



Paulo Victor Araujo Souza

**CÁLCULO DO NÚMERO MÉDIO DE RADICAIS LIVRES
POR PARTÍCULA PELO MÉTODO DE FRAÇÕES PARCIAIS**

Paulo Victor Araujo Souza

**CÁLCULO DO NÚMERO MÉDIO DE RADICAIS LIVRES
POR PARTÍCULA PELO MÉTODO DE FRAÇÕES PARCIAIS**

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 Fábio Leonardo

São Luís
2020

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

Araujo Souza, Paulo Victor.

CÁLCULO DO NÚMERO MÉDIO DE RADICAIS LIVRES POR
PARTÍCULA PELO MÉTODO DE FRAÇÕES PARCIAIS / Paulo Victor
Araujo Souza. - 2020.

55 p.

Orientador(a): Marcelo Fábio Leonardo.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luis, Maranhão,
2020.

1. Engenharia Química. 2. Modelagem. 3. Polímeros.
4. Radicais Livres. I. Fábio Leonardo, Marcelo. II.
Título.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JUNIOR
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO PEREIRA RODRIGUES
COEQ/CCET/UFMA

23 de dezembro de 2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que tiveram uma grande história de crescimento e dedicação; pelo amor, afeto e cuidado muitas vezes quando eu nem compreendia o que era isso. A minha mãe Socorro por ser exemplo de uma mulher negra, leonina e tenaz. Ao meu pai Paulo por ter sido um homem firme e que me ensinou a ter empatia por pessoas que não tinham as mesmas oportunidades que nós, e sempre com a bonança de ajudar a quem precisa.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Fábio Leonardo por seu auxílio e acima de tudo pela sua compreensão e pela capacidade de tornar as reuniões mais leves.

A Alice por ser uma amiga leal e fundamental nos momentos de diversão, mas também de crise. Agradeço por aturar minhas necessidades de debates excessivos.

A Gianni e Day pelo acompanhamento nestes últimos anos de graduação que foram fundamentais não apenas para a vida acadêmica, mas também para eu conseguir criar alicerces para ser o melhor de mim pelo resto da minha vida.

Aos meus sobrinhos, por sempre me trazerem alegria e mostrar o quão importante é dá novas oportunidades para vida.

Aos meus amigos da Escola São José, por estarem ao meu lado desde muito antes desse percurso acadêmico, os quais me ensinaram a importância do afeto, do amor e da união. Agradeço pelas muitas vezes que me ouviram e aguentaram meus momentos prolixos e aleatórios, vocês são “power’s”.

Aos meus amigos da UFMA que me ensinaram a importância da alegria, da vida e da diversão, apesar de todos as tribulações que a vida acadêmica pode trazer, Com vocês aprendi a ser mais feliz, Agradeço pelo carinho e por todos momentos compartilhados.

A todos que de alguma forma contribuíram ou passaram por essa trajetória, o meu mais sincero: **Obrigado.**

“1903, A primeira vez um homem branco observou um homem negro, não como um animal agressivo, ou força braçal desprovida de inteligência. Desta vez, percebe-se o talento, a criatividade, a música! O mundo branco nunca havia sentido algo como o blues Um negro, um violão e um canivete; nasce na luta pela vida, nasce forte, nasce pungente Pela real necessidade de existir[.] é ser o inverso do que os outros pensam, é ser contra a corrente, ser a própria força, a sua própria raiz e saber que nunca fomos uma reprodução automática da imagem submissa que foi criada por eles [...] Me olhe como uma tela preta, de um único pintor. Só eu posso fazer minha arte, só eu posso me descrever, vocês não têm esse direito. Não sou obrigado a ser o que vocês esperam. Somos muito mais...”

BBKing-Baco Exu do Blues

SOUZA, PAULO VICTOR ARAUJO. **Cálculo do número médio de radicais livres por partícula pelo método de frações parciais**. 2020. 55 folhas. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

RESUMO

Tendo em vista a quantidade de reações de polimerização e os diversos parâmetros, os quais podem interferir no trajeto em que uma polimerização pode percorrer até chegar no produto desejado, é imprescindível os estudos destes parâmetros e outras possibilidades de condições iniciais. Diante deste cenário, o trabalho visa calcular o número médio de radicais livres por partícula, n , através do método de frações parciais em uma reação de polimerização em emulsão. O cálculo pode ser aplicado em qualquer modelo de polimerização em emulsão via radicais livres, entretanto o modelo utilizado no trabalho é um modelo coadjuvante e simplificado que serve de suporte para validação do cálculo de n . Neste modelo estão simulados os intervalos 1 e 2, nos quais as variáveis n e CR_{pt} são calculadas de forma iterativa. Este trabalho apresenta o perfil temporal de iniciador, monômero, polímero, número de partículas, volume de partículas e número médio de radicais. Os resultados permitiram traçar perfis satisfatórios que apesar de algumas particularidades, como variações abruptas durante um curto período de tempo, ainda mostraram uma boa ordem de grandeza dos valores obtidos. Estas reações possuem um grau de polimerização alto no início e não costumam ultrapassar o valor de um radical livre por partícula, essas características são corroboradas nas curvas dos gráficos gerados. A concentração máxima de radicais foi de 0,2 radicais por partícula no início do processo e houve um consumo progressivo até quase zero ao final do processo. Embora o modelo seja simplificado, ele apresentou resultados consistentes qualitativamente e pode se torna útil na previsão do comportamento do sistema após identificação dos parâmetros através de dados experimentais válidos.

Palavras-chave: Polimerização em emulsão. Radicais Livres. Metacrilato de metila. Polimetacrilato de metila. Número Médio de radicais livres.

SOUZA, PAULO VICTOR ARAUJO. **Average number of free radicals per particle calculus by the partial fraction method.** 2020. 55 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2020.

ABSTRACT

Based on the amount of polymerization reactions existing and the various parameters, which can interfere in the course of the reaction until they reach the wanted polymer, The studies of this parameters and other initial conditions possibilities are essential. According with that case, this Project aims calculate the average number of free radicals per particle by the partial fraction method in a emulsion polymerization reaction. The calculus can be applied on any model of free-radicals emulsion polymerization. However, the used model in this project is simplified and it works as a support of n calculus validation. Intervals 1 and 2 are simulated in this model, where the variables n and CR_{pt} are iteratively calculated. This paperwork presents the time function behavior of the: initiator, monomer, polymer, particles number, volumes particle and average number of free radicals. The result allowed to trace satisfying outcomes even though they have show some particularities as abrupt variation. Those reactions own a high polymerization rate in the beginning and they don't use to exceed the value of one free-radical per particle. This is corroborated in the generated graphics. The maximum radicals concentration was 0.2 radicals per particle in the beginning of the process. Plus, there was almost the total consumption of them in the process ending. Although the model is simplified, it produced consistent results qualitatively. Also, it may become useful in the prediction of the system behavior after the parameters identification through the experimental data.

Keywords: Emulsion polymerization. Free radicals. Methylmethacrylate. Methyl polymethacrylate. Average number of free radicals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Emulsão Óleo/Água e Água/Óleo	04
Figura 2 – Intervalos da Polimerização em Emulsão	06
Figura 3 – Perfis de \bar{n} para dois ensaios distintos gerados em modelo mais complexo.....	16
Figura 4 – Gráfico da taxa de polimerização gerado em modelo mais complexo.....	17
Figura 5 – Perfil temporal de iniciador associado na fase aquosa.....	30
Figura 6 – Perfil temporal de abundância do monômero de metacrilato de metila (MMA) livre	31
Figura 7 – - Perfil temporal da concentração de monômeros na fase partículas.....	32
Figura 8 – Conversão temporal dos monômeros em polímero.....	32
Figura 9 – Número de partículas geradas devido ao processo de polimerização em emulsão do MMA.....	33
Figura 10- Perfil temporal do volume da fase partículas.....	34
Figura 11- Perfil de consumo de iniciador em função da conversão de monômero a polímero.	34
Figura 12- Transição entre estágio 1 e estágio 2 do processo de polimerização.....	35
Figura 13- Perfil temporal de concentração de radicais livres na fase aquosa	36
Figura 14- Concentração de radicais livres nas partículas	36
Figura 15- Número médio de radicais por partícula.....	38

LISTA DE SÍMBOLOS

f	fração de iniciador eficiente na etapa de iniciação
k_0	cinética de dissociação do iniciador
I_2	concentração de iniciador
k_t	k_t é cinética de terminação
R	concentração de radicais
R_{1aq}	concentração de radicais livres unitários na fase aquosa
k_{fm}	constante cinética de transferência de cadeia a monômero
CR_{pt}	concentração de radicais livres nas partículas
CA_{pt}	concentração de monômero do tipo A dentro das partículas
CA_{aq}	concentração de monômero do tipo A na fase aquosa
k_p	constante cinética da reação de propagação
k_p	constante cinética da reação de propagação
k_t	constante cinética da reação de terminação de radicais livres
R_{aq}	representa a concentração total de radicais livres na fase aquosa
VA_g	o volume de monômero nas gotas
V_g	volume total das gotas
VA_{aq}	volume de monômero na fase aquosa
V_{aq}	volume de fase aquosa
VA_{pt}	volume de monômero na fase partículas
V_{pt}	volume da fase partículas.
K_g	coeficiente de partição entre as fases aquosa e de gotas
K_{pt}	coeficiente de partição entre as fases aquosa e de partículas
VA	volume total de monômero livre remanescente no sistema
V_{pol}	volume de polímero nas partículas
V_w	volume de água na fase aquosa
V_g	volume das gotas
r_{pt}	o raio da partícula
V_{pt}	volume total da fase de partículas
N_{pt}	número de partículas
v_{pt}	com o volume de uma partícula
C_{mic}	concentração de micelas
C_{pt}	concentração de partículas

N_{Av}	número de Avogadro
N_{mic}	número de micelas no meio reacional
f_{mic}	eficiências de captura de radicais livres pelas micelas
f_{cpt}	eficiências de captura de radicais livres pelas partículas
mE_0	quantidade de emulsificante carregado no reator
cmc	concentração micelar crítica
PME	massa molar do emulsificante
a_s	área coberta por um mol de emulsificante
A_{pt}	área das partículas
β	massa de emulsificante por micela cujo cálculo é apresentado na equação 39.
\bar{n}	o número médio de radicais livre por partícula
N	concentração de partículas
k_0	constante de velocidade de dessorção específica
a	área interfacial
ϑ	volume de uma partícula
k_{ap}	constante de velocidade de absorção de radicais por partículas
V_{pt}	volume total das partículas
k_{tp}	constante de velocidade de terminação nas partículas
Φ_p^p	fração de polímero nas partículas
k_{des}	constante de velocidade de dessorção
R_{Apt}	taxa de reação de monômero A

SUMÁRIO

	DEDICATÓRIA.....	i
	AGRADECIMENTOS.....	ii
	EPÍGRAFE.....	iii
	RESUMO.....	iv
	ABSTRACT.....	v
	LISTA DE FIGURAS.....	vi
	SUMÁRIO.....	xiii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	02
2.1	Objetivos gerais.....	02
2.2	Objetivos específicos.....	02
3	REFERENCIAL TEÓRICO	02
3.1	Reação de Polimerização em Emulsão.....	02
3.2	Componentes da reação.....	03
3.2.1	Monômero.....	03
3.2.2	Iniciador.....	03
3.2.3	Fase Contínua.....	03
3.2.4	Emulsificante.....	04
3.3	Nucleação das Partículas	04
3.3.1	Nucleação Heterogênea ou micelar	05
3.3.1.1	Intervalo I- Nucleação.....	05
3.3.1.2	Intervalo II- Crescimento.....	06
3.3.1.3	Intervalo III- Terminação.....	06
3.3.2	Nucleação Homogênea.....	06
3.4	Concentração de Radicais Livre.....	07
3.5	Cálculo do número médio de radicais livres por partícula.....	08
4	MODELO MATEMÁTICO.....	16
5	MATERIAIS E METODOS.....	22
5.1	Pseudocódigo 1.....	22
5.2	Pseudocódigo 2.....	22
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29

7	CONCLUSÃO.....	39
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
	REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Para a indústria é fundamental que materiais obedeçam a comportamentos esperados conforme a necessidade da aplicação; o cobre, por exemplo, é muito utilizado em instalações elétricas por ser um ótimo condutor, ser dúctil e ter boa maleabilidade, ou seja, suas características atendem a área de atuação onde ele é empregado. Com os materiais poliméricos a situação não é diferente e eles possuem uma ampla aplicação no mercado pois suas características são diversas, podem ser aplicados em tintas, peças automotivas, embalagens de supermercado e muitas outras situações da vida cotidiana. (MANO; MENDES, 1999).

Dentre as diversas técnicas utilizadas, encontra-se a Polimerização em emulsão que é um processo heterogêneo via radicais livres que consiste em uma fase contínua composta pelo solvente, a água na maioria dos casos, e surfactantes em excesso que englobam os monômeros, formando micelas que consistem no local principal da reação de polimerização. Nesta técnica utiliza-se, geralmente, iniciadores solúveis em água. (LENZI; LIMA; PINTO, 2004).

Segundo Chern (2006), o processo de polimerização em emulsão é de grande complexidade pois todas as suas etapas (Nucleação, crescimento e estabilização do monômero) dependem de uma série de fenômenos coloidais e mecanismos de radicais livres, fazendo com que o número de radicais livres e a forma como estes radicais se comportam durante a polimerização se torne uma variável importante a ser analisada. Eles são responsáveis por dar à polimerização em emulsão a característica de ser uma reação que gera produtos de forma rápida e com uma cadeia polimérica grande.

As propriedades finais dos polímeros dependem de muitos fatores, como o peso molecular e sua estrutura. E estes fatores estão diretamente relacionados com as condições de como ocorreu a polimerização, sendo assim, é de grande relevância a necessidade de modelos matemáticos que possam aprimorar o estudo das técnicas de polimerização, de maneira a analisar diferentes parâmetros que interfiram no processo. Para a polimerização em emulsão um destes parâmetros importantes envolve o comportamento dos radicais livres: o número médio de radicais livres por partícula. Uma variável considerada uma força motriz do processo de polimerização em emulsão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Calcular o número médio de radicais livres por partícula através do método de frações parciais em uma reação de polimerização em emulsão via radicais livres.

2.1 Objetivos específicos

- Aplicar um código matemático em um modelo cinético de polimerização em emulsão no MATLAB, cuja a função principal do código é a implementação do cálculo numérico por frações parciais do número médio de radicais livres por partícula;
- Verificar a relação do número médio de radicais livres por partícula com outros parâmetros utilizados nas iterações do modelo;
- Analisar os dados adquiridos através de um modelo do processo de modelagem do processo de polimerização observando se a aplicação do cálculo foi bem-sucedida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polimerização em Emulsão

A reação de polimerização é um processo complexo em meio heterogêneo onde há a propagação de radicais livres, ela é permeada por muitos processos físicos e químicos que possibilitam diferentes produtos e uma grande variabilidade de mecanismos a serem implementados, como utilização de emulsificantes. Esse processo, quando feito em emulsão, possui uma grande velocidade de reação e possui altos pesos molares, graças à forma como as partículas se aloca dentro da emulsão, a qual comporta um elevado número de partículas, cerca de 10^{18} partículas de por litro de solvente. (PENLIDIS, 1999).

Para Chern (2006) a reação em emulsão consiste na emulsificação do monômero dentro do meio contínuo aquoso, ela é ativada pelos radicais livres provenientes da decomposição do iniciador que é solúvel em água, fazendo assim com que a reação se dê pelo conjunto de interações da fase aquosa e da fase orgânica. No início do processo são colocados no reator: monômero, iniciador de radicais livres, água e emulsificante. Abaixo será explicado a função de cada um destes componentes e a influência que eles possuem na reação.

3.2 Componentes da reação

3.2.1 Monômero

O monômero é a molécula unitária que possui radicais polimerizáveis para a reação via radicais livres, geralmente representam a fase orgânica da reação. Para a reação estudada, os monômeros serão colocados em supersaturação para criar gotas de monômeros que servirão como reservatórios. Eles são importantes para o rumo da reação pois também definem qual será o mecanismo de nucleação uma vez que depende da sua solubilidade no meio contínuo, desta forma El-Hoshoudy (2018) explica que é relevante classifica-los de modo a analisar quais níveis de solubilidade eles possuem; os monômeros podem ser altamente solúveis como a Acrilonitrila, parcialmente solúveis como o metilmetracrilato ou totalmente hidrofóbicos como o estireno.

3.2.2 Iniciador

Dentro desse meio heterogêneo é necessário ativar as moléculas e o iniciador é o responsável por liberar espécies químicas, de acordo com o monômero inserido, de modo a permitir a formação de radicais livres. Essa iniciação pode ser provocada por agentes físicos, tais como radiação, temperatura e corrente elétrica, e por agentes químicos como peróxidos e azonitrilas. (LENZI; LIMA; PINTO, 2004). Na polimerização em emulsão este iniciador é um agente químico, como o persulfato de potássio, solubilizado na fase contínua, a água, e sofre uma cisão da qual se origina dois radicais livres que após separados podem entrar em outras fases do sistema.

3.2.3 Água

A fase contínua, ou meio dispersante, mais utilizado para este tipo de reação é a água tanto pelo baixo custo e por ser ecologicamente viável. Para El-Hoshoudy (2018) ela é responsável por ser o solvente do emulsificante e de outros possíveis aditivos, é através desta fase que irá ocorrer a transferência de monômeros das gotas para as partículas e outros fenômenos como a transferência de calor da reação exotérmica. Esta matriz também é responsável por promover baixas viscosidades no produto final.

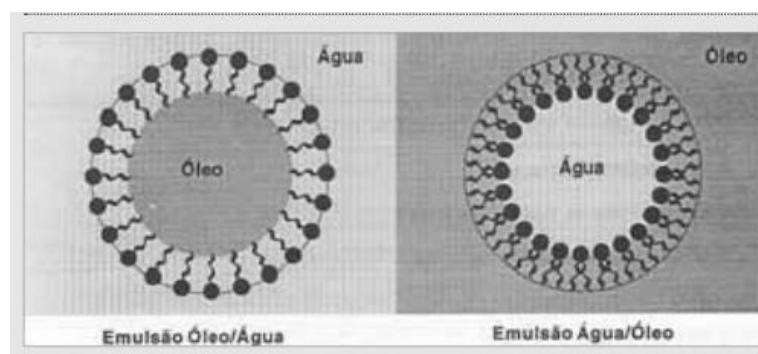
3.2.4 Emulsificante

Os emulsificantes são moléculas anfífilicas utilizadas para criar estabilidades entre os monômeros e o meio aquoso, na reação de polimerização em emulsão é amplamente utilizado o dodecil sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2$). Esse componente é colocado na água de modo a

estar supersaturado pois dentro da solução ele precisa atingir uma concentração micelar crítica para a formação das micelas, estrutura composta por moléculas de emulsificante que serão os futuros centros reacionais e com um interior fortemente hidrofóbico. Essa concentração micelar vai de uma faixa de 0,0001 a 0,1 mol por litro. (CONTANT, 2007).

A função deste componente é manter a uniformidade da dispersão entre duas fases líquidas, pois possui tanto uma região polar quanto uma apolar (ARAÚJO, 1995). Na Figura 1 é possível visualizar a forma como os emulsificantes atuam sobre duas condições, ao lado esquerdo da Figura 1 a água age como meio contínuo, e ao lado direito como meio em emulsão. Observa-se que a parte hidrofílica ou polar do emulsificante interage com a água e a parte hidrofóbica ou apolar interage com a fase orgânica permitindo maior estabilidade do meio. Em uma reação de polimerização em emulsão as micelas se comportam como o exemplo do lado esquerdo, elas são de grande importância pois irão se tornar o principal local da nucleação de partículas.

Figura 1- Emulsão Óleo/Água e Água/Óleo



Fonte: ARAÚJO, 1995

3.3 Nucleação de partículas

Como dito anteriormente, após uma cisão do iniciador os radicais livres podem entrar em outras fases da reação, a princípio eles tem duas opções: as gotas de monômeros e as micelas. Entretanto a entrada destes radicais nas gotas é considerada desprezível porque o diâmetro médio de uma gota de monômero é maior que o das micelas fazendo assim com que a área superficial das micelas sejam algumas ordens de grandeza maior que a das gotas, desta forma a probabilidade de um radical livre entrar em uma micela é muito maior que entrar em uma gota de monômero. Quando um radical livre atinge uma micela, ela se torna uma partícula, o principal locus da reação de propagação, e será considerada como um microreator de uma reação exotérmica dispersa em uma fase contínua na qual irá dissipar seu calor até o sistema de

resfriamento. Essa etapa, onde uma micela se torna uma partícula é chamada nucleação micelar, porém existem outras formas em que essa nucleação se dá.

Dois dos principais fatores que interferem em como a nucleação vai se dar: são a solubilidade do monômero e a concentração do emulsificante, eles irão definir quais serão os mecanismos principais de formação de partículas. Ao se considerar um monômero pouco solúvel, por exemplo, uma pequena parte dele se dissolve na água, outra parte entra na micela, e uma grande parte forma a gotas de monômeros; quanto maior a concentração de emulsificante e menor a solubilidade do monômero, maior será a quantidade de monômeros dentro das micelas em relação à quantidade dissolvida na solução, ou seja, a baixa solubilidade de um monômero favorece a nucleação de partículas dentro das micelas. Outro fenômeno que deve ser ressaltado é a dificuldade que esses radicais primários terão ao se deparar com um interior das micelas fortemente apolar, sendo assim é necessário que eles vençam essa barreira eletrostática formando radicais oligoméricos que diminuam seu caráter hidrofílico e permitam sua entrada, este radical oligomérico precisa possuir um tamanho z_c que representa a quantidade de unidades monoméricas suficientes para conseguir adentrar micelas. Por esta razão, é importante ressaltar que existe a nucleação homogênea que ocorre fora das partículas.

3.3.1 NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA OU MICELAR

Quando a nucleação das partículas ocorre dentro das micelas ela é chamada de micelar ou heterogênea. Ela se dá quando as micelas capturam os radicais primários que anteriormente estavam na fase contínua, formando uma partícula envolta por emulsificante e com pelo menos um radical livre polimérico participando da reação de propagação. O mecanismo da reação de polimerização a partir dessa nucleação passa por três intervalos: Nucleação, Crescimento e Terminação.

3.3.1.1 Intervalo I: Nucleação

Como dito anteriormente, esses radicais quase não entram nas gotas de monômeros por conta da sua menor área superficial. Deste modo, as micelas serão seu principal alvo no intervalo I, elas irão inchar ao absorver esses radicais, após esse fenômeno as micelas se tornam o principal locus da reação e passam a ser definidas não mais como micelas, mas como partículas.

3.3.1.2 Intervalo II: Crescimento

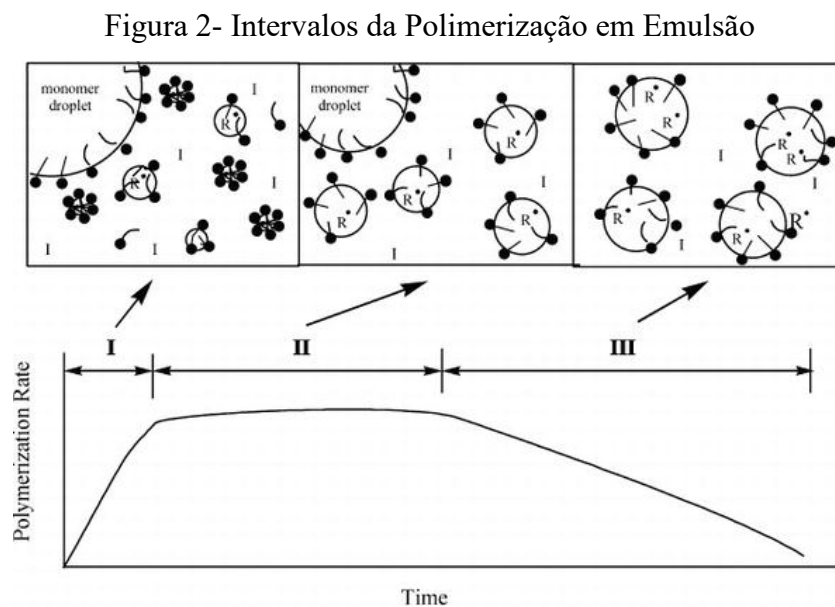
Nesta etapa há o crescimento das partículas e a redução das gotas de monômeros de modo que cada vez mais os monômeros estão indo para dentro das partículas através de radicais

primários que as incham, com uma taxa de 10 a 40% de conversão (OLIVEIRA,2010), a qual aumenta lentamente ou permanece constante até a próxima etapa.

3.3.1.3 Intervalo III: Terminação

Neste intervalo, as gotas de monômero já não estão presentes o que implica na diminuição da taxa de conversão gradativamente até que os monômeros sejam convertidos na cadeia polimérica.

A Figura 2 representa cada intervalo e esquematiza como a taxa de polimerização se comporta diante de cada intervalo em relação ao tempo.



Fonte: EL-HOSHOUDY, 2018

3.3.2 NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Quando a concentração de emulsificante está abaixo da concentração crítica pode acontecer de partículas serem formadas mesmo sem micelas, isto é, ao atingir um certo número de unidades estruturais ocorre a precipitação de oligômeros na fase aquosa os quais possuem características parecidas com as do emulsificante ao ter tanto uma fase polar quanto uma fase apolar.

Segundo Contant (2007, p.51):

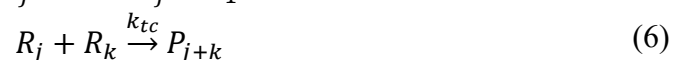
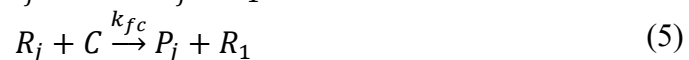
Esse mecanismo de formação de partícula, denominado nucleação homogênea, começou a ser estudado por pesquisadores que verificaram que quando radicais oligoméricos se propagavam além da sua solubilidade (devido à adição de unidades de monômero), eles

poderiam se precipitar dando origem a uma partícula primária de polímero denominada partícula precursora. Essa partícula poderia ser estabilizada pela adsorção de emulsificante e passaria a absorver monômeros à semelhança das partículas de polímero da nucleação micelar.

Em outras palavras, Contant (2007) afirma que as partículas possuem outra forma de nucleação além da micelar, o que é uma teoria plausível para explicar o porquê de algumas simulações ao utilizarem dados de monômeros com alta solubilidade não condizerem com os valores experimentais comparados, pois consideram em suas estruturas apenas a nucleação micelar.

3.4 Concentração de Radicais Livres

Como dito anteriormente, há um tamanho z_c que corresponde ao tamanho oligomérico mínimo para que um radical livre entre em uma micela, além dele há também um tamanho $j_c - 1$ que corresponde ao tamanho máximo que um radical oligomérico solvatado chega antes de se precipitar, ou seja ao chegar no tamanho j_c esse radical precipita e se torna uma partícula. A concentração dos radicais livres na fase aquosa, R_{aq} , será a soma de todos os radicais livres que possuem tamanho de zero a $(j_c - 1)$ unidades monoméricas. FOGLER (1999) utiliza uma abordagem para calcular essa concentração de modo a torna-la mais prática, ele fornece como passos para a polimerização via radicais livres, as seguintes reações.



O mecanismo apresentado na equação (1) representa a decomposição do iniciador em radicais primários, os quais irão agir em monômeros para formar radicais com uma unidade monomérica, R_1 , apresentados na equação (2). Um radical de tamanho j pode se propagar através da captura de um monômero e formar um radical $j+1$, mecanismo representado na equação (3). As reações de transferências de centro ativo para monômero e para agente de transferência de cadeia são representadas respectivamente nas equações (4) e (5). As reações de terminação por combinação e por desproporcionamento estão apresentadas nas equações (6) e (7), respectivamente.

As taxas de geração e de terminação dos radicais primários são dadas, respectivamente pelas equações (8) e (9), sendo que f é um parâmetro que representa a fração de iniciador eficiente na etapa de iniciação; k_0 é a cinética de dissociação do iniciador, I_2 é a concentração de iniciador e k_t é cinética de terminação.

$$r_i = 2fk_0I_2 \quad (8)$$

$$r_t = k_tR^2 \quad (9)$$

Ao utilizar a hipótese do estado pseudoestacionário, FOGLER(1999) iguala a taxa de formação de radicais primários à taxa de terminação e isola a concentração de radicais R , formando a equação (10).

$$R = \sqrt{\frac{2k_0(I_2)f}{k_t}} \quad (10)$$

Essa reação é simplificada e nota-se que ela não expressa todo a complexidade do sistema heterogêneo e não leva em conta nem as cinéticas de captura de radicais livres por micelas, k_{mic} , nem por partículas, k_{cp} . Além disso, não está bem definido o fenômeno cuja concentração R está represando, não é claro se é o total de radicais na reação, se é somente na fase aquosa ou somente nas partículas. Porém FOGLER (1999) irá definir essa concentração através da equação (11).

$$R = \sum_{j=1}^{\infty} R_j \quad (11)$$

Sendo assim, R representa a soma de todas as concentrações R_j , $j \in \mathbb{N}_+^*$. Mas é importante ressaltar que é uma representação idealizada que não leva em consideração, por exemplo, o fato da solubilidade dos radicais ser limitada, deste modo a equação (11) diz que R representa a totalidade de radicais livres do processo em determinado tempo em um sistema mais simplificado.

Quando se considera a estrutura compartimentalizada e heterogênea do processo o cálculo da concentração de radicais livres obtém características mais complexas, envolvendo mais variáveis que representem o sistema heterogêneo da emulsão. Desta forma, ao se fazer um balanço de R_{1aq} , supondo estado pseudoestacionário, a concentração de radicais livres unitários na fase aquosa se dá pela equação (12)

$$R_{1aq} = \frac{2fk_i I_2 + k_{fm} CR_{pt} CA_{pt}}{k_p CA_{aq} + k_t R_{aq}} \quad (12)$$

Nesta equação f representa a fração de radicais oriundos do iniciador que efetivamente tornam-se radicais oligoméricos; I_2 é a concentração de iniciador na fase aquosa; k_{fm} representa a constante cinética de transferência de cadeia a monômero; CR_{pt} é a concentração de radicais livres nas partículas; CA_{pt} representa a concentração de monômero do tipo A dentro das partículas; CA_{aq} é a concentração de monômero do tipo A na fase aquosa; k_p é a constante cinética da reação de propagação; k_t é a constante cinética da reação de terminação de radicais livres e, finalmente, R_{aq} representa a concentração total de radicais livres na fase aquosa.

Para os radicais j que são menores que o tamanho crítico z , há a equação (13); nela vão se considerar radicais de tamanho 2 a $z-1$ os quais ainda não cresceram de modo a penetrar na fase orgânica da reação. A equação (14) irá definir uma equação para $R_{(z-1)aq}$ em função de R_{1aq} e de um parâmetro α oriundo da equação (13).

$$R_{jaq} = \frac{k_p R_{(j-1)aq} CA_{aq}}{k_p CA_{aq} + k_t R_{aq}} = R_{(j-1)aq} \alpha \quad (13)$$

$$R_{(z-1)aq} = R_{(z-2)aq} \alpha = R_{1aq} \alpha^{z-2} \quad (14)$$

Ao ultrapassar o tamanho z crítico, esse radical oligomérico vence barreiras eletrostáticas e está apto a partir para nucleação heterogênea que ocorre no interior das partículas, porém como explicado anteriormente nem todo radical passa por esse processo, pode acontecer dele crescer até atingir um tamanho limite, j_c , e se precipitar em uma partícula provocando a nucleação homogênea. O balanço desses radicais j , sendo $z \leq j \leq (j_c-1)$, é representado na equação (15)

$$R_{jaq} = \frac{k_p R_{(j-1)aq} CA_{aq}}{k_p CA_{aq} + k_{cpt} C_{pt} + k_{cmic} C_{mic} + k_t R_{aq}} = \gamma R_{(j-1)aq} \quad (15)$$

Pode-se observar que essa concentração depende das cinéticas, e conseqüentemente dos processos, de captura por micelas, captura por partículas, propagação e terminação. A equação (16) apresenta a concentração na fase aquosa desses radicais de tamanho $z \leq j \leq (j_c-1)$.

$$R_{j_{aq}} = R_{(j-1)}\gamma^{j-(z-1)} = R_{1_{aq}}\alpha^{z-2}\gamma^{j-(z-1)} \quad (16)$$

Assim sendo, a equação (17) é obtida, a qual representa a concentração de radicais livres oligoméricos de tamanho j_c-1 na fase aquosa, nota-se que como parâmetros dessa concentração se têm a concentração de radicais unitários na fase aquosa e os tamanhos críticos z e j .

$$R_{(j_c-1)_{aq}} = R_{1_{aq}}\alpha^{z-2}\gamma^{j_c-z} \quad (17)$$

A soma de todos esses radicais de tamanho j , $1 \leq j \leq j_c-1$, apresentados anteriormente origina a expressão (18)

$$R_{aq} = R_{1_{aq}}\left(1 + \sum_{j=2}^{z-1}\alpha^{j-1} + \alpha^{z-2}\sum_{j=z}^{j_c-1}\gamma^{j-(z-1)}\right) \quad (18)$$

Essa expressão, ao contrário de (10) representa de forma detalhada o sistema heterogêneo da reação de polimerização, considerando fatores importantes que influenciam diretamente na nucleação da reação. Os fatores α e γ dependem dos tamanhos z e j_c , respectivamente, que são tamanho fundamentais para analisar a nucleação, que quando heterogênea só ocorre após o radical adquirir tamanho crítico z e quando homogênea só ocorre após o tamanho crítico j_c .

Entretanto, a nucleação homogênea é muitas vezes desconsiderada em modelos matemáticos. Isso se explica, por exemplo, no experimento com estireno de GILBERT (1995) que ao estudar o sistema acima da concentração micelar crítica (CMC) e, conseqüentemente favorecendo a nucleação heterogênea, o número de partículas máximo é da ordem de 10^{18} enquanto que para o mesmo sistema abaixo da CMC é da ordem de 10^{15} . O experimento evidencia que mesmo quando presente a nucleação homogênea produz um número de partícula cerca três ordens de grandeza menor que a nucleação heterogênea, e pode-se inferir que a cinética de captura por micelas é mais significativa na construção de um modelo matemático.

Como pode ser visto na equação (18) o cálculo da concentração total de radicais livres, R_{aq} , depende da concentração de radicais unitários na fase aquosa $R_{1_{aq}}$, a qual está representada na equação (12). Observa-se que a equação (12) depende da concentração de monômeros na fase aquosa, CA_{aq} , e da concentração de monômeros na fase de partículas, CA_{pt} , sendo assim é

necessário determinar essas concentrações de alguma maneira. A suposição de equilíbrio termodinâmico entre todas as fases do sistema e o auxílio de coeficientes de partição dos componentes entre essas fases permitem fazer essa determinação de forma eficiente.

$$K_g = \frac{\frac{VA_g}{V_g}}{\frac{VA_{aq}}{V_{aq}}} \quad (19)$$

$$K_{pt} = \frac{\frac{VA_{pt}}{V_{pt}}}{\frac{VA_{aq}}{V_{aq}}} \quad (20)$$

A equação (19) representa o coeficiente de partição do monômero entre a fase de gotas de monômeros e a fase aquosa, assim como a equação (20) representa o mesmo coeficiente entre a fase de partículas e a fase aquosa. Percebe-se que elas dependem de VA_g , o volume de monômero nas gotas, V_g , o volume total das gotas, VA_{aq} , o volume de monômero na fase aquosa, V_{aq} , o volume de fase aquosa, VA_{pt} , o volume de monômero na fase partículas e V_{pt} o volume da fase partículas. K_g e K_{pt} representam a fração volumétrica de monômero na fase aquosa que está em equilíbrio com a fração volumétrica de monômero nas fases de gotas e de partículas, respectivamente.

Reorganizando as equações (19) e (20), obtêm-se as equações (21) e (22) que são expressões para o volume de monômero nas gotas e nas partículas, respectivamente. Somando esses dois volumes ao volume de monômero na fase aquosa gera-se a equação (23) que corresponde ao total de monômero livre no sistema reacional.

$$VA_g = K_g \frac{VA_{aq}}{V_{aq}} V_g \quad (21)$$

$$VA_{pt} = K_{pt} \frac{VA_{aq}}{V_{aq}} V_{pt} \quad (22)$$

$$VA = VA_g + VA_{pt} + VA_{aq} \quad (23)$$

Rearranjando as equações (21), (22) e (23), surge a equação (24), uma expressão para o volume de monômero na fase aquosa em função dos volumes das fases, V_g , V_{pt} e V_{aq} , dos coeficientes de partição, K_g e K_{pt} ; e do volume total de monômero livre remanescente no sistema, VA .

$$VA_{aq} = \frac{VA}{K_g \frac{V_g}{V_{aq}} + K_{pt} \frac{V_{pt}}{V_{aq}} + 1} \quad (24)$$

Desprezando a quantidade de água dentro das gotas de monômeros, infere-se a equação (25) que representa a equidade entre o volume da fase gota ao volume de monômero na fase gota

$$V_g = VA_g \quad (25)$$

$$V_{pt} = VA_{pt} + V_{pol} \quad (26)$$

$$V_{aq} = VA_{aq} + V_w \quad (27)$$

A equação (26) representa o volume da fase de partículas o qual é resultado da soma entre o volume de monômero nas partículas e volume de polímero nas partículas, V_{pol} . Já o volume da fase aquosa, representado na equação (27) é a soma do volume de monômero na fase aquosa com o volume de água na fase aquosa.

$$VA = \frac{mA_0}{\rho_A} - \frac{P}{\rho_{pol}} \quad (28)$$

$$V_w = \frac{m_w}{\rho_w} \quad (29)$$

$$V_{pol} = \frac{P}{\rho_{pol}} \quad (30)$$

$$Ci_j = \frac{Vi_j}{V_j} \rho_i \quad (31)$$

As equações (28), (29) e (30) correspondem ao cálculo dos volumes de monômero livre, de água e de polímeros, respectivamente. Já a equação (31) calcula a concentração de monômero i na fase j .

Ao se considerar que o sistema tem uma população monodispersa de partículas, o raio da partícula, r_{pt} , pode ser calculado utilizando a equação (32), na qual se considera que o volume total da fase de partículas, V_{pt} , é o produto do número de partículas, N_{pt} , com o volume de uma partícula, v_{pt} .

$$r_{pt} = \left(\frac{V_{pt}}{N_{pt}} \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (32)$$

Dentro da mistura reacional a concentração de micelas e de partículas podem ser calculadas, respectivamente, pelas equações (33) e (34). Sendo que N_{Av} é o número de Avogadro e N_{mic} é o número de micelas no meio reacional

$$C_{mic} = \frac{N_{mic}}{N_{Av}V} \quad (33)$$

$$C_{pt} = \frac{N_{pt}}{N_{Av}V} \quad (34)$$

As constantes cinéticas de propagação e terminação, k_p e k_t , são consideradas elementares, ou seja, elas seguem a lei de Arrhenius. Entretanto, as cinéticas de captura de radicais livres por micelas e partículas seguem a estrutura das equações (35) e (36), as quais possuem uma estrutura de Smoluchowski pois são processos que dependem, por exemplo, da difusividade do monômero no meio aquoso, D_w .

$$k_{mic} = f_{mic} 4\pi D_w N_{Av} r_m \quad (35)$$

$$k_{cpt} = f_{cpt} 4\pi D_w N_{Av} r_{pt} \quad (36)$$

Nas equações (35) e (36), r_m representa o raio da micela, e r_{pt} , o raio da partícula. As eficiências de captura de radicais livres pelas micelas e pelas partículas são, respectivamente, f_{mic} e f_{cpt} ;

O número de micelas no meio reacional é um parâmetro importante do qual a equação (33) depende, e para determina-lo utiliza-se da suposição de que as micelas possuem uma distribuição monodispersa cujo número depende da quantidade de emulsificante acima da CMC o que leva à equação (37) a qual se origina de um balanço de emulsificante onde o total de emulsificante na mistura reacional é igual ao emulsificante dissolvido na fase aquosa somado àquele utilizado na estabilização das partículas e àquele que forma as micelas.

$$N_{mic} = \frac{mE_0 - cmc \cdot V_{aq} - \frac{PME}{a_s \cdot A_{pt}}}{\beta} \quad (37)$$

Dentro desse balanço, mE_0 representa a quantidade de emulsificante carregado no reator; V_{aq} é o volume da fase aquosa; PME é a massa molar do emulsificante; a_s corresponde à área coberta por um mol de emulsificante; A_{pt} é a área das partículas cuja equação (38) faz correspondência e β é a massa de emulsificante por micela cujo cálculo é apresentado na equação 39.

$$A_{pt} = (6V_{pt})^{\frac{2}{3}} (\pi N_{pt})^{\frac{1}{3}} \quad (38)$$

$$\beta = \frac{4\pi PME}{a_s} \quad (39)$$

3.5 Cálculo no número médio de radicais livres por partícula

Outro parâmetro importante presente na equação 12 é CR_{pt} , a concentração de radicais livres nas partículas que pode ser calculada utilizando a equação (40).

$$CR_{pt} = \frac{N_{pt} \cdot \bar{n}}{N_{Av} \cdot V_{pt}} \quad (40)$$

Além das variáveis da quantidade e do volume das partículas, N_{pt} e V_{pt} , a concentração de radicais livres na partículas também depende de \bar{n} , o número médio de radicais livre por partícula o qual é uma variável de grande importância pois funciona como força motriz para o processo de polimerização em Emulsão.

Como foi abordado anteriormente, o número de partículas se mantém constante após a fase de nucleação, intervalo I, e durante o intervalo II junto a outra propriedade que é a concentração de monômeros na partícula a qual será a mesma durante grande parte do tempo também. Isto implica dizer que durante os intervalos II e III um dos principais parâmetros a ser analisado é o \bar{n} , o qual pode ser encontrado diretamente através de instrumentos eletrônicos ou de forma indireta através da taxa de polimerização (CHEN, 1990). O \bar{n} tem sido uma parâmetro de grande relevância em trabalhos atuais pois é um valor que auxilia na determinação da taxa de polimerização.

Os autores SMITH & EWART (1948) consideram duas premissas básicas no seu equacionamento de \bar{n} : (i) a determinação dos fatores que governam a velocidade de polimerização em uma partícula e (ii) a determinação do número de partículas. Em seu modelo matemático supõe-se estado pseudoestacionário, equação (41), para o balanço das partículas contendo n radicais livres, N_n ,

$$\frac{N_n}{dt} = 0 \quad (41)$$

Para esse balanço de radicais livres nas partículas em estado estacionário, equação (42), consideram-se como principais fenômenos os tópicos abaixo (DUBÉ, 1997):

- Absorção/ Captura de radical pela partícula oriundo da fase aquosa;
- Terminação radical-radical;
- Reação do radical com impurezas presentes nas partículas;
- Dessorção dos radicais na fase aquosa.

$$N_{n-1} \frac{\rho'}{N} + N_{n+1} k_0 a \frac{n+1}{\vartheta} + N_{n+2} k_t (n+2) \frac{n+1}{\vartheta} = N_n \left(\frac{\rho'}{N} + k_0 a \frac{n}{\vartheta} + k_t n \frac{n-1}{\vartheta} \right) \quad (42)$$

A equação (42) representa três fenômenos de formação de partículas no primeiro membro da equação: (i) o processo de absorção de radicais livres por partículas com n-1 radicais livres (ii) o processo de dessorção de radicais livres de partículas com n+1 radicais livres e (iii) a terminação mútua de dois radicais livres em partículas contendo inicialmente n+2 radicais livres. O segundo membro apresenta processos equivalentes, porém para o desaparecimento dessas partículas.

Na equação 42, n representa o número de radicais livres em cada partícula, ρ' representa a velocidade global de absorção de radicais livres, N representa a concentração de partículas, k_0 representa a constante de velocidade de dessorção específica, a representa a área interfacial, ϑ representa o volume de uma partícula e k_t representa a constante de velocidade de terminação.

A equação de Smith-Ewart(1948) foi solucionada analiticamente por STOCKMAYER (1957) e modificada por O'TOOLE (1965); os quais utilizaram funções de Bessel modificadas de primeira espécie de ordem n para a solução, equações (43) e (44)

$$n_{ss} = \frac{h I_{1-v}(h)}{4 I_{1-v}(h)}, \quad v \leq 1 \quad (43)$$

$$n_{ss} = -\frac{v-1}{2} + \frac{h I_{v-2}(h)}{4 I_{v-1}(h)}, \quad v > 1 \quad (44)$$

onde $h^2 = 8\rho/c$, $v = k/c$ e I_n são as funções modificadas de Bessel de primeira espécie.

A solução matemática para o cálculo no número médio de radicais livres por partícula foi proposta por UGELSTAD et al.(1967) e calculada através de frações parciais continuadas descrita de forma aproximada através das equações (45), (46) e (47).

$$n = \frac{\frac{a^2}{8}}{m + \frac{\frac{a^2}{4}}{m+1 + \frac{\frac{a^2}{4}}{m+2 + \dots}}} \quad (45)$$

$$a = \sqrt{\frac{8k_{ap}R_{aq}N_{Av}V_{pt}}{k_{tp}\phi_p^p}} \quad (46)$$

$$m = \frac{k_{des}N_{Av}V_{pt}}{k_{tp}\phi_p^p} \quad (47)$$

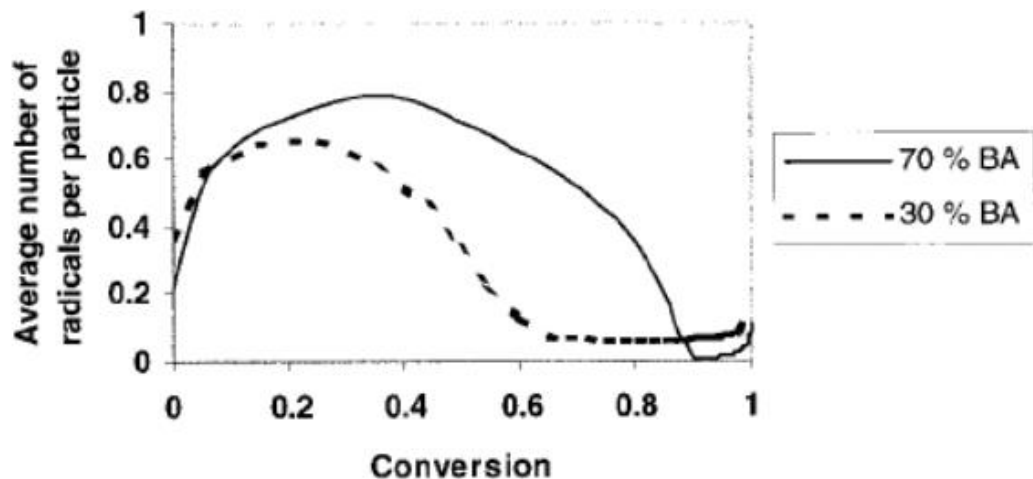
Nas equações (45), (46) e (47), k_{ap} é a constante de velocidade de absorção de radicais por partículas, V_{pt} é o volume total das partículas, k_{tp} é a constante de velocidade de terminação nas partículas, Φ_p^p é a fração de polímero nas partículas e k_{des} é a constante de velocidade de desorção.

4 MODELO MATEMÁTICO

Existem modelos matemáticos atuais que utilizam balanço diferencial para o cálculo de \bar{n} , porém SALDÍVAR et al. (2002) relatam em seu trabalho que existem instabilidades e inconvergências ao se utilizar uma equação diferencial, segundo esta referência a fase de identificação do modelo passa por um processo complexo que demanda ferramentas especializadas e longas séries de dados a fim de obterem-se ajustes e parâmetros confiáveis. Estes autores sugerem a criação de um modelo genérico para processos de copolimerização em emulsão uma vez que se consideram tantas peculiaridades neste processo, para isso eles procuraram maneiras de vencer essas atribulações agrupando os ensaios por temperatura e por proporção de comonômeros.

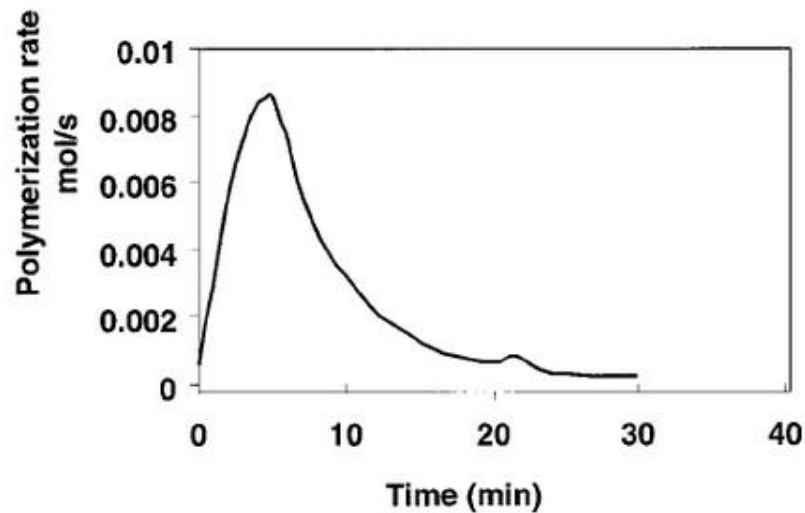
Os gráficos presentes nas Figuras 3 e 4, são resultados dos trabalhos de SALDÍVAR et al. (2002), eles são exemplos de modelos mais complexos que representam de forma mais realista os perfis de \bar{n} e a taxa de polimerização ao decorrer do tempo.

Figura 3- Perfis de \bar{n} para dois ensaios distintos gerados em modelo mais complexo



Fonte: SALDÍVAR et al. ,2002

Figura 4-Gráfico da taxa de polimerização gerado em modelo mais complexo



Fonte: SALDÍVAR et al. ,2002

Este trabalho tem como objetivo a implementação do cálculo de \bar{n} através do método das frações parciais no modelo proposto por UGELSTAD *et al.* (1967); é importante ressaltar que o foco do trabalho está no algoritmo do cálculo de \bar{n} . Mesmo que haja um detalhamento sobre o funcionamento do modelo, sua resolução não é o ponto de maior relevância. A implementação do modelo se faz necessária, pois, existem iterações que geram valores intermediários importantes dos quais o cálculo de \bar{n} e seus parâmetros irão depender para atualização durante o funcionamento do algoritmo. Deste modo é importante ressaltar que o modelo é simplificado e gera perfis de concentração e \bar{n} que validam o funcionamento do cálculo implementado.

Para a construção do equacionamento do modelo foram tomadas as hipóteses expressas a seguir:

1. Processo isotérmico;
2. Processo batelada;
3. Cinética de propagação independente do tamanho da cadeia;
4. Cinética de propagação e de terminação dependem da conversão;
5. População monodispersa de tamanhos de partículas;
6. Despreza solubilidade da água nas gotas de monômeros;
7. Despreza partículas provenientes da entrada de radicais em gotas de monômeros;

8. Despreza coalescência entre partículas;
9. Despreza nucleação homogênea;
10. Equilíbrio termodinâmico entre as fases;
11. Iniciador solúvel na fase aquosa apenas;

O núcleo diferencial do modelo matemático é composto pelas equações (48) a (51) que constituem equações de balanço.

$$\frac{dI_2}{dt} = -k_d I_2 V_{aq} \quad (48)$$

$$\frac{dA}{dt} = -R_{Apt} \quad (49)$$

$$\frac{dP}{dt} = R_{Apt} \quad (50)$$

$$\frac{dN_{pt}}{dt} = k_{cmic} C_{mic} R_{aq} V N_{Av} \quad (51)$$

A equação (48) é um balanço de iniciador e tem unidades de $\text{mols}_{I_2}/\text{min}$; k_d é a constante cinética de primeira ordem ($1/\text{min}$) de dissociação do iniciador; I_2 representa a concentração do iniciador associado (mol/cm^3); V_{aq} representa o volume de fase aquosa (cm^3).

A equação (49) representa o balanço de monômero (g_A/min), ou seja, a velocidade com que os monômeros desaparecem devido à reação de polimerização sendo incorporados ao polímero que está sendo produzido; no segundo membro dessa equação tem-se a taxa de reação de monômero A, R_{Apt} , dada pela equação (89).

A equação (50) representa o balanço de polímero (g_P/min); observa-se que o segundo membro está em função da taxa de reação do monômero A (g_A/min), no entanto, com sinal positivo para indicar a formação do polímero devido à incorporação dos monômeros.

A equação (51) corresponde ao balanço de partículas (partículas/min), que depende da constante cinética de captura de radicais livres pelas micelas, k_{cmic} ($\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{min}$), da concentração de micelas, C_{mic} (mol/cm^3), assim como da concentração de radicais livres, R_{aq} (mol/cm^3)

A equação (89) é uma equação algébrica que descreve a taxa de reação da reação de propagação. Essa taxa depende da constante cinética da reação de propagação, k_p ($\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{min})$), da concentração de radicais livres nas partículas, CR_{pt} (mol/cm^3), equação (84), da concentração de monômeros nas partículas, CA_{pt} (g/cm^3), equação (76), e do volume da fase partículas, V_{pt} (cm^3), equação (59).

Tanto a equação (76) quanto a (59) dependem de VA_{pt} , o volume de monômero na fase partículas, equação (52). O volume de polímero gerado foi obtido dividindo-se a massa de

polímero presente nas partículas em determinado momento pela densidade do polímero, equação (91).

O sistema de equações auxiliares, necessárias à resolução numérica do sistema diferencial apresentado acima, é representado pelas equações (52) a (92).

$$VA_{pt} = \frac{VA}{\frac{K_g V_g}{K_{pt} V_{pt}} + \frac{1}{K_{pt}} \frac{V_{aq}}{V_{pt}} + 1} \quad (52)$$

$$VA = \frac{m_{A0}}{\rho_A} - \frac{P}{\rho_{pol}} \quad (53)$$

$$VA_{aq} = \frac{1}{K_{pt}} \frac{VA_{pt}}{V_{pt}} V_{aq} \quad (54)$$

$$VA_g = \frac{K_g}{K_{pt}} \frac{VA_{pt}}{V_{pt}} V_g \quad (55)$$

$$V_g = VA_g \quad (56)$$

$$V_{aq} = VA_{aq} + V_{w0} \quad (57)$$

$$V_{pol} = \frac{P}{\rho_{pol}} \quad (58)$$

$$V_{pt} = VA_{pt} + V_{pol} \quad (59)$$

$$V = V_g + V_{aq} + V_{pt} \quad (60)$$

$$\varphi_m = \frac{VA_{pt}}{V_{pt}} \quad (61)$$

$$r_{pt} = \left(\frac{3V_{pt}}{4\pi N_{pt}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (62)$$

$$A_{pt} = (6V_{pt})^{\frac{2}{3}} (\pi N_{pt})^{\frac{1}{3}} \quad (63)$$

$$N_{mic} = \frac{m_{E0} - cmc \cdot V_{aq} - \frac{PME}{a_s} A_{pt}}{\beta} \quad (64)$$

$$k_d = 6.32 \cdot 10^{16} \cdot e^{\left(\frac{-15.43 \cdot 10^3}{T} \right)} \quad (65)$$

$$k_{t0} = 5.88 \cdot 10^9 \cdot e^{\left(\frac{-701}{RT} \right)} \quad (66)$$

$$k_{p0} = 2.95 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{-4353}{RT} \right)} \quad (67)$$

$$k_p = \frac{10^3}{\frac{1}{k_{p0}} + \frac{\theta_p \lambda_0}{e^{\left(\frac{2.3\varphi_m}{ACCS+BCCS \cdot \varphi_m} \right)}}} \quad (68)$$

$$k_{tc} = 0 \quad (69)$$

$$k_{td} = \frac{10^3}{\frac{1}{k_{t0}} + \frac{\theta_t \lambda_0}{e^{\left(\frac{2.3 \varphi_m}{ACCS+BCCS \cdot \varphi_m}\right)}}} \quad (70)$$

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (71)$$

$$k_{fm} = k_p \cdot 9.48 \cdot 10^3 \cdot e^{\left(\frac{-13.88 \cdot 10^3}{RT}\right)} \quad (72)$$

$$k_{cpt} = f_{cpt} \cdot 4\pi D_w N_{Av} r_{pt} \quad (73)$$

$$k_{cmic} = f_{cmic} \cdot 4\pi D_w N_{Av} r_m \quad (74)$$

$$CA_g = \rho_A \quad (75)$$

$$CA_{pt} = \frac{VA_{pt}}{V_{pt}} \rho_A \quad (76)$$

$$CA_{aq} = \frac{VA_{aq}}{V_{pt}} \rho_A \quad (77)$$

$$C_{mic} = \frac{N_{mic}}{N_{Av} V} \quad (78)$$

$$C_{pt} = \frac{N_{pt}}{N_{Av} V} \quad (79)$$

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{6D_w}{K_{pt} D_p}} \quad (80)$$

$$k_{des} = \frac{12D_w \cdot \delta k_{fm}}{K_{pt} \cdot 4r_{pt}^2 k_p} \quad (81)$$

$$a = \frac{k_{cpt} A_{pt} R_{aq} V_{pt}}{\frac{N_{pt}}{N_{Av}} k_t} \quad (82)$$

$$m = \frac{k_{des} V_{pt}}{\frac{N_{pt} k_t}{N_{Av}}} \quad (83)$$

$$CR_{pt} = \frac{N_{pt} \cdot n}{N_{Av} V_{pt}} \quad (84)$$

$$R_{aq} = R_{1aq} \left(1 + \sum_{i=2}^{j_c-1} \alpha_1^{i-1} \right) \quad (85)$$

$$R_{1aq} = \frac{2f_d k_d I_2 + k_{des} CR_{pt}}{\frac{k_p CA_{aq}}{PMMA} + k_{cpt} C_{pt} + k_{cmic} C_{mic} + k_t R_{aq}} \quad (86)$$

$$\alpha_1 = \frac{\frac{k_p C A_{aq}}{P M M A}}{\frac{k_p C A_{aq}}{P M M A} + k_{cpt} C_{pt} + k_{cmic} C_{mic} + k_t R_{aq}} \quad (87)$$

$$j_c = 8 \quad (88)$$

$$R_{Apt} = k_p \cdot C R_{pt} \cdot C A_{pt} \cdot V_{pt} \quad (89)$$

$$\rho_A = 0.973 - 1.164T \quad (90)$$

$$v_{mic} = \frac{4}{3} \pi r_m^3 \quad (91)$$

$$n = \frac{a}{m + \frac{2a}{m + 1 + \frac{2a}{m + 2 + \frac{2a}{m + 3 + \dots}}}} \quad (92)$$

As equações (52) a (60) são utilizadas para o cálculo dos volumes das fases através das relações de equilíbrio. A equação (61) calcula a fração volumétrica de monômeros nas partículas. A (62) calcula o raio da população monodispersa de partículas. Em (63) tem-se o cálculo da área superficial do conjunto de partículas. (64) é utilizada para o cálculo do número de micelas.

As constantes cinéticas podem ser calculadas pelas equações (65) a (74). (75) a (77) são usadas para calcular as concentrações de monômeros. (78) e (79) calculam as concentrações de micelas e de partículas, respectivamente. (80) calcula um adimensional necessário ao cálculo da constante cinética de primeira ordem de dessorção de radicais livres das partículas através da equação (81).

As equações (82) e (83) são utilizadas para o cálculo dos adimensionais necessários ao cálculo das frações parciais empregadas no cálculo do número médio de radicais por partícula, n . Esta variável, n , é fundamental para o cálculo da concentração de radicais livres nas partículas, equação (84).

Esse cálculo da concentração de radicais livres nas partículas, todavia, depende da concentração de radicais livres na fase aquosa, R_{aq} . o qual está presente na equação (85) e depende da concentração de radicais livres unitários na fase aquosa, R_{1aq} , equação (86). A equação (87) calcula o adimensional utilizado no cálculo da concentração de R_{aq} . (88) estabelece a solubilidade dos radicais oligoméricos na fase aquosa. (89) calcula a concentração de radicais livres nas partículas. (90) é utilizada para calcular a densidade do monômero. (91) calcula o volume de uma micela e (92) utiliza frações parciais para o cálculo de n .

5 MATERIAL E MÉTODOS

O modelo matemático simplificado proposto neste trabalho foi implementado na plataforma MATLAB R2019b. Optou-se pela implementação utilizando-se duas funções desenvolvidas em MATLAB (.m), uma responsável pelo gerenciamento, inicialização e chamada do integrador, e outra responsável tanto pelos cálculos auxiliares preliminares necessários à obtenção do vetor diferencial quanto pela integração numérica propriamente dita.

O algoritmo elaborado calcula os volumes das fases iterativamente; calcula as cinéticas e concentrações; calcula as concentrações de radicais na fase aquosa num *loop* iterativo dentro do qual roda outro *loop* iterativo que calcula o número médio de radicais por partícula. Calcula a concentração de radicais livres nas partículas. Finalmente, calcula o sistema diferencial que contém os balanços de iniciador, de monômero, de polímero e de partículas.

O pseudocódigo que descreve esse algoritmo encontra-se a seguir.

5.1 Pseudocódigo 1

```
function gMMACCS
    globais
    parametros
    eficiencias
    coeficientes
    diffusividades
    densidades
    massas molares
    calcule massa de emulsificante por micela, beta
    condição inicial E0; mE0;W0; I20; mA0; A0; P0; Npt0; VA0; Vw0;
    intervalo de integração, intervalo
    vetor condição inicial x0=[I20,A0,P0.Npt0]
    tolerância de cálculo, rtol=1e-9
    opções de integração, op=odeset('reitol',rtol,'events','evento')
    integrador [t,x]=ode45(@mMMACCS,intervalo,x0,op)
    plot
```

5.2 Pseudocódigo 2

```
function dxdt=mMMACCS(t,x)
    defina variáveis globais
    x1=mI2;x2= mA;x3= mP; x4=Npt;
```

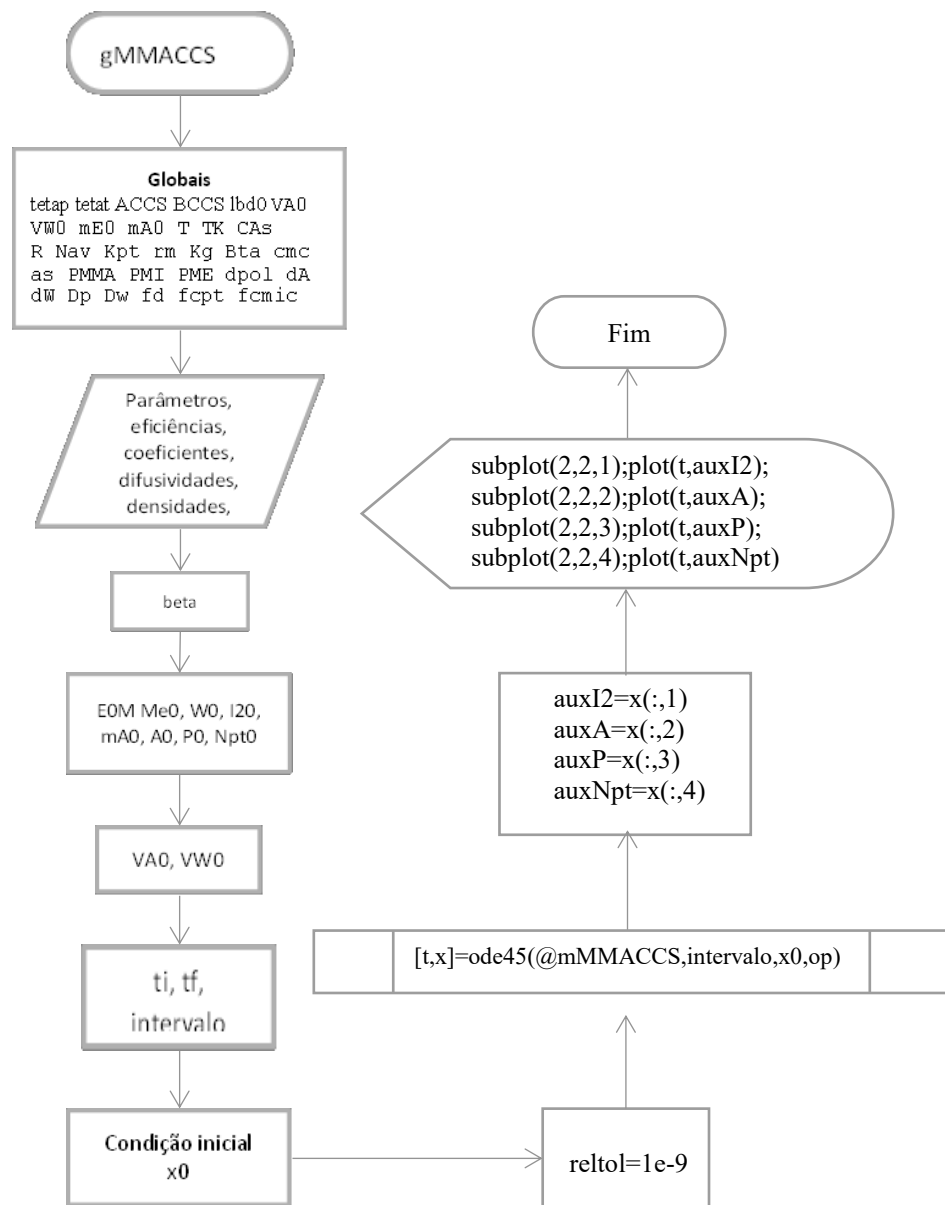
```

inicializa vmic, Vpol, VA, Vg1, Vpt1, Vaq1, erro
While erro>1e-3
    VApt; VAaq; VAg; Vg; Vaq; Vpt;
    erro=(Vg-Vg1)/Vg1+(Vaq-Vaq1)/Vaq1
    Vg1=Vg;Vpt1=Vpt;Vaq1=Vaq;
end
V=Vg+Vaq+Vpt
I2=mI2/Vaq
Calcule fração monomero partícula=VApt/Vpt
Calcule raio partícula
Calcule área partícula
Calcule numero micelas
Calcule kd; kt0; kp0; kp; ktc; ktd; kt; kfm; kcpt; kemic;
Calcule concentrações CAg; CApt; CAaq; Cmic; Cpt;
Calcule delta=1/(1+6Dw/Kpt/Dp)
Inicialize
    n=0
    Raq=(2*kd*I2*fd/kt)^0.5
    tolRaq=1e-3;
    deltaRaq=1;
while deltaRaq>tolRaq
    toln=1e-3
    deltan=1
    while deltan>toln
        calcule kdes
        calcule alf
        calcule m
        it=20
        if it>=1
            aux=m+(it-1)+2*alf/(m+it);
            if it>1
                for i=it-1 ate 1
                    aux=m+(i-1)+2*alf/aux;
                end
            end
        end
    end
end

```

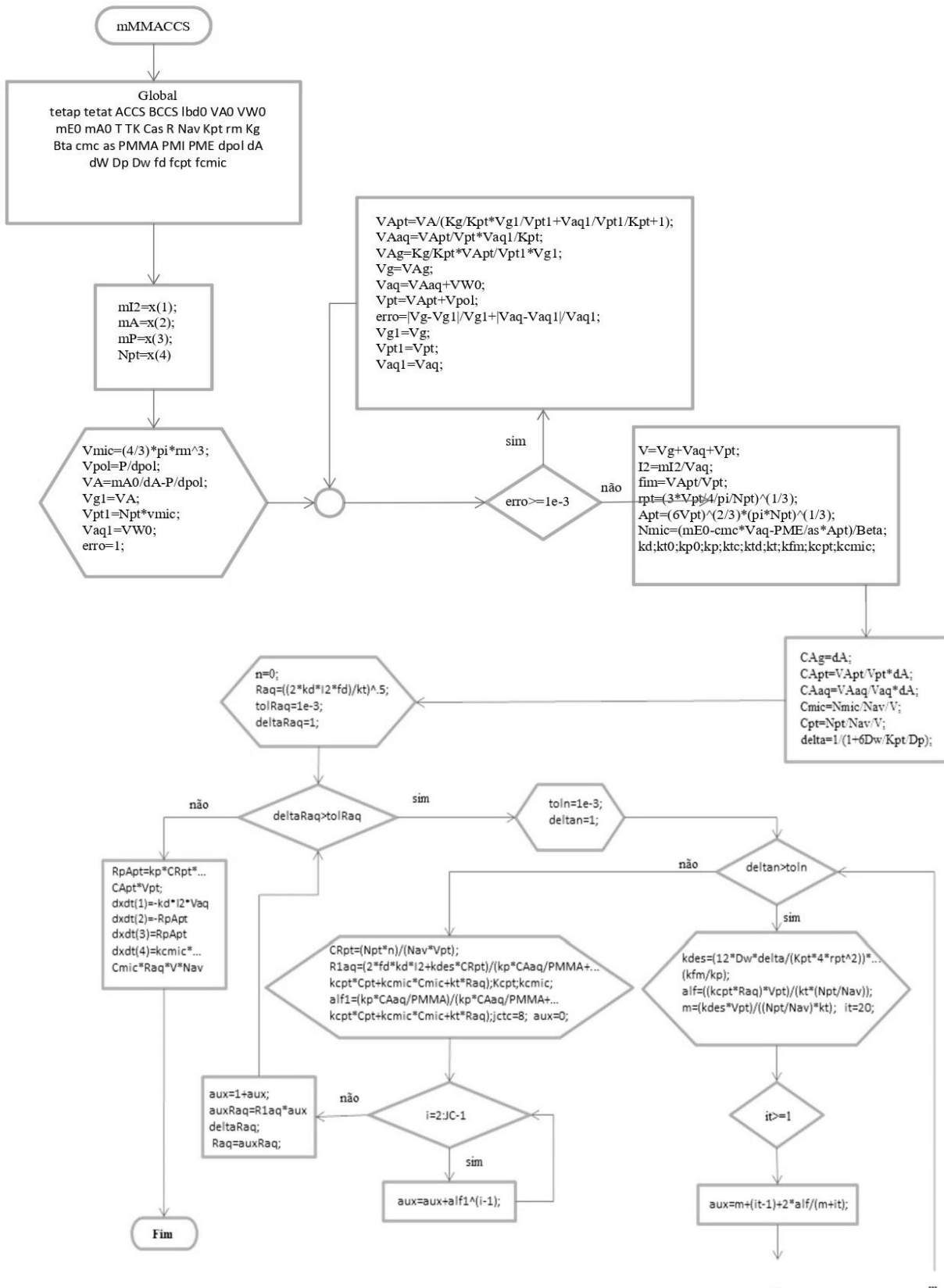
```
                end
                auxn=alf/aux;
            end
        end
        deltan=(auxn-n)/n
        n=auxn;
    end
    taxa de polimerização RpApt
    dxdt=zeros(4,1)
    dxdt(1)
    dxdt(2)
    dxdt(3)
    dxdt(4)
```

Fluxograma 1- Algoritmo do pseudocódigo 1



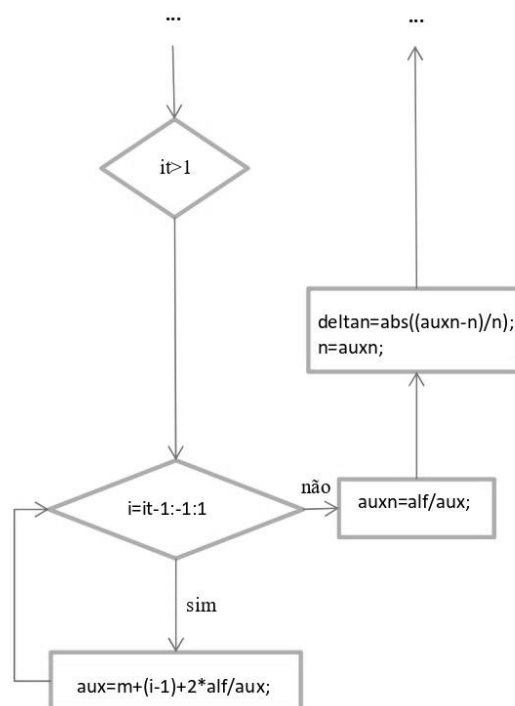
Fonte: Próprio Autor

Fluxograma 2- Algoritmo do pseudocódigo 2



Fonte: Próprio Autor

Fluxograma 2- Algoritmo do pseudocódigo 2 (Continuação)



Fonte: Próprio Autor

O fluxograma 1 refere-se ao pseudocódigo 1 enquanto o fluxograma 2 refere-se ao pseudocódigo 2.

Tanto o pseudocódigo 1 quanto o fluxograma 1 descrevem o programa gerenciador (gMMACCS), ou seja, o programa responsável por fazer a preparação, a partir da entrada de um comando de execução pelo usuário, da chamada do integrador e por chamar o integrador a fim de solucionar o sistema diferencial que descreve o processo.

Observa-se que o gerenciador compartilha diversas variáveis e parâmetros com o modelo, isto é, com o programa que contém o sistema diferencial (mMMACCS). Optou-se pelo compartilhamento através de variáveis globais visto tratarem-se de parâmetros cinéticos e termodinâmicos, de propriedades físico-químicas das substâncias puras e de condições iniciais de processo.

Após calcular e/ou definir esses parâmetros e propriedades o gerenciador calcula o fator *Beta*, ou seja, a massa de emulsificante por micela (g/micela), um fator importante no cálculo do número de micelas presente na emulsão.

Em seguida o gerenciador define as quantidades iniciais de substâncias na mistura reagente (água, emulsificante, iniciador, monômero, partículas, polímero) e define tanto o intervalo temporal de integração quanto o vetor de condição inicial a ser utilizado na chamada

do integrador. Também altera as opções de integração através da utilização da função *odeset*, alterando a tolerância relativa de cálculo manipulando o parâmetro *reltol* que passa de seu valor padrão, $1e-3$, para $1e-9$, valor este obtido na literatura especializada (LEONARDO, 2010; INTINI, 2019). O parâmetro *reltol* também foi utilizado para alterar o andamento do processamento através da função *events* que possibilita interromper o cálculo assim que determinada condição de processo for alcançada. Neste caso a condição utilizada corresponde ao desaparecimento das gotas de monômeros, ou seja, quando $V_g=0$ *events* interrompe o processo de integração numérica.

O gerenciador, então, chama o integrador, neste caso optou-se pela função *ode45* que é a sugestão padrão como primeira tentativa na *ode suite* do MATLAB. É uma função fundamentada no método Runge-Kutta de quarta ordem.

Após a integração numérica do sistema o gerenciador utiliza os resultados fornecidos pelo integrador para apresentá-los graficamente utilizando a função *subplot*, que possibilita individualizar a apresentação de cada variável numa mesma figura. Esse procedimento se justifica devido às diferentes escalas e amplitudes de variação numérica desses resultados para cada variável diferencial.

Por outro lado, tanto o pseudocódigo 2 quanto o fluxograma 2 descrevem o programa que contém o modelo matemático propriamente dito, mMMACCS.

O modelo recebe as variáveis compartilhadas pelo gerenciador e executa uma transferência das variáveis diferenciais, apenas para facilitar sua identificação e manipulação dentro do modelo.

Em seguida calcula, iterativamente, os volumes das fases gotas, V_g , aquosa, V_{aq} , e de partículas, V_{pt} , necessários à determinação das concentrações de monômeros nas diversas fases, CA_g , CA_{aq} e CA_{pt} , assim como da área das partículas e número de micelas.

Então, o modelo efetua o cálculo da concentração de radicais livres nas partículas, CR_{pt} , e da concentração total de radicais livres na fase aquosa, R_{aq} , em duas etapas iterativas. Na primeira é calculado o número médio de radicais por partícula, n ; após a convergência de n , seu valor é utilizado na convergência da concentração de radicais livres na fase aquosa.

A convergência de n é efetuada através do método das frações parciais, equação (92), com tolerância *toln* no Fluxograma 2. Esse fluxograma mostra que as variáveis k_{des} , α e m , são calculadas, respectivamente, equações (81), (82) e (83).

A variável *it* corresponde ao número máximo de iterações e, neste caso específico, foi definida como *it*=20. Neste *loop* para o cálculo de n emprega-se uma variável auxiliar, *aux*, que armazena os denominadores observados em (92).

$$aux = m + (it - 1) + 2 * alf / (m + it) \quad (93)$$

Observa-se, em (93), que o valor armazenado em *aux* corresponde aos denominadores da última, *it*, e da penúltima, (*it-1*), frações parciais. Em seguida a variável *aux* é atualizada, equação (94), para $i-1 \leq i \leq it-1$.

$$aux = m + (i - 1) + 2 * alf / aux \quad (94)$$

Ou seja, se $it=20$, então o primeiro valor de *i* será $i=19$. Quando este valor de *i* for utilizado na equação (94) apresentará a seguinte estrutura, equação (95).

$$aux = m + (19 - 1) + 2 * alf / aux \quad (95)$$

Portanto, para $it=20$, nota-se que a parcela correspondente a $m+18$, foi adicionada à variável *aux* quando *i* assume seu primeiro valor no *loop for*, *loop* este que vai desde $i=19$ até $i=1$, sendo assim, desde $(i-1)=18$ até $(i-1)=0$. Desta forma o algoritmo garante a adição de todas as frações parciais desde zero até 20 (quando $it=20$), porém, com esta soma sendo realizada de trás para frente, ou seja, inicia-se no valor máximo, *it*, somando-se as frações uma a uma até $i=0$. Finalmente, após sair do *loop for*, pode-se efetuar a última divisão, correspondente a $alf/(m+aux)$.

Esta foi a estratégia elaborada neste trabalho para o cálculo das frações parciais em (92).

Após a convergência de *n*, esta variável é utilizada para o cálculo de CR_{pt} , equação (84), e, conseqüentemente, da taxa de polimerização nas partículas, R_{Apt} , equação (89). Todavia, esses valores dependem da concentração de radicais livres na fase aquosa, R_{aq} , cujo valor depende de R_{1aq} , que depende de CR_{aq} , que depende de *n*. Por isso, optou-se por adotar o cálculo iterativo de *n* e, também, de R_{1aq} , a fim de fazer essas duas variáveis convergirem em dois *loops* acoplados. A tolerância estabelecida para parada foi de 0,1%, tanto no *loop n* quanto no *loop R_{1aq}*.

Os cálculos foram efetuados em MATLAB R2019b utilizando-se processador intel i7 6700HQ, 2,60GHZ. O cálculo foi realizado em segundos e os resultados são apresentados na próxima seção

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras a seguir foram geradas pelo modelo e demonstram os perfis temporais de iniciador, monômero, polímero, número de partículas, volume das partículas e concentração de radicais. Observa-se que a reação simulada tem duração de aproximadamente 20 minutos. Deve-se ressaltar que o modelo proposto é simplificado e simula apenas o estágio 1 e o estágio

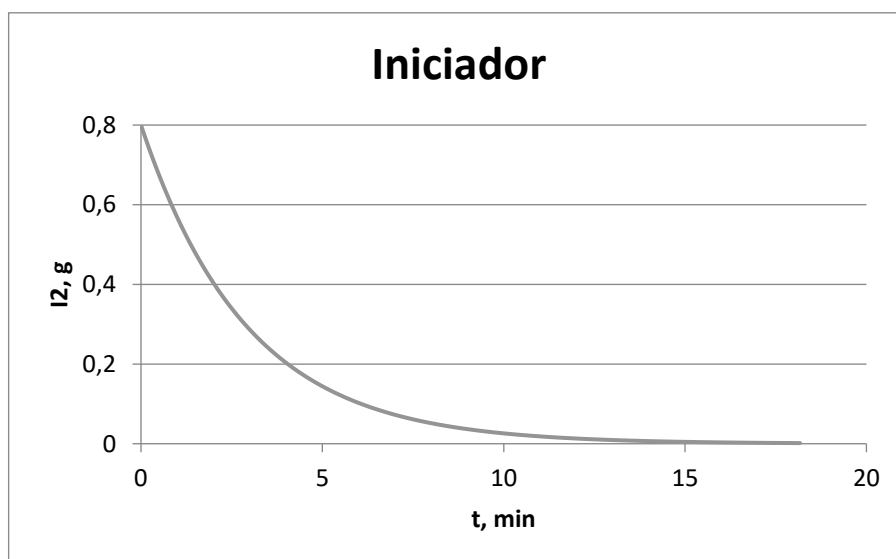
2 do processo de polimerização e por isso a análise dos parâmetros é feita de acordo com tal característica.

A Figura 5 apresenta o perfil temporal de quantidade de iniciador na fase aquosa. Observa-se que, segundo o modelo, o iniciador é totalmente consumido em aproximadamente 18 minutos de operação. Como dito anteriormente, o modelo simula apenas as duas primeiras etapas do processo de polimerização, etapas nas quais ainda há gotas de monômeros presentes como reservatórios de monômeros, o que implica em concentração aproximadamente constante de monômeros nas partículas.

Além dessa característica, não era esperado que os processos de terminação fossem de tal ordem que consumiria todo o iniciador ainda no segundo estágio. Porém esse comportamento do modelo não deve ser levado com surpresa uma vez que o mesmo ainda não foi identificado e sua função, aqui, é a de fornecer o contexto no qual a subrotina para o cálculo do número médio de radicais livres, n , executa seus cálculos.

Mesmo com essas particularidades, o comportamento qualitativo e semiquantitativo do modelo coadjuvante é válido. A curva que expressa o comportamento do consumo de iniciador na Figura 5 é um bom exemplo desse funcionamento.

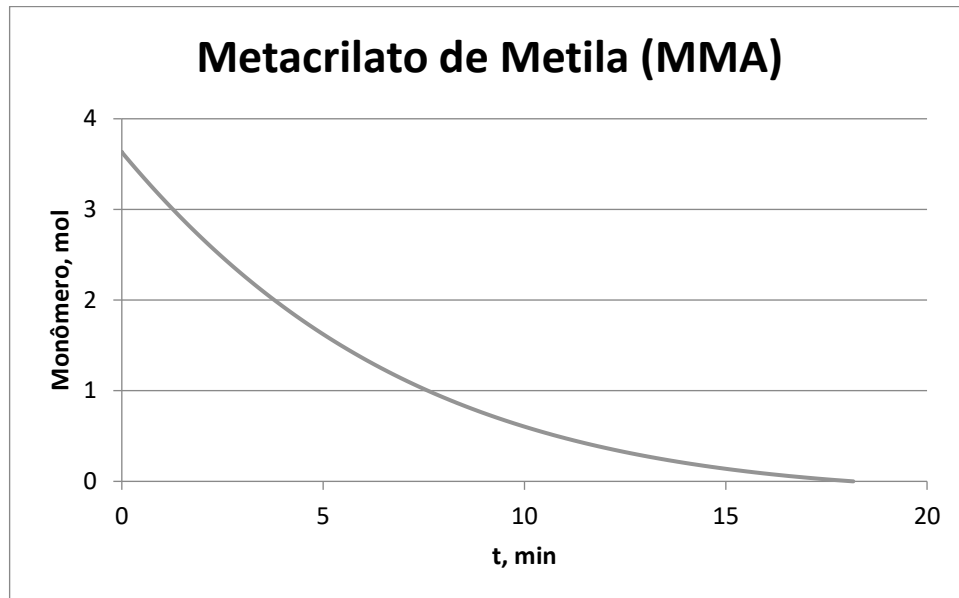
Figura 5- Perfil temporal de iniciador associado na fase aquosa.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 6 apresenta o perfil temporal da quantidade de monômero livre no sistema. Essa quantidade diminui progressivamente a partir da quantidade inicial (3,65 mols), sendo totalmente consumida em aproximadamente 20 minutos.

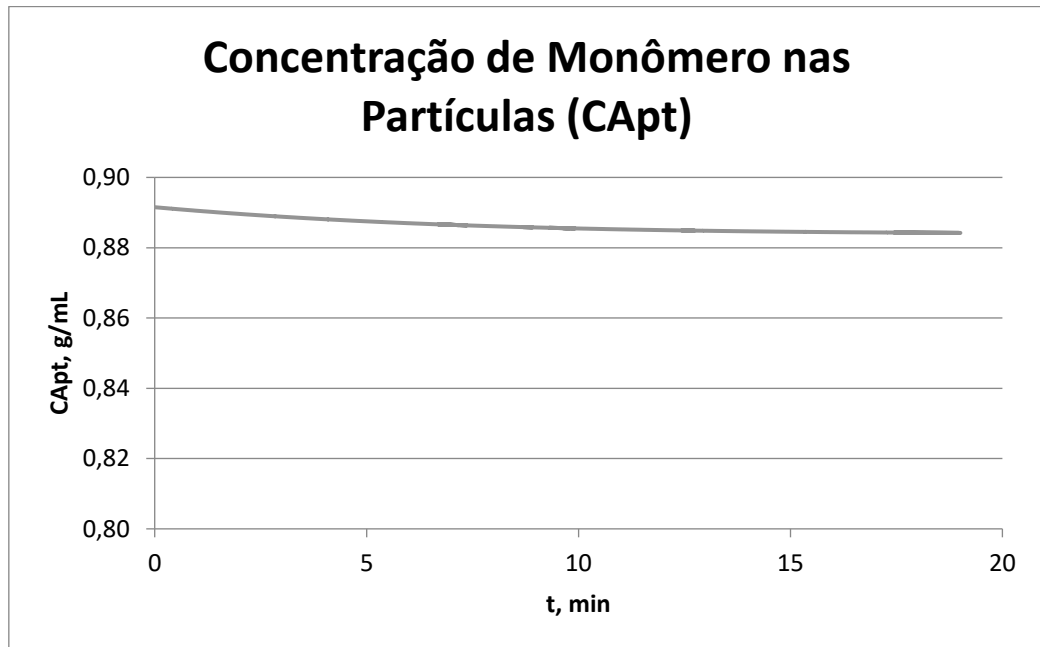
Figura 6- Perfil temporal de abundância do monômero de metacrilato de metila (MMA) livre.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 7 apresenta o perfil temporal da concentração de monômeros na fase partículas e nela observa-se que a variação ao longo do tempo é consideravelmente menor que aquela observada em relação ao monômero livre. Isso se deve ao equilíbrio termodinâmico que proporciona uma concentração mais estável de monômeros na fase partículas enquanto as gotas de monômeros estiverem presentes para fornecer os monômeros que, continuamente, migram através da fase aquosa para participarem da reação de propagação na fase partículas. Nesse sentido, cada partícula funciona como um nanoreator aonde as moléculas de monômero são consumidas pela reação de polimerização.

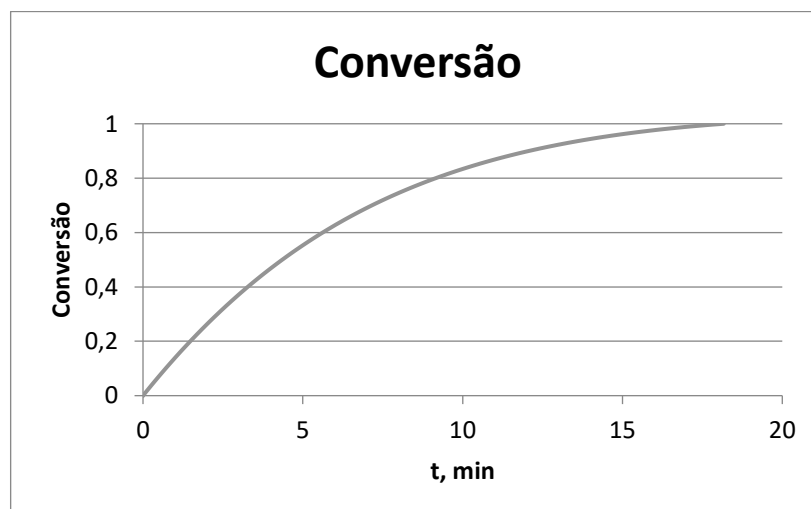
Figura 7- Perfil temporal da concentração de monômeros na fase partículas.



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 8 está representado o comportamento da conversão temporal dos monômeros devido à reação de polimerização que se processa preferencialmente no interior das partículas. O comportamento do gráfico é consistente com os perfis já apresentados do iniciador e do monômero.

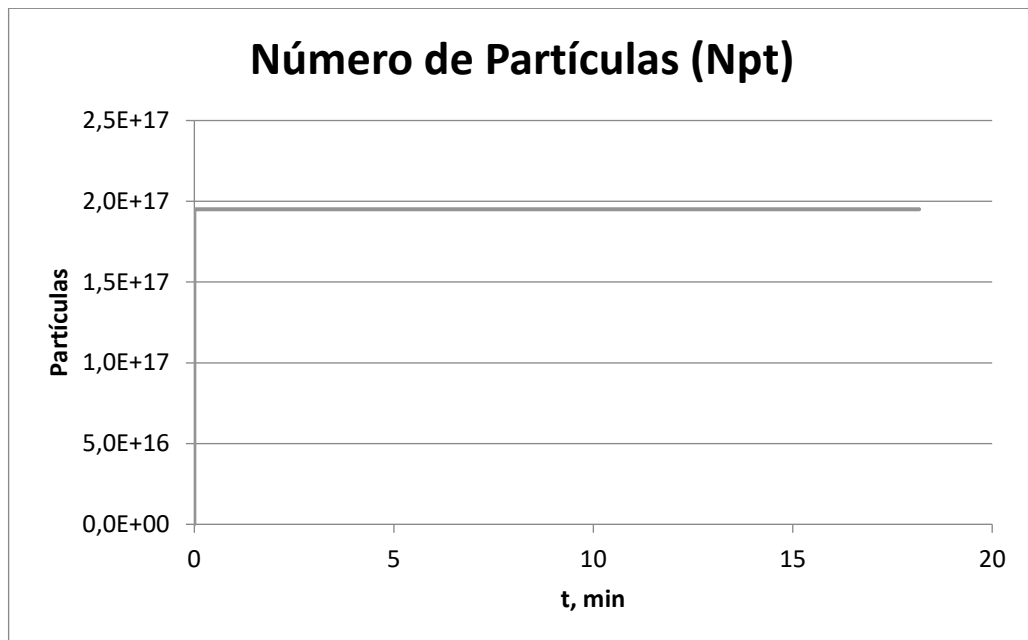
Figura 8- Conversão temporal dos monômeros em polímero



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 9 está o perfil temporal do número de partículas geradas, porém ele apresenta algumas particularidades. O perfil se assemelha a uma função patamar onde há um salto abrupto no número de partículas em um curto espaço de tempo. A transição se mostra acelerada pois acontece em frações de segundos em vez da ordem de minutos como era esperado. Esse é um comportamento exagerado do modelo, mas, em contrapartida, a ordem de grandeza do valor apresentado no gráfico está de acordo com o esperado, pois o número de partículas, de fato, aumenta consideravelmente, e não raro atinge patamares da ordem de 10^{17} - 10^{20} partículas por litro.

Figura 9- Número de partículas geradas devido ao processo de polimerização em emulsão do MMA.

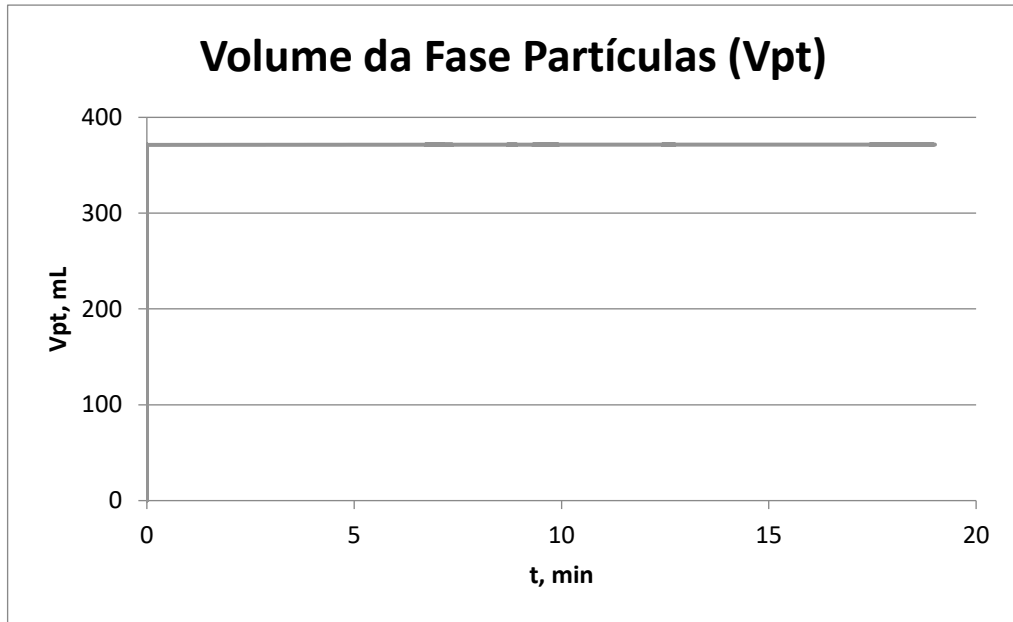


Fonte: Próprio Autor

A Figura 10, que mostra o perfil temporal do volume da fase partículas, também apresenta o mesmo comportamento abrupto presente na Figura 9, onde o volume salta de aproximadamente zero para aquele correspondente ao volume final da fase partículas no meio reacional, cerca de 380 mL.

A princípio não há partículas no meio reacional, e elas só são geradas no processo de nucleação durante o primeiro estágio da polimerização. Sendo assim, essa variação abrupta no gráfico da Figura 10 representa o ponto onde ocorre a nucleação.

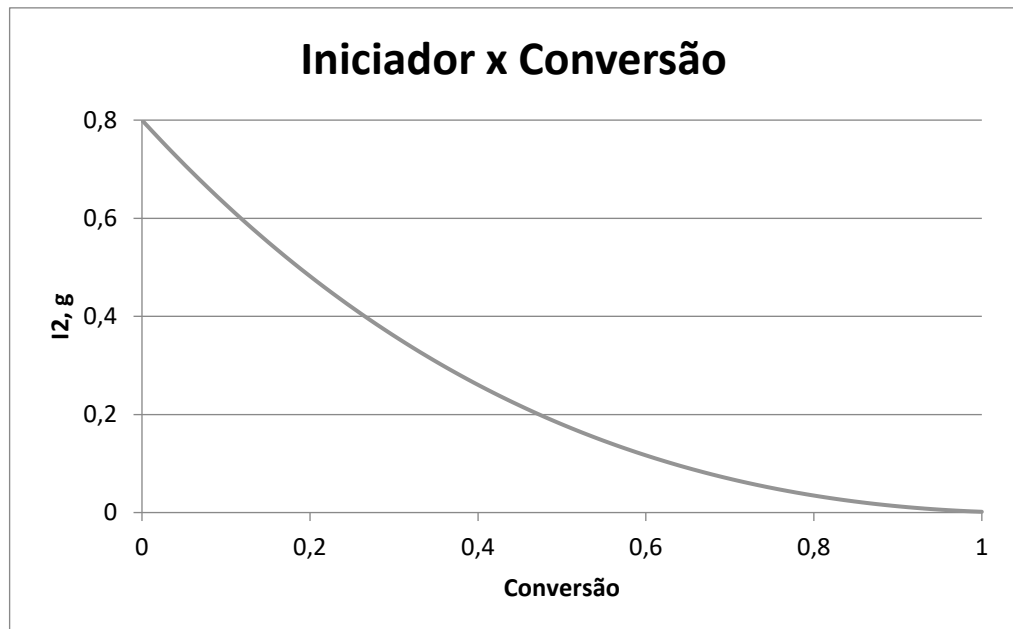
Figura 10- Perfil temporal do volume da fase partículas



Fonte: Próprio Autor

A Figura 11 também mostra o perfil de iniciador, porém em função da conversão de monômero a polímero, e nela pode-se observar um comportamento com características para essa variável do processo.

Figura 11-Perfil de consumo de iniciador em função da conversão de monômero a polímero.

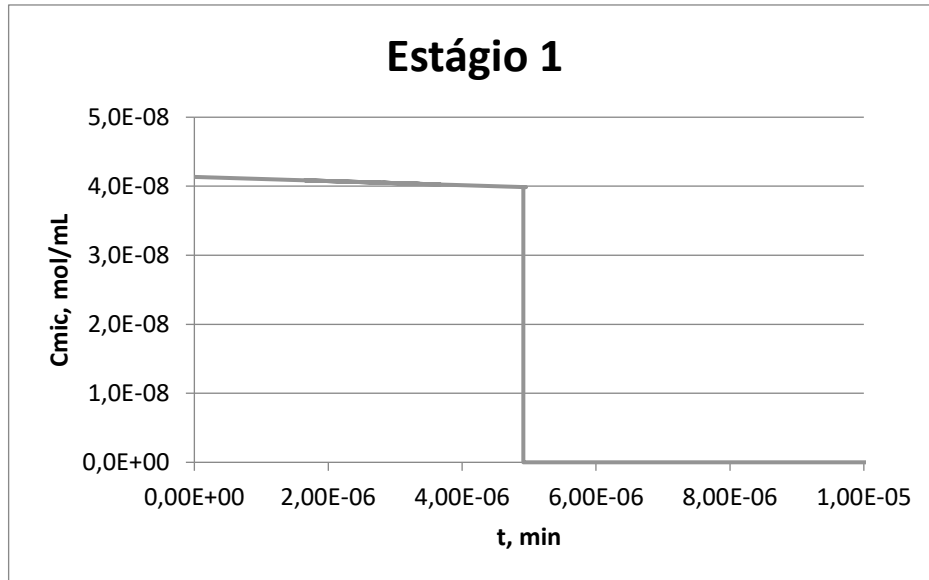


Fonte: Próprio Autor

Um outro marco de transição importante entre o estágio 1 e o estágio 2 é a extinção das micelas, o qual pode ser observado na Figura 12 que apresenta o perfil de concentração das micelas na

mistura reacional. O detalhe apresentado ilustra o momento em que essa concentração vai a zero, indicando o fim do processo de nucleação heterogênea devido ao déficit de micelas. Esse evento marca o início do segundo estágio do processo de polimerização.

Figura 12- Transição entre estágio 1 e estágio 2 do processo de polimerização



Fonte: Próprio Autor

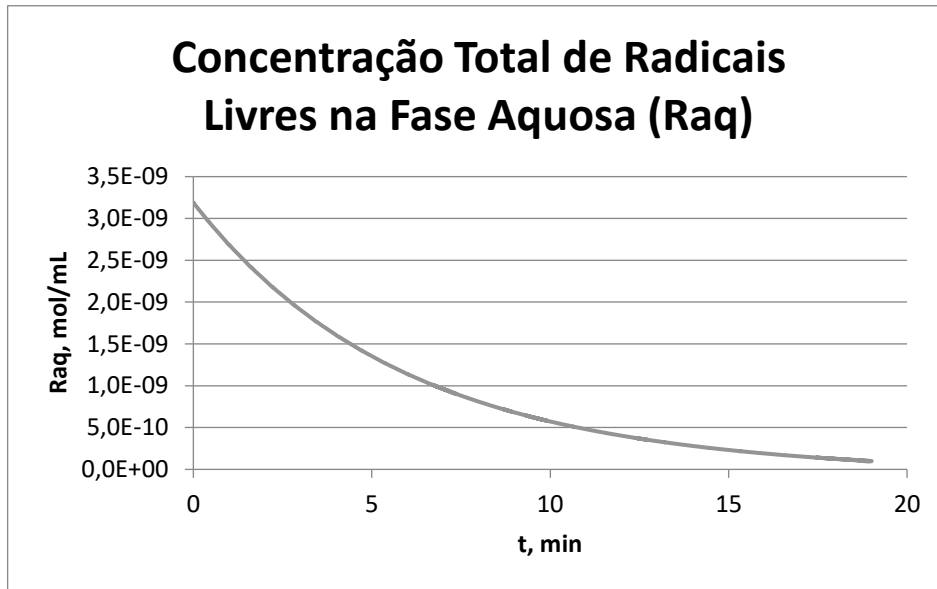
O modelo desse trabalho funciona como suporte para o cálculo do número médio de radicais por partícula, \bar{n} . Por conta dessa função, ele representa até o intervalo 2 da reação de polimerização pois deste modo inter-relaciona as variáveis a fim de possibilitar a dinâmica necessária a tal cálculo. Ou seja, o cálculo de \bar{n} depende de variáveis e parâmetros cuja dinâmica influenciam o processo numérico de obtenção dessa variável e ao se utilizar um modelo coadjuvante que representa até o estado 2 já é possível analisar essas variáveis.

A Figura 13 apresenta o perfil de variação da concentração de radicais livres na fase aquosa. O perfil mostra o consumo desses radicais durante o processo de polimerização, provavelmente associado aos processos de terminação e captura por partículas, dentro das quais estariam sujeitos a processos de propagação, transferência, dessorção e/ou terminação. É interessante notar que a concentração de radicais livres na fase aquosa corresponde a uma somatória de radicais de diversos tamanhos determinados por parâmetros de interação eletrostática e de solubilidade, respectivamente, z_c e j_c .

Deste modo, o modelo aqui apresentado leva em consideração as interações eletrostáticas entre as superfícies das micelas e partículas e as cargas dos radicais livres provenientes do iniciador. Radicais livres provenientes de processos de dessorção não possuem esse impedimento porque não possuem esse fragmento carregado em sua estrutura. Todavia, o

modelo matemático simplificado apresentado aqui não faz distinção entre radicais livres provenientes do iniciador ou aqueles provenientes de dessorção.

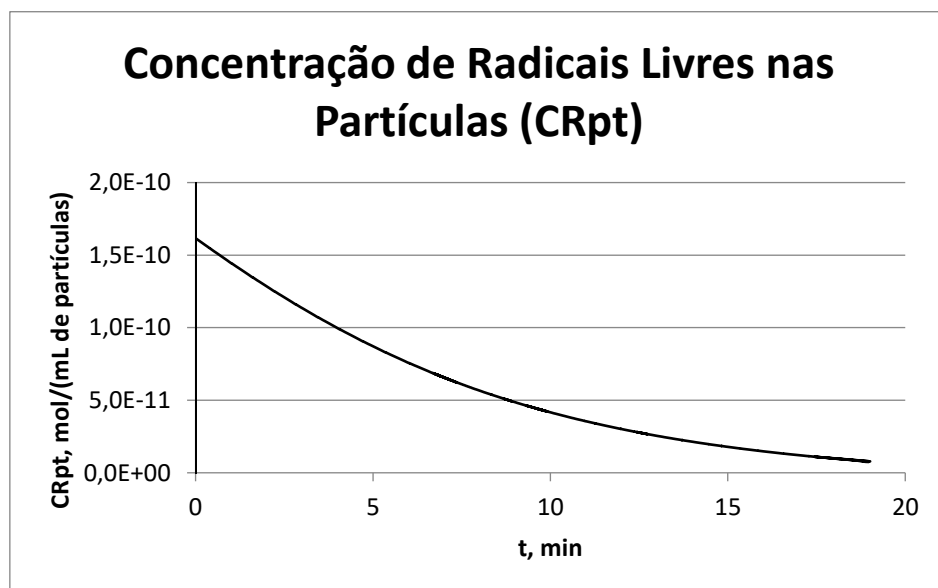
Figura 13- Perfil temporal de concentração de radicais livres na fase aquosa.



Fonte: Próprio Autor

A Figura 14 mostra o perfil temporal de concentração de radicais livres nas partículas, mol/(cm³ de partícula). Esse perfil também mostra o consumo dos radicais livres dentro das partículas sendo o principal mecanismo de desaparecimento de radicais livres nas partículas o de terminação, isto é, o encontro de dois radicais que, ao reagirem, aniquilam mutuamente seus centros ativos.

Figura 14- Concentração de radicais livres nas partículas



Fonte: Próprio Autor

O modelo aqui proposto não é do tipo zero-um (Gilbert, 1995), onde ou a partícula possui um radical, ou não possui nenhum. No caso deste trabalho há a possibilidade de haver mais do que um radical livre dentro de uma partícula, todavia, neste caso, aumenta-se a probabilidade de terminação devido ao encontro entre esses radicais.

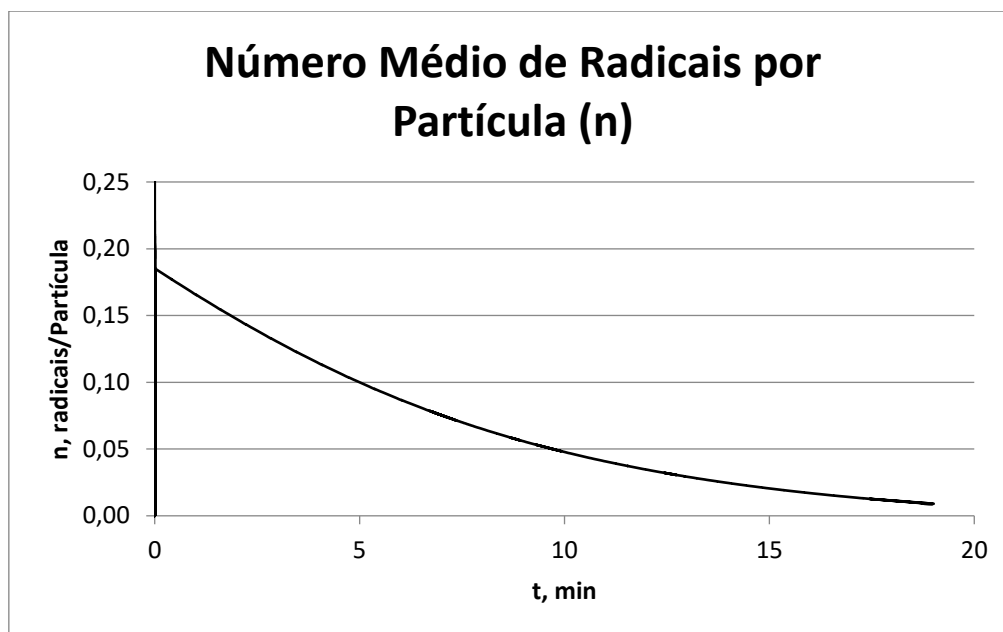
O terceiro estágio do processo de polimerização não foi modelado neste trabalho, entretanto, é nesse estágio que pode ocorrer o que é conhecido como efeito de autoaceleração, isto é, a elevada densidade de polímero dentro da partícula que dificulta demasiadamente a mobilidade do centro ativo, promovendo o acúmulo de mais de um radical por partícula. Esse acúmulo reflete-se por um aumento na taxa de polimerização próximo ao final do processo.

Eventualmente pode-se atingir uma condição na qual restrições devido à temperatura de transição vítrea, condição esta que cessa toda atividade reativa devido ao enrijecimento da mistura reacional dentro das partículas, inclusive, impedindo o fluxo de monômeros até o centro ativo do radical livre.

Monômeros mais solúveis, como o acetato de vinila, podem apresentar uma concentração considerável de monômeros na fase aquosa devido à sua maior tendência de escape da partícula e maior afinidade com a água. De modo geral a concentração de radicais livres no interior das partículas tende a aumentar com a diminuição da solubilidade do monômero e a diminuir com o aumento da solubilidade do monômero.

A Figura 15 representa uma importante variável que interfere na dinâmica das partículas do processo, o perfil temporal de concentração do número médio de radicais livres por partícula, n . Essa é uma variável que impacta diretamente todos os processos reacionais e, eventualmente, também, os processos de transporte dentro das partículas devido à sua influência na densidade do meio reacional (Gilbert, 1995).

Figura 15- Número médio de radicais por partícula



Fonte: Próprio Autor

Este trabalho tem como objeto principal o cálculo da variável presente na Figura 15. O número médio de radicais livre por partícula, n , constitui a força motriz do processo de polimerização em emulsão, e todos os perfis de concentrações de radicais apresentados anteriormente dependem dessa variável.

A Figura 15 mostra que esses radicais são consumidos ao longo do processo. Mostra, também, uma concentração máxima ao redor de 0,2 radicais por partícula no início do processo e seu progressivo consumo até quase zero ao final do processo. Esses valores são característicos de monômeros parcialmente solúveis em água como o MMA.

O gráfico da Figura 15 foi obtido através de um duplo *loop* de convergência utilizando-se o método das frações parciais. O fluxo de cálculo entra no *loop* de cálculo de CRpt, todavia, esse cálculo depende do valor estabilizado de n . Por isso, dentro do *loop* de CRpt há o *loop* de cálculo de n . Nesse segundo laço o valor de n é obtido convergindo seu valor até a estabilidade. Então esse valor é utilizado no cálculo de CRpt. Entretanto, o valor de CRpt também está rodando dentro de um laço que depende de convergência e a cada tentativa é necessário convergir n .

Desta forma, tanto, n quanto CRpt são obtidos de modo a serem consistentes um com o outro. A Figura 14 e a Figura 15 mostram essa consistência de comportamento.

Por outro lado, CRpt, Figura 14, influencia o consumo de monômeros dentro das partículas, pois, participa diretamente do equacionamento da taxa de reação, juntamente com CApt, Figura 7, a concentração de monômeros nas partículas.

Como esses monômeros estão continuamente sendo incorporados ao polímero, necessitam continuamente serem transferidos das gotas de monômeros às partículas. Essa transferência se processa através da fase aquosa, e Gilbert (1995) mostrou que a taxa de transferência é cerca de 1000 vezes maior que a taxa de reação desses monômeros no interior das partículas para o estireno, por isso, o estabelecimento da hipótese de equilíbrio de fases constitui uma boa aproximação relacionada ao fenômeno de transporte de massa entre as fases gotas, aquosa e partículas.

Deste modo, os perfis de variáveis apresentados evidenciam a consistência entre a força motriz principal do processo, n , e as demais variáveis envolvidas durante a polimerização do MMA.

7 CONCLUSÃO

Diante dos gráficos gerados e das correlações entre eles, pode-se observar que o cálculo do número médio de radicais livres por partículas através de frações parciais teve um desempenho satisfatório.

O modelo coadjuvante apresentou comportamento consistente com o que se esperaria das variáveis correlacionadas ao processo de polimerização, tais como, a concentração de radicais livres nas partículas, CRpt, a concentração de monômero nas partículas, CApt, o volume das fases partícula, gotas e aquosa, Vpt, Vg e Vaq, os números de partículas e de micelas, Npt e Nmic, o consumo de iniciador, I2, a concentração total de radicais livres na fase aquosa, Raq, assim como a taxa de polimerização, RpApt.

O modelo serve como suporte ao cálculo de n e considera a dinâmica das variáveis e parâmetros pertinentes ao cálculo de n . E mesmo que esse modelo não tenha sido identificado, nota-se que pode ser útil na previsão do comportamento do sistema após identificação dos parâmetros através de dados experimentais válidos.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma parte sensível da modelagem matemática do processo de polimerização do MMA foi conseguida com o presente trabalho, isto é, o cálculo consistente do número de radicais livres por partícula, n . A etapa subsequente natural consiste na identificação do modelo utilizado para seu emprego em simuladores, controladores e/ou otimizadores de processo.

Outra parte importante do trabalho consiste em obter dados experimentais de boa qualidade para estudos de modelagem matemática, sendo essa uma meta a ser conseguida posteriormente com a melhoria da infraestrutura do LaMEP.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. Química de alimentos: teoria e prática. 2ª ed. Viçosa: editora UFV, 1995. 335p.
- CIDREIRA, A.C.M., SIQUEIRA, L.G.L.C., LINAN, L.Z., CABRAL, A.A., LEONARDO, M., RODRIGUES, J.R. 2019. Estudo das condições de sínteses do poliácido láctico (pla) por policondensação direta do ácido láctico, 15th Brazilian Polymer Conference (15CBPOL), October 27-31, Bento Gonçalves.
- CHERN, C. S. **Emulsion polymerization mechanisms and kinetics**. Progress in polymer science, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.
- CHEN, Show-An; WU, Kuo-Wei. Emulsion polymerization: determination of the average number of free radicals per particle by use of the number average volume of the particles. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 2857-2866, 1990.
- CONTANT, Sheila et al. Modelagem de reatores de polimerização: determinística e por redes neurais. 2007.
- DUBÉ, Marc A. 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
- EL-HOSHOUDY, Abdelaziz Nasr Moawed Bakr. Emulsion Polymerization Mechanism. **Polymerization**, IntechOpen, p. 4-11, 17 jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.72143>. Acesso em: 12 nov. 2019.
- FOGLER, H. S. **1999**. Elements of chemical engineering, 3rd ed, Prentice-Hall, New Jersey. ISBN 0-13-531708-8
- GILAT, Amos. **MATLAB com aplicações em engenharia**. Bookman Editora, 2009
- HARKINS, W. D. **1945**. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. The Journal of Chemical Physics (Letter to the Editor), 13, 9, 381.
- GILBERT, R.G. **1995**. Emulsion polymerization: A mechanistic approach. New York, Academic Press Inc. p.362.
- HARKINS, W. D. **1945**. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. The Journal of Chemical Physics (Letter to the Editor), 13, 9, 381.
- HARKINS, W. D. **1946**. A general theory of the reaction loci in emulsion polymerization. II. J. Chem. Phys. (Letter to the Editor), v.14, 47-48.
- INTINI, A.C.O. **2019**. Modeling of polymerization of methyl methacrylate in homogeneous systems as a framework for process improvements. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo EPUSP, São Paulo.

LENZI, Marcelo K; LIMA, Enrique L; PINTO, José Carlos. Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, ano 2004, v. 14, n. 2, p. 112-121

LEONARDO, M. **2010**. Modelagem e otimização do processo de copolimerização em emulsão de acrilato de butila e acetato de vinila (BA/VA). Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP, São Paulo.

LEONARDO, M; RODRIGUES, J.R.P.; GARCEZ, M.P.R. 2018. Modelagem Matemática do Processo de Adsorção em Torre Empacotada, 1ª Semana integrada dos cursos de química do CCET/ UFMA, II encontro maranhense de química ambiental, V ciclo de seminários do NARP. Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luis.

LEONARDO, M; LINAN, L.Z.; SIQUEIRA, L.G.L.C. 2018. Modelagem Matemática do Processo de Polimerização por Etapas do PLA, 1ª Semana integrada dos cursos de química do CCET/ UFMA, II encontro maranhense de química ambiental, V ciclo de seminários do NARP. Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luis.

LIMA, F., LEONARDO, M., LINAN, L.Z., MENDES, J.S. 2019. Emulsion polymerization: study and an approach of the synthesis kinetics of a functionalized poly (methyl methacrylate) for medical applications, 15th Brazilian Polymer Conference (15CBPOL), October 27-31, Bento Gonçalves.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Blücher, 1999.

OLIVEIRA, Mauricio Pinheiro de. **Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neo decanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila (VAc) com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9)**. 2010. Tese (Doutorado em Materiais Aplicados ao Meio Ambiente) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. doi:10.11606/T.97.2010.tde-04102012-120438. Acesso em: 2019-11-15.

O'TOOLE, J. T. **1965**. J. Appl. Polym. Sci., 9, 1291.

SALDÍVAR, E., ARAÚJO, O., GIUDICI, R., GUERRERO-SÁNCHEZ, C. **2002**. Modeling and experimental studies of emulsion copolymerization systems III: Acrylics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, 1320-1338.

SMITH, W. V. AND R. H. EWART. **1948**. kinetics of emulsion polymerization. J. Chem. Phys., 16, 592.

STOCKMAYER, W. H. **1957**. J. Polym. Sci., 24, 314.

PENLIDIS, A. 1999. Emulsion, Dispersion and Suspension Polymerization and Relevant Modelling Methods. Industrial Intensive Short Course Notes, Universidade de Waterloo, Canadá.

UGELSTAD, J.; MÖRK, P. C.; AASEN, J. O. Kinetics of emulsion polymerization. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 5, n. 9, p. 2281-2288, 1967.