Propriedades mecânicas de blendas de nylon-6/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com copolímero acrílico reativo (MMA-MA). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12 (2), 102-108, 2002.
- [17] Costa, M. C. B. Desenvolvimento de nylon-6 em unidade experimental de polimerização para aplicação em prototipagem rápida com laser de CO<sub>2</sub> [Tese de Doutorado em Engenharia Química]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química; 2009.
- [18] Staudinger, H. *Macromolecular chemistry*. Nobel Lecture, 397-419, dez. 1953.
- [19] Evangelista, V. F. Modelagem e simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) e do nylon 66 [Tese de Doutorado em Engenharia Química]. Rio de Janeiro: COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2010.
- [20] Carey, F. A. *Química Orgânica*. 7. ed. São Paulo: AMGH; 2011.
- [21] Papaspyrides, C. D., Vouyiouka, S. N. *Fundamentals of solid state polymerization*. New Jersey: John Wiley & Sons; 2009.
- [22] Srinivasan, R., Almonacil, C., Narayan, S., Desai, P., Abhiraman, A. S. Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid-state polymerization. *Macromolecules*, 31, 6813-6821, 1998.



- [23] Page, I. B. Polyamides as engineering thermoplastic materials. United Kingdom: RAPRA Technology; 2000.
- [24] Filgueiras, V., Vouyiouka, S. N., Konstantakopoulou, M. O., Boussia, A. C., Papaspyrides, C. D., Lima, E. L., Pinto, J. C. Modeling of polyamide 66 solid state polymerization: drawing a chemical reaction scheme. *Macromolecular Reaction Engineering*, 9, 65-89, 2015.
- [25] Vouyiouka, S. N., Papaspyrides, C. D., Pfaendner, R. Catalyzed solid-state polyamidation. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1503-1512, 2006.
- [26] Pimentel, R. O., Giudici, R. Modelagem computacional da polimerização contínua da poliamida 6,6 num reator tubular e helicoidal. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros; 2003; Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2003. p. 624-625.
- [27] Griskey, R. G., Lee, B. I. Thermally induced solid-state polymerization in nylon 66. *Journal of Applied Polymer Science*, 10, 105-111, 1966.
- [28] Chen, F. C., Griskey, R. G., Beyer, G. H. Thermally induced solid state polycondensation of nylon 66, nylon 6-10 and polyethylene terephthalate. *AIChE Journal*, 15 (5), 680-685, set. 1969.
- [29] Fujimoto, A., Mori, T., Hiruta, S. Polymerization of nylon-6,6 in solid state. *Nippon Kagaku Kaishi*, 3, 337-342, 1988.
- [30] Dongwook, J. New methods for producing nylon 6,6 fibers with enhanced mechanical properties [Dissertation]. Raleigh: North Carolina State University; 2004.
- [31] Papaspyrides, C. D., Vouyiouka, S. N., Bletsos, I. V. New aspects on the mechanism of the solid state polyamidation of PA 6,6 salt. *Polymer*, 47, 1020-1027, 2006.
- [32] Pimentel, R. O., Giudici, R. Simulation model of polyamide-6,6 polymerization in a continuous two-phase flow coiled tubular reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 4558-4566, 2006.