



FELIPE OLIVEIRA LIMA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DO
PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO
METACRILATO DE METILA**

FELIPE OLIVEIRA LIMA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DO
PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DO
METACRILATO DE METILA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fabio Leonardo

São Luís
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Lima, Felipe Oliveira.

Modelagem matemática da cinética do processo de polimerização em emulsão do metacrilato de metila / Felipe Oliveira Lima. - 2018.

32 f.

Orientador(a): Marcelo Fabio Leonardo.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Cinética química. 2. Metacrilato de metila. 3. Modelagem matemática. 4. Polimerização em emulsão. I. Leonardo, Marcelo Fabio. II. Título. |

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. MARCELO FÁBIO LEONARDO
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof.^a Dr.^a LAMIA ZUÑIGA LIÑAN
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFRÉN JAIMES FIGUEROA
COEQ/CCET/UFMA

10 de Julho de 2018

DADOS CURRICULARES**FELIPE OLIVEIRA LIMA**

NASCIMENTO 24/01/1992 – SÃO LUÍS / MA

FILIAÇÃO Paulo Henrique Azevedo Lima
Heloisa Rosário Furtado Oliveira Lima

2012/2018 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

DEDICATÓRIA

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo apoio e amor do mundo.

À Juliana que aguentou carinhosa e pacientemente o meu cansaço diário e tempo escasso nesse final de graduação.

Ao meu orientador, Prof. Marcelo, por todo conhecimento e paciência.

À Prof^a. Lamia, pelo incentivo e apoio na iniciação científica.

A todos os professores que me ajudaram durante o curso.

À toda minha família imensa, em especial minhas avós Diquinha e Rosa e meu irmão mais novo e exemplo diário Léo.

Aos meus amigos de todos os núcleos São Luís, da UFMA, do Reino, da Minds, de Wales, da Psiu, e do mundo com quem convivi.

A todas as outras pessoas que indireta ou diretamente ajudaram na minha formação e realização desse trabalho, muito obrigado.

“If you assume that there is no hope, then you guarantee that there will be no hope. If you assume that there is an instinct for freedom, that there are opportunities to change things, then there is a possibility that you can contribute to making a better world.”

Noam Chomsky

LIMA, F. O. **Modelagem matemática da cinética do processo de polimerização em emulsão do metacrilato de metila**. 2018. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018

RESUMO

A polimerização em emulsão é uma técnica de polimerização via radicais livres que possui aplicações em diversas áreas sendo foco de vários estudos presentes na literatura, bem como em aplicações industriais. Entre suas vantagens, destacam-se a produção de polímero de elevada massa molar, controle mais simples e versatilidade das propriedades do produto final e emprego da água como fase contínua. O presente trabalho tem como objetivo descrever e validar um sistema de polimerização em emulsão do metacrilato de metila através de um modelo matemático proposto explicitando a sequência lógica de abordagem e metodologia para sua resolução. O modelo proposto levou em consideração a polimerização de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação, representadas por um sistema de equações diferenciais não-lineares provenientes da cinética das reações em cada etapa. A partir de dados experimentais e parâmetros da literatura, tal sistema foi solucionado e parâmetros cinéticos foram otimizados visando melhor ajuste ao conjunto de dados experimentais através da ferramenta computacional MATLAB R2016a. Obtiveram-se valores de concentrações dos seus principais componentes (iniciador, monômero e polímero), conversão de monômero e massa molar média em função do tempo. Além disso, analisou-se a influência da concentração de iniciador na conversão final obtida. O modelo representou o sistema de maneira razoável explicitado pelo valor do coeficiente de determinação, R^2 , de 0,98.

Palavras-chave: Polimerização em emulsão. Metacrilato de metila. Modelagem matemática. Cinética química.

LIMA, F. O. **Mathematical modelling of emulsion polymerization kinetics of methyl methacrylate**. 2018. Undergraduate final work (Chemical Engineering) – Exact Sciences and Technology Center of Federal University of Maranhão, São Luís, 2018.

ABSTRACT

Emulsion polymerization is a free-radical polymerization technique that has applications in several areas of knowledge and has been the focus of several studies present in the literature as well as in industrial applications. Among its advantages are the production of polymer at high molecular weight, simpler control and versatility of the properties of the final product and use of water as continuous phase. The present work aims to describe and validate an emulsion polymerization system of methyl methacrylate using a proposed mathematical model and explaining the logical sequence of approach and methodology for its resolution. The proposed model considered free-radical polymerization as three steps: initiation, propagation and termination, represented by a system of nonlinear differential equations derived from the reaction kinetics at each step. Based on experimental data and parameters from the literature, this system was solved and kinetic parameters were adjusted for the best data fitting with MATLAB R2016a software. Concentration values of the process' main components (initiator, monomer and polymer), monomer conversion and average molecular weight as a function of time could be determined. In addition, the influence of initiator concentration in conversion was studied. The model represented the system in a reasonable way explained by the value of the coefficient of determination, R^2 , of 0.98.

Keywords: Emulsion polymerization. Methyl methacrylate. Mathematical modelling. Chemical kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas moleculares do MMA e PMMA	04
Figura 2 – Estrutura de um sistema de polimerização em emulsão típico	08
Figura 3 – Comportamento típico da taxa de polimerização em emulsão.....	09
Figura 4 – Diferentes comportamentos da conversão na polimerização do metacrilato de metila a concentrações variadas de monômero em benzeno como diluente a 50 °C.....	11
Figura 5 – Fluxograma do ajuste dos parâmetros do sistema.....	20
Figura 6 – Fluxograma da simulação do processo	20
Figura 7 – Perfis de concentração dos principais componentes do sistema	24
Figura 8 – Comparação da conversão obtida pelo modelo e dados experimentais	25
Figura 9 – Comparação das concentrações de monômero obtidas pelo modelo e dados experimentais.....	25
Figura 10 – Massa molar média ponderal ao longo do tempo.....	27
Figura 11 – Influência da concentração de iniciador empregada na conversão de monômero	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados experimentais utilizados para validação	22
Tabela 2 – Parâmetros de referência utilizados na implementação do modelo.....	22
Tabela 3 – Parâmetros ajustados pelo método dos mínimos quadrados	23
Tabela 4 – Valores típicos para parâmetros cinéticos	23
Tabela 5 – Resultados da simulação do modelo com parâmetros otimizados.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMC	Concentração Micelar Crítica
EMR	Erro Médio Relativo
LCA	Long Chain Approximation
MMA	Metacrilato de Metila
PMMA	Poli (Metacrilato de Metila)
SBR	Stryrene-Butadiene Rubber

LISTA DE SÍMBOLOS

k_p	constante de propagação
k_t	constante de terminação global
k_m	constante de transferência de cadeia para monômero
k_s	constante de transferência de cadeia para solvente
k_c	constante de transferência de cadeia para outras espécies:
k_d	constante de terminação por desproporcionamento
k_a	constante de terminação por combinação
k_0	constante de dissociação do iniciador
I	molécula de iniciador
M	monômero
C	impurezas
R_j	radical polimérico de tamanho j
P_j	cadeia polimérica inativa de tamanho j
f	fator de eficiência do iniciador
μ_n	comprimento de cadeia médio
M_w	massa molecular média ponderal, Da
MM	massa molecular, Da
Z	índice de polidispersidade
[]	concentração, M
t	tempo, min
X	conversão

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DADOS CURRICULARES.....	iii
	DEDICATÓRIA.....	iv
	AGRADECIMENTOS.....	v
	EPÍGRAFE.....	vi
	RESUMO.....	vii
	ABSTRACT.....	viii
	LISTA DE FIGURAS.....	ix
	LISTA DE TABELAS.....	x
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xi
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
	SUMÁRIO.....	xiii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	02
2.1	Objetivos gerais.....	02
2.2	Objetivos específicos.....	02
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	02
3.1	Polimerização em emulsão: uma visão geral.....	02
3.2	PMMA.....	03
3.3	Componentes do processo.....	04
3.3.1	Monômero.....	05
3.3.2	Meio dispersante.....	05
3.3.3	Iniciador.....	05
3.3.4	Surfactante.....	06
3.3.5	Aditivos.....	06
3.4	Descrição do processo.....	07
3.4.1	Intervalo I.....	07
3.4.2	Mecanismos de nucleação de partículas.....	08
3.4.3	Intervalo II.....	09
3.4.4	Intervalo III.....	09
3.5	Fenômenos cinéticos.....	09

3.5.1	Efeito gaiola.....	10
3.5.2	Efeito gel.....	10
3.5.3	Efeito vítreo.....	10
3.6	Modelo cinético proposto.....	11
3.6.1	Etapas da reação de polimerização via radicais livres.....	11
3.6.2	Balço populacional dos principais componentes.....	13
3.6.3	Conversão.....	15
3.6.4	Massa molar média ponderal.....	16
3.7	Modelagem matemática.....	16
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	17
4.1	Abordagem computacional.....	17
4.2	Sistema algébrico diferencial.....	18
4.3	Algoritmo de resolução.....	19
4.3.1	Otimização de parâmetros cinéticos.....	19
4.3.2	Simulação do modelo.....	19
4.4	Análise estatística.....	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1	Resultados da otimização.....	21
5.2	Simulação do modelo.....	24
5.2.1	Conversão e perfis de concentração.....	24
5.2.2	Massa molar média ponderal (M_w).....	26
5.2.3	Efeito da concentração de iniciador $[I_0]$	28
6	CONCLUSÃO.....	28
7	SUGESTÕES.....	28
	REFERÊNCIAS.....	30

1 INTRODUÇÃO

A polimerização via radicais livres é um processo amplamente usado na síntese de polímeros podendo ser conduzido por diferentes formas sendo as mais comuns, em suspensão, massa, solução e emulsão (YOUNG; LOVELL, 2011). Dentre os métodos mencionados, a polimerização em emulsão é interessante por diversos fatores como o uso de água como meio dispersante, grande versatilidade e controle relativamente simples. Tal processo é geralmente conduzido em reatores do tipo batelada ou semibatelada, em diversas configurações (ALB; REED, 2009; ODIAN, 2004). Apesar de ser um processo amplamente utilizado, a descrição do processo e fundamentação teórica do podem ser complexos e variados.

O poli(metacrilato de metila), o PMMA, é um material que pode ser obtido por diferentes rotas de síntese dependendo de suas propriedades finais pretendidas. É um polímero versátil com grande demanda global e diversas aplicações industriais (ARORA *et al.*) As características finais são de extrema importância já que vão definir a sua aplicabilidade.

Neste cenário, é importante compreender os mecanismos e a cinética que regem os sistemas de polimerização em emulsão com a finalidade que obter propriedades desejadas dos polímeros produzidos com qualidade. A modelagem matemática é uma importante ferramenta na síntese de polímeros, reduzindo custos e tempo de produção. Através da implementação e otimização de modelos parâmetros que representam os processos de síntese de polímeros, podem-se obter informações relevantes sobre propriedades do produto final como conversão, peso molecular médio e sua distribuição, entre outras, sob diferentes condições operacionais (MACHADO, 2009).

Abordagens e modelos têm sido sugeridos para descrever diversos sistemas que envolvem o mecanismo de polimerização em emulsão. É possível encontrar um bom número de trabalhos que têm como objetivo descrever e prever efetivamente fenômenos referentes à polimerização em emulsão como a nucleação e crescimento de partículas de polímero, terminação de radicais poliméricos e absorção de radicais livres. Avanços na concepção do processo bem como resultados obtidos por diversos trabalhos nas últimas décadas foram consideráveis contribuindo para o estabelecimento dos mecanismos que governam a polimerização em emulsão (SUDOL *et al.*, 1992).

A cinética de polimerização define a velocidade de uma reação sob um determinado conjunto de condições. Devido à grande variabilidade das condições operacionais e de outros fatores, sistemas de polimerização em emulsão podem ser descritos por diferentes abordagens constantes na literatura levando em consideração diferentes características de emulsão, tais

como conversão, composição de monômero e tamanho de partícula, distribuição da massa molecular, etc. (ALB; REED, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver, implementar e validar um modelo matemático capaz de descrever a polimerização em emulsão do metacrilato de metila.

2.1 Objetivos específicos

- Obter de curvas referentes aos dados de concentração de componentes do sistema, conversão e massa molar média;
- Verificar a influência da concentração de iniciador na conversão obtida;
- Ajustar e otimizar constantes cinéticas do modelo a dados experimentais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O capítulo a seguir apresenta uma descrição da abordagem clássica do processo de polimerização em emulsão.

3.1 Polimerização em emulsão: uma visão geral

Materiais poliméricos estão relacionados com o desenvolvimento da civilização há milhares de anos antes mesmo da classificação convencional presente na Ciência dos Materiais que os diferenciam em polímeros, metais e cerâmicas. Polímeros naturais como a seda e celulose foram cruciais no progresso de inúmeros processos essenciais à Humanidade como transporte, construção civil, educação, entre outras aplicações. Apesar disso, a estrutura desses materiais não era completamente compreendida até a primeira metade do século XX, quando as primeiras classificações de polímeros foram desenvolvidas levando em consideração os mecanismos de síntese e composição estrutural (ODIAN, 2004).

Uma das técnicas de polimerização conhecidas, trata-se da polimerização em emulsão, processo heterogêneo via radicais livres amplamente aplicado em indústrias para a síntese de grandes quantidades de látex com propriedades coloidais e físico-químicas desejadas. A polimerização em emulsão é usada na produção comercial de diversos produtos tais como borrachas sintéticas, revestimento de superfícies (tintas, adesivos), polímeros em larga escala.

(THICKETT; GILBERT, 2007)O processo é caracterizado pela formação de polímero através de dispersão de monômeros pouco solúveis em meio aquoso com auxílio de agentes emulsificantes e iniciador solúvel na fase aquosa.

Esse tipo de polimerização vem sendo utilizado desde a Segunda Guerra Mundial, para a produção de borracha sintética a partir de 1,3-butadieno e estireno – styrene-butadiene rubber (SBR) – como alternativa à borracha natural cuja fonte de matéria-prima dos Estados Unidos estava ameaçada devido a conflitos da época (BERBER, 2013). A partir de então, essa técnica tem sido estudada e aplicada como processo de polimerização comercial de uma variedade de monômeros como acetato de vinila, cloropreno, metacrilato e acrilato, por exemplo (JAUREGUI, 2016).

A polimerização em emulsão apresenta algumas vantagens em relação a outros tipos de polimerização via radicais livres como: relativa alta taxa de reação e capacidade de produção de polímeros com alto peso molecular; possibilidade de obtenção de produto com alto teor de sólidos e com viscosidade moderada; o uso da água como meio de dispersão (o que reduz significativamente o impacto ambiental e favorece a dissipação do calor gerado durante o processo); altas taxas de polimerização; versatilidade das reações e relativamente simples controle das propriedades e aplicabilidade dos polímeros obtidos (THICKETT; GILBERT, 2007; KEMMERE, 1999; BERBER, 2013).

Apesar da vasta literatura sobre o tópico estudado, vantagens e relativa simplicidade do processo, a polimerização em emulsão é suscetível a influência de uma série de fenômenos físicos em termos de propriedades do produto obtido, formação e crescimento de partículas, tais como, distribuição do tamanho de partícula e massa molar, composição química e propriedades de escoamento. Devido à relativa incerteza acerca dos detalhes dos processos modelados e do grande número de parâmetros ajustáveis do processo, a validação de um modelo cinético adequado faz-se necessária para uma abordagem qualitativa e quantitativa apropriada (THICKETT; GILBERT, 2007).

3.2 PMMA

O PMMA, poli(metacrilato de metila), é um polímero amorfo resistente de ótima estabilidade dimensional, transparente e leve produzido industrialmente por polimerização em emulsão, suspensão, em massa e em solução (ODIAN, 2004). Sua principal unidade

constituente, o metacrilato de metila – MMA, cuja fórmula molecular está representada na Figura 1, é parcialmente solúvel em água, sendo capaz de distribuir-se entre fases aquosas e orgânicas durante a polimerização em emulsão.

Figura 1: Estruturas moleculares do MMA e PMMA



Fonte: Odian (2004)

O PMMA possui diversas aplicações e suas propriedades podem variar significativamente de acordo com o processo de polimerização utilizado durante sua síntese. Os processos de polimerização em emulsão e solução são adequados para produtos de baixa rigidez, enquanto a polimerização em suspensão e em massa produzem polímeros de maior rigidez. É usado largamente como material de janelas, painéis luminosos, resinas e plásticos (acrílico), equipamentos de proteção, lentes, sinalização, revestimento, modificação de produtos têxteis, aditivos para óleos. Mais recentemente, devido a sua compatibilidade biológica, o PMMA tem sido utilizado em diversas aplicações biomédicas (MELO, 2015; PALM; DUPAIX; CASTRO, 2006).

3.3 Componentes do processo

A composição de um sistema de polimerização em emulsão é variável e complexa de acordo com objetivos e finalidades específicos, entretanto os componentes principais de uma formulação básica são: monômero, meio dispersante (água), surfactante e iniciador. Fatores como escolha da formulação, configuração do reator utilizado, além das condições do processo são cruciais para a determinação da qualidade final do látex – nome que se dá a uma dispersão coloidal de partículas poliméricas em meio aquoso obtido por emulsão (BERBER, 2013; YOUNG; LOVELL, 2011).

3.3.1 Monômero

Os monômeros são parte constituinte da “fase óleo” a qual se refere às partículas de látex formadas e principais responsáveis pelas propriedades finais do mesmo. Geralmente, são poucos solúveis no meio dispersante e são utilizados em pequenas concentrações cuja maior parte (>95%) forma gotas estabilizadas por moléculas de surfactante podendo ser encontrados também dissolvidos na fase aquosa e formar partículas (BERBER, 2013).

A solubilidade do monômero é um aspecto relevante durante a polimerização em emulsão. Sua solubilidade moderada em água faz com que a iniciação favorece a reação na fase aquosa e que os radicais poliméricos formados cresçam até que possam formar partículas (JAUREGUI, 2016). Geralmente são utilizados mais de um tipo de monômero para obtenção copolímeros com propriedades de interesse. Alguns monômeros funcionais podem ser adicionados à formulação para aumentar a estabilidade e adesão ou modificar a solubilidade do polímero (JAUREGUI, 2016; ODIAN, 2004).

3.3.2 Meio dispersante

Água é utilizada como meio dispersante ou contínuo por favorecer as reações de polimerização a uma ampla faixa de condições de temperatura e pressão; possuir boa condutividade térmica, o que aumenta a transferência de calor permitindo uma alta taxa de polimerização a uma baixa viscosidade, o que pode atenuar o processo de auto-aceleração. Nela ocorrem os processos de transferência de monômeros entre gotas e partículas, decomposição do iniciador e formação de radicais poliméricos. Geralmente são realizadas a deionização e desoxigenação da água utilizada tendo em vista que a dureza e oxigênio dissolvido podem afetar a polimerização (MARINANGELO, 2010).

3.3.3 Iniciador

O iniciador geralmente é solúvel em água e tem a função de fornecer radicais livres para o processo de polimerização em emulsão. A dissociação das moléculas de iniciador e consequente formação de radicais iniciadores pode ocorrer por meio de diversos mecanismos podendo ser classificados mais comumente como térmicos ou redox (VAN HERK, 2013).

Os iniciadores térmicos, naturalmente, dissociam-se a temperaturas relativamente elevadas, na faixa de 50 a 90°C necessitando, portanto, de uma alta energia de ativação. Já os iniciadores do tipo redox, são normalmente constituídos de um par de compostos, sendo um oxidante e outro redutor capazes de gerar radicais livres a temperaturas mais brandas (MARINANGELO, 2010).

3.3.4 Surfactante

O surfactante, é uma molécula com caráter anfifílico, ou seja, que possui uma região hidrofílica e outra hidrofóbica alteram a tensão superficial do líquido permitindo a formação da emulsão. Tal componente é de grande importância para a polimerização em emulsão pois torna as gotas de monômeros estáveis; é responsável pela formação de micelas, que constituem o principal local de nucleação de partículas; estabilização das partículas poliméricas formadas prevenindo a sua agregação e resultando em um produto final estável. Surfactantes aniônicos são mais comumente utilizados (BERBER, 2013)

A baixas concentrações, as moléculas de surfactante dissolvem-se no meio contínuo de acordo com a sua solubilidade. No entanto, a uma certa concentração (concentração micelar crítica ou CMC), a solução torna-se saturada e moléculas de surfactante começam a se agregar para formar micelas esféricas (com diâmetro de 2 a 10 nm) com as extremidades polares apontando para fora e regiões não polares apontadas para dentro para formar um núcleo hidrofóbico. O número e tamanho das micelas dependem tanto da quantidade como da natureza do surfactante; por exemplo, maiores quantidades de surfactante produzem micelas de tamanho menor (VAN HERK, 2013).

3.3.5 Aditivos

Além dos principais componentes mencionados, anteriormente, outros aditivos podem estar presentes na formulação básica de um sistema de polimerização em emulsão com finalidades específicas. Agentes de transferência de cadeia, tais como o tetracloreto de carbono e clorofórmio, são importantes reguladores da distribuição da massa molecular das cadeias poliméricas, por exemplo (BERBER, 2013). Outro exemplo, é o uso de tampões como sais de citrato e fosfato, que têm a função de estabilizar o látex, controlar o pH e manter a eficiência dos iniciadores (MARINANGELO, 2010).

3.4 Descrição do processo

Apesar de ser um processo de execução relativamente simples, a concepção e descrição da polimerização em emulsão são complexas devido à sua heterogeneidade e diferentes loci de reação, o que traz consequências na análise das constantes cinéticas e mecanismos envolvidos. Portanto, é interessante destacar as variáveis e mecanismos que regem o processo estudado. (YOUNG; LOVELL, 2011).

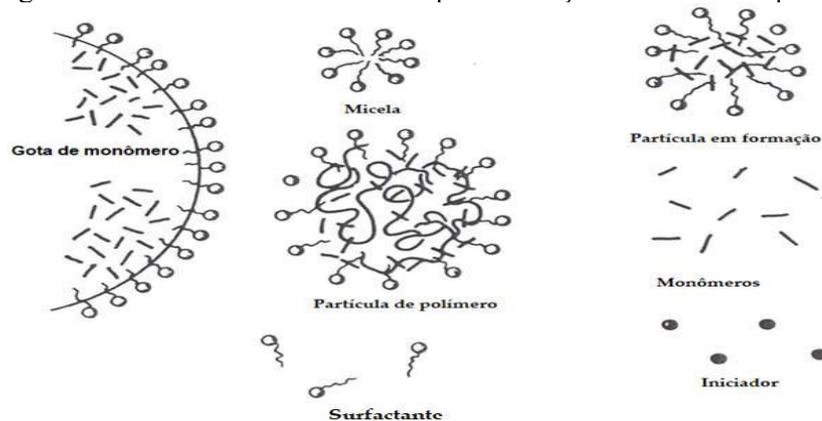
Quando as moléculas de monômeros, são adicionadas à solução aquosa de concentração de surfactante acima da concentração micelar crítica (CMC), a mistura tende a formar 3 fases distintas (i) a fase aquosa, contendo pequenas quantidades de monômero e surfactante e iniciador dissolvidos; (ii) grandes gotas de monômeros estabilizadas por moléculas de surfactante; e (iii) estruturas esféricas denominadas micelas formadas por moléculas de surfactantes preenchidas com monômeros (DUBÉ *et al*, 1997) A estrutura típica e as fases de um sistema de polimerização estão representadas na Figura 2.

O processo de polimerização em emulsão descontínuo é classicamente dividido em três intervalos (ou estágios) distintos denominados I, II e III.

3.4.1 Intervalo I

O intervalo I é caracterizado pela formação (nucleação) de partículas. As partículas podem ser geradas por vários mecanismos, os quais podem ocorrer simultaneamente. Entretanto, dependendo das condições específicas empregadas no sistema utilizado, geralmente um dos mecanismos é predominante (ASUA, 2002). Em todos os casos, moléculas de iniciador se decompõem e reagem com monômeros dissolvidos na fase aquosa, formando radicais iniciadores e dando origem a radicais oligoméricos. Tais radicais podem sofrer terminação, propagar até um certo grau de polimerização, ou crescer até um grau de polimerização crítico no qual se tornam insolúveis na fase aquosa e se precipitam ou serem absorvidos por micelas e partículas (KUMAR; GUPTA, 2003; YOUNG; LOVELL, 2011). Neste estágio a taxa de polimerização é crescente.

Figura 2: Estrutura de um sistema de polimerização em emulsão típico



Fonte: Adaptado de Rosen (1993).

3.4.2 Mecanismos de nucleação de partículas

Dois mecanismos são constantes na literatura: a teoria da nucleação micelar (ou heterogênea) descrita por Harkins (1947), e a teoria da nucleação homogênea (YOUNG; LOVELL, 2011).

Os radicais primários são formados na fase aquosa decorrentes da dissociação do iniciador. No momento em que estes radicais reagem com as primeiras moléculas de monômero, formam-se radicais unitários os quais podem ser formados também no interior das partículas (CHERN, 2006).

A teoria da nucleação micelar afirma que a nucleação ocorre exclusivamente em micelas e partículas poliméricas já que, por existirem em maior número, têm sua área superficial muito maior que as gotas de monômero e, logicamente, são mais eficientes na captura de radicais (MELO, 2015).

A nucleação tem início com a absorção de radicais iniciadores em partículas preenchidas com monômeros. Dentro das partículas, esses radicais reagem com monômeros para formar um radical primário ou uma partícula de polímero ativo em crescimento (MELO, 2015).

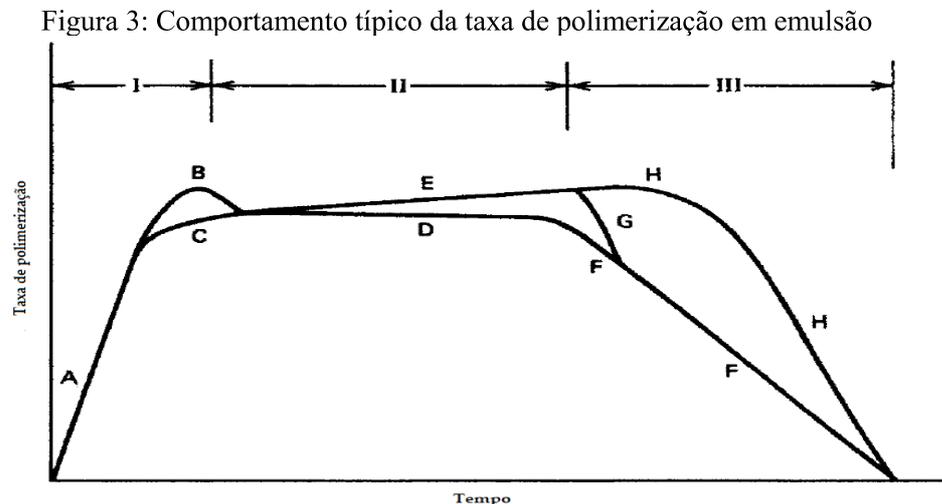
No que se diz respeito à teoria da nucleação homogênea, as moléculas de iniciador não são absorvidas pelas micelas e iniciam a propagação na fase aquosa (meio contínuo) quando combinadas com monômeros formando partículas insolúveis as quais precipitam. Para monômeros muito solúveis em água, esse tipo de mecanismo pode ser considerado válido e dominante (ANTONIETTI *et al.*, 2002).

3.4.3 Intervalo II

Quando o número de partículas no meio aquoso passa a se manter constante, o intervalo II se inicia. Esta etapa é caracterizada pelo crescimento das partículas. A polimerização nas partículas continua, bem como a difusão de monômeros das gotas para a fase aquosa, mantendo a concentração de monômeros por partícula praticamente constante, e conseqüentemente também a taxa de polimerização, como pode ser verificado na Figura 3. Quando as gotas de monômero, principal fornecedor de monômeros para o sistema, esgotam-se, define-se o fim do segundo estágio (CHERN, 2006; YOUNG; LOVELL, 2011).

3.4.4 Intervalo III

No intervalo III, a taxa de polimerização começa a diminuir continuamente ao passo que os monômeros restantes são polimerizados. Durante este estágio, a concentração de monômero em partículas de polímero continua a diminuir à medida que a conversão aumenta (JAUREGUI, 2016; YOUNG; LOVELL, 2011). O comportamento da taxa de polimerização durante os três intervalos está representado na Figura 3.



Fonte: Adaptado de Odian (2004)

3.5 Fenômenos cinéticos

Durante os processos de polimerização, a maioria das reações presentes são suscetíveis a alguns fenômenos cinéticos devido a mudanças físicas e complexidade do meio reacional.

Esses fenômenos afetam diretamente a cinética e os mecanismos de reação, portanto podem ser considerados durante a descrição do processo.

3.5.1 Efeito gaiola

Ao se decompor, as moléculas de iniciador formam dois radicais primários ativos os quais ficam confinados pela massa reacional em sua volta, o que forma uma espécie de gaiola (KUMAR; GUPTA, 2003). Esses radicais ficam nessa cadeia por um período, podendo escapar e reagir com os monômeros ou então recombinarem-se formando uma espécie estável causando, assim, uma queda na eficiência da dissociação do iniciador. Tal fato deve ser considerado através do fator de eficiência f que é geralmente considerado constante e menor que a unidade (ARIOLI, 2004; FOGLER, 2004; KUMAR; GUPTA, 2003).

3.5.2 Efeito gel

Em reações de polimerização, há um aumento da taxa de propagação ao final da reação decorrente do aumento da viscosidade dentro das partículas. Esse fenômeno é conhecido como efeito gel ou Trommsdorff e ocorre através do aumento da quantidade e tamanho dos radicais livres no meio reacional, havendo assim, uma menor possibilidade de terminação e consequente taxa de polimerização e favorecendo a reação global. Tal fato causa um aumento na viscosidade do meio e a liberação de calor da reação (ARIOLI, 2004; CHERN, 2006).

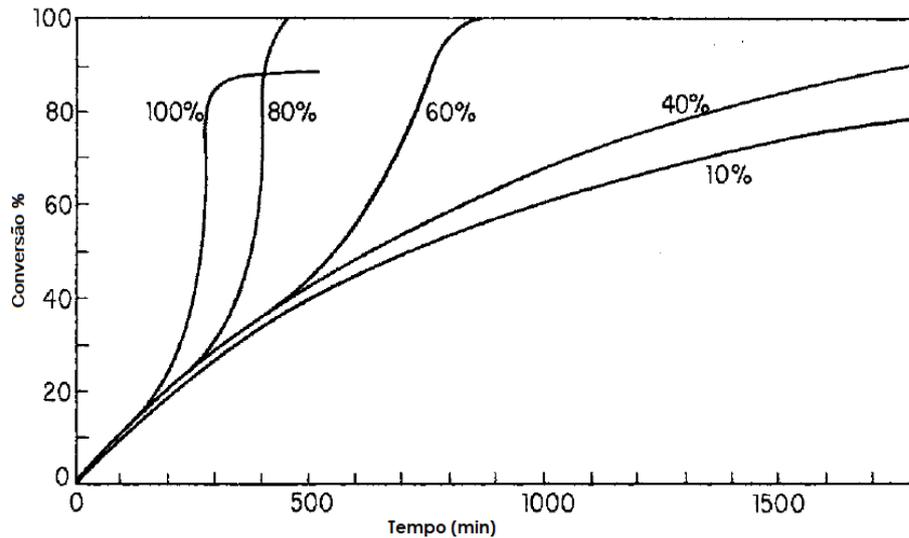
3.5.3 Efeito Vítreo

O efeito vítreo se dá quando a reação de polimerização ocorre abaixo da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero, há uma queda significativa na constante de propagação devido à perda da mobilidade dos monômeros e radicais livres diminuindo a probabilidade de propagação (ARIOLI, 2004).

Tanto o efeito gel como o efeito vítreo podem influenciar nos processos de polimerização dependendo do sistema analisado e de suas características afetando as taxas de terminação e propagação (AMBROGI, 2015). Na Figura 4, é possível notar uma drástica

elevação na conversão para sistemas com concentrações mais altas de monômero mais rapidamente, explicitando o efeito gel, por exemplo.

Figura 4: Diferentes comportamentos da conversão na polimerização do metacrilato de metila a concentrações variadas de monômero em benzeno como diluente a 50 °C



Fonte: Adaptado de Odian (2004)

3.6 Modelo cinético proposto

As reações envolvidas no processo, tendo em vista sua heterogeneidade podem ocorrer nas diferentes fases do sistema, o que naturalmente, ocasiona uma variação dos parâmetros envolvidos bem como dos mecanismos de uma fase para outra. Entretanto a abordagem utilizada no presente trabalho, testa um modelo simplificado de polimerização via radicais livres genérico baseado nos trabalhos de Fogler (2004), Kumar e Gupta (2003).

3.6.1 Etapas da reação de polimerização via radicais livres

Em geral, como outras polimerizações via radicais livres, o processo de polimerização em emulsão pode ser considerado como um processo por etapas regido pelos seguintes mecanismos simultâneos: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia (FOGLER, 2004; KUMAR; GUPTA, 2003).

A etapa de iniciação consiste em basicamente duas reações elementares que são (i) a formação de radicais iniciadores e (ii) combinação com o monômero com conseqüente formação de radicais primários.

As moléculas de iniciador I_2 se decompõem de acordo com a seguinte reação (Equação 1):



Onde k_0 é a constante de iniciação.

O iniciador I então combina-se com o monômero M formando radicais livres formando um radical unitário ativo que pode ser representado pela Equação 2:



Esses radicais podem combinar-se com outros monômeros e aumentar de tamanho (Equação 3). Em geral, para um radical de tamanho j tem-se:



Onde k_p é a constante propagação. Assume-se que k_p possui valor constante independentemente do tamanho da cadeia do radical envolvido na reação inclusive na combinação com o iniciador.

Além disso, há transferência de radical de uma cadeia polimérica que pode ocorrer das seguintes maneiras (Equações 4 e 5):

a. Transferência para um monômero:



b. Transferência para outras espécies:



Uma hipótese aceitável é que as espécies envolvidas nos mecanismos de transferência de cadeia possuem a mesma constante de velocidade independentemente do tamanho da cadeia.

Além da propagação, os radicais livres podem sofrer terminação por (Equações 6 e 7):

a. Combinação (ou adição):



b. Desproporcionamento:



O modelo proposto assume que a terminação ocorre exclusivamente por adição, ou seja, $k_d=0$.

A partir das principais reações presentes em um sistema de polimerização por etapas via radicais livres, pode-se sugerir um modelo considerando suas taxas de reações.

3.6.2 Balanço de massa dos principais componentes

A partir do balanço material global dos principais componentes, é possível realizar uma abordagem simplificada no volume de um reator batelada a partir de algumas hipóteses:

- Sistema isotérmico;
- As reações apresentadas são elementares;
- Constantes cinéticas independentes do tamanho da cadeia;
- Hipótese de estado pseudo-estacionário para o total de radicais livres;
- Aproximação de cadeia longa;
- Terminação ocorre somente por combinação: $k_d=0$;
- Concentrações referentes ao volume reacional.

A seguintes reações e considerações são aceitáveis em processos de polimerização via radicais livres por etapas (FOGLER, 2009; KUMAR; GUPTA, 2003).

Considerando o “efeito gaiola”, o fator de eficiência f (entre 0,2 e 0,7) na decomposição do iniciado deve ser incorporado na etapa de iniciação a qual pode ser representada então por uma reação elementar cuja lei de consumo de radicais iniciadores é demonstrada na Equação 8:

$$r_I = -2fk_0(I_2) \quad (5)$$

Levando em conta somente a ocorrência terminação por combinação, e os diferentes comprimentos de cadeias de radicais (R_j) tem-se que o consumo de radicais primários (R_1) é

dado pelas Equações 9 e 10:

$$-r_I = k_a R_1^2 + k_a R_1 R_2 + k_a R_1 R_3 + \dots + k_a R_1 R_j + \dots \quad (6)$$

$$-r_I = k_a R_I \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (7)$$

Em geral, para cadeias com comprimento $j \geq 2$, a taxa de desaparecimento é dada pela Equação 11:

$$r_j = k_p M (R_j - R_{j-1}) + (k_a + k_d) R_j \sum_{i=1}^{\infty} R_i + k_m M R_j + k_c C R_j + k_s S R_j \quad (8)$$

A concentração total de radicais R_t é dada pela soma de todos os radicais R_j pela Equação 12:

$$R_t = \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (9)$$

Por meio da hipótese do estado pseudo-estacionário para todos os radicais livres e algumas manipulações algébricas, temos que a concentração total de radicais livres equivale à seguinte expressão (Equação 13) (FOGLER, 2004).

$$R_t = \sqrt{\frac{-r_i}{k_t}} = \sqrt{\frac{2fk_0(I_2)}{k_t}} \quad (10)$$

Pode-se então relacionar a taxa de consumo de monômeros, $-r_m$, como as taxas de consumo de radicais livres por iniciador combinada com o consumo de radicais R_j durante a

propagação resultando na Equação 14:

$$-r_m = -r_i - r_p = -r_i + k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (11)$$

Pela aproximação de cadeia longa (LCA), considera-se a taxa de propagação é muito maior que taxa de iniciação. Assim, a taxa de consumo de monômeros pode ser relacionada com a constante de propagação, concentração total de radicais livres e concentração de monômeros resultando na Equação 15 (KUMAR; GUPTA, 2003):

$$-r_m = k_p M \sum_{j=1}^{\infty} R_j = k_p M R_t \quad (12)$$

Substituindo o valor de R_t , tem-se a Equação 16:

$$-r_m = k_p M \sqrt{\frac{2fk_0(I_2)}{k_t}} \quad (13)$$

A taxa de formação de propagação, r_p , é dada então pela Equação 17:

$$r_p = -r_m \quad (14)$$

3.6.3 Conversão

A conversão de monômero é determinada pela Equação 18:

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (15)$$

3.6.4 Massa molar média ponderal

A massa molar é um importante parâmetro de interesse das propriedades macroscópicas e na performance de materiais poliméricos. Portanto, vários métodos e abordagens de solução das equações de balanço populacional já foram propostos para polimerização. A heterogeneidade da polimerização em emulsão pode dificultar a aplicação desses métodos, já que envolve tipos de fenômenos cinéticos que ocorrem simultaneamente, além das técnicas de solução analítica serem limitadas a casos muito especiais e soluções numéricas demoradas e complexas (ALB; REED, 2009). Nesse aspecto, uma abordagem cinética simplificada pode ser interessante na predição e simulação de sistemas podendo oferecer uma percepção razoável do processo.

A determinação da massa molar média pode ser derivada a partir do comprimento de cadeia cinético, ν , que é definido como número de monômeros que reagem com partículas poliméricas durante todo o processo de polimerização via radicais livres. O comprimento de cadeia médio, μ_n , de cadeias poliméricas inativas, quando considerado apenas terminação por combinação, é dado pela seguinte Equação 19 (KUMAR; GUPTA, 2003).

$$\mu_n = \frac{k_p M}{\sqrt{k_t f k_0 (I_2)}} \quad (16)$$

A massa molar média ponderal, M_w , é um parâmetro frequente na literatura e pode ser calculada a partir de μ_n , através da Equação 20 (FERNANDES; LONA, 2004):

$$M_w = \mu_n z M M_{MMA} \quad (17)$$

Onde z é o índice de polidispersidade da mistura, e $M M_{MMA}$, a massa molecular do monômero MMA.

3.7 Modelagem matemática

A maioria dos problemas encontrados no escopo da Engenharia Química tem caráter complexo e interdisciplinar. Logo, é natural que procedimentos de cálculos resolvidos de maneira analítica sejam limitados a um pequeno número de aplicações e, naturalmente a ênfase

da resolução de problemas está cada vez mais em análises por meio de *softwares* com tais funções (YEO, 2017).

A abordagem descritiva da maioria dos fenômenos naturais teve origem de processos de abstração dos mesmos através do estabelecimento de um modelo simplificado, físico ou matemático, desprezando inicialmente interações com o meio e posteriormente, acrescentando devidas correções (PRAUSNITZ, 1999). Portanto, por mais complexo que seja um processo, o nível de sua modelagem pode ser modificado de acordo com a necessidade, evitando resoluções dispendiosas.

Nesse contexto, a modelagem matemática representa o processo de idealização ou aproximação de uma situação real a ser solucionada através de respaldo científico e experimental (RICE; DO, 2012) Fenômenos podem ser, então descritos em linguagem matemática e equações de complexidade variadas as quais às vezes demandam soluções através de rotinas de cálculos de otimização de processo assistidas por computador (PRAUSNITZ, 1999).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritas a abordagem computacional e análise estatística e otimização de parâmetros utilizadas para a resolução do modelo matemático verificado bem como os parâmetros utilizados para simular o processo de polimerização em emulsão do MMA.

4.1 Abordagem computacional

Para resolução e simulação do modelo foi utilizado o como ferramenta computacional o MATLAB®, programa que permite implementar algoritmos conveniente na engenharia, pesquisa, estudos avançados e controle de sistemas industriais. Neste programa, cálculos são baseados em matrizes e vetores e podem ser encontrados um extenso acervo de funções internas, linguagem estrutural intuitiva e ferramentas de visualização (YEO, 2017).

O algoritmo do processo foi implementado no MATLAB® R2016a (MATHWORKS, 2018), inserindo parâmetros iniciais e descrevendo o processo por meio de um sistema de equações diferenciais representando o balanço de componentes e as reações de polimerização derivados do modelo cinético proposto. O sistema representa a dinâmica do processo, levando em consideração a variação dos perfis de concentração de iniciador, monômero, polímero, conversão e número de radicais por partículas.

A abordagem utilizada para solução do modelo segue a seguinte sequência. Primeiramente, as equações referentes ao modelo propriamente dito, i.e., as equações diferenciais que regem o comportamento da variação de concentração dos principais componentes, equações algébricas e constantes pertinentes ao processo são descritas na linguagem computacional adequada do programa MATLAB. Com isso, é possível utilizar alguma das funções integradoras do MATLAB como a ODE45, a qual implementa um método de resolução do Range-Kutta a uma variável temporal introduzindo as condições iniciais e um intervalo de tempo (*tspan*) adequado (YEO, 2017).

4.2 Sistema algébrico-diferencial

O sistema algébrico-diferencial contendo o balanço material dos principais componentes e comprimento de cadeia médio e as equações auxiliares está apresentado nas Equações 21 a 26:

$$\frac{dI}{dt} = r_I = -2fk_0(I_2) \quad (21)$$

$$\frac{dM}{dt} = r_m = -k_p M \sqrt{\frac{2fk_0(I_2)}{k_t}} \quad (22)$$

$$\frac{dP}{dt} = -r_m = k_p M \sqrt{\frac{2fk_0(I_2)}{k_t}} \quad (23)$$

$$\frac{d\mu_n}{dt} = \frac{k_p M}{\sqrt{k_t f k_0(I_2)}} \quad (24)$$

$$\frac{d\mu_n}{dt} = \frac{k_p M}{\sqrt{k_t f k_0(I_2)}} \quad (24)$$

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (25)$$

$$M_w = \mu_n Z M M_{MMA} \quad (26)$$

4.3 Algoritmo de resolução

Em conjunto implementação e verificação do modelo, foi feita a otimização de alguns parâmetros do mesmo, que, para implementação inicial foram considerados constantes.

4.3.1 Otimização de parâmetros cinéticos

Os parâmetros dos modelos de simulação podem ser estimados pelo ajuste das equações nos dados experimentais utilizando a comando do *toolbox* de otimização *lsqcurvefit* do MATLAB que se baseia no método dos mínimos quadrados no ajuste de parâmetros a dados presentes na literatura diminuindo o desvio entre os valores obtidos pelo modelo e os valores experimentais.

A otimização foi baseada em três programas interligados descritas na linguagem do *software* em questão como funções. As funções foram: (i) uma função modelo “fogler.m” contendo o sistema de equações diferenciais e algébricas referentes à cinética e a natureza do sistema, (ii) uma função gerenciadora “gerenciador_fogler.m” a qual forneceu dados como as constantes globais e as condições iniciais, os parâmetros a serem otimizados e o integrador ODE45 e (iii) uma função otimizadora “otimizador_fogler.m” contendo dados experimentais, chute inicial dos parâmetros e a função de chamada para a aplicação da *lsqcurvefit*.

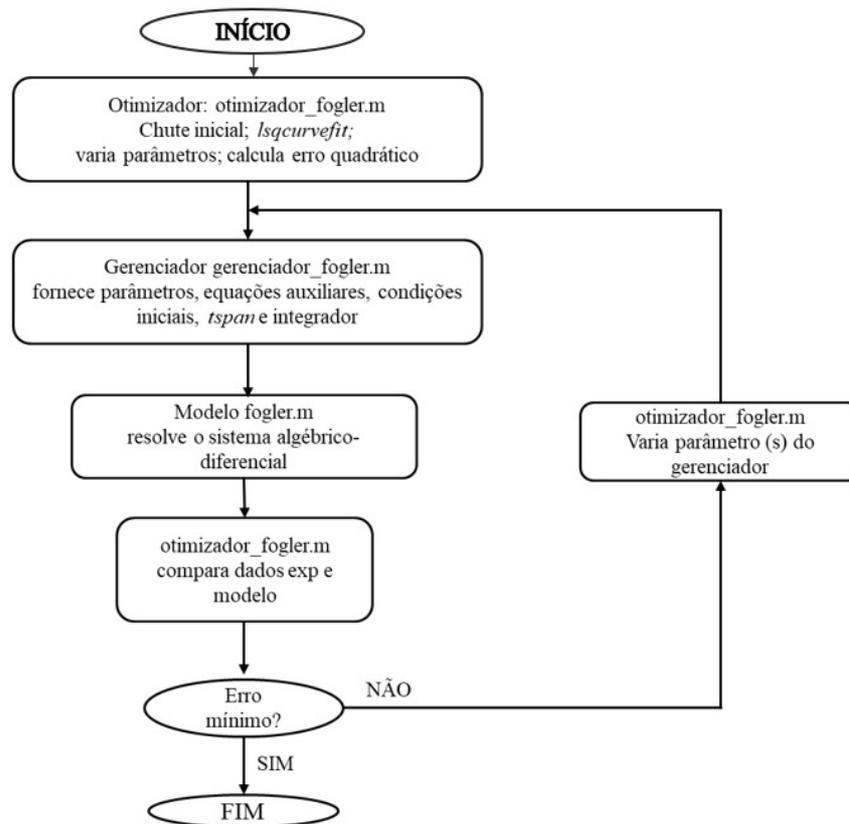
Durante esta etapa, o conjunto de programas sofreu uma série de inconsistências, não sendo possível otimizar todos os parâmetros simultaneamente, o que resultou na necessidade de resolução sequencial de cada parâmetro. Tal dificuldade se deveu, provavelmente às diferentes magnitudes das constantes cinéticas, ocasionando uma dificuldade de convergência do método numérico empregado.

4.3.2 Simulação do modelo

Para a simulação do modelo, fez-se o uso de outras duas funções para simplificação e melhor organização dos resultados e gráficos obtidos. As funções foram (i) uma função modelo “fogler_op.m” contendo o sistema algébrico-diferencial referente ao modelo e (ii) uma função gerenciadora “gerenciador_fogler_op.m” com os valores das constantes obtidas na otimização; dados experimentais e comandos para exibição de gráficos relevantes para a análise: perfis de concentração, conversão e massa molecular média ponderal.

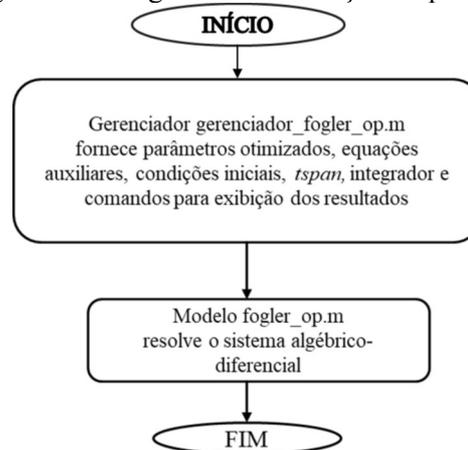
O algoritmo de resolução está ilustrado na forma de fluxograma nas Figuras 5 e 6.

Figura 5: Fluxograma do ajuste dos parâmetros do sistema



Fonte: Próprio autor (2018)

Figura 6: Fluxograma da simulação do processo



Fonte: Próprio autor (2018)

4.4 Análise estatística

Para verificação do modelo, realizou-se uma análise estatística clássica através do cálculo de parâmetros estatísticos convencionais na literatura, o coeficiente de correlação R^2 e o erro médio relativo, EMR determinados respectivamente pelas Equações 27 e 28:

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^N (y_{modelo} - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^N (y_{exp} - \bar{y})^2} \quad (27)$$

$$EMR = \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_{exp} - y_{modelo})^2 \right]^{1/2} \quad (28)$$

Onde N é o número de valores experimentais, y_{exp} , os valores experimentais e y_{modelo} , valores calculados pelo modelo e \bar{y} , a média dos valores.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo a seguir apresenta os principais resultados obtidos por meio da otimização dos parâmetros cinéticos ajustados aos dados experimentais e da simulação do modelo.

5.1 Resultados da otimização

Os dados experimentais utilizados para verificação do modelo implementado no presente trabalho foram obtidos no artigo de SAURABH *et al.* (2012). Os dados são referentes a valores de conversão em um estudo da polimerização em emulsão em reator batelada do MMA realizado a 70°C e em presença do iniciador persulfato de potássio (KPS) e oleato de sódio como surfactante. Os valores da conversão bem como os de concentração de monômero calculados a partir da conversão estão dispostos na Tabela 1.

O processo de polimerização em emulsão é bem difundido em aplicações industriais e estudos experimentais, portanto há diversos dados relacionados a parâmetros e variáveis que podem influenciar resultados obtidos. Todavia, grande parte desses fatores pode variar de acordo com o sistema reacional e suas condições empregadas, fato que pode implicar na divergência de valores em cada caso. Desse modo, parâmetros como as constantes cinéticas e o fator de eficiência do iniciador podem ser determinados por meio de simulação com a finalidade de obter resultados mais significativos e de maior acurácia. A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros e condições do modelo utilizados e suas respectivas referências para temperatura T=70 °C. Os valores das constantes foram calculados para temperatura usada e convertidos para as unidades adequadas.

Tabela 1: Dados experimentais utilizados para validação

Tempo (min)	Conversão	[M] mol/L
0	0,0000	5,000
20	0,3391	3,3045
40	0,5397	2,3015
60	0,6220	1,8900
80	0,6736	1,6320
100	0,6962	1,5190
120	0,7021	1,4895
140	0,7158	1,4210
160	0,7264	1,3680
180	0,7264	1,3680

Fonte: Saurabh *et al.* (2012).

Tabela 2: Parâmetros de referência utilizados na implementação do modelo (T=70 °C)

Constantes cinéticas	Unidades		Referência
	(s ⁻¹) ou (L/mol·s)	(min ⁻¹) ou (L/mol·min)	
k_0	$1,80 \times 10^7$ exp (-17160/T)	$2,07 \times 10^{-3}$	MELO (2015)
k_p	$4,92 \times 10^5$ exp (-4353/RT)	$8,00 \times 10^2$	MELO (2015)
k_t	$9,80 \times 10^7$ exp (-701/RT)	$2,82 \times 10^6$	MELO (2015)
Outros parâmetros			
f	0,58		ARORA <i>et al.</i> (2010)
[M] ₀ (mol/L)	5		ARORA <i>et al.</i> (2010)
[I] ₀ (mol/L)	0,185		ARORA <i>et al.</i> (2010)
MM _{MMA}	100,12		PERRY; GREEN (2008)
z	1,5		FERNANDES; LONA (2004)
R (cal/K·mol)	1,987		MELO (2015)

Fonte: Adaptado de Melo (2015); Arora *et al.* (2010); Perry; Green (2008); Fernandes; Lona (2004).

A otimização dos parâmetros forneceu os seguintes valores para as constantes cinéticas e fator de eficiência do iniciador descritos na Tabela 3:

Tabela 3: Parâmetros ajustados pelo método dos mínimos quadrados

Parâmetro	Valor após ajuste
f	0,58
k_0 (1/min)	0,0195
k_p (L/mol·min)	4,0011e+03
k_t (L/mol·min)	1,69e+08

Fonte: Próprio autor (2018).

Os parâmetros foram encontrados pelo método dos mínimos quadrados através da abordagem computacional e ferramenta de otimização empregadas. É importante ressaltar que os valores de tais constantes são bastante sensíveis de um sistema para outro e podem sofrer variações dependendo das condições experimentais utilizadas. Entretanto é possível encontrar uma faixa de valores de referências na literatura que permite verificar se os valores encontrados são minimamente adequados. Como demonstrado na Tabela 4, constata-se que os valores otimizados são satisfatórios.

Tabela 4: Valores típicos para parâmetros cinéticos

Parâmetro	Faixa típica
f	0,2 a 0,7
k_0 (1/min)	10^{-4} a 10^{-2}
k_p (L/mol·min)	10^2 a 10^4
k_t (L/mol·min)	10^6 a 10^8

Fonte: Adaptado de Fogler (2004); Perry; Green (2008).

A execução da otimização dos parâmetros apresentou dificuldades, não sendo possível realizá-la em respeito de todos os parâmetros simultaneamente, provavelmente devido à grande diferença de ordens de grandeza e de cada parâmetro analisado e sensibilidade do software. Como alternativa, otimizaram-se as constantes uma a uma, procedimento não recomendado que, todavia, forneceu resultados plausíveis.

5.2 Simulação do modelo

5.2.1 Conversão e perfis de concentração

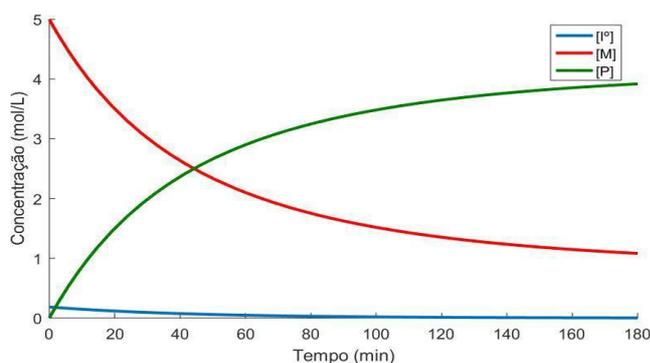
Em posse dos valores dos parâmetros otimizados, foi conduzida a simulação utilizando as mesmas condições iniciais e experimentais do trabalho de referência (Saurabh *et al.*, 2012). A resolução forneceu informações sobre o comportamento do sistema de polimerização em emulsão. Os perfis de concentração do iniciador $[I_0]$, monômero $[M]$, cadeia de polímero inativo $[P]$ e progresso da conversão, X estão dispostos na Tabela 5 e na Figura 7:

Tabela 5: Resultados da simulação do modelo com parâmetros otimizados

Tempo (min)	$[I_0]$ (mol/L)	$[M]$ (mol/L)	$[P]$ (mol/L)	X
0	0,185	5	0	0,0000
20	0,117	3,501	1,498	0,2998
40	0,074	2,634	2,365	0,4730
60	0,047	2,100	2,899	0,5799
80	0,030	1,753	3,246	0,6494
100	0,019	1,517	3,482	0,6965
120	0,012	1,352	3,647	0,7294
140	0,007	1,234	3,765	0,7532
160	0,004	1,147	3,852	0,7706
180	0,003	1,082	3,917	0,7836

Fonte: Próprio autor (2018).

Figura 7: Perfis de concentração dos principais componentes do sistema

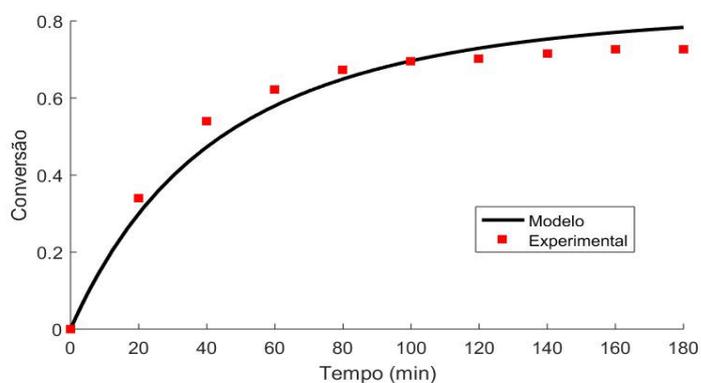


Fonte: Próprio autor (2018)

Os resultados obtidos são pertinentes para a validação do modelo, porém, vale destacar que devido às simplificações realizadas do sistema de polimerização alguns resultados não podem ser analisados de maneira efetiva. A concentração de polímero inativo, por exemplo não fornece informações suficiente para análise adequada, como sua distribuição de comprimento de cadeia e massa molecular, portanto não é interessante considerar tal valor durante a verificação.

A comparação entre a conversão obtida pelo modelo e os dados experimentais estudados está retratada na Figura 8 a seguir:

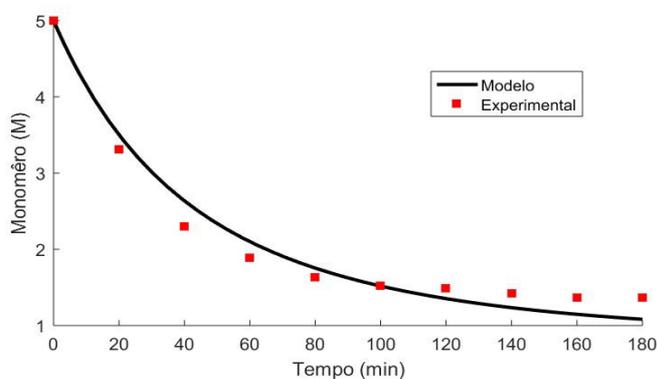
Figura 8: Comparação da conversão obtida pelo modelo e dados experimentais



Fonte: Próprio autor (2018)

Os dados de concentração de monômero fornecidos pelo modelo e os dados experimentais estão dispostos na Figura 9:

Figura 9: Comparação das concentrações de monômero obtidas pelo modelo e dados experimentais



Fonte: Próprio autor (2018)

A análise comparativa presente nas figuras demonstra um ajuste razoável dos perfis obtidos que estão relacionados algebricamente, já que a conversão foi calculada a partir do consumo de monômero. Qualitativamente, as curvas indicaram comportamentos parecidos, indicando a diminuição da taxa de polimerização com a estabilização da conversão ao longo do tempo, mesmo a concentração de monômero em torno de 1 M. Tal fato pode ser explicado pelo esgotamento das moléculas de iniciadores, que impede a formação de um maior número de radicais iniciadores, reduzindo a taxa de reação.

Outra hipótese seria o princípio de manifestação do efeito vítreo, que se pode ocorrer a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero, T_g , causando uma queda na taxa de propagação à medida que a conversão aumenta (ARIOLI, 2004; FERNANDES; LONA, 2004).

Por outro lado, a análise estatística demonstrou desvios relativamente altos, indicando a imprecisão do modelo sugerido. O valor do coeficiente de correlação R^2 foi de 0,98 o que define uma variação dos valores aceitável, entretanto, o EMR foi de 13,01%, o que demonstra um desvio significativo dos valores pontuais (SHESKIN, 2007).

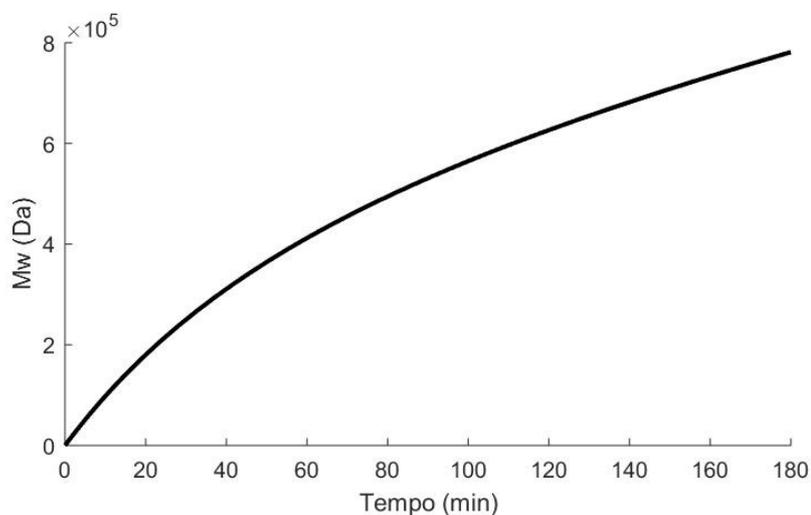
5.2.2 Massa molar média ponderal (M_w)

A massa molar ponderal média é um parâmetro de difícil predição já que envolve muitas variáveis e fenômenos cinéticos. No presente modelo, a aproximação do estado pseudo-estacionário fornece a relação entre o comprimento de cadeia médio e ambas taxas de propagação e terminação a um índice de polidispersidade constante, permitindo um cálculo relativamente simples, não podendo ser verificado efetivamente mas fornecendo um valor de M_w final aproximado cuja ordem de grandeza, $7,8 \cdot 10^5$ Da, é compatível de polímeros produzidos em emulsão em trabalhos anteriores e da literatura (MELO, 2015; MACHADO, 2009). A variação de M_w simulada está representada na Figura 10.

Apesar do valor e o perfil de variação não ter sido analisado profundamente, a simulação do modelo levando em consideração a massa molecular média ponderal usando parâmetros e aproximações provenientes da cinética da reação de polimerização via radicais livres forneceu resultados de maneira simples e prática. Para aplicações que demandam mais precisão, o modelo talvez necessite maior nível de sofisticação, considerando a complexidade

dos mecanismos envolvidos e que a média por si só pode não significar uma característica desejada sem sua distribuição.

Figura 10: Massa molecular média ponderal ao longo do tempo

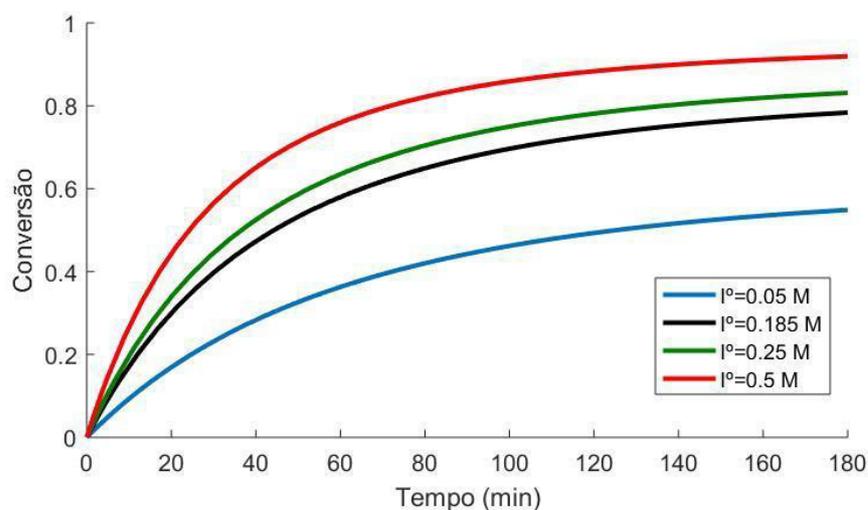


Fonte: Próprio autor (2018)

5.2.3 Efeito da concentração de iniciador $[I_0]$

Para análise da concentração do iniciador, simulou-se a polimerização com concentrações iniciais diferentes de iniciador $[I_0]$ de 0,05, 0,185, 0,25 e 0,5 M. O comportamento da conversão em cada uma das situações está disposto na Figura 11:

Figura 11: Influência da concentração de iniciador empregada na conversão de monômero



Fonte: Próprio autor (2018)

Avaliando a Figura 11, nota-se a influência significativa na concentração de iniciador

utilizada. As conversões para $[I_0]=0,05, 0,185, 0,25$ e $0,5$ M foram respectivamente, 54,87, 78,36, 83,12 e 91,92%. Tal comportamento é esperado pois a maior quantidade de moléculas de iniciador, implica em um maior número de radicais iniciadores e, conseqüente, maior conversão. Essa observação corrobora com a sensibilidade do modelo à essa condição inicial.

Outro ponto interessante é o valor do fator de eficiência, f , cuja otimização não forneceu resultado diferente do chute inicial, tal valor justifica o efeito gaiola, o qual ocorre devido à recombinação de radicais iniciadores dissociados, formando espécies estáveis e impedindo a formação de novas cadeias poliméricas.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, constatou-se a que modelo testado representou de maneira razoável o comportamento do sistema de polimerização em emulsão do metacrilato de metila. O modelo se mostrou capaz de fornecer dados relacionados às concentrações dos principais componentes, explicitados nas curvas obtidas através do programa utilizado bem como a predição da massa molecular média ponderal ao fim do processo.

Apesar das dificuldades de implementação, o modelo permitiu a otimização e ajuste de constantes cinéticas relevantes do modelo a dados experimentais fornecendo valores compatíveis com a literatura à dada temperatura, fornecendo um comportamento aceitável ratificado pelo valor do coeficiente de correlação R^2 de 0,98.

Foi verificada ainda, a influência da concentração de iniciador na conversão apresentando o comportamento esperado a diferentes condições iniciais.

Com a utilização do modelo avaliado, com o uso do algoritmo de otimização, e conhecimento da conversão e massa molecular média ponderal desejadas, podem-se obter condições reacionais mais apropriadas (temperatura e concentração de iniciador) para a polimerização em emulsão do MMA com algumas restrições de precisão, visto que os desvios em relação aos dados experimentais utilizados foram relativamente altos – EMR de 13,01%.

7 SUGESTÕES

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se o teste do modelo em outros conjuntos de dados experimentais cujo comportamento possa se ajustar de maneira mais precisa. Outro aspecto pertinente seria a adição de outras variáveis e equações passíveis de

manipulação que possam tornar o trabalho mais eficaz e com maior aplicabilidade. Por fim, avaliar outras condições, como temperatura e concentração de componentes adequada a fim de estudar o comportamento do sistema de maneira mais efetiva.

REFERÊNCIAS

ALB, A. M; REED, W. F. Online Monitoring of Molecular Weight and Other Characteristics during Semibatch Emulsion Polymerization under Monomer Starved and Flooded Conditions. *Macromolecules*, v. 42, n. 21, p. 8093-8101. Tulane University: New Orleans 2009.

AMBROGI, P. M. N. Estudo de monitoramento em linha de processos usando técnicas espectroscópicas de infravermelho próximo e Raman. Tese (Doutorado). Politécnica de São Paulo, 2015.

ARIOLI, R. A utilização de iniciadores multifuncionais na polimerização do estireno em suspensão. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2004.

ARORA, P.; JAIN, R.; MATHUR, K.; SHARMA, A; GUPTA, A. Synthesis of PMMA by batch emulsion polymerization. National Symposium on Reaction engineering, NIT, Raipur, 2010. pp. 152-157.

ASUA, J. M., Miniemulsion polymerization, *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 1283-1346, 2002.

BERBER, H. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. *Polymer Science*, Istanbul, p.35-67, 23 jan. 2013. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/51498>

CHERN, C. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science*, Taipei, v. 31, n. 5, p.443-486, 5 abr. 2006. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>.

DUBÉ, MARC A., SOARES, JOÃO B. P.PENLIDIS, ALEXANDER *et al.* Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 4, p. 966-1015, 1997.

FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Introdução a Modelagem de Sistemas de

Polimerização /Fabiano André Narciso Fernandes, Liliane Maria Ferrareso Lona. – São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004.

FOGLER, S. H. Elements of chemical reaction engineering. 3^a ed. Boston: Prentice Hall, 2004. 967 p.

HARKINS, W. D., A general theory of the mechanism of emulsion polymerization, J. Am. Chem. Soc., v. 69, pp. 1428–1444, 1947.

JAUREGUI, D. Synthesis and optimization of emulsion polymers. Master of Science in Polymers and Coatings Science, Faculty of California Polytechnic State University, 2016.

KEMMERE, M. F. Emulsification in batch emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science, v. 74, n. 13, p. 3225-3241, 1999.

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. Fundamentals of polymer engineering. 2. Ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

MACHADO, P. F. M. P. B. Investigação da polimerização via radical livre usando iniciadores trifuncionais. Tese de Doutorado. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2009.

MARINANGELO, G. Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo. Universidade de São Paulo, 2010.

MATHWORKS - Makers of MATLAB and Simulink. Mathworks.com. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

MELO, C. K. Modelagem e Monitoramento da Polimerização em Miniemulsão do Metacrilato de Metila/Caio Kawaoka Melo – Tese (doutorado). Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015. XIV, 254 p.

ODIAN, G., Principles of Polymerization, 4 Ed. New Jersey, John Wiley and Sons Inc., 2004.

PALM, G., DUPAIX, R. B. CASTRO, J. Large Strain Mechanical Behavior of Poly (methyl methacrylate) (PMMA) Near the Glass Transition Temperature. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v. 128, n. 4, p. 559, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 2008.

PRAUSNITZ, J. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

RICE, R. G., DO, D. *Applied mathematics and modeling for chemical engineers*. Hoboken, N.J: Wiley, 2012.

ROSEN, STEPHEN L. *Fundamental principles of polymeric materials*. New York: Wiley, 1993.

SAURABH, S., UPADHYAYA, S., DOHARE, R. K, AGARWAL, M., GUPTA, A. Kinetic Study of PMMA Synthesis by Batch Emulsion Polymerization. *Orient J Chem* 2012;28(1). Disponível em: <http://www.orientjchem.org/?p=24052>

SHEKIN, D. J. *Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures*. Boca Raton, Fla.: Chapman & Hall/CRC, 2007.

SUDOL, E. D.; DANIELS, E. S.; EL-AASSER, M. S. Overview of Emulsion Polymerization. *Acs Symposium Series*, Washington, DC, p.1-11, 3 jun. 1992. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1992-0492.ch001>

THICKETT, S. C., GILBERT, R. G., “Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms”, *Polymer*, v. 48, pp. 6965-6991, 2007.

VAN HERK, A. *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*. Chichester: Wiley, 2013.

YEO, Y. K. *Chemical Engineering Computation with MATLAB®*. London: CRC Press, 2017.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. *Introduction to Polymers*. Boca Ratón, FL: CRC Press, 2011.