MARCELO FÁBIO LEONARDO

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACRILATO DE BUTILA E ACETATO DE VINILA

São Paulo

- 2011 -

MARCELO FÁBIO LEONARDO

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACRILATO DE BUTILA E ACETATO DE VINILA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia

São Paulo

- 2011 -

MARCELO FÁBIO LEONARDO

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ACRILATO DE BUTILA E ACETATO DE VINILA

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

- 2011 -

FICHA CATALOGRÁFICA

Leonardo, Marcelo Fábio

Modelagem Matemática do Processo de Copolimerização em Emulsão de Acrilato de Butila e Acetato de Vinila / M.F. Leonardo; orientador Reinaldo Giudici. São Paulo, 2011. 205p.

Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Escola Politécnica (EP) - Universidade de São Paulo (USP).

1.Modelagem 2.Copolimerização 3.Emulsão 4.Processo

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química. II.t.

AGRADECIMENTOS

À minha família. Vera, Zé, Mama, nada teria sentido sem vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Reinaldo Giudici. Constantemente ocupado e ainda assim, atencioso, bondoso e paciente.

Ao Prof. Dr. Pascal Floquet e Prof. Dr. Xavier Julia do ENSIACET.

Aos demais professores, alunos e funcionários do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

Àqueles que, circunstancialmente, acompanharam parte da jornada, entre eles: Aos amigos do CRUSP, Luciano, Robson, Paulão, frequentadores do 301E, Cátia, Andrès, Betão, Aninha, Tati, Iara e tantos outros. Ao pessoal do Grupo de terapia do Centro de Saúde Escola Butantã, ‘ah, se me vissem agora... bando de malucos!’. Aos não-medicados, Carol, Gian, Alê-Lobisomem, porque a oceanografia também é nossa praia. À minha aluna mais querida, Cristiane: uns saem, outros entram...nessa 'fria'. *Jordi. Merci camarade*. Em diversos momentos, ‘nunca nos amamos tanto’.

A todos que diretamente ou não, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao financiamento da FAPESP, CAPES e CNPq.

Agradeço a todos.

DEDICATÓRIA

Dedico a vocês meus amores

Aurélio, Bruno e Lígia

RESUMO

Materiais poliméricos são amplamente utilizados e, atualmente, especificações mais rígidas para aplicações especiais tem sido impostas a esses materiais. A microestrutura, em geral, exerce intensa influência na determinação das propriedades macroscópicas dos materiais, sendo assim, o controle da microestrutura e seu relacionamento com essas propriedades é de interesse estratégico. Modelos matemáticos dos processos de polimerização são importantes para relacionar as variáveis de processo com a produtividade e a microestrutura do polímero.

Neste trabalho um modelo matemático do processo de copolimerização em emulsão do acrilato de butila com o acetato de vinila foi elaborado. O modelo matemático gerado constitui-se num sistema que engloba equações algébricas (p.ex., de equilíbrio de fases) e diferenciais ordinárias de primeira ordem (p.ex., os balanços de massa dos componentes), num conjunto algébrico diferencial não linear de primeira ordem (DAE). Esse sistema foi solucionado numericamente utilizando-se, tanto o método BDF (*backward differentiation formulas*) quanto as NDF (*numerical differentiation formulas*), implementado em MATLAB 6.5R13; mais especificamente, obtiveram-se bons resultados utilizando-se a *ode113*.

Os resultados mostram que o modelo representa razoavelmente bem os dados experimentais de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, embora um dos três parâmetros de identificação do modelo tenha sido penalizado com valores abaixo daqueles geralmente reportados na literatura. Apesar disso, o modelo mostrou-se funcional e pode ser útil na simulação do processo.

Perfis polinomiais de variações temporais de temperatura também foram aplicados na etapa de otimização simples dos parâmetros das equações desses perfis, objetivando melhorias (redução) no tempo de reação.

Observou-se, todavia, que o sistema DAE é de implementação complicada e requer cuidados adicionais na etapa de geração da inicialização consistente e de atribuição dos valores iniciais dos parâmetros do modelo, assim como tende a manifestar complicações na etapa de identificação do modelo.

ABSTRACT

Polimeric materials have been largely used and, today, more stringent specifications have been imposed to these materials for special applications. In general, microstructure exerces intense influence on the macroscopic properties of the polymer: therefore, the control of the microstructure and its relation with these properties is of strategic interest. Mathematical models of the polymerization processes are important tools to predict the the effect of process variables with the process productivity and the polymer microstructure.

In this work a mathematical model of the emulsion copolymerization process of butyl acrilate and vinyl acetate was elaborated. The resulting model is a system of DAE (differential algebraic equations) and was solved numerically using the function ode113 of the software MATLAB6.5R13, emplying both BDF (*backward differentiation formulas)* and NDF (*numerical differentiation formulas*) methods.

The results show that the model is able to represent reasonably well the experimental data taken from previous works of the research group, although one of the three identification parameters had been adjusted to values lower than those reported in the literature. Nevertheless, the model is functional and can be useful for process simulation.

Polynomial curves of temperature versus time variations were also studied for optimizing the polynomial coefficients, seeking the improvement (reduction) of the reaction time.

However, it was observed that DAE implementation is complicated and demands further carefull procedures for generating consistent initializion conditions and for attributing good initial values for the model parameters, presenting difficulties in the model identification step.

“No mesmo momento em que Bastian encontrou os marinheiros da névoa na cidade de Iskal, Xayíde chegou com seus gigantes negros ao lugar da charneca onde o cavalo metálico de Bastian se fizera em pedaços. Pressentiu nesse momento que nunca mais o encontraria. Quando, mais tarde, chegou junto do barranco de terra, seguindo o rastro de Bastian, seu pressentimento transformou-se em certeza. Se ele tinha entrado na Cidade dos Antigos Imperadores, estava perdido para ela, quer tivesse ficado vivendo ali, quer tivesse conseguido fugir da cidade. No primeiro caso, teria perdido seus poderes, como todos os que ali viviam e já nada podiam desejar. . . No segundo caso, teria perdido todos os desejos de poder e grandeza. Em qualquer um dos casos, ela, Xayíde, perdera o jogo.” (MICHAEL ENDE, 1993)

S Í M B O L O S

$\phi_i^{\cdot}$ fração molar de radicais tipo i

$\overline{M_w}$ massa molecular média mássica acumulada, g/mol

$\overline{M_n}$ massa molecular média numérica acumulada, g/mol

ρ velocidade de geração de radicais livres na fase aquosa, radicais cm^{-3} s^{-1}

ρ' velocidade global de absorção de radicais livres

ρ_{mi} densidade do monômero i, g/cm^3

ψ_n^h probabilidade de dessorção de um radical dipo h de uma partícula contendo n radicais

ρ_p densidade do polímero, g/cm^3

$[i]_j$ fração volumétrica do monômero i na fase j

$[i]_w$ concentração da espécie i na fase aquosa, mol/cm^3

$[M]^{sat}_w$ concentração de monômeros na fase aquosa em equilíbrio com as gotas de monômeros, mol/cm^3

ΔG energia livre de Gibbs, J/mol

a área interfacial da partícula, cm^2

A área interfacial total por volume de mistura, cm^2/cm^3

A massa de monômero A, acetato de vinila, g

A_m área total das micelas por volume de mistura, cm^2/cm^3

A_p área total das partículas, cm^2/cm^3

a_s área interfacial do emulsificante, cm^2/mol

B monômero B, acrilato de butila, g

c coeficiente de velocidade de terminação médio, s^{-1}. Fator no balanço de radicais por partícula

$C_{n,k}$ combinação de n elementos k a k

c_p concentração de radicais livres nas partículas, $radicais/cm^3$

c_w concentração de radicais livres na fase aquosa, $radicais/cm^3$

D coeficiente de difusão do radical na fase aquosa, cm^2/s

D_{ij} coeficiente de difusão de um radical monomérico j na fase i, cm^2/s

d_{pol} diâmetro da partícula de polímero, nm

E emulsificante, g

E_{ad} massa de emulsificante adsorvido, g/cm^2

E_{aq} massa de emulsificante dissolvido na fase aquosa, g

$[E]_{cmc}$ concentração micelar crítica, g/cm^3

f eficiência de decomposição do iniciador

f_i fração molar de monômero tipo i

G(s) função geratriz

g_i fator relacionado ao efeito gel para homopolimerização tipo i

I concentração de iniciador, mol/cm^3

I massa de iniciador, g

I_p índice de polidispersidade

j_{ctc} tamanho crítico do radical para nucleação homogênea

$k_{0,}$ k constante de velocidade de dessorção específica

k_{am} constante de velocidade de absorção de radicais por micelas, cm^3 mol^{-1} s^{-1}

k_{ap} constante de velocidade de absorção de radicais por partículas, cm^3 mol^{-1} s^{-1}

k_{cmic} constante cinética de velocidade de absorção de radicais por micelas

k_{cpt} constante cinética de velocidade de absorção de radicais por partículas

k_d constante de velocidade da reação de decomposição do iniciador, s^{-1}

k_{dav} coeficiente de velocidade de dessorção global, s^{-1}

k_{des} constante de velocidade do processo de dessorção, s^{-1}

k_{di} coeficiente de velocidade de dessorção individual para radical unitário tipo i, s^{-1}

k_f constante de velocidade de dessorção de radicais livres, s^{-1}

$k_{fi,j}$ constante de velocidade da reação de transferência de cadeia do radical com centro ativo em i para monômero j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{fiT} constante de velocidade da reação de transferência de cadeia do radical com centro ativo em i para agente de transferência de cadeia, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{h0} constante de velocidade do processo de nucleação homogênea, s^{-1}

K_h^{pw} coeficiente de partição do radical h entre a fase aquosa e a fase partículas

K^i_j coeficiente de partição do monômero j entre a fase i e a fase aquosa

k_{ij} constante de velocidade da reação de propagação do radical com centro ativo em i com monômero j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{ij} constante de velocidade de propagação de radical com centro ativo em i com monômero tipo j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{iTj} constante de velocidade de propagação do radical agente de transferência de cadeia com monômero tipo j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{mf} constante de velocidade de reação de transferência de centro ativo a monômero, cm^3 mol s^{-1}

k_p constante de velocidade da reação de propagação nas partículas, cm^3 mol^{-1} s^{-1}

k_p constante global de velocidade da reação de propagação, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_t constante de velocidade de terminação

k_{t0} constante de velocidade de terminação quando a concentração de polímero é virtualmente nula, cm^3 mol^{-1} s^{-1}

k_{tav} constante de velocidade de terminação média, cm^3 mol s^{-1}

k_{tcij} constante de velocidade da reação de terminação por combinação do radical com centro ativo em i com radical com centro ativo em j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{tdij} constante de velocidade da reação de terminação por desproporcionamento do radical com centro ativo em i com radical com centro ativo em j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

k_{tij} constante de velocidade da reação de terminação do radical com centro ativo em i com radical com centro ativo em j, mol^{-1} cm^3 s^{-1}

L_k k-ésimo momento da distribuição numérica de tamanho de cadeia

L_{mk} k-ésimo momento da distribuição mássica de tamanho de cadeia

M concentração de monômeros nas partículas, mol/cm^3

M massa total de monômero, g

M_i concentração de monômero i, mol/cm^3

m_{ij} relação do número equivalente de segmentos dos componentes i e j

m_n massa molecular média numérica das cadeias poliméricas

M_n massa molecular média numérica instantânea, g/mol

M_r concentração de polímero morto, mol/cm^3

m_w massa molecular média mássica das cadeias poliméricas

M_w massa molecular média mássica instantânea, g/mol

N concentração de partículas, partículas/cm^3

n número de radicais livres por partícula

N_{1ss} número de partículas com um radical no estado estacionário

N_{Av} Número de Avogadro

N_c concentração de partículas, cm^{-3}

$\tilde{n}_{calc}$ número médio de radicais por partícula calculado

N_{j0} quantidade inicial de monômero j, mol

n_M^0 massa inicial de monômeros, g

N_n concentração de partículas com n radicais livres

$\tilde{n}_{obs}$ número médio de radicais por partícula observado

N_p número de partículas

$\tilde{n}_{ss}$ número médio de radicais por partícula em estado estacionário

n_T concentração total de radicais livres nas partículas, radicais/cm^3

P copolímero, g

p probabilidade de sucesso num único experimento

P(k) probabilidade de k sucessos

P_A monômero A incorporado ao copolímero, g

P_i^f probabilidade de o radical polimérico possuir centro ativo no monômero i na fase f

$P_{m,n}$ concentração de cadeias poliméricas inativas contendo m monômeros tipo i e n monômeros tipo j, mol/cm^3

PM_j peso molecular da espécie j, g/mol

P_n concentração de radicais livres poliméricos de tamanho n nas partículas. probabilidade de uma cadeia apresentar tamanho n.

P_r concentração de radicais livres poliméricos, mol/cm^3

Q_k k-ésimo momento da distribuição numérica de massa molecular

Q_k momento da distribuição numérica de massa molecular média das cadeias poliméricas inativas

Q_{mk} k-ésimo momento da distribuição mássica de massa molecular

r raio da partícula, cm

$R^{\cdot}_1$ concentração total de radicais com centro ativo no monômero tipo 1, mol/cm^3

$R^{\cdot}_2$ concentração total de radicais com centro ativo no monômero tipo 2, mol/cm^3

$R^{\cdot}_i$ concentração de radicais primários, mol/cm^3

$R^{\cdot}_{m,n,k}$ concentração de radicais formados por m monômeros tipo i, n monômeros tipo j e centro ativo no monômero k={i,j}.

R_1 concentração total de radicais unitários na fase aquosa, mol/cm^3

R_{aq} concentração total de radicais na fase aquosa, mol/cm^3

R_{ent} concentração de radicais passíveis de captura por micelas ou partículas, mol/cm^3

r_i raio da fase i, cm

r_i razão de reatividade do comonômero i

R_{i1} cinética de iniciação do iniciador, mol cm^{-3} s^{-1}

R_{jctc_1} concentração total de radicais de tamanho jctc-1, mol/cm^3

R_p velocidade da reação de propagação, mol cm^{-3} s^{-1}

R_p velocidade global de polimerização, mol cm^{-3} s^{-1}

R_t velocidade da reação de terminação, mol, cm^{-3} s^{-1}

S massa total de emulsificante, g/cm^3

S_m massa de emulsificante nas micelas, g/cm^3

S_p massa de emulsificante adsorvido nas partículas, g/cm^3

T concentração de agente de transferência de cadeia, mol/cm^3

T temperatura absoluta, K

T temperatura de polimerização

t tempo

$T^{\cdot}$ concentração de agente de transferência de cadeia ativo, mol/cm^3

t_1 tempo a partir do qual as micelas encontram-se extintas, s

T_g temperatura de transição vítrea

T_{gmi} temperatura de transição vítrea do monômero i

T_{gp} temperatura de transição vítrea do copolímero

T_{gpi} temperatura de transição vítrea do homopolímero i

v volume de uma partícula, cm^3

V_{aq} volume da fase aquosa, cm^3

V_F volume livre

V_{Fc} volume livre crítico

V_i volume do monômero i, cm^3

V_{ij} volume do monômero i na fase j, cm^3

V^i_j volume do monômero j na fase i, cm^3

v_j volume molar do componente j, cm^3/mol

V_p volume da fase partículas, cm^3

v_p volume da partícula inchada com monômero, cm^3

V_p volume total das partículas, cm^3

V_{pol} volume do polímero, cm^3

V_w volume da água, cm^3

W água, g

$W_{f,fit}$ curva de distribuição de temperatura de transição vítrea

X_e taxa de entrada da espécie X, g/min

x_j conversão do monômero j

X_M conversão

X_{Mc} conversão crítica

x_n probabilidade de uma cadeia ativa permanecer ativa após n transições

y_A fração molar de A no copolímero

Y_{ij} momento da distribuição numérica de massa molecular média dos radicais

z tamanho crítico do radical livre na fase aquosa a partir do qual pode vencer a força eletrostática e ser absorvido por partículas ou micelas

α coeficiente de partição de monômeros entre fase partículas e fase aquosa

α_{mi} coeficiente de expansão para o monômero i

α_p coeficiente de expansão para o copolímero

β razão entre as cinéticas de terminação e de absorção

adimensional dado pela razão entre a cinética de terminação por combinação e a cinética de propagação

γ constante usada no cálculo do parâmetro de interação

δ_i fator em função da razão entre a cinética de terminação e o quadrado da de propagação, $(cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1})^{1/2}$

δ_i parâmetro de solubilidade para o monômero i

δ_{pj} parâmetro de solubilidade para o polímero j

ε coeficiente de contração volumétrica quando monômero livre passa a monômero incorporado

λ média das distribuições binomial e Poisson; variância de Poisson

μ velocidade de expansão volumétrica

μ_n tamanho médio numérico das cadeias poliméricas

μ_w tamanho médio mássico das cadeias poliméricas

σ tensão superficial, dina/cm. Parcela do balanço de radicais por partícula, s^{-1}

σ_{mn}^2 variância da distribuição numérica de massa molecular

τ tempo no qual surge uma partícula, s

τ adimensional que agrupa processos de terminação por desproporcionamento, de transferência de cadeia a monômero e a agente de transferência de cadeia em relação à cinética de propagação

τ_p tempo de vida de um radical livre, s

Φ^i_j fração volumétrica do componente j na fase i

χ_{jk} parâmetros de interação do copolímero

Índice

1. INTRODUÇÃO 25

1.1. OBJETIVOS 26

1.2. ESTRUTURA DE APRESENTAÇÃO DA TESE 27

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA 28

2.1. MODELO QUALITATIVO DE HARKINS E COLABORADORES 28

2.2. MODELO DE SMITH & EWART 30

2.3. ABORDAGENS MATEMÁTICAS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO 41

2.3.1. FUNÇÕES GERATRIZES 41

2.3.2. APROXIMAÇÃO POR VARIÁVEL CONTÍNUA 44

2.3.3. MÉTODOS ESTOCÁSTICOS 45

2.3.4. MÉTODO DOS MOMENTOS 48

2.3.5. MÉTODO PSEUDOCINÉTICO 57

2.4. DIVISÃO CLÁSSICA DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO 61

2.4.1. PRIMEIRO ESTÁGIO 62

2.4.1.1. NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA 63

2.4.1.2. NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA 63

2.4.2. SEGUNDO ESTÁGIO 64

2.4.2.1. EQUILÍBRIO - POTENCIAL QUÍMICO 65

2.4.2.2. EQUILÍBRIO - COEFICIENTES DE PARTIÇÃO 66

2.4.3. TERCEIRO ESTÁGIO 68

2.5. ENTRADA E SAÍDA DE RADICAIS LIVRES DAS PARTÍCULAS 70

2.5.1. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA 74

3. MODELO MATEMÁTICO 79

4. METODOLOGIA 84

4.1. ESTRATÉGIA SEQÜENCIAL 84

4.2. IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO 91

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 100

5.1. IDENTIFICAÇÃO DO MODELO 100

5.2. RESULTADOS DO MODELO 103

5.3. PERFIS DE Ñ 136

5.4. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE 150

5.5. OTIMIZAÇÃO 161

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 175

6.1. CONCLUSÕES 175

6.2. SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES 175

7. BIBLIOGRAFIA 177

A P Ê N D I C E 1 185

A P Ê N D I C E 2 200

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura básica das rotinas confeccionadas 86

Figura 2: Estrutura básica da rotina otimiza.m.....88

Figura 3: Estrutura básica da rotina identifica.m. 89

Figura 4: Estrutura básica da rotina integra.m. 90

Figura 5: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba9 e bvba1. VA/BA=30/70; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34..104

Figura 6: Conversão dos comonômeros acrilato de butila (BA) e acetato de vinila (VA) em processo de copolimerização. Não considera polimerização na fase aquosa. VA/BA=50/50. Kong *et al.* (1988). 105

Figura 7: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba4 e bvba2. VA/BA=70/30; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34..108

Figura 8: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba10 e bvba13. VA/BA=70/30; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,55.109

Figura 9: Cinética de homopolimerização do acrilato de butila (BA) e do acetato de vinila (VA), conforme obtido por Kong *et al.* (1988). 111

Figura 10: Cinética de copolimerização do acrilato de butila (BA) com o acetato de vinila (VA), segundo KONG *et al.* (1988). VA/BA=50/50.....112

Figura 11: Variação do valor da constante global de velocidade de reação de propagação em função da fração de acrilato de butila (BA) na mistura reagente em processo de copolimerização batelada de BA e VA. (k_{pBA}=200;k_{pVA}=4000;r_{BA}=7,2;r_{VA}=0,08). KONG *et al.* (1988). 115

Figura 12: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba1 e bvba2. T=70^{0}C; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34. 117

Figura 13: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba3 e bvba12. T=60^{0}C; I=0,002; E=0,028; M/H2O=0,34. 118

Figura 14: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba3 e bvba12. T=60^{0}C; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34. 119

Figura 15: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba2 e bvba6. T=70^{0}C; VA/BA=70/30; E=0,014; M/H2O=0,34..121

Figura 16: Cinética estacionária de reação de propagação para polimerização em emulsão semeada de estireno, em função da concentração de iniciador (perssulfato). Observa-se que a cinética atinge um patamar para valores de [I] superiores a aproximadamente 10^{-2}M. GILBERT (1995). 122

Figura 17: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba3 e bvba11. T=60^{0}C; VA/BA=30/70; I=0,002;E=0,028.....126

Figura 18: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba10 e bvba4. T=60^{0}C; VA/BA=70/30; I=0,002;E=0,014.....126

Figura 19: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba2 e bvba6. T=70^{0}C; VA/BA=70/30; I=0,002; E=0,014.....127

Figura 20: Perfil temporal de diâmetro de partícula obtida em polimerização em emulsão de BA-VA. (I) VA/BA=80/20 m/m. (II) VA/BA=50/50 m/m. (KONG *et al.*, 1988). 128

Figura 21: Conversão temporal. 70^{0}C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba1 e bvba5 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).....129
Figura 22: Diâmetro *versus* Conversão. 70^{0}C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba1 e bvba5 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002)....130
Figura 23: Conversão temporal. 70^{0}C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba2, bvba6 e bvba13 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002)....131
Figura 24: Diâmetro *versus* Conversão. 70^{0}C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba2, bvba6 e bvba13 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002). 131
Figura 25: Conversão temporal. 60^{0}C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba3, bvba7 e bvba9 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002)....132
Figura 26: Diâmetro *versus* Conversão. 60^{0}C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba3, bvba7 e bvba9 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002)....133
Figura 27: Conversão temporal. 60^{0}C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba4, bvba10 e bvba12 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002)....134
Figura 28: Diâmetro *versus* Conversão. 60^{0}C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba4, bvba10 e bvba12 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002). 135
Figura 29: Curvas de número médio de radicais por partícula, ñ, previstas para os ensaios bvba1 e bvba2 (SALDIVAR *et al.*, 2002).....136
Figura 30: Variação do número médio de radicais por partícula em função da conversão. Modelo CASELLA (1999) e experimento (SBA12, ARAÚJO, 1997).....137
Figura 31: Efeito das concentrações de iniciador (persulfato de potássio) e de emulsificante (lauril sulfato de sódio) no número de partículas (N_T). Polimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) a 50^{0}C. (NOMURA *et al.* 1971) 138
Figura 32: Efeito das concentrações de iniciador (persulfato de potássio) e de emulsificante (lauril sulfato de sódio) no grau de polimerização médio viscoso, que se relaciona linearmente com o grau de polimerização médio numérico (P_μ=1,82P_N). Polimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) a 50^{0}C. (NOMURA *et al.* 1971).....138
Figura 33: Comparação entre o número médio de radicais livres por partícula observado e calculado ($ñ_{obs}/ñ_{calc}$). Iniciador (persulfato de potássio), emulsificante (lauril sulfato de sódio). Polimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) a 50^{0}C. (NOMURA *et al.* 1971).....139
Figura 34: Esquema de mecanismo de entrada e saída de radicais livres das partículas. (FORCADA & ASUA, 1990) 142
Figura 35: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba1 144
Figura 36: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba2. 145
Figura 37: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba3. 145

Figura 38: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba4. 145
Figura 39 Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba5 146
Figura 40: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba6146
Figura 41: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba7146
Figura 42: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba8147
Figura 43: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba9147
Figura 44: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba10 147
Figura 45: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba11 148
Figura 46: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba12 148
Figura 47: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba13 148
Figura 48: Sensibilidade simples bvba1. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 151
Figura 49: Sensibilidade simples bvba1. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 151
Figura 50: Sensibilidade simples bvba1. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 152
Figura 51: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 153
Figura 52: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —)..... 154
Figura 53: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 154
Figura 54: Sensibilidade simples bvba2. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 155
Figura 55: Sensibilidade simples bvba2. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 156
Figura 56: Sensibilidade simples bvba2. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —)..... 156
Figura 57: Sensibilidade simples bvba3. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 157
Figura 58: Sensibilidade simples bvba3. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 158
Figura 59: Sensibilidade simples bvba3. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 158

Figura 60: Sensibilidade simples bvba11. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 159

Figura 61: Sensibilidade simples bvba11. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 160

Figura 62: Variações no perfil de ñ em função de variações no parâmetro f_{cmic} para bvba1. O maior pico corresponde a f_{cmic}, o menor a $1,5f_{cmic}$ e o intermediário a $1,2f_{cmic}$. 161

Figura 63: Perfis de otimização paramétrica de T para bvba13. $T_0=62^0C$, $T_{otm}=80^0C$. $t_{reação}=45,6$ minutos. 162

Figura 64: Perfil de temperatura fornecido pelo otimizador (bvba13). Obtido através de otimização dos parâmetros da distribuição. Resposta otimizada obtida para os seguintes valores dos parâmetros: $a_0=3,4717$; $a_1=7,1427$ e $a_2=-6,2159$. 164

Figura 65: perfil temporal do número médio de radicais por partícula, ñ, após otimização dos parâmetros do perfil parabólico de temperatura para as condições iniciais correspondentes ao ensaio bvba13. 165

Figura 66: Perfis de conversão, composição do copolímero e diâmetro de partícula, após otimização dos parâmetros do perfil temporal parabólico de temperatura. Resultados experimentais do ensaio bvba13 mantidos para efeito de comparação. 166

Figura 67: Perfis de conversão, composição do copolímero e diâmetro de partícula, após otimização dos parâmetros do perfil temporal parabólico de temperatura. Resultados experimentais do ensaio bvba1 mantidos para efeito de comparação. 167

Figura 68: Perfil de temperatura fornecido pelo otimizador (bvba1). Obtido através de otimização dos parâmetros da distribuição. Resposta otimizada obtida para os seguintes valores dos parâmetros: $a_0=3,53$; $a_1=100$ e $a_2=-200$. 168

Figura 69: perfil temporal do número médio de radicais por partícula, ñ, após otimização dos parâmetros do perfil parabólico de temperatura para as condições iniciais correspondentes ao ensaio bvba1. 169

Figura 70: Perfil de temperatura otimizado (bvba1) para condições iniciais de busca distintas daquelas utilizadas na Figura 68. $a_0=3,1$; $a_1=100$; $a_2=100$; $T_0=70^0C$. 170

Figura 71: Perfil de ñ para bvba1 associado ao perfil otimizado de temperatura apresentado na Figura 70. 170

Figura 72: Perfis de conversão, composição do copolímero e diâmetro de partícula para bvba1 associados ao perfil de temperatura otimizado apresentado na Figura 70. 171

Figura 73: Perfil de temperatura otimizado (bvba3). $a_0=3,430$; $a_1=55,78$; $a_2=149,75$; $T_0=70^0C$; X=99%. 172

Figura 74: temporal de ñ para bvba3 em função do perfil de temperatura apresentado na Figura 73. 173

Figura 75: Perfis de conversão, composição e diâmetro de partícula (bvba3) após otimização do perfil temporal de temperatura para minimização do tempo de reação. 173

Figura 76: Sensibilidade simples bvba4. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 186

Figura 77: Sensibilidade simples bvba4. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 186
Figura 78: Sensibilidade simples bvba4. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 187
Figura 79: Sensibilidade simples bvba5. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 187
Figura 80: Sensibilidade simples bvba5. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 188
Figura 81: Sensibilidade simples bvba5. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 188
Figura 82: Sensibilidade simples bvba6. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 189
Figura 83: Sensibilidade simples bvba6. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 189
Figura 84: Sensibilidade simples bvba6. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 190
Figura 85: Sensibilidade simples bvba7. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 190
Figura 86: Sensibilidade simples bvba7. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 191
Figura 87: Sensibilidade simples bvba7. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 191
Figura 88: Sensibilidade simples bvba8. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 192
Figura 89: Sensibilidade simples bvba8. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 192
Figura 90: Sensibilidade simples bvba8. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 193
Figura 91: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 193
Figura 92: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 194
Figura 93: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 194
Figura 94: Sensibilidade simples bvba10. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 195
Figura 95: Sensibilidade simples bvba10. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 195
Figura 96: Sensibilidade simples bvba10. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 196

Figura 97: Sensibilidade simples bvba12. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —). 196

Figura 98: Sensibilidade simples bvba12. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 197

Figura 99: Sensibilidade simples bvba12. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 197

Figura 100: Sensibilidade simples bvba13. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 198

Figura 101: Sensibilidade simples bvba13. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —). 198

Figura 102: Sensibilidade simples bvba13. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —)..... 199

Índice de Tabelas

Tabela 1: Especificações dos ensaios experimentais cujos dados validam o presente trabalho. (Araújo, 1997) 100

Tabela 2: Valores dos parâmetros usados no modelo (1= acetato de vinila, 2= acrilato de butila) . 101

1. Introdução

Emulsões poliméricas são dispersões coloidais de partículas de polímeros com dimensões típicas entre 50 e 500 nm, dispersas em meio aquoso. São muito usadas em diferentes aplicações, tais como tintas à base de água (sem solventes), adesivos, recobrimentos e vernizes, entre as mais frequentes. Há também outras aplicações, tais como, reagentes para imunoensaios (tipo ELISA) ou veículos em estudos e aplicações farmacológicas de liberação específica de droga. A produção industrial destes polímeros em emulsão é usualmente realizada por meio de processos chamados de polimerização em emulsão, nos quais tipicamente são usados monômeros pouco solúveis em água, emulsificantes (iônicos e/ou não iônicos), e iniciadores solúveis em fase aquosa (usualmente persulfatos); além de outros componentes (aditivos, agentes de transferência de cadeia, etc.).

O processo de copolimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) e acrilato de bultila (BA) é industrialmente importante por seu uso na produção de emulsões poliméricas usadas na indústria de tintas e recobrimentos. O uso deste par de conomômeros é interessante, pois permite produzir copolímeros com diferentes valores de temperatura de transição vítrea (Tg), uma vez que os correspondentes homopolímeros apresentam valores de Tg bem diferentes; o poli(acetato de vinila) apresenta Tg ao redor de 29°C e o poli(acrilato de n-butila) ao redor de -54°C. Variando-se a composição do copolímero, é possível obter copolímeros com distintos valores de Tg.

Este sistema de copolimerização, entretanto, está sujeito a grandes desvios de composição (“composition drift”), devido a grande diferença de reatividade entre os dois monômeros. Num processo de polimerização industrial é necessário que a composição do copolímero formado em cada instante dentro do reator tenha composição constante, pois de outro modo o copolímero produzido apresentaria grandes diferenças de composição (teor dos dois conomômeros incorporados ao polímero), o que tornaria a faixa de temperatura de transição vítrea alargada e pouco definida.

Para o adequado projeto e análise de processos de polimerização, é necessário dispor de modelo matemático representativo do processo. O modelo

permite um melhor entendimento do comportamento do processo, um melhor conhecimento da inter-relação entre as diferentes variáveis operacionais e as propriedades do polímero e a produtividade do processo, sendo importante não apenas no projeto de novos reatores como também no controle, na operação segura, e na otimização das condições de operação de reatores de polimerização existentes. São também importantes para a realização de estudos do tipo “what if”, visando antecipar a influência das variáveis de processo e de mudanças na receita, do tipo de reator, ou da forma de operação da reação de polimerização.

Diversos trabalhos têm sido feitos no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP com o objetivo de desenvolver e aperfeiçoar modelos representativos para processos de polimerização em emulsão, para diferentes sistemas de copolimerização (CASELLA, 1999; ARAÚJO, 1997; ARAÚJO, 1992; MARINANGELO, 2005; MARIANGELO, 2010; ARAÚJO & GIUDICI, 2003; HIROTA *et al.*, 2006), bem como para o desenvolvimento de processo contínuo de polimerização em emulsão (PALMA, 2002; CARVALHO, 2008), de monitoramento em linha de processos de polimerização em emulsão (SILVA, 2009; FREIRE, 2003; CHICOMA-LARA, 2009; HIROTA, 2009; REIS et al., 2004), de otimização de processos de polimerização em emulsão (ARAÚJO & GIUDICI, 2003, SAYER et al., 2006).

O presente trabalho se insere nesta linha de pesquisa, visando contribuir no esforço do grupo de pesquisa, e objetiva o desenvolvimento de modelo matemático do processo de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de n-butila.

1.1. Objetivos

Esse trabalho possui como objetivos principais

- desenvolver um modelo matemático do processo de copolimerização em emulsão do sistema acrilato de butila/acetato de vinila (BA/VA),

- ajustar o modelo a um conjunto de dados experimentais disponíveis de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, e

- ilustrar a utilização do modelo para um estudo de otimização do processo de polimerização.

1.2. Estrutura de apresentação da tese

O presente trabalho encontra-se estruturado em sete capítulos. Neste primeiro capítulo expõe-se a estrutura de apresentação do trabalho, com uma breve introdução ao conteúdo de cada capítulo; além da contextualização do trabalho na linha de pesquisa e dos seus *objetivos*.

A introdução teórica deste trabalho encontra-se no capítulo 2, que apresenta uma exposição de alguns dos principais estudos clássicos sobre polimerização, dificuldades de modelagem matemática e algumas das principais abordagens empregadas pelos pesquisadores que lidaram com essas dificuldades.

O modelo matemático é apresentado no capítulo 3. Compreende um conjunto de equações diferenciais que descrevem a dinâmica do sistema reacional e um conjunto principal de equações algébricas adicionais. Esse sistema algébrico diferencial com pouco mais de uma dúzia de equações constitui o conjunto principal de equações do modelo. As demais equações utilizadas nos cálculos encontram-se no Apêndice 2.

A metodologia utilizada encontra-se no capítulo 4 e, essencialmente, apresenta o método numérico sequencial para solução de sistemas algébrico-diferenciais, além de uma descrição do processo de implementação do modelo matemático.

No capítulo 5, os resultados são apresentados e discutidos. Esse capítulo subdivide-se em cinco seções, cada uma tratando de um aspecto distinto dos resultados do trabalho. A primeira dessas seções discute os problemas relacionados à identificação; enquanto os r*esultados* propriamente ditos encontram-se nas seções 2 e 3. Os resultados de análise de sensibilidade simples foram deixados para a seção 4 e, finalmente, os resultados de otimização simples são apresentados na seção 5.

Encerra-se o texto, no capítulo 6, com a síntese das principais conclusões obtidas e com recomendações e sugestões para continuidade de trabalhos futuros.

2. Introdução Teórica

Neste capítulo, parte do esforço de teorização e tratamento dos processos de polimerização é apresentada. O capítulo inicia-se com as abordagens qualitativas de HARKINS (1945) e colaboradores, cujas concepções iniciais possibilitaram o estabelecimento de uma base conceitual para a modelagem matemática posterior que, como não poderia deixar de ser, ramificou-se em formas mais complexas, enfrentando, não raramente, dificuldades relacionadas a limitações da ferramenta matemática para a descrição do modelo.

A utilização de séries matemáticas e procedimentos estocásticos procuram fornecer respostas mais adequadas à complexidade intrínseca do tipo de sistema físico estudado, tipicamente composto por populações tão numerosas quanto a escala de Avogadro.

2.1. Modelo qualitativo de Harkins e colaboradores

Segundo HARKINS (1945), atenção adequada ao estudo cinético da polimerização em emulsão ocorreu somente a partir de janeiro de 1943 quando se tentava elucidar qual o *locus* reacional efetivo da polimerização. O desaparecimento das micelas na fase inicial do processo sugeria serem elas o locus principal da iniciação dos núcleos poliméricos. Todavia, observa que se evidenciaram dois tipos de *locus*, um para a iniciação dos núcleos poliméricos e outro para a produção ostensiva da massa polimérica.

Talvez seja interessante observar que durante essas investigações iniciais, esse pesquisador e seus colegas obtiveram ‘considerável evidência mostrando que as gotas também constituíam um locus para a iniciação dos núcleos poliméricos’. Aparentemente, essa conclusão foi induzida pela presença de núcleos poliméricos mesmo quando a concentração inicial de emulsificante encontrava-se abaixo da concentração micelar crítica (CMC), ou mesmo quando o emulsificante encontrava-se praticamente ausente.

Nota-se, ainda, que durante essas pesquisas incipientes, resultados de raios-x e tensão superficial, entre outros obtidos por esses pesquisadores, induziram-nos a considerar a possibilidade desses radicais poliméricos serem exportados das

micelas e gotas para a fase aquosa. Além disso, a progressiva conversão de monômero em polímero, supostamente, levou-os a imaginar que a proporção monômero/polímero dentro das partículas, de modo geral, decresceria com a formação desses polímeros (HARKINS, 1945; HARKINS & STEARNS, 1946; STEARNS & HARKINS, 1946).

Entretanto, pouco depois, HARKINS (1946) notara que novas observações sugeriam serem as gotas menos importantes como *locus* de iniciação do que se admitira anteriormente, por não haver evidências de maior participação delas no processo além daquela como reservatório de monômeros para a reação de polimerização que se processaria predominantemente dentro das partículas. Esse pesquisador cita experimentos realizados por alguns de seus colegas - Stearns, Corrin e Oppenheimer - nos quais, em um deles observara-se a 50°C, a formação de um número de partículas da ordem de 10^{12} partículas/cm^{3} para a polimerização do estireno - 10^{11}partículas/cm^{3} para o isopreno - num sistema desprovido de micelas, mostrando que estas não seriam imprescindíveis para a nucleação de partículas. No outro tipo de experimento, o principal fenômeno observado, em numerosos ensaios, foi o desaparecimento progressivo, por difusão, de uma gota de estireno ou de isopreno, cujas moléculas migraram para micelas adjacentes.

É interessante observar, entretanto, que HARKINS (1946) faz menção a gotas de monômero-polímero formadas a partir das gotas de monômero. Embora se possa pensar tratar-se apenas de uma questão de terminologia, quando as referidas gotas de monômero-polímero significariam, de fato, as atuais partículas de monômero-polímero, pode-se, também, supor que esse pesquisador estivesse sendo preciso ao diferenciar gotas *de* monômero de gotas de monômero-polímero e de partículas de polímero-monômero na tentativa de descrever o comportamento específico das gotas segundo o modelo em desenvolvimento em sua mente. Nesse sentido, esse pesquisador afirmara que os monômeros das gotas de monômero difundiram para as micelas até que essas gotas reduziram seu diâmetro a cerca de 10% do diâmetro original, quando a difusão de monômeros cessara, uma vez que as gotas de monômero-polímero, agora, seriam constituídas quase que exclusivamente de polímero, sendo mais densas que a fase contínua, não esféricas e deformadas.

Décadas depois esse tipo de discussão ainda ocorria na literatura. PATSIGA *et al.* (1960) argumentam, baseados em resultados de velocidade de polimerização em função do número de partículas, que as partículas não têm participação

preponderante como *lócus* principal da reação de propagação, admitindo ser na fase aquosa aonde ocorreria de fato. NOMURA *et al.* (1971) reúnem evidências a fim de mostrarem serem as partículas o principal *lócus* das reações. Nesse sentido, observaram que se o processo correspondesse àquele de polimerização em *solução* como o sugeriram PASTSIGA *et al.* (1960), a velocidade de polimerização seria cerca de 50 vezes menor que aquela observada e o grau de polimerização também estaria subestimado.

2.2. Modelo de Smith & Ewart

SMITH & EWART (1948) tentaram explicar a simultânea elevada velocidade de polimerização e os produtos de elevado peso molecular dos processos de polimerização em emulsão via radicais livres. Fundamentaram sua argumentação no processo cinético heterogêneo que gera radicais livres fora da fase na qual são consumidos pela reação de polimerização. Esses pesquisadores utilizaram a abordagem de HARKINS (1945, 1946 e 1947) quanto ao número e função das diversas fases presentes no processo de polimerização em emulsão, isto é, consideraram a existência de quatro fases: fase aquosa, fase gotas de monômero, fase micelas de emulsificante e fase partículas. A essa altura, a fase aquosa já é considerada como sendo aquela na qual ocorre a iniciação dos radicais livres; a fase gotas de monômero já possui a função de reservatório de monômeros; a fase micelas já serve como principal, mas não única, geradora de partículas; e a fase partículas é aquela na qual a massa polimérica é produzida. SMITH & EWART (1948), então, subdividiram a questão cinética da polimerização em emulsão em duas:

1) Determinação dos fatores que governam a velocidade de polimerização em uma partícula túrgida;
2) Determinação do número de tais partículas formadas.

Esses pesquisadores realizaram sua análise supondo estado estacionário para a formação de partículas com n radicais livres ativos em cada uma delas, equação (1).

(1) $$\frac{dN_n}{dt} = 0$$

N_n é a concentração de partículas com n radicais livres cada e t é o tempo.

Os principais processos considerados no equacionamento do estado estacionário em (1) foram o processo de absorção de radicais livres pelas partículas, equação (2), o processo de dessorção de radicais livres pelas partículas, equação (3), e o processo de terminação de radicais livres dentro ou fora das partículas, equação (4).

(2) $$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho'}{N}$$

(3) $$\frac{dn}{dt} = -k_0 a \frac{n}{v}$$

(4) $$\frac{dn}{dt} = -2k_t n \frac{n-1}{v}$$

Nessas equações, 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, v representa o volume de uma partícula e k_t representa a constante de velocidade de terminação.

Os processos representados nas equações (1) a (4) participam dos balanços materiais estacionários mostrados na equação (5).

(5) $$N_{n-1}\frac{\rho'}{N} + N_{n+1}k_0 a\frac{n+1}{v} + N_{n+2}k_t(n+2)\frac{n+1}{v} = N_n\{\frac{\rho'}{N} + k_0 a\frac{n}{v} + k_t n\frac{n-1}{v}\}$$

A primeira parcela no primeiro membro da equação (5) representa o processo de absorção de radicais livres por partículas com n-1 radicais livres; a segunda parcela representa o processo de dessorção de radicais livres de partículas com n+1 radicais livres e a terceira parcela representa a terminação mútua de dois radicais livres em partículas contendo inicialmente n+2 radicais livres. Essas três parcelas representam a geração de partículas com n radicais livres, N_n. As parcelas no segundo membro da equação (5) representam processos equivalentes, entretanto, consistem no desaparecimento de partículas com n radicais livres.

Observa-se que o fator 2 que aparece na equação (4) não aparece nas parcelas correspondentes da equação (5). Na equação (4) tem-se o balanço de radicais livres, enquanto na equação (5) tem-se o balanço de partículas. Em ambas, dois radicais livres desaparecem devido à terminação mútua entre eles, entretanto,

no processo representado na equação (5), isso implica no aparecimento ou no desaparecimento de apenas uma partícula com n radicais livres por evento de terminação mútua.

Ao invés de buscarem a solução geral da equação (5), SMITH & EWART (1948) optaram por examinar três casos limites relacionados ao número médio de radicais livres por partícula.

O Caso 1 de SMITH & EWART (1948) relaciona-se a um número de radicais livres por partícula, n, bastante pequeno quando comparado à unidade. Essa situação pode ocorrer quando a cinética de dessorção é muito mais intensa que a de absorção. Nessas circunstâncias, a equação (5) pode ser escrita para a primeira das diversas relações possíveis, isto é, n=0. Ao fazê-lo, verifica-se que as parcelas representativas dos processos de dessorção e de terminação no segundo membro vão a zero. No primeiro membro, a parcela de absorção se tornaria fisicamente inconsistente por depender de partículas com número negativo de radicais livres, sendo por isso desconsiderada, restando apenas as parcelas de dessorção e de terminação, esta desprezável em relação àquela, equação (6).

(6) $$N_1 k_0 \frac{a}{v} = N_0 \frac{\rho'}{N}$$

Na equação (6), o primeiro membro representa o processo de dessorção de radicais livres em partículas com um radical livre; o segundo membro representa o processo de absorção de radicais livres em partículas nas quais os radicais livres estão ausentes. Tem-se, portanto, um processo estacionário no qual a quantidade das poucas partículas com apenas um radical livre se mantém aproximadamente constante. Pode-se, ainda, simplificar a equação (6) ao observar-se que, por hipótese, o número de partículas sem radicais livres, N_0, é aproximadamente igual ao número total de partículas por unidade de volume, N. Além disso, a concentração de radicais livres nas partículas é aproximadamente igual à concentração de partículas com apenas um radical livre, N_1. Sob essas considerações, a cinética de polimerização nas partículas pode ser expressa como em (7).

(7) $$\frac{dM}{dt} = k_p M (nN) = k_p M N_1 = k_p M \frac{\rho' v}{k_0 a} = k_p M V_p c_p$$

A equação (7) representa a velocidade de polimerização por unidade de volume de mistura. M representa a concentração de monômero nas partículas; k_p representa a constante de velocidade da reação de propagação nas partículas; V_p representa o volume total das partículas e c_p representa a concentração média de radicais livres nas partículas. Essa equação pode ser rearranjada a fim de fornecer a velocidade de polimerização em função de outros parâmetros. Por exemplo, a cinética de terminação, que foi desconsiderada na equação (6) pode, neste momento, ser avaliada e inserida em (7). SMITH & EWART (1948) o fizeram considerando que o processo de terminação pode ocorrer, seja na fase aquosa, seja na fase partículas, sendo predominante numa delas apenas. Supondo-se que a velocidade de terminação na fase aquosa esteja em estado estacionário com o processo de geração de partículas nessa fase, tem-se a representação dessa condição na equação (8).

(8) $$\rho = 2k_t c_w{}^2$$

Nessa equação, ρ representa a velocidade de geração de radicais livres na fase aquosa e c_w representa a concentração de radicais livres na fase aquosa. O primeiro membro, então, representa a iniciação dos radicais livres gerados na fase aquosa, enquanto o segundo membro representa o processo de terminação mútua desses radicais nessa fase.

Caso a terminação ocorra na fase partículas, supõe-se, então, que ela ocorra imediatamente quando da absorção de radicais livres em partículas que já contenham um radical livre, equação (9).

(9) $$\frac{dn}{dt} = -2\frac{\rho'}{N}N_1 = -2\frac{\rho'^2 v}{Nk_0 a}$$

Observa-se, nessa equação, que a cinética de terminação na fase partículas foi considerada como o dobro da cinética de absorção de radicais livres pelas partículas tipo N_1. A velocidade de polimerização com terminação predominante na fase aquosa pode, portanto, ser representada pela equação (10).

(10) $$\frac{dM}{dt} = k_p M V_p \alpha \left(\frac{\rho}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Na equação (10) α representa o coeficiente de partição entre a fase partículas e a fase aquosa. Essa equação proveio da equação (7), tomando-se o primeiro membro da primeira igualdade e o segundo membro da quarta igualdade, substituindo-se neste último, c_p por α, fornecido pela equação (11) e o c_w resultante, pela expressão proveniente do rearranjo da equação (8).

(11) $$\alpha = \frac{c_p}{c_w}$$

Considerando-se, por outro lado, que a terminação predomine na fase partículas, então a expressão para a velocidade de polimerização é fornecida pela equação (12).

(12) $$\frac{dM}{dt} = k_p M \left(\frac{V_p \rho}{2k_0 a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Assim como a equação (10), a equação (12) proveio da equação (7), tomando-se o primeiro membro da primeira igualdade e igualando-o ao primeiro membro da quarta igualdade, substituindo-se ρ' pelo resultante da suposição que a velocidade de terminação nas partículas seja igual à velocidade de geração de radicais livres na fase aquosa, equação (13).

(13) $$\rho = 2\frac{\rho'^2 v}{N k_0 a}$$

SMITH & EWART (1948) supuseram que a velocidade de absorção de radicais livres iguala-se à velocidade de difusão molecular entre um meio infinito de concentração c_w e partículas de raio r desprovidas do soluto considerado, equação (14).

(14) $$\frac{\rho'}{N} = 4\pi D r c_w$$

Na equação (14) r representa o raio da partícula e D representa o coeficiente de difusão do radical na fase aquosa.

SMITH & EWART (1948) comentam que, por exemplo, 'a velocidade de polimerização independe do tamanho das partículas, dependendo apenas de seu volume total'. É um comentário interessante, talvez devido a certa ambigüidade;

todavia, aparentemente, referiam-se à não influência do tamanho da partícula na reação que se processaria em seu interior. Para uma população monodispersa essas quantidades podem ser relacionadas, equação (15).

(15) $$V_p = Nv = N\frac{4}{3}\pi r^3$$

Como para o Caso 1 há duas possibilidades para a cinética de polimerização em função do processo de terminação predominante, SMITH & EWART (1948) sugerem que seja utilizada aquela que forneça a maior velocidade de terminação.

O Caso 2 de SMITH & EWART (1948) ocorre quando a cinética de dessorção é consideravelmente mais lenta que a de absorção. Deste modo, ao entrar numa partícula tipo N_0, um radical livre permanece lá até que seja terminado devido à entrada de outro radical livre. Nesse caso, supõe-se que a cinética de terminação seja mais intensa que a de absorção.

Supondo-se k_0=0, a equação (5) pode ser simplificada, equação (16).

(16) $$N_{n-1} + N_{n+2}\beta(n+2)(n+1) = N_n[1+\beta n(n-1)]$$

Na equação (16) β representa a razão entre a cinética de terminação e a cinética de absorção, equação (17).

(17) $$\beta = \frac{k_t N}{v\rho'}$$

Se para o Caso 2 de SMITH & EWART (1948) são válidas as relações expressas em (18), então, observa-se que β>1 e, nessas condições, pode-se mostrar que (16) pode ser aproximada pela equação (19).

(18) $$k_0\frac{a}{v} << \frac{\rho'}{N} < \frac{k_t}{v}$$

(19) $$\frac{N_{n-1}}{N_n} = 1+\beta n(n-1)$$

Utilizando-se (16) e (19) pode-se expressar cada N_i em função de N_0 e β. O número total de radicais livres na mistura, n_T, será a soma ponderada das N_i, que pode ser expressa como uma série em função de N e β, equação (20).

(20) $$n_T = \sum_i iN_i = \frac{N}{2}(1 + \frac{1}{\beta} - \frac{1}{3\beta^2} + ...)$$

A equação (20) evidencia que se a cinética de terminação for suficientemente elevada em relação à cinética de absorção, então, o número total de radicais livres pode ser considerado como a metade do total de partículas. Deve-se atentar, também, para o fato de ter sido considerado por hipótese que a cinética de dessorção é extremamente lenta comparada à de absorção e à de terminação. A velocidade de polimerização para o Caso 2 de SMITH & EWART (1948) torna-se, equação (21).

(21) $$\frac{dM}{dt} = k_p M \frac{N}{2}$$

Definindo-se o tempo de vida de um radical livre como a razão entre a quantidade de radicais livres nas partículas e a cinética de terminação desses radicais, obtém-se para o Caso 2 a equação (22) quando ρ=ρ', isto é, quando se supõe que todo radical iniciado na fase aquosa seja absorvido e apareça dentro de uma partícula.

(22) $$\tau_p = \frac{N}{2\rho}$$

As equações (21) e (22) permitem concluir que quanto maior o número de partículas maior será a velocidade de polimerização e, também, maior será o tempo de vida dos radicais, implicando em maiores pesos moleculares.

O terceiro caso analisado por SMITH & EWART (1948) pode ser expresso pela relação (23). Considera-se a cinética de absorção muito mais intensa que a de terminação.

(23) $$\frac{\rho'}{N} >> \frac{k_t}{v}$$

Igualando-se a cinética de absorção à de terminação e resolvendo-se pra n, considerado suficientemente grande, obtém-se a equação (24) que possibilita expressar a velocidade de polimerização como em (25).

(24) $$n = (\frac{v\rho'}{2k_t N})^{\frac{1}{2}}$$

(25) $$\frac{dM}{dt} = k_p M \left(\frac{V_p \rho'}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Além dessas expressões para a velocidade de polimerização em situações limites, SMITH & EWART (1948) obtiveram, também, estimativas para a quantidade de partículas a serem esperadas durante processos de polimerização em emulsão. Para tanto, esses pesquisadores, novamente, analisaram situações limites. Tais limites representam particularidades quanto à área interfacial disponível para a absorção ou dessorção de radicais livres pelas partículas. Como limite superior, esses pesquisadores supuseram que a velocidade de formação de novas partículas seria igual à velocidade de formação de novos radicais livres primários a partir do iniciador durante o período de existência das micelas, equação (26).

(26) $$\frac{dN}{dt} = \rho$$

Nessas condições o número máximo de partículas deve ser formado até o momento, t_1, de extinção das micelas. Esses pesquisadores consideraram, por hipótese, que a relação monômero/polímero não se altera significativamente dentro das partículas durante sua formação, o que implica uma velocidade de expansão volumétrica constante, equação (27).

(27) $$\frac{dv}{dt} = \mu$$

Na equação (27) *v* representa o volume de uma partícula e μ representa sua taxa de expansão volumétrica. Essa equação é facilmente integrada, equação (28). Em (28) τ representa o tempo no qual a partícula surgiu.

(28) $$v(t,\tau) = \mu(t-\tau)$$

A equação (28) pode ser utilizada para obtenção do raio da partícula, supondo-a esférica, equação (29), e a partir deste, para o cálculo da área da partícula, equação (30). A área total das partículas, portanto, pode ser obtida somando-se as áreas de todas as partículas; lembrando que surgem com velocidade, ρ, de decomposição do iniciador e que essa soma deve considerar o crescimento de sua área superficial desde seu nascimento, em τ, até o tempo t_1,

quando a área total das partículas seria igual à área total das micelas no início do processo, então, essa soma pode ser representada como na equação (31).

(29) $$r(t,\tau) = [\frac{3\mu(t-\tau)}{4\pi}]^{\frac{1}{3}}$$

(30) $$a(t,\tau) = 4\pi r^2 = [(4\pi)^{\frac{1}{2}} 3\mu(t-\tau)]^{\frac{2}{3}}$$

(31) $$A_p = \rho[(4\pi)^{\frac{1}{2}} 3\mu]^{\frac{2}{3}} \int_0^t (t-\tau)^{\frac{2}{3}} d\tau = \frac{3}{5}\rho[(4\pi)^{\frac{1}{2}} 3\mu]^{\frac{2}{3}} t^{\frac{5}{3}}$$

Como a área total das micelas em t=0 é $a_s S$, o tempo t_1, no qual se extinguem pode ser calculado, equação (32).

(32) $$t_1 = (\frac{5a_s S}{3\rho[(4\pi)^{\frac{1}{2}} 3\mu]^{\frac{2}{3}}})^{\frac{3}{5}}$$

A integral da equação (26) entre t=0 e $t=t_1$ fornece o número de partículas formadas, equação (33).

(33) $$N = \rho t_1 = 0{,}53(\frac{\rho}{\mu})^{\frac{2}{5}}(a_s S)^{\frac{3}{5}}$$

A equação (33) mostra que o máximo de partículas formadas depende da cinética de decomposição do iniciador, ρ, da taxa de expansão volumétrica das partículas, μ, da área interfacial do emulsificante, a_s, e da quantidade total de emulsificante na mistura, S, além de um fator de proporcionalidade igual a 0,53.

A outra condição limite pode ser concebida como a existência de uma eficiência de absorção - por parte das micelas - de radicais primários provenientes da decomposição do iniciador, equação (34).

(34) $$\frac{dN}{dt} = \rho\frac{A_m}{A}$$

A_m é a área total das micelas por volume de mistura e A é a área interfacial total por volume de mistura. A condição em (34) mostra que nem todos os radicais livres primários produzidos geram partículas como na (26). Supondo-se que a área interfacial do emulsificante possa ser expressa como em (35), onde S, S_m e S_p representam, respectivamente, a massa total de emulsificante, a massa de emulsificante nas micelas e a massa de emulsificante adsorvido nas partículas,

todos por unidade de volume e, além disso, que essas três massas estejam relacionadas como em (36), então, A_m/A pode ser representado como em (37).

(35) $$a_s = \frac{A}{S} = \frac{A_m}{S_m} = \frac{A_p}{S_p}$$

(36) $$S = S_m + S_p$$

(37) $$\frac{dN}{dt} = \rho(1 - \frac{A_p}{a_s S})$$

O tempo t_1 em que as micelas se extinguem e o número de partículas formadas até esse instante são calculados de modo semelhante ao já visto para o caso em que a taxa de geração de novas partículas fora considerada constante, entretanto, o emprego de (37) conduz a uma situação matematicamente mais complicada, na qual a integral do balanço populacional de partículas assume a forma de uma equação de Volterra de segunda espécie, cuja solução é dada como uma série infinita. Após alguma manipulação algébrica, SMITH & EWART (1948) obtiveram o número total de partículas expresso pela equação (38).

(38) $$N = 0{,}37(\frac{\rho}{\mu})^{\frac{2}{5}}(a_s S)^{\frac{3}{5}}$$

A equação (38) representa o número mínimo de partículas que se esperaria formar numa polimerização em emulsão. Observa-se, ao comparar a (38) com a (33), que essas equações são idênticas a menos de uma constante. Além disso, a situação real, isto é, o número efetivo de partículas produzidas durante uma polimerização em emulsão estaria compreendido entre os valores fornecidos por essas duas equações e poderia ser genericamente representado como na equação (39), com *k* variando entre os limites $0{,}37<k<0{,}53$.

(39) $$N = k(\frac{\rho}{\mu})^{\frac{2}{5}}(a_s S)^{\frac{3}{5}}$$

A equação de Smith-Ewart em estado estacionário foi solucionada analiticamente por STOCKMAYER (1957) e modificada por O'TOOLE (1965). Esses pesquisadores utilizaram funções de *Bessel* modificadas de primeira espécie de ordem n para a solução, equações (40) e (41).

(40) $$\bar{n}_{ss} = \frac{h}{4}\frac{I_{-v}(h)}{I_{1-v}(h)}, v \le 1$$

(41) $$\bar{n}_{ss} = -\frac{v-1}{2} + \frac{h}{4}\frac{I_{v-2}(h)}{I_{v-1}(h)}, v \ge 1$$

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

UGELSTAD *et al.* (1967), entretanto, propuseram uma solução numérica através do cálculo de frações sucessivas, equações (42), (43) e (44).

(42) $$n = \cfrac{\frac{a^2}{8}}{m + \cfrac{\frac{a^2}{4}}{m+1+\cfrac{\frac{a^2}{4}}{m+2+\ldots}}}$$

(43) $$a = \sqrt{\frac{8k_{ap}[R]_w N_{av} V_p}{k_{tp}\Phi_p^p}}$$

(44) $$m = \frac{k_{des} N_{av} V_p}{k_{tp}\Phi_p^p}$$

Nas equações (42), (43) e (44), k_{ap} é a constante de velocidade de absorção de radicais por partículas, $[R]_w$ é a concentração total de radicais livres na fase aquosa, N_{Av} é o número de Avogadro, V_p é o volume da partícula, 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 dessorção.

Li & Brooks (1993) , entretanto, sugerem um balanço de radicais livres conforme a equação (45).

(45) $$\frac{dn}{dt} = \sigma - k_{des} n - \frac{c k_t n^2}{N_{Av} V_p}$$

A primeira parcela no segundo membro de (45) refere-se ao processo de captura e depende da concentração de radicais passíveis de absorção, R_{ent}; é a única parcela positiva nessa equação. A segunda parcela considera a perda de radicais da partícula por dessorção, com dependência linear com a própria quantidade da variável analisada; enquanto a terceira parcela do segundo membro

possui dependência quadrática com essa variável, mas depende também da cinética de dessorção e de terminação através do fator c.

O trabalho de SMITH & EWART (1948) tem o mérito, entre outros, de apresentar um modelo quantitativo para o processo de polimerização em emulsão a partir das considerações de HARKINS (1945, 1946, 1947). Pode-se, a partir de então, prever melhor o número de partículas e a conversão esperada para determinado processo. Além disso, a tradução do fenômeno em um modelo matemático auxilia em sua compreensão por organizar a abordagem dos diversos fatores que o influenciam e colaborar na geração de idéias necessárias à melhor representação dos processos envolvidos em sua descrição.

2.3. Abordagens matemáticas do processo de polimerização

Tentativas de descrição mais detalhadas do processo de polimerização em emulsão via radicais livres defrontavam-se com a imensa quantidade de equações diferenciais provenientes da descrição cinética da etapa de propagação da reação em cadeia. Supor a ausência de terminação assim como a identidade entre as constantes de velocidade, ou supor estado estacionário para os radicais livres poliméricos (HERINGTON & ROBERTSON, 1942; GEE & MELVILLE, 1944) constituíram algumas das hipóteses fundamentais entre as estratégias empreendidas a fim de possibilitar a resolução do problema.

2.3.1. Funções geratrizes

LIU & AMUNDSON (1961) propuseram um modelo matemático exploratório quanto à influência de parâmetros cinéticos e da etapa de terminação na descrição da distribuição de massa molecular, assim como na descrição da conversão. A evidência da impossibilidade de solucionar o sistema diferencial descritivo do processo de reação em cadeia com número de equações simultâneas tão elevado quanto o grau de polimerização levou-os a explorar outras abordagens para a descrição matemática do processo (LIU & AMUNDSON, 1962).

O método proposto por SCANLAN (1956) e aplicado por LIU & AMUNDSON (1962) consiste na utilização de funções geratrizes, equação (46).

(46) $$G(s) = \sum_{1}^{\infty} s^r P_r$$

Inicialmente, LIU & AMUNDSON (1962) descreveram o processo segundo o sistema diferencial representado pelas equações (47) a (50).

(47) $$\frac{dM_1}{dt} = -k_i M_1{}^n - (k_p + k_t) M_1 \sum_1^{\infty} P_r$$

(48) $$\frac{dP_1}{dt} = k_i M_1 - (k_p + k_t) M_1 P_1$$

(49) $$\frac{dP_r}{dt} = k_p P_{r-1} M_1 - (k_p + k_t) M_1 P_r \qquad , r \geq 2$$

(50) $$\frac{dM_r}{dt} = k_t M_1 P_{r-1} \qquad , r \geq 2$$

Nessas equações, P_r representa as concentrações dos radicais livres poliméricos e M_r representa as concentrações do polímero morto ou inativo. A equação (47) representa o balanço de monômero, a equação (48) representa o balanço de radical polimérico unitário, a equação (49) representa o balanço de radical polimérico de tamanho r e a equação (50) representa o balanço de polímero morto de tamanho r. Observa-se, nessas equações, que os processos considerados na cinética foram a iniciação do iniciador com a primeira unidade monomérica, a cinética de propagação e a de terminação.

Utilizando-se a função geratriz, (46), pode-se representar a soma do conjunto de equações em (48) e (49) através da equação (51).

(51) $$\frac{dG(s)}{dt} = sk_i M_1{}^n + (sk_p - k_p - k_t) M_1 G(s)$$

A equação (51) é diferencial linear de primeira ordem semelhante à equação (52), que possui solução dada pela equação (53).

(52) $$\frac{dx}{dt} = xg(t) + f(t)$$

(53) $$x = ke^{\int g(t)dt} + e^{\int g(t)dt} \int f(t) e^{-\int g(t)dt} dt \qquad , k \in \Re$$

Ao suporem a inexistência de radicais poliméricos como condição inicial, equação (54), esses pesquisadores obtiveram uma solução para a equação (51), equação (55).

(54) $$G(s)|_{t=0} = 0$$

(55) $$G(s) = \int_0^t s k_i M_1^{\,n} \exp[-(k_p + k_t)\int_{t_1}^t M_1 dt_2] \exp(k_p s \int_{t_1}^t M_1 dt_2) dt_1$$

Efetuando a expansão em série da segunda exponencial de (55) e comparando o resultado com a definição de G(s), equação (46), LIU & AMUNDSON (1962) obtiveram uma expressão que possibilita o cálculo da concentração das cadeias poliméricas ativas de tamanho r sem o conhecimento prévio de seus precursores, equação (56).

(56) $$P_r = k_i \int_0^t M_1^{\,n} \exp[-(k_p + k_t)\int_{t_1}^t M_1 dt_2](k_p \int_{t_1}^t M_1 dt_2)^{r-1} \frac{dt_1}{(r-1)!}$$

Combinando (46), (47) e (51) quando s=1, além de usar a fórmula de Stirling[1] para representar o termo fatorial, o perfil temporal de monômero, M_1, pode ser obtido, equação (57), assim como os perfis da concentração total de radicais livres, G(1), equação (58), de radicais poliméricos de tamanho r, P_r, equação (59), e o de concentração de polímero morto de tamanho r, equação (60).

(57) $$\frac{dM_1}{dt} = -k_i M_1^{\,n} - (k_p + k_t) M_1 G(1)$$

(58) $$\frac{dG(1)}{dt} = k_i M_1^{\,n} - k_t M_1 G(1)$$

(59) $$P_r = \frac{k_i}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t M_1^{\,n} \exp[(r-1)\log(k_p \int_{t_1}^t M_1 dt_2) + (r-1) - (r-1+\frac{1}{2})\log(r-1) - (k_p + k_t)\int_{t_1}^t M_1 dt_2] dt_1$$

(60) $$M_r = k_t \int_0^t M_1 P_{r-1} dt_1$$

RAY (1972) revê algumas técnicas matemáticas importantes nesse tipo de descrição do processo, isto é, na modelagem matemática de processos de polimerização.

A fim de ilustrar a aplicação dessas técnicas, esse pesquisador supõe que o processo possa ser descrito pelo sistema diferencial representado pelas equações (61), (62) e (63).

---

[1] $r! = \sqrt{2\pi} \exp[-r + (r + \frac{1}{2}) \log r]$

(61) $$\frac{dP_1}{dt} = -k_p M_1 P_1 \qquad , \; P_1(0) = P_{10}$$

(62) $$\frac{dP_n}{dt} = -k_p M_1 (P_n - P_{n-1}) \qquad , \; P_n(0) = 0$$

(63) $$\frac{dM_1}{dt} = -k_p M_1 \sum_{n=1}^{\infty} P_n \qquad , \; M_1(0) = M_{10}$$

Nessas equações, P_i representa a concentração de radicais livres e M_1 a de monômero. A equação (61) representa o balanço de radicais unitários, a equação (62) representa o balanço de radicais de tamanho n e a equação (63) representa o balanço de monômero. RAY (1972) simplifica esse sistema matemático ao considerar a seguinte transformação de variável, equação (64).

(64) $$t = \int_0^t k_p M_1 dt$$

Deste modo, ao invés de lidar com as equações (61) e (62), as substitui pelas equações (65) e (66).

(65) $$\frac{dP_1}{dt} = -P_1 \qquad , \; P_1(0) = P_{10}$$

(66) $$\frac{dP_n}{dt} = -P_n + P_{n-1} \qquad , \; P_n(0) = 0 \qquad n \geq 2$$

RAY (1972) também mostra o processo de utilização das funções geratrizes; mostra como são utilizadas para compactar o sistema diferencial de equações, simplificando-o e permitindo sua integração analítica; mostra como a solução obtida pode ser expandida em série de potência a fim de obter a estrutura matemática contida na definição das funções geratrizes e como a partir daí torna-se imediato a identificação das funções que expressam a concentração de radicais poliméricos em função do tempo e do tamanho das cadeias poliméricas, equação (67).

(67) $$P_n(t) = P_{10} \frac{t^{n-1}}{e^{-t}(n-1)!} \qquad , \; n \geq 1$$

2.3.2. Aproximação por variável contínua

RAY (1972) revê ainda outras transformações interessantes de variáveis, tais como a transformada *z*, equação (68), que origina uma expressão para a concentração de radicais livres, P_n, igual àquela em (67); ou a aproximação por

variável contínua, cuja suposição fundamental seria a possibilidade de considerar o comportamento discreto da variável n, de modo contínuo, nessas condições as equações (61) e (62) podem ser reescritas como em (69) e (70).

(68) $$F(z) = \sum_{n=0}^{\infty} z^{-n} P_n$$

(69) $$\frac{\partial P(1,t)}{\partial t} = -P(1,t) \quad , \; P(1,0) = P_{10}$$

(70) $$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = -P(n,t) + P(n-1,t) \quad , \; P(n,0) = 0 \quad n \geq 2$$

A expansão em série de *Taylor* de P(n-1,t) ao redor de P(n,t) possibilita compactar (69) e (70) como em (71).

(71) $$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = -\frac{\partial P(n,t)}{\partial n} + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P(n,t)}{\partial n^2} + o(\Delta n)^3$$

A série obtida pode ser truncada em qualquer termo. Caso seja truncada no termo de segunda ordem, pode-se utilizar como condições de contorno o fato da concentração inicial de radicais livres ser P_{10} e o fato da concentração de radicais livres ser finita para qualquer n. RAY (1972) solucionou (71), truncada no termo de segunda ordem, fazendo a analogia com o comportamento de um reator *plug flow* disperso com um pulso de traçador injetado em n=1, obtendo em coordenadas eulerianas, a solução apresentada na equação (72).

(72) $$P(n,t) = \frac{P_{10}}{\sqrt{2\pi t}} e^{-\frac{[n-(t+1)]^2}{2t}}$$

A solução obtida representa uma função gaussiana; quanto maior o n mais a resposta se aproxima da distribuição de Gauss. O método é melhor aplicado, portanto, para sistemas em que o tamanho médio das cadeias é grande. A precisão do método é fortemente influenciada pelo número de termos considerado na série de Taylor, assim como pelo tamanho médio do polímero.

2.3.3. Métodos estocásticos

O processo de crescimento dos radicais poliméricos pode, também, ser considerado como um processo estocástico segundo o qual o acréscimo de uma

unidade monomérica ao radical livre em desenvolvimento seria regido por uma função distribuição de probabilidade.

Como o evento adição ou não-adição de uma unidade monomérica constitui uma dicotomia, sua representação mais adequada poderia ser conseguida através de distribuições do tipo binomial. De acordo com a distribuição binomial, se, num único experimento, a probabilidade de sucesso é p, e a de insucesso é (1-p), então a probabilidade de k sucessos em n tentativas (k≤n) é fornecida pela equação (73).

(73) $$P(k) = C_{n,k}\, p^{k} (1-p)^{n-k}$$

Na (73), $C_{n,k}$ representa a combinação de n elementos k a k. A média dessa distribuição é np e a variância np(1-p). Quando n é bastante grande e a probabilidade p consideravelmente pequena, porém, com média aproximadamente constante e ainda finita, então, a distribuição binomial assume o aspecto da distribuição de Poisson (COSTA NETO, 1977), equações (74) e (75).

(74) $$P_r = \frac{\lambda^r e^{-\lambda}}{r!}$$

(75) $$\lambda = np$$

A (74) representa a probabilidade de *r* ocorrências de determinado evento que possua probabilidade p de ocorrência em cada experimento. A equação (75) representa a média da distribuição binomial, mas também a média e a variância da distribuição de Poisson.

Conhecida a probabilidade do evento acréscimo de uma unidade monomérica ao radical livre, então, por exemplo, a distribuição de Poisson pode ser utilizada a fim de representar o processo de propagação desse radical, equação (76).

(76) $$P_n(t) = P_{10} e^{-k_p M_1 t} \frac{(k_p M_1 t)^{n-1}}{(n-1)!}$$

Observa-se na equação (76) que ($k_p M_1 t$) representa a probabilidade de acréscimo de uma unidade monomérica ao radical livre de tamanho (n-1) que se propaga. Nesta equação, k_p é a constante cinética de velocidade de propagação, M_1 é a concentração de monômeros e t é o tempo.

Supondo-se que num sistema ocorra apenas processos reativos de propagação e terminação, a probabilidade de ocorrência de propagação pode ser

calculada como em (77), sendo a probabilidade de ocorrência de terminação fornecida pelo complemento (1-p).

(77) $$p = \frac{R_p}{R_p + R_t}$$

Cadeias de Markov podem ser utilizadas para representar esse processo estocástico através de matrizes de probabilidades de transição. A probabilidade de uma cadeia inicialmente ativa permanecer ativa após n transições seria fornecida pela (78).

(78) $$x_n = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1-p^n & p^n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-p^n \\ p^n \end{bmatrix}$$

A equação (78) mostra que para uma cadeia inicialmente ativa, [0 1], após n transições, matriz quadrada, a probabilidade dessa cadeia permanecer ativa seria p^n, enquanto a probabilidade de ela apresentar-se desativada seria $(1-p^n)$. A primeira linha da matriz quadrada representa a probabilidade de transição para uma cadeia inicialmente desativada. O elemento $a_{11}=1$ mostra que a probabilidade de uma cadeia morta permanecer morta é igual a 1 (100%), assim como o elemento $a_{12}=0$ mostra que a probabilidade de uma cadeia desativada tornar-se uma cadeia ativa é nula. O elemento a_{21} mostra que a probabilidade de uma cadeia inicialmente ativa apresentar-se desativada após n transições é $1-p^n$, assim como a probabilidade dessa cadeia ativa permanecer ativa após n transições é igual a $a_{22}=p^n$.

A probabilidade de uma cadeia apresentar tamanho n, portanto, poderá ser representada pela equação (79).

(79) $$P_n = p^n (1-p)$$

O primeiro fator da equação (79) representa a probabilidade de o radical permanecer ativo após n transições, p^n, enquanto o segundo fator, (1-p), representa a probabilidade de esse radical apresentar-se inativo na transição n+1. Essa equação assemelha-se à distribuição binomial para n sucessos em n+1 tentativas, considerando, entretanto, apenas o caso em que as n primeiras tentativas sejam todas bem sucedidas.

As representações através de cadeias de Markov são adequadas para sistemas relativamente simples, com probabilidades, p, constantes e,

preferencialmente, com um único mecanismo de reação. Situações mais complexas podem ser abordadas pelo método de Monte Carlo, o qual procura determinar a distribuição estatística de eventos de interesse através de simulação com números aleatórios e critérios de seleção (LOWRY, 1970).

2.3.4. Método dos momentos

Uma abordagem frequentemente utilizada no estudo de sistemas particulados, poliméricos em particular, é a determinação dos momentos da distribuição de massa molecular ou da distribuição de tamanho de partícula. Esses parâmetros de distribuição populacional podem representar adequadamente tanto o estado do sistema polimérico quanto descrever a distribuição de massa molecular.

RAY (1972) trabalha com quatro definições de distribuição populacional. Uma de distribuição numérica de tamanho de cadeia, uma de distribuição mássica de tamanho de cadeia, uma de distribuição numérica de massa molecular e uma de distribuição mássica de massa molecular.

Esse pesquisador define o momento k da distribuição numérica de tamanho de cadeia segundo a equação (80).

(80) $$L_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n$$

L_k representa o k-ésimo momento da distribuição numérica de tamanho de cadeia; P_n pondera n^k e representa a concentração numérica ou molar de cadeias poliméricas constituídas por n unidades monoméricas. Observa-se que o momento L_0 representa a concentração numérica ou molar total de cadeias poliméricas na mistura reacional, enquanto L_1 representa a concentração numérica ou molar total das unidades monoméricas incorporadas ao conjunto dessas cadeias.

O momento k da distribuição mássica de tamanho de cadeia encontra-se definido em (81). À semelhança de L_k, observa-se que L_{mk} representa a soma de n^k ponderado pela concentração mássica das cadeias de tamanho n, daí o n^{k+1}, ao invés de n^k, na última igualdade de (81). $L_{m0}=wL_1$ representa a concentração mássica total das unidades monoméricas.

(81) $$L_{m_k} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot (n \cdot w) \cdot P_n = w \sum_{n=1}^{\infty} n^{k+1} P_n = wL_{k+1}$$

A equação (82) representa o momento k da distribuição numérica de massa molecular. Nela, cada fator massa molecular da cadeia, nw, elevado a k, é ponderado pela concentração molar ou numérica dessas cadeias, P_n. Nota-se que Q_0 é igual a L_0, isto é, representam a concentração molar do conjunto das cadeias. Q_1=wL_1, por outro lado, representa a massa total das unidades monoméricas presentes nas cadeias.

(82) $$Q_k = \sum_{n=1}^{\infty} (n \cdot w)^k \cdot P_n = w^k L_k$$

O momento k da distribuição mássica de massa molecular, equação (83), é definido como a soma ponderada dos fatores massa molar da cadeia de tamanho n, elevados a k, pela concentração mássica dessas cadeias.

(83) $$Q_{m_k} = \sum_{n=1}^{\infty} (n \cdot w)^k \cdot (n \cdot w) \cdot P_n = \sum_{n=1}^{\infty} (n \cdot w)^{k+1} \cdot P_n = w^{k+1} L_{k+1}$$

Q_{m0}=wL_1=Q_1 e representa a massa total de monômeros nas cadeias.

Essas interpretações físicas dos momentos das distribuições possibilitam sua utilização no cálculo de quantidades médias de interesse nesses sistemas poliméricos. Por exemplo, o quociente entre o número total de unidades monoméricas pelo número total de cadeias poliméricas fornece o tamanho médio numérico ou molar das cadeias poliméricas, equação (84). Esse quociente representa a soma ponderada dos tamanhos das cadeias pelas suas respectivas frações molares.

(84) $$\mu_n = \frac{L_1}{L_0}$$

A equação (85), por seu turno, representa a soma dos tamanhos das cadeias poliméricas ponderados pelas respectivas frações mássicas. Isso fornece o tamanho médio mássico das cadeias.

(85) $$\mu_w = \frac{L_2}{L_1}$$

Analogamente, a massa molecular média numérica e a massa molecular média mássica podem ser definidas como em (86) e (87).

(86) $$m_n = \frac{Q_1}{Q_0} = w\mu_n$$

(87) $$m_w = \frac{Q_{m_1}}{Q_{m_0}} = w\mu_w$$

Assim como os tamanhos de cadeia médios, numérico e mássico, correspondem a ponderações dos tamanhos das cadeias por suas respectivas frações molares e mássicas, também as massas moleculares médias numéricas e mássicas correspondem a ponderações das massas moleculares pelas respectivas frações molares e mássicas.

Tradicionalmente, o índice de polidispersidade tem sido utilizado para ajudar a caracterizar a dispersão da distribuição de massa molecular dos sistemas poliméricos (RAY, 1972), equação (88).

(88) $$I_p = \frac{m_w}{m_n}$$

Entretanto, segundo esse pesquisador, outros índices têm sido sugeridos, embora relacionados ao I_p.

(89) $$\Delta = (I_p - 1)^{1/2} = \frac{\sigma_{m_n}}{m_n}$$

(90) $$\theta = \frac{\sigma_{m_n}{}^2}{m_n} = m_w - m_n$$

As equações (89) e (90) estão em função da variância da distribuição numérica de massa molecular, σ_{mn}^2, equação (91).

(91) $$\sigma_{m_n}{}^2 = \frac{Q_2}{Q_0} - (\frac{Q_1}{Q_0})^2$$

A equação (89) foi sugerida por LOWRY (1970) e representa uma medida da dispersão da distribuição polimérica que, segundo esse pesquisador, é mais sensível que o índice de polidispersidade.

Conforme a equação (88) mostra, o índice de polidispersidade relaciona a média da distribuição mássica de massa molecular com a média da distribuição numérica de massa molecular. O quociente entre a massa molecular média mássica

e a massa molecular média numérica é uma medida do estado disperso do sistema polimérico. Quanto maior o grau de dispersão, maior o I_p.

XIE & HAMIELEC (1993a) utilizaram o método dos momentos da distribuição de tamanho de cadeia e a compararam com a abordagem pseudo cinética. O sistema reacional considerado por esses pesquisadores inclui a etapa de iniciação da reação em cadeia, reações (92) a (96), a etapa de propagação, (97) a (100), de transferência de cadeia a monômero e a agente de transferência de cadeia, (101) a (106), além da etapa de terminação entre radicais livres, (107) a (112).

(92) $I \xrightarrow{K_d} 2R^{\bullet}{}_i$

(93) $R^{\bullet}{}_i + M_1 \xrightarrow{K_{i1}} R^{\bullet}{}_{1,0,1}$

(94) $R^{\bullet}{}_i + M_2 \xrightarrow{K_{i2}} R^{\bullet}{}_{0,1,2}$

(95) $T^{\bullet} + M_1 \xrightarrow{K_{iT1}} R^{\bullet}_{1,0,1}$

(96) $T^{\bullet} + M_2 \xrightarrow{K_{iT2}} R^{\bullet}_{0,1,2}$

(97) $R^{\bullet}_{m,n,1} + M_1 \xrightarrow{K_{11}} R^{\bullet}_{m+1,n,1}$

(98) $R^{\bullet}_{m,n,1} + M_2 \xrightarrow{K_{12}} R^{\bullet}_{m,n+1,2}$

(99) $R^{\bullet}_{m,n,2} + M_1 \xrightarrow{K_{21}} R^{\bullet}_{m+1,n,2}$

(100) $R^{\bullet}_{m,n,2} + M_2 \xrightarrow{K_{22}} R^{\bullet}_{m,n+1,2}$

(101) $R^{\bullet}_{m,n,1} + M_1 \xrightarrow{K_{f11}} P_{m,n} + R^{\bullet}_{1,0,1}$

(102) $R^{\bullet}_{m,n,1} + M_2 \xrightarrow{K_{f12}} P_{m,n} + R^{\bullet}_{0,1,2}$

(103) $R^{\bullet}_{m,n,2} + M_1 \xrightarrow{K_{f21}} P_{m,n} + R^{\bullet}_{1,0,1}$

(104) $R^{\bullet}_{m,n,2} + M_2 \xrightarrow{K_{f22}} P_{m,n} + R^{\bullet}_{0,1,2}$

(105) $R^{\bullet}_{m,n,1} + T \xrightarrow{K_{f1T}} P_{m,n} + T^{\bullet}$

(106) $R^{\bullet}_{m,n,2} + T \xrightarrow{K_{f2T}} P_{m,n} + T^{\bullet}$

(107) $R^{\bullet}_{m,n,1} + R^{\bullet}_{r,s,1} \xrightarrow{K_{td11}} P_{m,n} + P_{r,s}$

(108) $R^{\bullet}_{m,n,1} + R^{\bullet}_{r,s,1} \xrightarrow{K_{tc11}} P_{m+r,n+s}$

(109) $R^{\bullet}_{m,n,1} + R^{\bullet}_{r,s,2} \xrightarrow{K_{td12}} P_{m,n} + P_{r,s}$

(110) $R^{\bullet}_{m,n,1} + R^{\bullet}_{r,s,2} \xrightarrow{K_{tc12}} P_{m+r,n+s}$

(111) $R^{\bullet}_{m,n,2} + R^{\bullet}_{r,s,2} \xrightarrow{K_{td22}} P_{m,n} + P_{r,s}$

(112) $R^{\bullet}_{m,n,2} + R^{\bullet}_{r,s,2} \xrightarrow{K_{tc22}} P_{m+r,n+s}$

XIE & HAMIELEC (1993a) utilizaram os seguintes momentos para o cálculo da distribuição numérica ou molar de massa molecular média das cadeias em sistemas copoliméricos, equações (113) e (114).

(113) $$Y_{ij} = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}(mM_1 + nM_2)^j R^{\bullet}_{m,n,i}$$ i=1,2; j=0,1,2,...

(114) $$Q_k = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}(mM_1 + nM_2)^k P_{m,n}$$ k=0,1,2,...

Na equação (113), m representa a quantidade de unidades monoméricas tipo 1 incorporadas ao copolímero, assim como n representa a quantidade de unidades monoméricas tipo 2 incorporadas. A quantidade entre parênteses, portanto, representa a massa molar do radical livre copolimérico $R^{\cdot}_{m,n,i}$, cujo centro ativo é do tipo i (modelo terminal). A equação (114) também representa a distribuição numérica ou molar da potência k-ésima da massa molecular média das cadeias $P_{m,n}$; entretanto, essas cadeias não são de radicais livres ativos, mas de polímero morto.

XIE & HAMIELEC (1993a) utilizaram o seguinte balanço populacional para radicais livres unitários.

(115) $$\frac{d(R^{\bullet}_{1,0,1}V)}{Vdt} = R_{i1} + k_{f11}R_1^{\bullet}M_1 + k_{f21}R_2^{\bullet}M_1 + k_{iT1}T^{\bullet}M_1 - (k_{11}M_1 + k_{12}M_2)R^{\bullet}_{1,0,1} - (k_{t11}R_1^{\bullet} + k_{t12}R_2^{\bullet})R^{\bullet}_{1,0,1} - (k_{f11}M_1 + k_{f12}M_2 + k_{f1T}T)R^{\bullet}_{1,0,1}$$

A equação (115) representa o balanço de radicais livres unitários com centro ativo no monômero 1. O lado direito da equação (115) é constituído por diversos processos. A primeira parcela, R_{i1}, representa o processo de iniciação do iniciador; nota-se que esse processo é suposto de primeira ordem. A segunda parcela representa o processo de transferência de cadeia do radical livre unitário com centro ativo tipo 1 a monômero tipo 1, formando um polímero morto de tamanho 1, M_1, e um novo radical livre unitário tipo 1. A terceira parcela representa a transferência de cadeia de um radical livre unitário tipo 2 a monômero tipo 1, formando um novo radical livre unitário tipo 1 e um polímero morto unitário tipo 2, M_2. A quarta parcela representa a iniciação do agente de transferência de cadeia (T), formando um radical livre unitário tipo 1. A quinta parcela é composta por duas outras dentro dos parênteses e representa a reação de propagação dos radicais unitários tipo 1 com monômeros tipo 1 e tipo 2. A sexta parcela, também representada por uma composição de duas outras parcelas dentro de um parênteses; representa o processo de terminação dos radicais livres unitários tipo 1 com o restante dos radicais livres disponíveis para reação de terminação. Finalmente, a sétima e última parcela, também composta, constituída por três outras parcelas, representa o

processo de transferência de cadeia de radicais livres unitários tipo 1 a monômeros M_1, M_2 e a agentes de transferência de cadeia.

Naturalmente, as parcelas negativas representam o consumo de $R^{\bullet}_{1,0,1}$ enquanto as parcelas positivas representam a introdução desses radicais livres unitários tipo 1 no sistema reacional.

Analogamente, XIE & HAMIELEC (1993a) utilizaram, também, um balanço populacional de radicais livres unitários com centro ativo no monômero 2, equação (116).

$$\frac{d(R^{\bullet}_{0,1,2}V)}{Vdt} = R_{i2} + (k_{f22}R^{\bullet}_{2} + k_{f12}R^{\bullet}_{1} + k_{iT2}T^{\bullet})M_2 - (k_{22}M_2 + k_{21}M_1)R^{\bullet}_{0,1,2} - (k_{t12}R^{\bullet}_{1} + k_{t22}R^{\bullet}_{2})R^{\bullet}_{0,1,2} - (k_{f22}M_2 + k_{f21}M_1 + k_{f2T}T)R^{\bullet}_{0,1,2} \quad (116)$$

Na equação (116) $R^{\bullet}_{0,1,2}$ representa a concentração de radicais livres unitários com centro ativo no monômero tipo 2.

Os balanços de radicais livres de tamanho m+n estão representados nas equações (117) e (118).

$$\frac{d(R^{\bullet}_{m,n,1}V)}{Vdt} = (k_{11}R^{\bullet}_{m-1,n,1} + k_{21}R^{\bullet}_{m-1,n,2})M_1 - (k_{11}M_1 + k_{12}M_2 + k_{t11}R^{\bullet}_{1} + k_{t12}R^{\bullet}_{2})R^{\bullet}_{m,n,1} - (k_{f11}M_1 + k_{f12}M_2 + k_{f1T}T)R^{\bullet}_{m,n,1} \quad (117)$$

Na equação (117), o primeiro grupo de parcelas entre parênteses representa a cinética de propagação de radicais livres com centro ativo tipo 1, constituídos por m-1 unidades monoméricas tipo 1 e n unidades monoméricas tipo 2, com monômeros tipo 1; o segundo grupo de parcelas entre parênteses representa o desaparecimento de radicais livres $R^{\bullet}_{m,n,1}$ devido a processos de propagação e terminação, enquanto o terceiro grupo de parcelas entre parênteses representa o desaparecimento desses radicais devido a processos de transferência de cadeia a monômero e a agentes de transferência de cadeia. A equação (118) representa processos semelhantes no balanço de radicais livres constituídos por m unidades tipo 1, n unidades tipo 2 e centro ativo no monômero tipo 2, $R^{\bullet}_{m,n,2}$.

$$\frac{d(R^{\bullet}_{m,n,2}V)}{Vdt} = (k_{12}R^{\bullet}_{m,n-1,1} + k_{22}R^{\bullet}_{m,n-1,2})M_2 - (k_{21}M_1 + k_{22}M_2 + k_{t12}R^{\bullet}_{1} + k_{t22}R^{\bullet}_{2})R^{\bullet}_{m,n,2} - (k_{f21}M_1 + k_{f22}M_2 + k_{f2T}T)R^{\bullet}_{m,n,2} \quad (118)$$

O balanço de polímero morto de tamanho m+n pode ser representado pela equação (119).

$$\frac{d(P_{m,n}V)}{Vdt} = \frac{1}{2}k_{tc11}\sum_{r=0}^{m}\sum_{s=0}^{n}R^{\bullet}_{r,s,1}R^{\bullet}_{m-r,n-s,1} + k_{tc12}\sum_{r=0}^{m}\sum_{s=0}^{n}R^{\bullet}_{r,s,1}R^{\bullet}_{m-r,n-s,2} +$$
$$\frac{1}{2}k_{tc22}\sum_{r=0}^{m}\sum_{s=0}^{n}R^{\bullet}_{r,s,2}R^{\bullet}_{m-r,n-s,2} + k_{td11}R^{\bullet}_{1}R^{\bullet}_{m,n,1} + k_{td12}R^{\bullet}_{1}R^{\bullet}_{m,n,2} +$$
$$k_{td21}R^{\bullet}_{2}R^{\bullet}_{m,n,1} + k_{td22}R^{\bullet}_{2}R^{\bullet}_{m,n,2} + \tag{119}$$
$$(k_{f11}M_1 + k_{f12}M_2 + k_{f1T}T)R^{\bullet}_{m,n,1} +$$
$$(k_{f21}M_1 + k_{f22}M_2 + k_{f2T}T)R^{\bullet}_{m,n,2}$$

Na equação (119), o primeiro grupo de parcelas com dupla somatória, representa a cinética de terminação por combinação entre radicais com centro ativo tipo 1; o fator ½ considera a contagem repetida da combinação de radicais nas formas $R^{\bullet}_{r,s,1}$ $R^{\bullet}_{m-r,n-s,1}$ e $R^{\bullet}_{m-r,n-s,1}$ $R^{\bullet}_{r,s,1}$. O segundo grupo de parcelas tem um significado semelhante, entretanto, representa a terminação por combinação entre radicais com centro ativo tipo 1 e radicais com centro ativo tipo 2. Analogamente, o terceiro grupo de parcelas representa a terminação por combinação entre radicais livres poliméricos com centro ativo tipo 2. A quarta parcela representa a terminação por desproporcionamento entre radicais tipo 1 e radicais $R^{\bullet}_{m,n,1}$. A quinta, sexta e sétima parcelas têm significado semelhante. Os dois últimos grupos de parcelas representam a formação de radicais livres poliméricos através da cinética de transferência de cadeia. Nessa equação, $R^{\bullet}_{1}$ e $R^{\bullet}_{2}$ representam as concentrações totais de radicais com centro ativo em monômero tipo 1 e tipo 2, respectivamente, equações (120) e (121).

$$R^{\bullet}_{1} = \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}R^{\bullet}_{m,n,1} \tag{120}$$

$$R^{\bullet}_{2} = \sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}R^{\bullet}_{m,n,2} \tag{121}$$

Utilizando funções geratrizes de momentos, o teorema da convolução para a somatória em todos os tamanhos de cadeia e supondo contração linear do volume da mistura reacional devido à incorporação dos monômeros aos polímeros, XIE & HAMIELEC (1993a) obtiveram o seguinte conjunto de equações diferenciais representando a dinâmica dos momentos das massas molares médias das populações, seja de radicais livres, seja de polímero morto, equações (122) a (138).

(122) $$\frac{dY_{10}}{dt} = \frac{\varepsilon Y_{10} R_p}{M_0} + R_{I1} + R_{fm1} + R_{iT1} + k_{21} Y_{20} M_1 - (k_{12} M_2 + k_{t11} Y_{10} + k_{t12} Y_{20} + k_{f11} M_1 + k_{f12} M_2 + k_{f1T} T) Y_{10}$$

(123) $$\frac{dY_{11}}{dt} = \frac{\varepsilon Y_{11} R_p}{M_0} - (k_{12} M_2 + k_{t11} Y_{10} + k_{t12} Y_{20} + k_{f11} M_1 + k_{f12} M_2 + k_{f1T} T) Y_{11} + k_{21} Y_{21} M_1 + (k_{11} Y_{10} + k_{21} Y_{20}) m_1 M_1 + m_1 (R_{I1} + k_{f11} Y_{10} M_1 + k_{f21} Y_{20} M_1 + k_{fT1} T^{\bullet} M_1)$$

(124) $$\frac{dY_{12}}{dt} = \frac{\varepsilon Y_{12} R_p}{M_0} - (k_{12} M_2 + k_{t11} Y_{10} + k_{t12} Y_{20} + k_{f11} M_1 + k_{f12} M_2 + k_{f1T} T) Y_{12} + m_1^2 (k_{11} Y_{10} + k_{21} Y_{20}) M_1 + 2 m_1 M_1 (k_{11} Y_{11} + k_{21} Y_{21}) + k_{21} Y_{22} M_1 + m_1^2 (R_{I1} + R_{fm1} + R_{iT1})$$

(125) $$\frac{dY_{20}}{dt} = \frac{\varepsilon Y_{20} R_p}{M_0} + R_{I2} + R_{fm2} + R_{iT2} + k_{12} Y_{10} M_2 - k_{21} Y_{20} M_1 (k_{t12} Y_{10} + k_{t22} Y_{20} + k_{f21} M_1 + k_{f22} M_2 + k_{f2T} T) Y_{20}$$

(126) $$\frac{dY_{21}}{dt} = \frac{\varepsilon Y_{21} R_p}{M_0} - (k_{21} M_1 + k_{t12} Y_{10} + k_{t22} Y_{20} + k_{f21} M_1 + k_{f22} M_2 + k_{f2T} T) Y_{21} + k_{12} Y_{11} M_2 + (k_{12} Y_{10} + k_{22} Y_{20}) m_2 M_2 + m_2 (R_{I2} + R_{fm2} + R_{iT2})$$

(127) $$\frac{dY_{22}}{dt} = \frac{\varepsilon Y_{22} R_p}{M_0} - (k_{21} M_1 + k_{t12} Y_{10} + k_{t22} Y_{20} + k_{t21} M_1 + k_{f22} M_2 + k_{f2T} T) Y_{22} + m_2^2 (k_{12} Y_{10} + k_{22} Y_{20}) M_2 + 2 m_2 M_2 (k_{12} Y_{11} + k_{22} Y_{21}) + k_{12} Y_{12} M_2 + m_2^2 (R_{I2} + R_{fm2} + R_{iT2})$$

(128) $$\frac{dQ_0}{dt} = \frac{\varepsilon Q_0 R_p}{M_0} + (\frac{1}{2} k_{tc11} + k_{td11}) Y_{10}^2 + (\frac{1}{2} k_{tc22} + k_{td22}) Y_{20}^2 + (k_{tc12} + 2 k_{td12}) Y_{10} Y_{20} + (k_{f11} M_1 + k_{f12} M_2 + k_{f1T} T) Y_{10} + (k_{f21} M_1 + k_{f22} M_2 + k_{f2T} T) Y_{20}$$

(129) $$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{\varepsilon Q_1 R_p}{M_0} + (k_{tc11} + k_{td11}) Y_{10} Y_{11} + (k_{tc12} + k_{td12})(Y_{10} Y_{21} + Y_{20} Y_{11}) + (k_{tc22} + k_{td22}) Y_{20} Y_{21} + (k_{f11} M_1 + k_{f12} M_2 + k_{f1T} T) Y_{11} + (k_{f21} M_1 + k_{f22} M_2 + k_{f2T} T) Y_{21}$$

(130) $$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{\varepsilon Q_2 R_p}{M_0} + (k_{tc11} + k_{td11}) Y_{10} Y_{12} + k_{tc11} Y_{11}^2 + (k_{tc12} + k_{td12})(Y_{12} Y_{20} + Y_{10} Y_{22}) + 2 k_{tc12} Y_{11} Y_{21} + k_{tc22} (Y_{20} Y_{22} + Y_{21}^2) + k_{td22} Y_{20} Y_{22} + (k_{f11} M_1 + k_{f12} M_2 + k_{f1T} T) Y_{12} + (k_{f21} M_1 + k_{f22} M_2 + k_{f2T} T) Y_{22}$$

(131) $$R_{I1} = (\frac{k_{i1} M_1}{k_{i1} M_1 + k_{i2} M_2}) R_I$$

(132) $$R_{I2} = (\frac{k_{i2} M_2}{k_{i1} M_1 + k_{i2} M_2}) R_I$$

(133) $$R_{fm1} = k_{f11} Y_{10} M_1 + k_{f21} Y_{20} M_1$$

(134) $$R_{fm2} = k_{f12}Y_{10}M_2 + k_{f22}Y_{20}M_2$$

(135) $$R_{iT1} = (\frac{k_{iT1}M_1}{k_{iT1}M_1 + k_{iT2}M_2})(k_{f1T}Y_{10} + k_{f2T}Y_{20})T$$

(136) $$R_{iT2} = (\frac{k_{iT2}M_2}{k_{iT1}M_1 + k_{iT2}M_2})(k_{f1T}Y_{10} + k_{f2T}Y_{20})T$$

(137) $$\begin{aligned} R_p &= (k_{11}Y_{10} + k_{21}Y_{20} + k_{i1}R_i^{\bullet} + k_{iT1}T + k_{f11}Y_{10} + k_{f21}Y_{20})M_1 \\ &+ (k_{12}Y_{10} + k_{22}Y_{20} + k_{i2}R_i^{\bullet} + k_{iT2}T + k_{f12}Y_{10} + k_{f22}Y_{20})M_2 \end{aligned}$$

(138) $$\varepsilon = (\frac{\rho_m}{\rho_p} - 1)$$

As equações (122) a (124) descrevem a dinâmica dos momentos 0, 1 e 2 dos radicais livres poliméricos com centro ativo no monômero tipo 1, enquanto as equações (125) a (127) descrevem a dinâmica dos momentos 0, 1 e 2 dos radicais livres poliméricos com centro ativo no monômero tipo 2. As equações (128) a (130) descrevem as dinâmicas dos momentos 0, 1 e 2 do polímero morto. As equações (131) a (138) são acessórias no equacionamento do sistema dinâmico, com R_{Ii} representando a cinética de formação do radical primário tipo i; R_{fmi} representando a cinética de transferência de cadeia a monômero tipo i; R_{iTj} representando a cinética de iniciação de radicais primários tipo j via agente de transferência de cadeia, T; R_p representando a cinética global de propagação; ε representando a contração de volume devido à conversão do monômero a polímero; M_i representando a concentração do monômero i na fase partículas; m_i representando a massa molar do monômero i; k_{fij} representando a constante cinética de reação de transferência de cadeia do radical com centro ativo em monômero tipo i para monômero tipo j; k_{ij} representando a constante cinética de reações de propagação de radicais poliméricos com centro ativo em monômero tipo i com monômero tipo j; k_{fiT} representando a constante cinética de transferência de cadeia de radicais poliméricos com centro ativo em monômero tipo i para agente de transferência de cadeia, T; $R^{\bullet}_i$ representando a concentração total de radicais livres com centro ativo no monômero tipo i; k_{tcij} representando a constante cinética de reação de terminação por combinação entre radicais com centro ativo em monômero tipo i e tipo j, respectivamente; k_{tdij} representando a constante cinética de reação de terminação por desproporcionamento entre radicais livres poliméricos com centro ativo em monômero tipo i e tipo j, respectivamente.

A partir do sistema matemático representado pelas equações (122) a (138), as massas moleculares médias instantâneas, equações (139) e (140), e acumuladas, equações (141) e (142), podem ser calculadas.

(139) $$M_n = \frac{dQ_1}{dQ_0}$$

(140) $$M_w = \frac{dQ_2}{dQ_1}$$

(141) $$\overline{M}_n = \frac{Q_1 + Y_{11} + Y_{21}}{Q_0 + Y_{10} + Y_{20}}$$

(142) $$\overline{M}_w = \frac{Q_2 + Y_{12} + Y_{22}}{Q_1 + Y_{11} + Y_{21}}$$

2.3.5. Método pseudocinético

XIE & HAMIELEC (1993a), entretanto, compararam os resultados obtidos através da resolução do sistema dinâmico descrito pelo método dos momentos com aqueles obtidos através do método das constantes pseudocinéticas de velocidade de reação. Esses pesquisadores reescreveram a cinética de copolimerização segundo a equação (143).

(143) $$R_p = k_{11}R_1^{\bullet}M_1 + k_{21}R_2^{\bullet}M_1 + k_{12}R_1^{\bullet}M_2 + k_{22}R_2^{\bullet}M_2$$

A primeira parcela da equação (143) representa a cinética de reação entre radicais poliméricos com centro ativo tipo 1 e monômeros tipo 1; a segunda parcela representa a reação entre radicais tipo 2 e monômeros tipo 1; a terceira parcela representa a reação entre radicais tipo 1 e monômeros tipo 2 e, finalmente, a quarta e última parcela representa a reação entre radicais livres tipo 2 e monômeros tipo 2.

Multiplicando-se a equação (143) pelo elemento neutro da multiplicação na forma da somatória total dos monômeros e da somatória total dos radicais livres, obtêm-se as equações (144) a (146).

(144) $$R_p = (k_{11}R_1^{\bullet}M_1 + k_{21}R_2^{\bullet}M_1 + k_{12}R_1^{\bullet}M_2 + k_{22}R_2^{\bullet}M_2)\frac{R^{\bullet}}{R^{\bullet}}\frac{M}{M}$$

(145) $$R_p = (k_{11}\phi_1^{\bullet}f_1 + k_{21}\phi_2^{\bullet}f_1 + k_{12}\phi_1^{\bullet}f_2 + k_{22}\phi_2^{\bullet}f_2)R^{\bullet}M$$

(146) $$R_p = k_p R^{\bullet}M$$

A equação (146) assemelha-se a uma equação cinética para o processo de propagação em sistemas homopoliméricos. A constante cinética híbrida obtida, k_p, é conhecida como constante pseudocinética de velocidade de reação e sua expressão provem de uma ponderação entre as constantes cinéticas originais e as frações molares de radicais livres, Φ_i, e as frações molares de monômeros, f_i. Mais genericamente, podem-se escrever equações pseudocinéticas semelhantes para as outras dinâmicas envolvidas no processo copolimérico, isto é, para as transferências de cadeia, para as terminações, etc. No caso específico apresentado em (146), a constante pseudocinética de velocidade de propagação é dada por (147).

(147) $$k_p = k_{11}\phi_1^{\bullet} f_1 + k_{21}\phi_2^{\bullet} f_1 + k_{12}\phi_1^{\bullet} f_2 + k_{22}\phi_2^{\bullet} f_2$$

A fim de obter expressões adequadas para o cálculo das frações molares de radicais livres, XIE & HAMIELEC (1993a) analisaram as ordens de grandeza dos diversos termos de um balanço de radicais tipo 1, $R^{\bullet}_1$, equação (148).

(148) $$\frac{dR_1^{\bullet}}{dt} = R_{I1} + k_{f21}R_2^{\bullet}M_1 + k_{iT1}T^{\bullet}M_1 + k_{21}R_2^{\bullet}M_1 - k_{12}R_1^{\bullet}M_2 - k_{t11}R_1^{\bullet 2} - k_{t12}R_1^{\bullet}R_2^{\bullet} - k_{f12}R_1^{\bullet}M_2 - k_{f1T}R_1^{\bullet}T$$

Essa análise de escala conduziu-os à relação expressa em (149).

(149) $$k_{21}R_2^{\bullet}M_1 \cong k_{12}R_1^{\bullet}M_2$$

A equação (149) mostra que a cinética de propagação de radicais livres tipo 2 com monômeros tipo 1 é aproximadamente igual à cinética de propagação de radicais livres tipo 1 com monômeros tipo 2. Dessa relação pode-se escrever a equação (150).

(150) $$\frac{R_2^{\bullet}}{R_1^{\bullet}} \cong \frac{k_{12}M_2}{k_{21}M_1}$$

Observa-se que a fração de radicais poliméricos, por exemplo, tipo 1, pode ser expressa conforme (151).

(151) $$\phi_1^{\bullet} = \frac{R_1^{\bullet}}{R^{\bullet}} = \frac{R_1^{\bullet}}{R_1^{\bullet} + R_2^{\bullet}} = \frac{1}{1 + \frac{R_2^{\bullet}}{R_1^{\bullet}}}$$

Substituindo-se (150) em (151), obtém-se a equação (152), que representa a fração molar de radicais tipo 1 em função das constantes cinéticas de reação de propagação e das frações molares dos monômeros no meio reacional.

$$\phi_1^\bullet = \frac{k_{21} f_1}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \tag{152}$$

A expressão para a fração molar de radicais tipo 2 encontra-se em (153).

$$\phi_2^\bullet = \frac{k_{12} f_2}{k_{21} f_1 + k_{12} f_2} \tag{153}$$

Conhecendo-se as expressões para o cálculo das frações molares de radicais livres poliméricos, pode-se empregá-las nos balanços de radicais e de polímero morto, equações (154) e (155).

$$\begin{aligned}
\frac{d(R_r^\bullet V)}{Vdt} &= (k_{11} f_1 + k_{12} f_2) MR_{r-1}^\bullet \phi_{r-1,1}^\bullet + (k_{21} f_1 + k_{22} \\
&- (k_{11} f_1 + k_{12} f_2) MR_r^\bullet \phi_{r,1}^\bullet - (k_{21} f_1 + k_{22} f_2) MR_r^\bullet \phi_{r,2}^\bullet \\
&- (k_{t11}\phi_1^\bullet + k_{t12}\phi_2^\bullet) R^\bullet R_r^\bullet \phi_{r,1}^\bullet - (k_{t21}\phi_1^\bullet + k_{t22}\phi_2^\bullet) R^\bullet R_r^\bullet \phi_{r,2}^\bullet \\
&- (k_{f11} f_1 + k_{f12} f_2) MR_r^\bullet \phi_{r,1}^\bullet - (k_{f21} f_1 + k_{f22} f_2) MR_r^\bullet \phi_{r,2}^\bullet \\
&- (k_{f1T}\phi_{r,1}^\bullet + k_{f2T}\phi_{r,2}^\bullet) R_r^\bullet T
\end{aligned} \tag{154}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(P_r V)}{Vdt} &= k_{td11} R_r^\bullet R^\bullet \phi_{r,1}^\bullet \phi_1^\bullet + 2k_{td12} R_r^\bullet R^\bullet \phi_{r,1}^\bullet \phi_2^\bullet + k_{td22} R_r^\bullet R^\bullet \phi_{r,2}^\bullet \phi_2^\bullet \\
&+ \frac{1}{2} k_{tc11} \sum_{s=1}^{r-1} R_{r-s}^\bullet R_s^\bullet \phi_{r-s,1}^\bullet \phi_{s,1}^\bullet + k_{tc12} \sum_{s=1}^{r-1} R_{r-s}^\bullet R_s^\bullet \phi_{r-s,1}^\bullet \phi_{s,2}^\bullet + \frac{1}{2} k_{tc22} \sum_{s=1}^{r-1} R_{r-s}^\bullet R_s^\bullet \phi_{r-s,2}^\bullet \phi_{s,2}^\bullet \\
&+ (k_{f11} f_1 + k_{f12} f_2) MR_r^\bullet \phi_{r,1}^\bullet + (k_{f21} f_1 + k_{f22} f_2) MR_r^\bullet \phi_{r,2}^\bullet \\
&+ (k_{f1T}\phi_{r,1}^\bullet + k_{f2T}\phi_{r,2}^\bullet) R_r^\bullet T
\end{aligned} \tag{155}$$

Nota-se em (154) e em (155) que os balanços de radiais livres de tamanho r, assim como os de polímero morto de tamanho r, estão em função de frações molares de radicais livres tipo 1 e tipo 2, igualmente de tamanho r. Uma das hipóteses adotadas por XIE & HAMIELEC (1993a) consiste em considerar que as frações molares de radicais livres são independentes do tamanho do radical, mantendo-se apenas a dependência com o tipo de radical.

Desta forma as (154) e (155) podem ser expressas como em (156) e (157), em função de constantes pseudocinéticas, o que fornece a esse tipo de descrição do

sistema copolimérico um aspecto aparente igual à descrição de um sistema homopolimérico.

(156) $$\frac{d(R_r^{\bullet}V)}{Vdt} = k_p R_{r-1}^{\bullet} M - k_p R_r^{\bullet} M - k_t R_r^{\bullet} R^{\bullet} - k_{fm} R_r^{\bullet} M - k_{fT} R_r^{\bullet} T$$

(157) $$\frac{d(P_r^{\bullet}V)}{Vdt} = k_{td} R_r^{\bullet} R^{\bullet} + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{r-1} R_{r-s}^{\bullet} R_s^{\bullet} + k_{fm} R_r^{\bullet} M + k_{fT} R_r^{\bullet} T$$

Analogamente, as equações pseudocinéticas para descrição das concentrações dos radicais livres e polímeros de tamanho unitário podem ser expressas como em (158) e (159).

(158) $$\frac{d(R_1^{\bullet}V)}{Vdt} = R_I + k_{fm} R^{\bullet} M + k_{fT} T^{\bullet} M - k_p R_1^{\bullet} M - k_{fm} R_1^{\bullet} M - k_{fT} R_1^{\bullet} T - k_t R_1^{\bullet} R^{\bullet}$$

(159) $$\frac{d(P_1V)}{Vdt} = k_{td} R_1^{\bullet} R^{\bullet} + k_{fm} R_1^{\bullet} M + k_{fT} R_1^{\bullet} T$$

As equações (156) a (159) possibilitam, juntamente com definições adequadas à abordagem pseudocinética de momentos de distribuição - equações (160) e (161) - escrever o sistema matemático descritivo dos momentos de polímeros ativos e inativos conforme em (162) a (166).

(160) $$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i R_r^{\bullet}$$

(161) $$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i P_r$$

(162) $$\frac{dY_1}{dt} = R_I + k_{fm} R^{\bullet} M + k_{fT} T^{\bullet} M + k_p M R^{\bullet} - (k_t R^{\bullet} + k_{fm} M + k_{fT} T + \varepsilon \frac{R_p}{M_0}) Y_1$$

(163) $$\frac{dY_2}{dt} = R_I + k_{fm} R^{\bullet} M + k_{fT} T^{\bullet} M + k_p M (2Y_1 + R^{\bullet}) - (k_t R^{\bullet} + k_{fm} M + k_{fT} T + \varepsilon \frac{R_p}{M_0}) Y_2$$

(164) $$\frac{dQ_0}{dt} = (k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}) R^{\bullet 2} + (k_{fm} M + k_{fT} T) R^{\bullet} - \frac{\varepsilon Q_0 R_p}{M_0}$$

(165) $$\frac{dQ_1}{dt} = (k_t R^{\bullet} + k_{fm} M + k_{fT} T) Y_1 - \frac{\varepsilon Q_1 R_p}{M_0}$$

(166) $$\frac{dQ_2}{dt} = (k_t R^{\bullet} + k_{fm} M + k_{fT} T) Y_2 + k_{tc} Y_1^2 - \frac{\varepsilon Q_2 R_p}{M_0}$$

Adotando-se a hipótese de estado pseudoestacionário para os radicais livres nas equações (162) e (163), os balanços de momentos para polímero morto podem ser reescritos como em (167) a (169).

(167) $$\frac{dQ_0}{dt} = R_p(\tau + \frac{\beta}{2} - \frac{\varepsilon Q_0}{M_0})$$

(168) $$\frac{dQ_1}{dt} = R_p(1 - \frac{\varepsilon Q_1}{M_0})$$

(169) $$\frac{dQ_2}{dt} = R_p(\frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} - \frac{\varepsilon Q_2}{M_0})$$

Os parâmetros τ (*tau*) e β representam quocientes entre constantes cinéticas em relação à cinética de propagação, equações (170) e (171).

(170) $$\tau = \frac{k_{td} R^{\bullet}}{k_p M} + \frac{k_{fm}}{k_p} + \frac{k_{fT} T}{k_p M}$$

(171) $$\beta = \frac{k_{tc} R^{\bullet}}{k_p M}$$

2.4. Divisão clássica do processo de polimerização em emulsão

O processo de polimerização em emulsão é impulsionado pelo iniciador que se dissocia na fase aquosa gerando radicais livres primários. Esses radicais primários podem reagir prontamente com moléculas de monômero formando radicais unitários polares, entretanto, este não é necessariamente o único destino de um radical primário. Tais radicais podem se associar novamente, ou podem reagir com impurezas dissolvidas na emulsão, ou podem reagir com outros radicais livres, enfim, há considerável incerteza quanto ao destino desses radicais livres. Essa incerteza está presente na eficiência de dissociação do iniciador, f, que, neste trabalho, constitui um dos três parâmetros de identificação do modelo. Os outros dois parâmetros constituem, igualmente, duas eficiências, ambas relacionadas ao processo de absorção de radicais livres, seja pelas partículas, f_{cpt}, seja pelas micelas, f_{cmic}.

Supõe-se que a manipulação desses três parâmetros, relacionados a processos ainda pouco conhecidos do processo (dissociação do iniciador, absorção de radicais), possam identificar adequadamente o modelo aos dados experimentais do processo. Todavia, o modelo é consideravelmente não-linear e problemas numéricos não são raros durante os cálculos.

Tradicionalmente, os processos de polimerização em emulsão são subdivididos em três estágios que podem ser demarcados pelo desaparecimento de determinadas fases no ambiente reacional. As fases em questão constituem as micelas e as gotas de monômeros. Nem sempre, entretanto, durante os processos de polimerização reais, essas transições de fase necessitam ocorrer, principalmente quando o processo não for descontínuo. Entretanto, didaticamente, essa demarcação pode ajudar na compreensão desse tipo de processo.

2.4.1. Primeiro estágio

A reação ocorre predominantemente dentro das partículas. Isto significa que embora os radicais livres possuam sua principal fonte geradora na fase aquosa, passam por um processo de absorção. Esse processo de absorção é complexo e relaciona-se com o tamanho e tipo do radical. O tamanho do radical relaciona-se com a densidade de carga elétrica superficial que condiciona sua aproximação à superfície da fase que poderá absorvê-lo. Radicais muito pequenos, em geral, sofrem o impedimento dessa barreira eletrostática. O tipo de radical relaciona-se com sua solvatação ou solubilidade na fase aquosa; radicais mais insolúveis tendem a penetrar mais facilmente nas fases orgânicas (GILBERT, 1995).

As micelas constituem estrutura que existe apenas durante o primeiro estágio, cujo fim é demarcado pela extinção dessas micelas. Ao capturar um radical uma micela passa a constituir uma partícula dentro da qual há predominantemente material orgânico na forma de monômeros livres e monômeros incorporados ao polímero. Quando há monômeros de apenas um tipo o processo é conhecido pelo nome de homopolimerização, se houver dois tipos de monômeros tem-se o processo de copolimerização, enquanto três tipos de monômeros constituem a terpolimerização. Dentro da partícula o radical pode estar ‘vivo’ ou ‘morto’, isto é, o radical pode estar crescendo ou não, ativado ou não.

As eficiências de captura de radicais pelas micelas e partículas influem na dinâmica dessas duas espécies e, neste sentido, relacionam-se com a duração do estágio de nucleação de partículas do processo. Se, por exemplo, a eficiência de captura por micelas for grande relativamente àquela via partículas, ter-se-á como cenário geral a situação em que micelas capturam radicais tornando-se partículas que resistem consideravelmente mais ao processo de captura. Se, por outro lado, as

partículas capturassem radicais mais facilmente que as micelas, na medida em que as micelas fossem convertidas em partículas essas agiriam no sentido de competir pelos radicais livres na fase aquosa mais intensamente do que na situação anterior e micelas tenderiam a durar mais.

O primeiro estágio do processo de polimerização em emulsão corresponde à etapa de nucleação de partículas poliméricas. Consiste numa dinâmica envolvendo processos de nucleação heterogênea e homogênea submetidos às complicações de processos como os de entrada e saída de radicais livres nas partículas, assim como das diversas interações sofridas pelos radicais livres oligoméricos em suas fases iniciais de existência na fase aquosa.

2.4.1.1. Nucleação heterogênea

A taxa de nucleação heterogênea ou micelar tem sido considerada como um processo colisional, difusional ou coloidal. Expressões distintas para o coeficiente de velocidade de absorção resultam dos diferentes mecanismos, o mecanismo colisional implica em dependência quadrática com o diâmetro da partícula (d_p), enquanto os mecanismos difusional e coloidal implicam em dependência linear com esta variável; entretanto, a expressão da velocidade de absorção de radicais dependerá da concentração de radicais na fase aquosa independente do mecanismo considerado. Neste sentido, Forcada & Asua (1990) optaram pela abordagem difusional e expressaram a constante de velocidade de absorção de radicais, k_{cpt}, como a apresentada na equação (172).

(172) $$k_{cpt} = 4\pi f_i D_w r_{pi} A v$$

onde r_{pi} é o raio da espécie i que pode ser uma partícula ou uma micela, D_w é o coeficiente de difusão médio dos radicais na fase aquosa e f_i é a eficiência de captura de radicais que considera todas as resistências à entrada do radical à exceção da resistência difusional, este é um parâmetro ajustável no modelo proposto por esses pesquisadores.

2.4.1.2. Nucleação homogênea

O processo de nucleação de partículas, entretanto, não ocorre apenas através da absorção de radicais livres por micelas, ou seja, nucleação micelar, há

também a possibilidade de um radical livre oligomérico desenvolver-se na fase aquosa sem ser absorvido seja por micelas, seja por partículas. Esse oligômero ou macromolécula em fase inicial de desenvolvimento, todavia, não crescerá indefinidamente na fase aquosa, pois há uma barreira, um limite para a existência solvatada dessa semente de macromolécula na fase aquosa. Trata-se do limite de solubilidade desse oligômero. Uma vez atingido esse limite, o oligômero precipita formando uma partícula num processo de nucleação homogênea.

Em termos práticos, tanto o limite de solubilidade quanto a barreira eletrostática à absorção vivenciadas pelos oligômeros, relacionam-se ao seu comprimento, isto é, há tamanhos críticos a partir dos quais um oligômero pode ser absorvido, z, ou pode precipitar, j_{ctc}. Embora a diferença entre z e j_{ctc} não pareça acentuada (por exemplo, para estireno, $z \approx 3$ e $j_{cr} \approx 5$), os processos de propagação e terminação durante o crescimento de 3 para 5 unidades possuem considerável efeito na velocidade global de formação de partículas (GILBERT, 1995).

GILBERT (1995) fornece o tamanho crítico do radical para nucleação homogênea, equação (173).

$$j_{ctc} = 1 - \frac{55000(J.mol^{-1})}{RT \ln[M]_w^{sat}} \tag{173}$$

onde $[M]^{sat}_w$ é a concentração de monômeros na fase aquosa na presença das gotas de monômeros.

Com a absorção de radicais livres pelas micelas e sua conseqüente conversão a partículas, seu número diminui progressivamente até que a última micela seja convertida em partícula. Isto marca o fim do primeiro estágio e o início do segundo estágio do processo de polimerização em emulsão.

2.4.2. Segundo estágio

O segundo estágio do processo consiste no consumo dos reagentes. Durante esse estágio os monômeros são incorporados ao polímero que está sendo predominantemente sintetizado dentro das partículas geradas durante o primeiro estágio do processo. Consequentemente, os monômeros são consumidos no interior das partículas pela reação e sua reposição é realizada através do transporte de massa que ocorre entre as gotas de monômeros e as partículas, isto é, as moléculas

de monômeros possuem na fase partículas um sumidouro que ativa o sistema de transporte de massa para suprir essa fase.

Nos sistemas de copolimerização em emulsão é comum a consideração da hipótese de equilíbrio termodinâmico entre as diferentes fases, ou seja, embora ocorra transporte de massa das gotas de monômeros para a fase aquosa e desta para a fase partículas, alimentando o *locus* principal do processo de polimerização em emulsão, supõe-se que este transporte molecular seja cineticamente tão veloz que esta etapa não limite o processo de polimerização dentro das partículas, havendo, portanto, a manutenção do equilíbrio das moléculas de monômeros nas diferentes fases. GILBERT (1995), por exemplo, argumenta que para o estireno a velocidade de consumo de monômeros nas reações de propagação dentro das partículas é cerca de cinco ordens de grandeza menor que a velocidade de suprimento dessas moléculas pelas gotas de monômeros. Portanto, essa cinética de transferência é suficientemente veloz para ser ignorada no equacionamento.

2.4.2.1. Equilíbrio - Potencial químico

A modelagem do equilíbrio químico considerado entre as substâncias nas fases pode seguir uma abordagem estritamente termodinâmica, supondo-se a equalização dos potenciais químicos dos monômeros nas diversas fases presentes, conforme fizeram FORCADA & ASUA (1990), equação (174).

$$(\frac{\Delta G}{RT})_i^j = (\frac{\Delta G}{RT})_i^k \tag{174}$$

A equação (174) afirma que a energia livre molar parcial do monômero i na fase j é igual à energia livre molar parcial do monômero i na fase k. Nesse estudo, considerou-se a hipótese de que a água está presente nas gotas de monômeros, porém, não está presente nas partículas de polímeros. O equilíbrio é considerado entre as partículas e a fase aquosa e entre as gotas de monômeros e a fase aquosa. A avaliação da energia livre molar parcial em (174) baseou-se no estudo de UGELSTAD *et al.* (1980).

(175) $$(\frac{\Delta G}{RT})_j^i = \ln \Phi_j^i + \sum_{k=1\neq j}^{n}(1-m_{jk})\Phi_k^i + \sum_{k=1\neq j}^{n}\chi_{jk}(\Phi_k^j)^2 + \sum_{k=1\neq j}^{n-1}\sum_{l=k+1\neq j}^{n}\Phi_k^i\Phi_l^i(\chi_{jk}\chi_{jl}-\chi_{kl}m_{jk}) + \frac{2\sigma v_j}{r_i RT}$$

onde j representa os componentes (monômeros, água e polímero) enquanto i representa as fases (partículas, fase aquosa e gotas de monômeros); ϕ_j^i é a fração volumétrica do componente j na fase i; m_{ij} é a relação do número equivalente de segmentos dos componentes i e j; σ é a tensão superficial; v_j é o volume molar do componente j; r_i é o raio da fase i; R é a constante universal do gases; T é a temperatura e χ_{jk} são os parâmetros de interação do copolímero, os quais podem ser calculados através de uma ponderação com a composição, y_A, dos parâmetros de interação do monômero i com o homopolímero j, χ_{ipj}, equações (176) e (177).

(176) $$\chi_{ip} = y_A\chi_{ipA} + (1-y_A)\chi_{ipB}$$

(177) $$\chi_{ipj} = \gamma + \frac{v_i}{RT(\delta_i - \delta_{pj})^2}$$

sendo δ_i e δ_{pj} parâmetros de solubilidade para o monômero i e o polímero j, respectivamente, enquanto γ=0,35±0,1 é uma constante.

Essas equações para o equilíbrio termodinâmico são resolvidas juntamente com as equações de balanço:

(178) $$\phi_A^p + \phi_B^p + \phi_p^p = 1$$

(179) $$\phi_A^{aq} + \phi_B^{aq} + \phi_p^{aq} = 1$$

(180) $$\phi_A^d + \phi_B^d + \phi_p^d = 1$$

(181) $$\phi_A^{aq}V_{aq} + \phi_A^p V_p + \phi_A^d V_d = V_A$$

(182) $$\phi_B^{aq}V_{aq} + \phi_B^p V_p + \phi_B^d V_d = V_B$$

(183) $$\phi_w^{aq}V_{aq} + \phi_w^d V_d = V_w$$

(184) $$V_p = \frac{V_{pol}}{\phi_A^p}$$

(185) $$V_p(\phi_A^p + \phi_B^p) + V_w(\phi_A^{aq} + \phi_B^{aq}) = V_A + V_B$$

A equação (185) representa o balanço de monômeros na fase partículas, quando as gotas de monômeros já não existem mais.

2.4.2.2. Equilíbrio - Coeficientes de partição

Por outro lado, o equilíbrio termodinâmico pode ser tratado através de coeficientes de partição, K_I^j, do monômero i na fase j, que foi a abordagem escolhida por CASELLA (1999).

(186) $$K_i^d = \frac{V_i^d / V_d}{V_i^{aq} / V_{aq}}$$

(187) $$K_i^p = \frac{V_i^p / V_p}{V_i^{aq} / V_{aq}}$$

onde V_I^j, é o volume do monômero i na fase j e V_j é o volume da fase j.

Considerando-se o seguinte balanço de monômero:

(188) $$V_i = V_i^d + V_i^{aq} + V_i^p$$

onde V_i é o volume do monômero i. Rearranjando as equações (186) e (187) obtém-se:

(189) $$V_i^{aq} = \frac{V_i}{\frac{K_i^d V_d}{V_{aq}} + \frac{K_i^p V_p}{V_{aq}} + \frac{1}{V_{aq}}}$$

Os balanços de volume de partículas (V_p), gotas (V_d) e água (V_{aq}) são expressos por:

(190) $$V_p = V_A^p + V_B^p + V_{pol}$$

(191) $$V_d = V_A^d + V_B^d$$

(192) $$V_{aq} = V_A^{aq} + V_B^{aq} + V_w$$

Enquanto os volumes de monômeros e de polímero são relacionados com as respectivas densidades, equações (193) e (194).

(193) $$V_j = \frac{N_{j0}(1 - x_j)PM_j}{\rho_{mj}}, \text{ j= A,B}$$

(194) $$V_{pol} = \frac{x_A N_{A0} PM_A + x_B N_{B0} PM_B}{\rho_p}$$

onde N_{j0} é a quantidade inicial de monômero j (mol), ρ_{mi} é a densidade do monômero i (g/cm^3), ρ_p é a densidade do polímero (g/cm^3), x_j é a conversão do monômero i e PM_j é o peso molecular da espécie j (g/mol).

CASELLA (1999) baseou sua solução no algoritmo de ARMITAGE *et al.* (1994), buscando a convergência de V_p, V_d e V_{aq}. Após a solução das equações acima se pode determinar as concentrações dos monômeros nas diversas fases e o diâmetro da partícula de polímero, equações (195) e (196).

(195) $$[i]_j = \frac{V_i^j}{V_j}$$

(196) $$d_{pol} = \left(\frac{6V_p\phi_p^p}{\pi N_T V_w}\right)^{1/3}$$

onde $[i]_j$ é a fração volumétrica do monômero i na fase j; V_i^j é o volume do monômero i na fase j (cm^3); V_j é o volume da fase j (cm^3); d_p é o diâmetro da partícula (nm), e a fração volumétrica de polímero na partícula pode ser obtida pela equação (197).

(197) $$\phi_p^p = \frac{V_{pol}}{V_p}$$

A conseqüência desse transporte de massa das gotas de monômeros para as partículas é a redução do tamanho das gotas e o aumento do tamanho das partículas. As gotas reduzem seu tamanho até a concentração de monômeros atingir o limite de solubilidade, quando desaparecem, demarcando o fim do segundo estágio do processo e o início do terceiro estágio.

2.4.3. Terceiro estágio

O terceiro estágio do processo de polimerização em emulsão consiste no esgotamento do monômero presente nas partículas. As partículas são uma fase orgânica constituída predominantemente por monômero e polímero. O esgotamento consiste no consumo do monômero residual, tanto aquele presente nas partículas quanto aquele dissolvido na fase aquosa.

Esse consumo, entretanto, encontra certas barreiras. À medida que os monômeros são esgotados, diminui sua fração volumétrica nas partículas. Simultaneamente, as partículas sofrem uma contração devido à diferença de densidade entre o polímero, mais denso, e os monômeros. Consequentemente, o ambiente dentro das partículas torna-se progressivamente mais denso e mais viscoso; um macroradical encontra progressivamente maior dificuldade de locomoção dentro das partículas. Essa barreira viscosa, cada vez mais atuante,

pode culminar numa paralisação da translação dos macroradicais que, então, continuam reagindo somente enquanto as moléculas relativamente menores de monômeros conseguem alcançar o centro ativo.

Nesta fase pode ocorrer o acúmulo de mais de um radical dentro da partícula, algo que dificilmente ocorreria por tempo considerável no estágio um ou dois, pois esses radicais ao se encontrarem, se aniquilariam. Neste sentido, o terceiro estágio comporta partículas com um número médio de radicais por partícula maior que o correspondente àquelas dos estágios anteriores e isso pode acelerar a reação durante o terceiro estágio. Este é um fenômeno conhecido como autoaceleração ou efeito gel.

A perda de mobilidade dos macroradicais afeta a cinética de terminação, praticamente anulando-a, entretanto, a cinética de propagação continua ocorrendo normalmente devido à relativa elevada mobilidade das moléculas dos monômeros.

Pode ocorrer, no entanto, também, acentuada perda de mobilidade dos monômeros além daquela dos macroradicais. Nesse caso, tanto a cinética de terminação quanto a de propagação estariam praticamente anuladas, ou seja, a reação cessa. Este fenômeno é conhecido como efeito vítreo.

CASELLA (1999) utilizou a abordagem de FORCADA & ASUA (1990) para o cálculo da constante de velocidade de terminação, estes por sua vez, ao considerarem o período de nucleação evitaram a hipótese de estado pseudo-estacionário para o número médio de radicais por partícula em favor do balanço de partículas com j radicais (j=0, 1 ou 2). Nas expressões desse balanço foi utilizado o coeficiente de velocidade de terminação médio, c, que está em função do volume da partícula de polímero inchada com monômero, v_p e da constante de velocidade de terminação média, k_{tav}, equações (198) e (199).

(198) $$c = \frac{k_{tav}}{v_p N_{Av}}$$

(199) $$\mathrm{k}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{tav}} = \mathrm{k}_{\mathrm{tAA}}(\mathrm{P}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{A}})^2 + 2\mathrm{k}_{\mathrm{tAB}}\mathrm{P}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{A}}\mathrm{P}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{B}} + \mathrm{k}_{\mathrm{tBB}}(\mathrm{P}^{\mathrm{f}}_{\mathrm{B}})^2$$

onde f representa a fase partícula, p, ou aquosa, w.

As constantes de velocidade de terminação em (199), k_{tij}, dependem, por sua vez, de um fator, g, que leva em consideração as restrições à difusividade das moléculas dos radicais poliméricos nas partículas, equação (200).

(200) $k_t = k_{t0} g^2$

onde k_{t0} é a constante de velocidade de terminação quando a concentração de polímero é virtualmente nula. Conforme assinalam FORCADA & ASUA (1990), diversos pesquisadores têm apresentado expressões teóricas e empíricas para g, fundamentadas seja na teoria do volume livre (MARTEN & HAMIELEC, 1979), seja em função do tamanho das cadeias poliméricas (CARDENAS & O'DRISCOLL, 1977a,b), seja em ambos (SOH & SUNDBERG, 1982a,b,c,d). Para fins de copolimerização, o fator difusivo, g^2, tem sido considerado como uma média geométrica do efeito gel das respectivas homopolimerizações, equação (201).

(201) $g^2 = \sqrt{g_A^2 g_B^2}$

Na expressão (199), FORCADA & ASUA (1990) chamam a atenção para o fator 2 no segundo termo do lado direito da equação; argumentam que a não consideração deste fator conduz a uma subestimação dos coeficientes de terminação médios, assim como ocorreu com NOMURA *et al.* (1981, 1982, 1985) e com BALLARD *et al.* (1981). O fator difusivo, g^2, tem sido empiricamente apresentado em termos de funções exponenciais da conversão (FRIIS & HAMIELEC, 1976).

Na fase aquosa a constante de velocidade de terminação não necessita considerar o efeito gel. Deste modo, empregando-se a equação (199) diretamente, o valor dessa constante na fase aquosa, k_t^w, fica determinado.

2.5. Entrada e saída de radicais livres das partículas

GILBERT (1995) comenta não ser um bom procedimento adotar a constante de velocidade de reação de terminação avaliada para um determinado sistema e conversão em outro, como por exemplo, adotar para a polimerização em emulsão uma constante cinética de reação de terminação, k_t, obtida originalmente para processo de polimerização *bulk*. Este pesquisador argumenta que enquanto a constante de velocidade da reação de propagação é controlada pelo processo de *ativação*, a constante de velocidade da reação de terminação é controlada pelo processo de difusão; no processo de polimerização *bulk* a concentração de polímero não é tão considerável quanto no processo de polimerização em emulsão, sendo que, neste, a difusão torna-se mais seriamente comprometida com a conversão.

FORCADA & ASUA (1990), entretanto, adotaram por hipótese a equivalência das constantes de velocidade de propagação e terminação entre os processos de polimerização *bulk* e em emulsão. Todavia, esta aproximação foi adotada para a fase aquosa do processo de polimerização em emulsão a fim de calcular as concentrações dos radicais poliméricos de tamanho crítico, $[R_{jcr}]_w$, e *total*, $[R]_w$. De fato, embora os processos *bulk* e em emulsão sejam distintos relativamente à elevada concentração de polímeros nas partículas do processo em emulsão, na fase aquosa desse processo a viscosidade da mistura não é tão afetada quanto na fase partículas, tornando coerente a comparação precedente.

Esses pesquisadores consideraram que o processo de dessorção de radicais ocorre apenas para radicais de tamanho 1 e expressaram o coeficiente de velocidade de dessorção global, k_{dav}, como a soma dos coeficientes de velocidades de dessorção individuais, k_{dh}, equações (202) e (203).

(202) $$k_{dav} = k_{dA} + k_{dB}$$

(203) $$k_{dh} = (k_{fAh} P_A^p + k_{fBh} P_B^p)[h]_p \psi_p^h + \frac{k_d^h n_{av} (1-\beta_h) \psi_{(n+1)}^h}{n}$$

onde h refere-se aos monômeros h=A ou h=B; ψ_n^h é a probabilidade de dessorção de um radical do tipo h de uma partícula contendo n radicais; β_h é a probabilidade de reação do radical h na fase aquosa e k_{fij} são as constantes de velocidade de reação de transferência de cadeia entre o radical i e o monômero j; P_h^p corresponde à probabilidade do radical livre possuir centro ativo tipo h. Nesta equação, o primeiro termo do segundo membro representa a dessorção de radicais monoméricos unitários produzidos dentro da partícula através de reações de transferência de cadeia para monômeros; o segundo termo considera a dessorção de radicais absorvidos da fase aquosa.

A probabilidade de dessorção do radical polimérico unitário h de uma partícula contendo n radicais, ψ_n^h, pode ser expressa como nas equações (204) e (205).

(204) $$\psi_n^h = \frac{k_{0h}}{k_{0h} + k_{phA}[A]_p + k_{phB}[B]_p + \frac{(k_{thA}P_A + k_{thB}P_B)(n-1)}{v_p N_{Av}}}$$

(205) $$k_{0h} = \frac{\dfrac{12D_{wh}}{K_h^{pw} d_p^2}}{1 + \dfrac{2D_{wh}}{K_h^{pw} D_{ph}}}$$

onde D_{ij} é o coeficiente de difusão de um radical monomérico j na fase i, K_h^{pw} é o coeficiente de partição do radical h entre as fases aquosa e partícula e d_p é o diâmetro da partícula.

A probabilidade de ocorrer reação de propagação ou de terminação para o radical monomérico h, na fase aquosa, é expressa pela equação (206).

(206) $$\beta_h = \frac{k_{phA}[A]_w + k_{phB}[B]_w + (k_{thA}P_{Aw} + k_{thB}P_{Bw})[R]_w}{k_{phA}[A]_w + k_{phB}[B]_w + (k_{thA}P_{Aw} + k_{thB}P_{Bw})[R]_w + \dfrac{k_{ap}N_T\Phi_w}{N_{Av}}}$$

As concentrações de radicais livres na fase aquosa podem ser obtidas escrevendo-se as equações de balanço para esses radicais livres nessa fase, levando-se em consideração os tamanhos críticos, tanto de absorção (*z*), quanto de solubilidade (j_{ctc}), e fazendo a hipótese de estado pseudoestacionário para esses balanços. Em (207) tem-se a síntese do tratamento matemático desses balanços de radicais livres.

(207) $$0 = R_1\left(1 + \sum_{i=2}^{z-1} \alpha^{(i-1)} + \alpha^{(z-2)} \sum_{i=z}^{jctc-1} \xi^{[i-(z-1)]}\right) - R_{aq}$$

A equação (207) apresenta a concentração total de radicais livres na fase aquosa, R_{aq}. Essa equação descreve a concentração total de radicais na fase aquosa em função da concentração de radicais livres de tamanho unitário nessa fase, R_1, equação (208).

(208) $$R_1 = \frac{\dfrac{2 \cdot ef \cdot k_i I}{PM_I V_{aq}} + \dfrac{nN_p}{Av \cdot V_p}\left(\dfrac{k_{fmA}A_p}{PM_A V_p} + \dfrac{k_{fmB}B_p}{PM_B V_p}\right)\dfrac{V_p}{V_{aq}}}{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}} + k_t R_{aq}}$$

A equação (208) mostra a dependência da concentração aquosa dos radicais unitários com os processos de dissociação do iniciador e transferência de cadeia a monômero (numerador), assim como com as cinéticas de propagação e terminação

(denominador). Nota-se, igualmente, que o equacionamento considera o caso de copolimerização ao tratar de dois tipos de monômeros, A e B.

Além dessa dependência com a concentração de radicais unitários, há também, na equação (207), dois grupos adimensionais, α e ξ. Conforme a equação (209) mostra, α é um grupo adimensional que, num espaço amostral de cinéticas limitado pelo tamanho crítico *z* - interdição do processo de captura por micelas e partículas - mostra a probabilidade das reações de propagação ocorrerem frente às de terminação.

(209) $$\alpha = \frac{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}}}{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}} + k_t R_{aq}}$$

A equação (210) mostra algo semelhante para o grupo adimensional ξ, todavia, o espaço amostral é um pouco maior, de modo que os eventos de propagação competirão não apenas com os de terminação, mas também com os de absorção por partículas e micelas, quando $z \leq j < j_{ctc.}$.

(210) $$\xi = \frac{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}}}{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}} + k_t R_{aq} + \dfrac{k_{cpt}N_p}{V_{aq}Av} + \dfrac{k_{cmic}N_{mic}}{V_{aq}Av}}$$

Nessas equações, k_{pi} representa a constante de velocidade de reação de propagação dos radicais com o monômero *i*. k_{cpt} *e* k_{cmic} são, respectivamente, as constantes de velocidade de absorção de radicais livres por partículas e por micelas e, N_{mic}, é o número de micelas. X_{aq} representa a quantidade de monômero X na fase aquosa e *Av* denota o número de Avogadro. PM_i é o peso molecular da espécie *i* e V_{aq} é o volume da fase aquosa.

A terceira parcela dentro dos parênteses na equação (207) pode ser isolada numa equação separada como a equação (211). Seu significado corresponde à concentração total de radicais livres na fase aquosa passíveis de serem absorvidos por micelas ou partículas, isto é, cujo tamanho de cadeia é maior ou igual ao tamanho crítico z, e menor que o tamanho crítico j_{ctc}.

(211) $$R_{ent} = R_1 \alpha^{(z-2)} \sum_{i=z}^{jctc-1} \xi^{[i-(z-1)]}$$

A equação (212) representa a concentração de radicais livres com tamanho j_{ctc-1}, isto é, no limite de solubilidade. Assim que mais um monômero for incorporado à cadeia, o polímero precipitará formando uma partícula através do processo de nucleação homogênea.

(212) $$R_{jctc_1} = R_1 \alpha^{(z-2)} \xi^{(jctc-z)}$$

A equação (210) mostra dependência com as constantes de velocidade de captura de radicais livres por partículas, k_{cpt}, e por micelas, k_{cmic}. As expressões para esses dois parâmetros provieram da equação de Smoluchowski, equações (213) e (214).

(213) $$k_{cpt} = 4\pi f_{cpt} A v D_W r_{pt}$$

(214) $$k_{cmic} = 4\pi f_{cmic} A v D_W r_m$$

Essas duas equações possuem a mesma estrutura e dependem, respectivamente, dos raios da partícula e da micela. Além disso, há nessas equações, um coeficiente de eficiência. São esses coeficientes que, no presente trabalho, foram considerados como parâmetros de identificação do modelo. Esses parâmetros, principalmente f_{cmic}, têm participação importante na primeira etapa do processo. O modelo mostrou-se bastante sensível a esses parâmetros.

2.5.1. Temperatura de transição vítrea

FORCADA & ASUA (1990) consideraram ainda a variação da constante de propagação devido ao efeito da viscosidade ao redor da temperatura de transição vítrea, T_g, sendo que esta consideração foi efetuada em termos da conexão existente entre volume livre, V_F, e temperatura, entretanto, supuseram, por hipótese, que todas as constantes de velocidade de propagação têm a mesma dependência com o volume livre e ajustaram dois parâmetros nessa relação: uma constante ajustável do modelo de transição vítrea dependente do tipo de molécula monomérica, η, e o *volume livre crítico* na temperatura de transição vítrea, V_{Fcr}, equações (215) e (216).

(215) $$\frac{k_{pij}}{k^0_{pij}} = \exp[-\eta(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{Fcr}})]$$

(216) $$V_F = 0{,}025 + \alpha_p(T - T_{gp})\phi^p_p + \alpha_{mA}(T - T_{gmA})\phi^p_A + \alpha_{mB}(T - T_{gmB})\phi^p_B$$

A equação (215) mostra que quando V_F=V_{Fcr} então k_{pij}=k^0_{pij}, portanto, k^0_{pij} é a constante cinética de reação de propagação do radical i com o monômero j à temperatura de transição vítrea; T_{gp} é a temperatura de transição vítrea do copolímero; T_{gmi} é a temperatura de transição vítrea do monômero i; ϕ_i^j é a fração volumétrica do componente i na fase j; T é a temperatura de copolimerização; α_p é o coeficiente de expansão para o copolímero e α_{mi} é o coeficiente de expansão do monômero.

Esses pesquisadores calcularam a temperatura de transição vítrea do copolímero, T_{gp}, através da ponderação linear das respectivas temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros, T_{gpi}, com a composição do copolímero, y_A, equação (217).

(217) $$T_{gp} = y_A T_{gpA} + (1 - y_A)T_{gpB}$$

FÉVOTTE *et al.* (1998) sugerem que a temperatura de transição vítrea para copolímeros depende da composição embora não tenham especificado como essa dependência ocorra. Esses pesquisadores utilizaram a equação de Johnston (1973) a fim de calcular a temperatura de transição vítrea instantânea do copolímero, embora afirmem que o método que propõem não dependa do modelo adotado para o cálculo da temperatura de transição vítrea. O modelo de JOHNSTON (1973) para $T_g(t)$ supõe que o cálculo dependa de uma função distribuição, $\wp$, da temperatura de transição vítrea do homopolímero, T_{gii}, e da temperatura de transição vítrea do copolímero ideal, T_{g12}.

(218) $$\frac{1}{T_g(t)} = \frac{w_1(t)\wp_{11}(t)}{T_{g11}} + \frac{w_2(t)\wp_{22}(t)}{T_{g22}} + \frac{w_1(t)\wp_{12}(t) + w_2(t)\wp_{21}(t)}{T_{g12}}$$

(219) $$\frac{1}{\wp_{ij}(t)} = 1 + r_i[\frac{M_i^p(t)}{M_j^p(t)}]$$

(220) $$\wp_{ii}(t) = 1 - \wp_{ij}(t)$$

onde $M_i^p(t)$ é a concentração instantânea do monômero i na partícula e r_i é a razão de reatividade dos monômeros envolvidos na copolimerização.

(221) $$R^{\bullet}_{n,A} + M_A \xrightarrow{k_{pAA}} R^{\bullet}_{n+1,A}$$

(222) $$R^{\bullet}_{n,A} + M_B \xrightarrow{k_{pAB}} R^{\bullet}_{n+1,B}$$

(223) $$R^{\bullet}_{n,B} + M_A \xrightarrow{k_{pBA}} R^{\bullet}_{n+1,A}$$

(224) $$R^{\bullet}_{n,B} + M_B \xrightarrow{k_{pBB}} R^{\bullet}_{n+1,B}$$

(225) $$r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}}$$

(226) $$r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}}$$

CHAMBARD *et al.* (1999) estudaram o sistema S/BA, em processo de polimerização *bulk*, relativamente à dependência da composição química do copolímero com a temperatura e com o peso molecular. Seu estudo analisou o comportamento das razões de reatividade dos monômeros com essas variáveis. Esses pesquisadores citam o estudo de SEMCHIKOV *et al.* (1990) que concluíram que a composição química possui dependência com o peso molecular. CHAMBARD *et al.* (1999) encontraram leve dependência da composição com o peso molecular e atribuíram tal comportamento às variações das constantes de velocidade de propagação para cadeias curtas; comentaram, igualmente, que os dados de SEMCHIKOV *et al.* (1990), que mostraram dependência entre essas variáveis também para cadeias longas, podem ser explicados através do procedimento experimental adotado (purificação de reagentes e níveis de conversão).

Quanto à dependência da composição com a temperatura CHAMBARD *et al.* (1999) basearam-se nos trabalhos de O'DRISCOLL (1969) que determinou teoricamente tal dependência, tipo Arrhenius segundo seu estudo. Ao considerar que as constantes (fator de freqüência) das expressões das constantes de velocidade de propagação são aproximadamente as mesmas (A_{ii}~A_{ij}) O'DRISCOLL (1969) concluiu que as razões de reatividade tendem à unidade com a elevação da temperatura.

FÉVOTTE *et al.* (1998) consideraram que a temperatura real de transição vítrea de um copolímero com certa composição, teria um comportamento médio dado pela equação de Johnston, T_{gav}, com desvios distribuídos normalmente ao seu redor (σ). Assim, definiram uma função discreta dada pela equação (227).

(227) $$\Phi(T, T_{gav}) = \sum_{T=-\infty}^{+\infty} \frac{W_{f,sim}(T_{gav})}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-(\frac{T_{gav} - T}{\sigma})^2]$$

onde $W_{f,sim}(T_g)$ é a fração mássica simulada do copolímero com temperatura de transição vítrea T_g.

O objetivo do modelo proposto por esses pesquisadores é determinar os valores do desvio (σ) e da temperatura de transição vítrea do copolímero ideal (T_{gij}) que possibilite o melhor ajuste da função abaixo, $W_{f,fit}(T_{gav})$, aos dados experimentais $W_{f,exp}(T_g)$.

(228) $$W_{f,fit}(T_{gav}) = \sum_{T_g = T_{g\,min}}^{T_{g\,max}} \Phi(T, T_{gav}) = \sum_{T_g = T_{g\,min}}^{T_{g\,max}} \sum_{T=-\infty}^{+\infty} \frac{W_{f,sim}(T_{gav})}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-(\frac{T_{gav} - T}{\sigma})^2]$$

Foi utilizado o critério dos mínimos quadrados a fim de otimizar os valores dos parâmetros T_{g11}, T_{g12}, T_{g22} e σ que minimizam a função $\chi(\theta)$:

(229) $$\chi(\theta) = \sum_{T_g = T_{g\,min}}^{T_{g\,max}} [W_{f,fit}(T_{gav}(\theta)) - W_{f,exp}(T_g)]^2$$

(230) $$\theta = \begin{bmatrix} T_{g11} \\ T_{g12} \\ T_{g22} \\ \sigma \end{bmatrix}$$

onde T_{gmin} e T_{gmax} são valores da temperatura de transição vítrea estimados através da equação de Johnston.

Deste modo, o processo se encerra ao final do terceiro estágio com a conversão de todo o monômero residual possível e viável. Nesta seção alguns pesquisadores foram citados e algumas das equações que utilizaram foram apresentadas a fim de ilustrar melhor suas preferências durante sua modelagem do processo de polimerização em emulsão.

O modelo matemático implementado neste trabalho é apresentado a seguir. Consiste de um sistema algébrico-diferencial de equações (DAE). A abordagem pseudocinética foi adotada na descrição do processo de copolimerização em emulsão.

Recentemente, uma abordagem que tem se mostrado interessante para esse tipo de sistema reacional consiste em considerar a possibilidade de reação de transferência de centro ativo de radicais poliméricos para outros radicais poliméricos. PLESSIS *et al.* (2000a, 2000b, 2001a, 2001b, 2001c, 2001d, 2002), descreveram

sua abordagem em uma série de artigos seja considerando reações entre macromoléculas de cadeias longas lineares, seja entre macromoléculas ramificadas, seja dentro da própria macromolécula.

3. Modelo matemático

As reações consideradas no modelo foram a reação de decomposição do iniciador, a de iniciação do radical na fase aquosa, reações de propagação nas fases aquosa e partícula, de transferência de cadeia - para monômero, polímero e agentes de transferência de cadeia - nas fases aquosa e partícula, reações com impurezas solúveis na fase aquosa, reações de terminação – por desproporcionamento e combinação – nas fases aquosa e partícula e, finalmente, as reações de transferência de massa (absorção em micelas e partículas, precipitação e dessorção). Essas reações estão especificadas abaixo.

Decomposição do iniciador:

$$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet}_{in} \qquad (2.1)$$

Iniciação do radical:

$$R^{\bullet}_{in} + M_j \xrightarrow{k_{pij}} R^{\bullet}_{1j} \qquad (2.2)$$

Propagação do radical:

$$R^{\bullet}_{n,i} + M_j \xrightarrow{k_{pij}} R^{\bullet}_{n+1,j} \qquad (2.3)$$

Transferência de cadeia para monômero:

$$R^{\bullet}_{n,i} + M_j \xrightarrow{k_{fij}} P_{n,i} + R^{\bullet}_{1,j} \qquad (2.4a)$$

Transferência de cadeia para agentes de transferência de cadeia (CTA):

$$R^{\bullet}_{n,j} + CTA \xrightarrow{k_{fctaj}} P_{n,j} + CTA^{\bullet} \qquad (2.4b)$$

Transferência de cadeia para polímero:

$$R^{\bullet}_{n,i} + P_{m,j} \xrightarrow{k_{fpij}} P_{n,i} + R^{\bullet}_{m,j} \qquad (2.4c)$$

Reações com impurezas:

$$R^{\bullet}_{n,j} + WSI \xrightarrow{k_z} \text{desativado} \qquad (2.5a)$$

$$R^{\bullet}_{in} + WSI \xrightarrow{k_z} \text{desativado} \qquad (2.5b)$$

Terminação por desproporcionamento:

$$R^{\bullet}_{n,i} + R^{\bullet}_{m,j} \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m \qquad (2.6a)$$

Terminação por combinação:

$$R^{\bullet}_{n,i} + R^{\bullet}_{m,j} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \qquad (2.6b)$$

Absorção:

$$R_j^{\bullet} + \text{micela} \xrightarrow{k_{am}} \text{partícula} \qquad (2.7a)$$

$$R_{j(aq)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{ap}} R_{j(part)}^{\bullet} \qquad (2.7b)$$

Precipitação ou nucleação homogênea:

$$R_{jcr}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{ho}} \text{partícula} \qquad (2.8)$$

Dessorção:

$$R_{j(part)}^{\bullet} \xrightarrow{k_{des}} R_{j(aq)}^{\bullet} \qquad (2.9)$$

Nessas reações k_d (s^{-1}) representa a constante de velocidade de decomposição do iniciador, k_{pij} é a constante de velocidade da reação de propagação do radial i com o monômero j, k_{fij} é a constante de velocidade de transferência de cadeia do radical i para monômero j, k_{fctaj} é a constante de velocidade de transferência de cadeia do radical j para agentes de transferência de cadeia, k_{fpij} é a constante de velocidade de transferência de cadeia do radical i para o polímero j, k_z é a constante de velocidade de desativação dos radicais por impurezas solúveis em água, k_{td} é a constante de velocidade da reação de terminação de radicais por desproporcionamento, k_{tc} é a constante de velocidade de terminação de radicais por combinação, k_{am} é a constante de velocidade de absorção de radicais por micelas, k_{ap} é a constante de velocidade de absorção de radicais por partículas, k_{ho} é a constante de velocidade de nucleação homogênea, k_{des} é a constante de velocidade de dessorção de radicais, I é a concentração de iniciador no reator (mol $cm^{-3}_{água}$), M_j é a concentração do monômero j, CTA é a concentração do agente de transferência de cadeia, WSI é a concentração de impurezas solúveis em água e $P_{m,j}$ é a concentração de polímeros de tamanho m terminados no monômero j.

Um elemento importante do modelo matemático constitui o parâmetro z que está diretamente ligado à fase de nucleação por restringir em maior ou menor extensão a entrada dos radicais nas partículas até que atinjam esse tamanho crítico. No modelo apresentado neste trabalho o tamanho z do copolímero foi obtido através de ponderação simples de z_A e z_B com as respectivas frações desses comonômeros nas partículas.

O núcleo do modelo matemático é constituído pelo sistema algébrico diferencial que descreve, respectivamente, os aspectos cinéticos e de equilíbrio químico do sistema reacional.

Balanço de iniciador

(231) $$\frac{dI}{dt} = I_e - k_i I$$

Balanço de água

(232) $$\frac{dW}{dt} = W_e$$

Balanço de emulsificante

(233) $$\frac{dE}{dt} = E_e$$

Balanço de monômero A

(234) $$\frac{dA}{dt} = A_e - \frac{k_{pA} n N_p A_p}{N_{Av} V_p} - k_{pA} R_{aq} A_{aq}$$

Balanço de monômero B

(235) $$\frac{dB}{dt} = B_e - \frac{k_{pB} n N_p B_p}{N_{Av} V_p} - k_{pB} R_{aq} B_{aq}$$

Balanço de polímero

(236) $$\frac{dP}{dt} = P_e + \frac{k_{pA} n N_p A_p}{N_{Av} V_p} + k_{pA} R_{aq} A_{aq} + \frac{k_{pB} n N_p B_p}{N_{Av} V_p} + k_{pB} R_{aq} B_{aq}$$

Balanço de monômero A incorporado

(237) $$\frac{dP_A}{dt} = P_{Ae} + \frac{k_{pA} n N_p A_p}{N_{Av} V_p} + k_{pA} R_{aq} A_{aq}$$

Balanço de partículas

(238) $$\frac{dN_p}{dt} = k_{cmic} N_{mic} R_{ent} + \frac{k_{pA} R_{jctc_1} A_{aq} N_{Av}}{PM_A} + \frac{k_{pB} R_{jctc_1} B_{aq} N_{Av}}{PM_B}$$

Dinâmica do momento zero da distribuição de massa molecular

(239) $$\frac{dQ_0}{dt} = Rp(\tau + \frac{\beta}{2})$$

Dinâmica do momento um da distribuição de massa molecular

(240) $$\frac{dQ_1}{dt} = Rp$$

Dinâmica do momento dois da distribuição de massa molecular

(241) $$\frac{dQ_2}{dt} = Rp\frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2}$$

Balanço de número médio de radicais por partícula

(242) $$\frac{dn}{dt} = \sigma - k_{des} n - \frac{ck_t n^2}{N_{Av} V_p}$$

Concentração de emulsificante na fase aquosa

(243) $$0 = \frac{E - E_{ad} A_{pt}}{V_{aq}} - E_{aq}$$

Volume da fase partículas

(244) $$0 = V_{Ap} + V_{Bp} + \frac{P}{\rho_p} - V_p$$

Volume da fase aquosa

(245) $$0 = V_{Aaq} + V_{Baq} + \frac{W}{\rho_{H_2O}} - V_{aq}$$

Volume da fase gotas de monômeros

(246) $$0 = V_{Ag} + V_{Bg} - V_g$$

Concentração total de radicais na fase aquosa

(247) $$0 = R_1(1+\sum_{i=2}^{z-1}\alpha^{(i-1)} + \alpha^{(z-2)}\sum_{i=z}^{jctc-1}\xi^{[i-(z-1)]}) - R_{aq}$$

Concentração de radicais unitários na fase aquosa

(248) $$R_1 = \frac{\frac{2\cdot f\cdot k_i I}{PM_I V_{aq}} + \frac{nN_p}{N_{Av}\cdot V_p}(\frac{k_{fmA}A_p}{PM_A V_p} + \frac{k_{fmB}B_p}{PM_B V_p})\frac{V_p}{V_{aq}}}{\frac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \frac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}} + k_t R_{aq}}$$

Concentração de radicais passíveis de captura na fase aquosa

(249) $$R_{ent} = R_1\alpha^{(z-2)}\sum_{i=z}^{jctc-1}\xi^{[i-(z-1)]}$$

Concentração de radicais de tamanho j_{ctc-1} na fase aquosa

(250) $$R_{jctc_1} = R_1\alpha^{(z-2)}\xi^{(jctc-z)}$$

Velocidade de polimerização nas partículas

(251) $$R_p = \frac{nN_p}{N_{Av}PM_A PM_B V_p^{\,2}}(k_{pAA}f_{RA}A_p PM_B + k_{pBA}f_{RB}A_p PM_B + k_{pAB}f_{RA}B_p PM_A + k_{pBB}f_{RB}B_p PM_A)$$

As equações (231) a (242) são descritas por equações diferenciais e representam a dinâmica do processo, expressando as variações nos perfis das quantidades de iniciador, água, emulsificante, monômero A, monômero B, polímero, monômero A incorporado ao polímero, número de partículas, momento zero, momento 1, momento 2 e número médio de radicais por partícula. O restante é constituído por equações algébricas que descrevem diversos processos pertinentes nessa dinâmica.

4. Metodologia

A metodologia utilizada para a solução do modelo apresentado anteriormente foi aquela que resolve o modelo a cada passo do avanço numérico na variável independente; é conhecida como estratégia seqüencial. Uma das desvantagens da metodologia seqüencial é seu elevado consumo de esforço computacional. Por outro lado, essa metodologia apresenta a vantagem de percorrer um caminho viável, isto é, as soluções intermediárias fazem sentido do ponto de vista físico do processo. Há outro tipo de metodologia, utiliza a estratégia simultânea que, por seu turno, percorre caminhos inviáveis, neste sentido, sua maior desvantagem tende a ser sua total ineficácia caso algum problema, por exemplo, numérico, interrompa os cálculos antes de se atingir a solução do sistema; todavia, é bastante eficiente, ou seja, caso o processo de cálculo seja bem sucedido, a obtenção da solução transcorre com esforço computacional consideravelmente menor que aquele que seria empregado pela estratégia sequencial para solucionar o mesmo problema. Outra desvantagem da estratégia simultânea relaciona-se com o tamanho do sistema matemático a ser solucionado. Uma vez que esta estratégia utiliza colocação ortogonal, o tamanho do sistema original é multiplicado por N, sendo N o número de pontos de colocação. Todavia, uma vez solúvel, a metodologia simultânea tem na rapidez de obtenção da solução do problema uma atraente característica relativamente àquela seqüencial.

4.1. Estratégia seqüencial

O modelo foi solucionado a partir da construção de uma estrutura composta por diversos programas com diferentes níveis de gerenciamento entre eles. Há um programa que contém o modelo propriamente dito, que gerencia diversos outros programas de cálculo de equações secundárias. Entre essas equações secundárias estão as funções cinéticas, as de cálculos de equilíbrio químico, de cálculo de número de micelas e de cálculo de área de partículas, entre outras.

O programa contendo o modelo, por seu turno, é gerenciado por outro programa responsável pela integração seqüencial do sistema algébrico-diferencial. A parte algébrica relaciona-se com o cálculo das concentrações de monômeros em equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosa, partículas e gotas. A solução da

parte algébrica é conseguida num laço externo, isto é, utiliza-se de outro programa que encontra a solução numérica e retorna os valores para o gerenciador da integração.

A etapa de inicialização do modelo também é gerenciada pelo gerenciador da integração e consiste em igualar, na condição inicial, ambos os lados das equações do sistema matemático. Durante essa etapa algumas variáveis podem apresentar problemas devido à descontinuidade que pode caracterizar sua definição. Por exemplo, há uma variável denominada volume das partículas, V_p. No entanto, no início do processo as partículas podem não existir num processamento não semeado e, neste caso, esta variável será nula. Como essa variável participa do cálculo de outras, tais como o cálculo de concentrações nas partículas, nas quais aparece no denominador, uma indeterminação seria gerada em t=0. Neste modelo, o modo pelo qual esse tipo de problema foi tratado implica em definir que o processo inicia-se com certo número N_{p0} de partículas no início do processo. Este procedimento contorna as descontinuidades físicas impostas pelo modelo no início do processo. Por outro lado, os volumes dessas partículas iniciais deve ser obtido e todas as concentrações de equilíbrio calculadas como parte integrante do processo de inicialização do modelo.

O gerenciador da integração, por sua vez, é gerenciado pelo gerenciador da otimização, entretanto, esse programa de otimização encontra-se em fase intermediária de implementação, isto é, opera para casos de otimização mais simples, paramétricas, todavia, ainda necessita de ajustes para otimizar coeficientes de equações de perfis de variáveis de controle não-lineares com restrições mais complicadas. Por otimizações paramétricas deseja-se significar, por exemplo, qual seria a melhor temperatura a fim de obter o processamento no menor tempo possível sujeito as restrições usuais, tais como, limitando a amplitude de variação do índice de polidispersidade.

A plataforma utilizada foi o MATLAB 6.5 R13. Esta plataforma possibilita a utilização de diversos integradores para sistemas diferenciais, tal como o ODE113, ou para sistemas algébrico-diferenciais, tal como o ODE15S. O modelo foi elaborado de modo a permitir testar facilmente todos os integradores aplicáveis à resolução do modelo. O método numérico utilizado é o método de Gear. A variável independente de integração é o tempo de reação. Durante a integração, entretanto, utiliza-se uma função, *event*, que possibilita trabalhar com o limite superior de integração aberto.

Para tanto, durante a definição do intervalo de integração, fornecem-se tanto o limite inferior de integração, no caso 0 segundos, quanto o superior, no caso 3 horas, e durante a definição das opções de integração, efetua-se o comando *event*, que neste modelo consiste de um programa que verifica a conversão dos monômeros durante a reação e fixa um limite ou critério de parada. Assim que esse critério (99,9% de conversão) for atingido, a integração cessa e o tempo de integração é retornado pela função *event*. Esse tipo de arranjo permite a definição de diversos critérios de parada para a integração, por exemplo, poder-se-ia definir o critério de parada como sendo a condição característica de término do segundo estágio do processo de polimerização em emulsão clássico, isto é, quando o volume das gotas de monômeros se anulasse. No presente modelo, conforme assinalado anteriormente, o critério tem sido integrar o modelo até um ponto em que determinada conversão, arbitrariamente fixada, seja atingida. Nesse ponto, a integração se encerra e o tempo de integração é registrado. Esse tempo de reação é utilizado, por exemplo, durante a otimização do processo, quando a minimização do tempo de reação é um dos parâmetros de performance da otimização.

A estrutura básica de implementação pode ser visualizada na Figura 1.

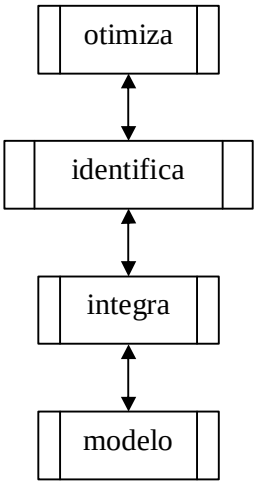

Figura 1: Estrutura básica das rotinas confeccionadas

Cada bloco na Figura 1 corresponde a um programa principal. Sendo assim, a implementação iniciou-se pelo bloco modelo que representa um programa (modelo.m*)* em MATLAB. Após a elaboração do código que constitui o bloco modelo,

optou-se por separar deste os comandos que o utilizariam durante o processo de integração. Deste modo, confeccionou-se o bloco integra que reúne os comandos preparativos para a integração do modelo contido no bloco modelo.

O resultado da integração são os perfis temporais das variáveis modeladas, além do tempo de reação para conversão fixada, que é utilizado como critério de otimização.

Durante a fase de implementação, a necessidade de identificar o modelo, especificando valores razoáveis para seus parâmetros, conduziu à decisão de criação do bloco identifica observado na Figura 1. Nesse bloco, encontra-se o código que, utilizando o bloco integra e os perfis temporais que ele gera, busca minimizar o erro quadrático desses perfis em relação aos perfis temporais experimentais. Através de um comando condicional o código identifica possibilita realizar ou o ajuste, identificando o modelo, ou a simulação, conforme mostra o esquema na Figura 3.

Após o modelo ter sido identificado e estar simulando razoavelmente bem o processo, sua utilização para geração de boas condições de operação foi implementada no código otimiza, Figura 2. Esse código contém comandos que procuram valores adequados para os parâmetros de polinômios que representam o comportamento de variáveis de controle. Inicialmente, o código busca os parâmetros de perfis temporais de temperatura em polinômios de grau até 2. Posteriormente, outras variáveis de controle foram adicionadas, tais como os perfis temporais do monômero mais reativo.

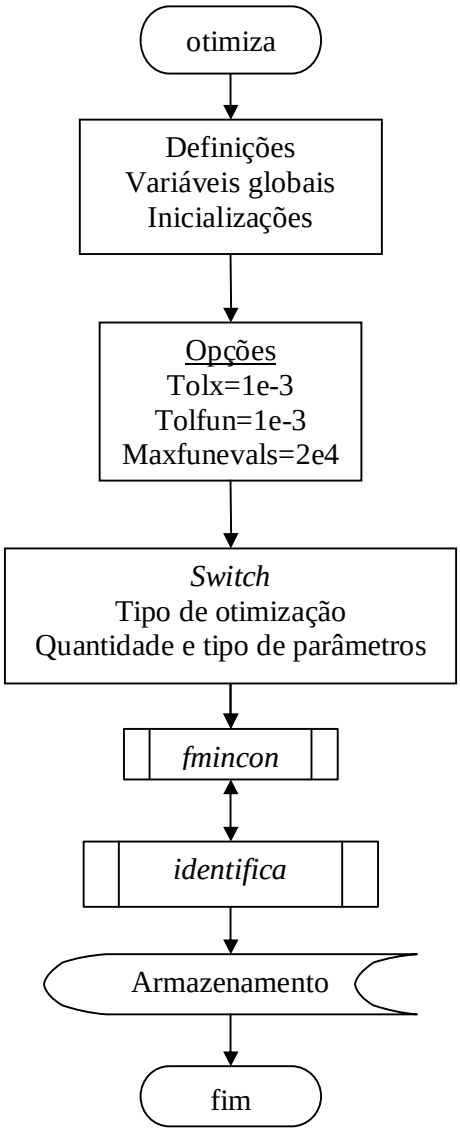

Figura 2: Estrutura básica da rotina otimiza.m.

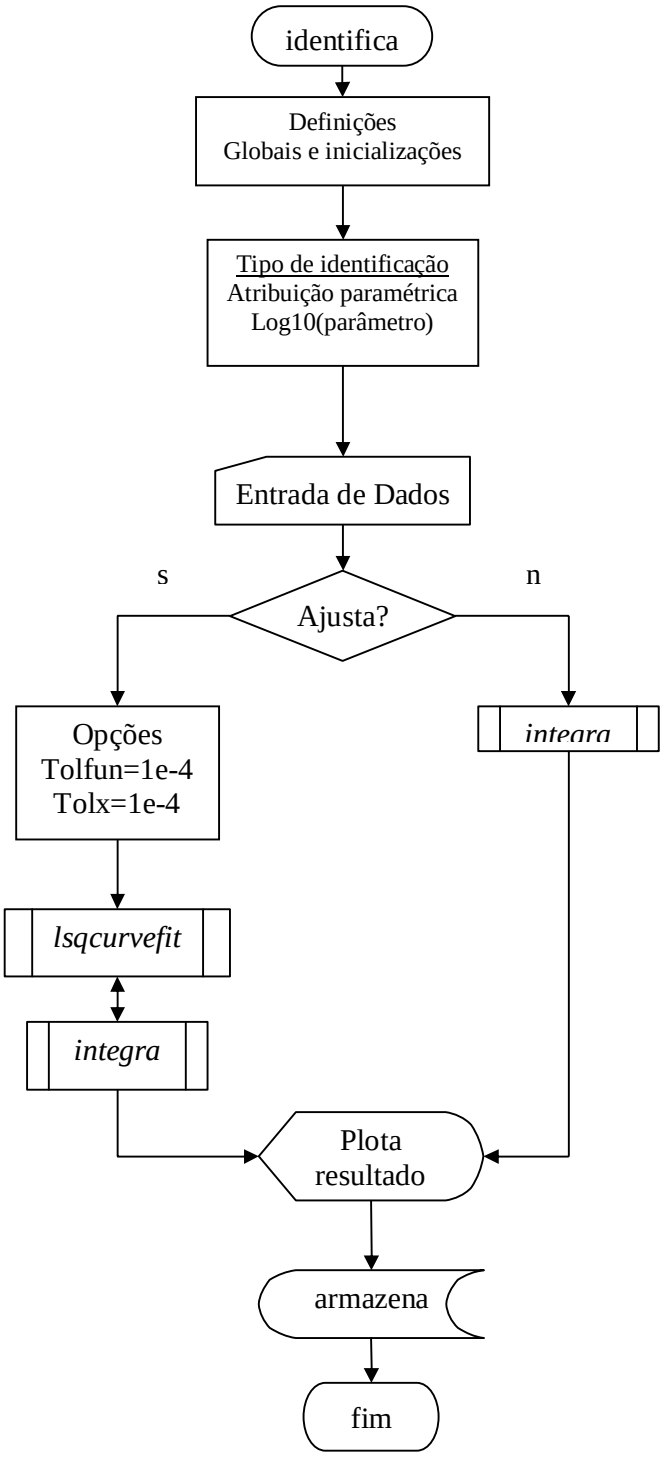

Figura 3: Estrutura básica da rotina identifica.m.

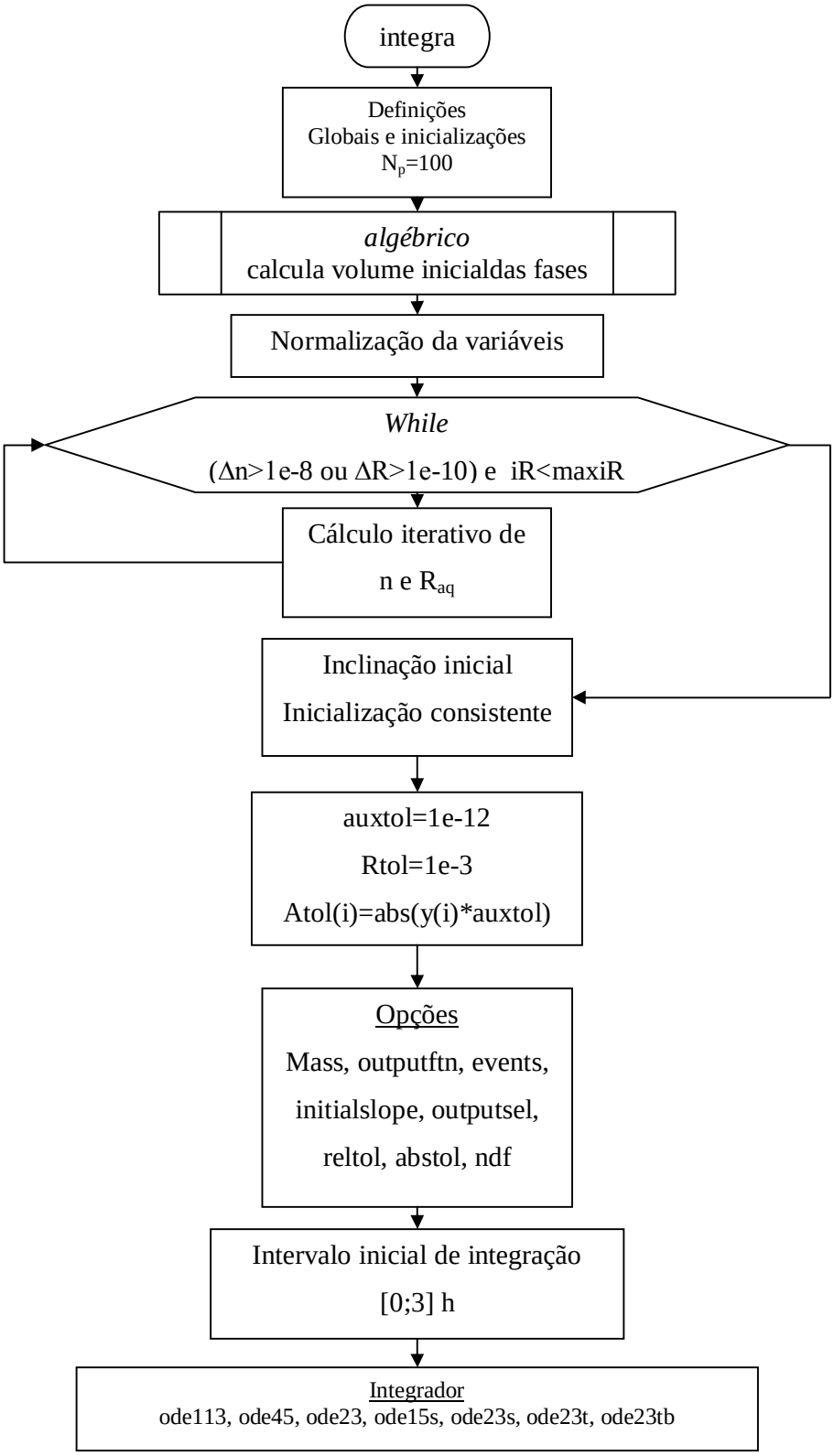

Figura 4: Estrutura básica da rotina integra.m.

4.2. Implementação do modelo

O modelo matemático do processo de copolimerização em emulsão foi solucionado em plataforma MATLAB 6.5 R13 para o conjunto de dados experimentais de copolimerização de acrilato de butila com acetato de vinila (bvba) obtidos por ARAÚJO (1997). O modelo do processo foi implementado em etapas de programação.

Inicialmente o sistema DAE obtido foi solucionado utilizando-se a função 'ode15s' do MATLAB. Esta é uma das oito funções dessa plataforma para a resolução de sistemas diferenciais. Neste caso, esta função foi escolhida pois, segundo a documentação do MATLAB, é a mais apropriada para a resolução de sistemas rígidos e algébrico-diferenciais. O método utilizado foi o NDF (*numerical differentiation formulas*), mais eficiente que o método de GEAR (*backward differentiation formulas BDF*), ainda segundo a documentação do MATLAB, embora este último seja opcional nesta plataforma. Testaram-se ambos os métodos e não se constatou diferença considerável nos resultados.

O núcleo dos programas confeccionados consiste num programa denominado modelo.m constituído de diversos blocos. Há um bloco inicial no qual, após ler as informações necessárias provenientes de outras etapas do processo global de cálculo, realizam-se cálculos relativos ao processo de normalização e restauração das variáveis do subconjunto diferencial do sistema de equações algébrico-diferenciais (DAE). Em seguida, outras informações pertinentes são calculadas a fim de serem utilizadas no sistema diferencial do DAE, tais como: (1) a composição do copolímero no instante t considerado; (2) os tamanhos críticos, z e j_{ctc}, muito importantes na consideração dos processos de entrada e saída de radicais das partículas; (3) as densidades da água, dos monômeros e do copolímero formado; (4) os volumes das fases consideradas no processo; (5) as massas dos monômeros nas fases partículas e aquosa; (6) as diversas concentrações de radicais livres na fase aquosa; (7) as cinéticas dos diversos processos envolvidos; (8) as frações molares dos monômeros e radicais livres; (9) as constantes pseudocinéticas de velocidade de reação; (10) as difusividades dos monômeros, diâmetros das partículas e cinéticas de absorção de radicais livres; (11) o número de micelas e velocidades de reação; (12) os fatores adimensionais e (13) a conversão até o instante considerado.

Esses valores são, em seguida, utilizados no cálculo das 12 variáveis diferenciais consideradas no DAE: (1) concentração de iniciador, (2) quantidade de água, (3) concentração de emulsificante, (4) concentração de monômero A, (5) concentração de monômero B, (6) quantidade de polímero, (7) fração de monômero A incorporado ao polímero, (8) número de partículas, (9) momentos zero, (10) um e (11) dois da distribuição de tamanho de cadeia e, finalmente, (12) o número médio de radicais livres por partícula.

Caso se esteja tentando identificar o modelo, essa etapa do processo de modelagem possibilita, ainda, trabalhar com os parâmetros de identificação do modelo, no sentido de permitir, seja uma busca sistemática dos possíveis valores desses parâmetros que minimizem o erro quadrático, seja no sentido de testar valores arbitrados para esses parâmetros.

Caso se esteja na etapa de otimização, o modelo permite o teste dos diversos coeficientes de otimização constituintes do vetor de coeficientes do polinômio de cálculo da variável de controle.

O cálculo dos volumes das diversas fases e espécies é realizado solucionando-se um sistema de equações algébricas que descrevem as relações de equilíbrio entre as fases. Esse sistema é solucionado utilizando-se um método iterativo. O critério de parada para as aproximações foi estabelecido como um desvio relativo menor que 10^{-6} entre dois volumes sucessivos, calculado para cada fase. O número máximo de iterações foi fixado em 500.

O cálculo das concentrações de radicais livres também foi iterativo utilizando-se como critério de parada um valor de desvio relativo, entre dois cálculos sucessivos, menor que 10^{-15}, que foi estabelecido empiricamente, assim como o número máximo de iterações, 200.

A etapa iterativa de cálculo das concentrações de radicais livres na fase aquosa é consideravelmente ampla, pois envolve também o cálculo de todas as constantes cinéticas e pseudocinéticas, das massas e das frações molares de monômeros e radicais nas diversas fases, das temperaturas de transição vítrea e volumes livres, dos fatores cinéticos adimensionais, das constantes de velocidade de dessorção de radicais livres das partículas e dos tamanhos críticos z e j_{ctc} para o copolímero.

O modo como os parâmetros de identificação do modelo são obtidos não pertencem de fato ao programa modelo.m, mas sim a outro programa que se utiliza

desse a fim de calculá-los. O programa que busca os parâmetros de identificação foi denominado identifica.m; esse programa utiliza outro programa (integra.m) que 'chama' o integrador do sistema matemático na biblioteca do MATLAB, o qual utiliza em suas etapas de cálculo o programa que contém o modelo matemático do processo.

Essencialmente, esse programa (integra.m) define os valores da condição inicial do processo, os valores das constantes de normalização das variáveis, o vetor de inclinação inicial das variáveis da parte diferencial do DAE, define as condições numéricas de cálculo ao estabelecer os valores das tolerâncias absolutas e relativas, define o intervalo de tempo sobre o qual o sistema será integrado, chama o integrador e trata os resultados da integração, apresentando-os em gráficos e salvando-os em arquivos.

Entretanto, outras funções também foram atribuídas a esse programa para o caso de buscar-se identificar o modelo, ou mesmo, otimizá-lo. Talvez seja interessante comentar, igualmente, que etapas como as definições das condições numéricas de cálculo consumiram parte considerável da busca de soluções para o modelo, uma vez que foi necessário praticamente particularizar os valores das tolerâncias absolutas e relativas para cada variável envolvida no cálculo. As tolerâncias absolutas foram tomadas como definidas na equação (252).

(252) $$atol_i = 10^{-12} y_i$$

onde y_i representa o valor da variável i na condição inicial definida para aquela etapa de cálculo. A tolerância relativa foi mantida a maior possível, sendo o valor 10^{-3} utilizado em praticamente todos os cálculos. Esses valores foram obtidos através de procedimentos de tentativa e erro.

O modelo do processo mostrou-se bastante sensível à inicialização. Inicialmente pensou-se em abordar o processo como de fato seria o caso fisicamente, ou seja, ausência de partículas em t=0. Esta abordagem, entretanto, deparou-se com a necessidade de elaboração de um modelo particular para esta situação inicial. Por exemplo, o sistema algébrico descrevendo o equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosa, partículas e gotas precisaria ser alterado pois as partículas ainda não existiriam no tempo zero.

O impacto seria considerável, também, em todos os termos dependentes do volume das partículas, muitos deles presentes nos denominadores do sistema DAE.

Por outro lado, supondo-se que esse sistema particular fosse testado. Nos primeiros instantes do processamento as primeiras partículas tenderiam a ser formadas exclusivamente via mecanismo de nucleação homogênea devido ao impedimento eletrostático ao qual estão submetidos todos os radicais provenientes da decomposição térmica do iniciador e que, por isso mesmo, carregam consigo o caráter polar do fragmento sulfato do radical primário que interage com o caráter polar dos fragmentos sulfatos, agora, das moléculas de emulsificante adsorvidas nas superfícies das gotas, partículas e constituindo as micelas.

Ressalva seja feita à possibilidade desses radicais oligoméricos em fase aquosa participarem de reações de transferência de cadeia e livrarem-se desse tipo de impedimento eletrostático, uma vez que o centro ativo seja transferido a um monômero sem o fragmento sulfato. Essas primeiras partículas, dependendo das condições de integração numérica, podem não passar de frações de uma partícula real e assim o serão, também, seus atributos tais como concentrações, volume e área superficial. Entretanto, isso parece não constituir um problema durante a resolução do modelo.

Neste sentido, a inicialização foi sistematizada considerando-se, por hipótese, a existência de algumas partículas no sistema físico heterogêneo. Procurou-se solucionar um subsistema do DAE a fim de garantir a consistência dos atributos dessas partículas primordiais assim como a existência de uma condição inicial consistente para o algoritmo da ‘ode15s’, que é capaz de solucionar tal sistema desde que tal condição inicial exista. O estabelecimento dessa condição inicial consistente é considerada como a maior dificuldade na resolução de DAE’s segundo BRENAN *et al* (1996).

Entretanto, talvez seja interessante registrar que a ‘ode15s’ soluciona o DAE com bastante dificuldade. Sendo uma função cujo algoritmo identifica regiões críticas do intervalo de integração, atentando para dinâmicas intensificadas nessas regiões, reduzindo consideravelmente o passo de integração, consequentemente, demanda maior esforço computacional e maior tempo de máquina para evitar problemas numéricos nessas regiões. Todavia, embora o sistema matemático, de fato, possua reações com dinâmicas consideravelmente distintas, observou-se neste trabalho que solvers não específicos para sistemas rígidos também foram capazes de solucionar o DAE, no entanto, esse sistema foi subdividido num subsistema diferencial e noutro subsistema algébrico.

Embora a função ode15s tenha sido desenvolvida para solucionar sistemas com dinâmicas conflitantes, rígidos, nos quais as dinâmicas de alguns processos sejam consideravelmente diferentes das dinâmicas de outros processos - o que ocorre em certo grau no sistema copolimérico estudado - outras funções menos específicas têm solucionado o sistema proposto de modo mais rápido. A função ode45, por exemplo, soluciona o sistema, porém, com a ocorrência de problemas numéricos com instabilidades na solução apresentada. A ode23 também soluciona o sistema matemático, aparentemente com menos instabilidade numérica, assim como a ode113, entretanto, outras funções tais como as ode23s, ode23t e ode23tb, não solucionaram o sistema matemático proposto.

A ode15s é uma função que soluciona sistemas rígidos algébrico-diferenciais, utilizando método multietapas de ordem variável, baseado nas fórmulas de diferenciação numérica (NDF). A ode45 fundamenta-se no método de Runge-Kutta explícito (4,5) que calcula de y_n a partir do conhecimento do ponto anterior, y_{n-1}. A ode23 fundamenta-se no método de Runge-Kutta explícito (2,3), etapa única, solucionando problemas pouco exigentes em termos de tolerâncias de cálculo e que possam, eventualmente, apresentar alguma rigidez matemática. A ode113 é uma função de ordem variável que utiliza método multietapas; possui performance melhor que a ode45 quando as tolerâncias de cálculo são mais exigentes. A ode23s é uma função que utiliza um método de ordem 2, monoetapa, fundamentada na fórmula de Rosenbrock; recomendada para problemas rígidos quando as tolerâncias de cálculo são pouco exigentes. A função ode23t utiliza método trapezoidal e é recomendado para problemas com pouca rigidez quando se desejam evitar falhas numéricas. A ode23tb provem da fórmula de Runge-Kutta implícita em dois estágios; o primeiro utilizando a regra do trapézio e o segundo as fórmulas de diferenciação retardadas de ordem 2. A ode15i resolve sistemas de equações diferenciais implícitas utilizando um método de ordem variável.

A solução do sistema algébrico foi realizada com o auxílio da função newton.m. O sistema algébrico consiste em equações de equilíbrio químico e balanço de massa a partir das quais se pode calcular os volumes das diversas fases envolvidas no processo. O vetor condição inicial para esse cálculo contém os volumes iniciais das fases aquosa, partículas e gotas que podem ser obtidos, respectivamente, a partir das quantidades inicialmente supostas de água, número de partículas e quantidade de monômeros.

Quando a matriz associada ao sistema matemático é singular, torna-se necessário obter uma *inicialização consistente*. Essa necessidade conduziu à definição da inclinação inicial (initialslope) do vetor de variáveis. Esse vetor deve ser calculado de modo a fornecer a derivada primeira do sistema matemático no ponto inicial de integração.

Essa condição, entretanto, conduz à necessidade de obtenção de valores coerentes para as variáveis pertinentes dependentes da presença dessas partículas, tais como os volumes dos seus constituintes, frações molares de reagentes, número médio de radicais livres por partícula, composição do polímero, valores das constantes cinéticas nas partículas, entre outras. Nesse sentido, o artifício de definir a existência de algumas partículas no início do processo gera a necessidade de efetuar cálculos semelhantes àqueles realizados no programa modelo.m, com o único intuito de gerar uma inicialização consistente para o integrador.

Durante a solução numérica do DAE a matriz de coeficientes desse sistema é multiplicada por um vetor gerando outro vetor representado pelo lado direito da descrição matemática do sistema, equação (253).

(253) $$M(t,y)\cdot y' = f(t,y)$$

Essa matriz possui linhas necessariamente nulas referentes às equações algébricas do sistema. A *condição inicial consistente* (t_0,y_0) implica em obter o vetor (y_0') que, multiplicado por essa matriz (M(t_0,y_0)), será igual ao vetor do lado direito do sistema de equações, f(t_0,y_0), na condição inicial do processo. Assim, uma das dezoito condições opcionais da 'ode15s' foi fornecida ao início dos cálculos, *initialslope*. São os procedimentos relativos à obtenção desse vetor que aqui estão sendo denominados de 'inicialização' do processo. A matriz de ponderação do DAE foi gerada de modo a possuir somente zeros ou uns. Deste modo cada linha do vetor desejado foi calculada empregando-se cada linha do vetor do lado direito do sistema de equações, calculada utilizando-se as condições iniciais do processo. Ao final desse procedimento a matriz do DAE foi multiplicada pelo vetor de inicialização e o resultado comparado com os valores fornecidos pelo vetor do lado direito do sistema de equações. Quando a equação (253) foi satisfeita na condição inicial considerou-se concluída a etapa de inicialização do processo de solução numérica do DAE.

Além da condição initialslope utilizou-se, também, a opção *events* do conjunto de 18 opções do *odese*'. Esta importante opção possibilita parar a integração

numérica assim que determinada condição seja satisfeita pelas variáveis do sistema. Chegou-se a utilizar essa função para identificar os pontos de demarcação entre os estágios - desaparecimento das micelas e extinção das gotas - entretanto, posteriormente, optou-se por fixar apenas a conversão total dos reagentes a fim de estabelecer um critério de parada relativo ao final da reação, embora o modelo tenha sido estruturado de modo a possibilitar essa demarcação. GILBERT (1995) lembra que o primeiro estágio para o estireno é concluído ao redor de 5-6 minutos e que, de modo geral, o primeiro estágio do processo de polimerização tem duração ao redor de valores dessa ordem.

Embora o intervalo de tempo de integração seja definido em integra.m é interessante notar que, em princípio, o sistema não será integrado na totalidade desse intervalo. Isso se deve ao fato de nas *opções* de integração do sistema ter sido utilizada a função events. No caso, essa condição consiste na conversão dos reagentes em produtos. A função *events* monitora a função que retorna o valor da conversão dos reagentes e interrompe o cálculo assim que essa condição for alcançada, retornando as condições do sistema no ponto de parada do integrador. Esse tipo de estrutura é interessante quando, por exemplo, deseja-se minimizar o tempo de reação alterando-se variáveis de controle do sistema tais como a temperatura, ou o perfil de adição de reagentes.

Os valores dos logaritmos dos parâmetros de identificação são definidos nesse programa (identifica.m) e utilizados numa rotina (lsqcurvefit.m*)* que busca minimizar o erro quadrático do perfil-resposta do modelo em relação aos dados experimentais. As tolerâncias de cálculo utilizadas nesta etapa foram fixadas em 10^{-8}, tanto para as funções quanto para as variáveis.

Embora o procedimento sugerido acima seja atraente por, teoricamente, possibilitar a identificação do modelo através da obtenção de valores adequados dos parâmetros do modelo, na prática, esse procedimento encontra diversas dificuldades. A principal delas talvez seja o problema relacionado aos mínimos locais que, quando em grande quantidade pode tornar a busca de uma solução tão desgastante quanto uma metodologia de tentativa e erro. Isto se deve ao fato de o otimizador não se distanciar muito do ponto inicial fornecido para início da busca. Esse tipo de problema foi bastante comum neste trabalho e, devido a essa dificuldade, optou-se por estabelecer uma grade de pontos de identificação e rodar o

programa em cada um desses pontos, calculando-se o desvio quadrático total em cada cálculo e, posteriormente, classificando-os em ordem crescente.

Essa metodologia de tentativa e erro também apresenta seus problemas. Por exemplo, algumas simulações que apresentaram desvios baixos, tornando-se seus parâmetros, portanto, aparentemente candidatos razoáveis à identificação do modelo, demonstraram em realidade, não serem tão convenientes assim devido a problemas relacionados à extensão da reação simulada; em outras palavras, o tempo de reação simulada (até 30 minutos), nestes casos, é bastante menor que o tempo de reação experimental (80 a 150 minutos).

Desta forma, uma dificuldade durante o início da identificação do modelo foi o fato de a reação simulada terminar rapidamente devido aos efeitos dos parâmetros atribuídos inicialmente; o tempo de reação era da ordem de segundos. Desta forma, fez-se uma pré-identificação do modelo a fim de aproximar os valores dos parâmetros de modo a obter tempos de reação com ordens de grandeza aproximadamente iguais àqueles dos dados experimentais.

Na maioria dos casos testados durante a busca por parâmetros de identificação, o modelo aproximou-se do comportamento geral dos dados experimentais.

A fim de ajustar a velocidade da reação, por exemplo, elevando-a, poder-se-ia argumentar em favor de elevar a produção de partículas na primeira fase do processo, isto é, na fase de nucleação. Como esta fase é bastante rápida, da ordem de alguns minutos, esta estratégia poderia, talvez, surtir o efeito desejado na velocidade da reação durante o restante do processo.

Poder-se-ia pensar, consequentemente, em elevar a eficiência de captura de radicais livres pelas micelas a fim de promover a nucleação do maior número possível de partículas no primeiro estágio do processo. Esta tentativa foi realizada e o resultado para f_{cmic}, respectivamente igual a $7*10^{-5}$, $9*10^{-5}$, 10^{-4} e $1.1*10^{-4}$, mostraram comportamento inverso, ou seja, a velocidade da reação tende a diminuir, há um deslocamento para a direita da curva de conversão. Isso pode ser considerado uma consequência da não linearidade do sistema de equações algébrico-diferencial (DAE).

Por outro lado, seguindo-se essa tendência de elevação da velocidade da reação com a redução da eficiência de captura de radicais por micelas, realmente consegue-se elevar a inclinação da curva de conversão, todavia, à medida que a

curva desloca-se para a esquerda, menor torna-se o tempo de reação, isto é, a reação completa-se mais rapidamente que o experimentalmente observado.

Necessita-se, portanto, procurar reduzir a velocidade da reação durante o consumo das porções finais de reagentes. Isso respeitando o efeito gel que conduz à auto-aceleração do processo quando da rápida redução da cinética de terminação dos radicais em partículas com limitações difusivas.

5. Resultados e discussão

Os dados experimentais utilizados nesse trabalho correspondem àqueles obtidos por ARAÚJO (1997) em sua tese de doutorado realizada no Departamento de Engenharia Química da EPUSP. Esses dados experimentais correspondem àqueles referentes ao sistema acrilato de butila (BA) e acetato de vinila (VA), embora no trabalho desse pesquisador outros sistemas tenham sido abordados. ARAÚJO (1997) elaborou um projeto experimental a fim de verificar a resposta das receitas de reagentes e condições desse sistema copolimérico, elaboradas de modo a testar dois valores específicos de cada uma das variáveis de controle do processo. Esse pesquisador estabeleceu um conjunto de cinco variáveis de controle: temperatura (T, ^{0}C); proporção de VA (VA/BA, mol/mol); concentração inicial de iniciador (I, mol/L_{aq}); concentração inicial de emulsificante (E, mol/L_{aq}) e proporção monômero/água na mistura inicial (M/H_2O, mol/mol). A Tabela 1 apresenta os valores mínimos e máximos para essas variáveis.

Tabela 1: Especificações dos ensaios experimentais cujos dados validam o presente trabalho. (Araújo, 1997)

Ensaio	T, ^{o}C	VA/BA,mol/mol	[I], mol/L_{aq}	[E], mol/L_{aq}	M/H_2O,mol/mol
bvba1	70	30/70	0,002	0,014	0,34
bvba2	70	70/30	0,002	0,014	0,34
bvba3	60	30/70	0,002	0,028	0,34
bvba4	60	70/30	0,002	0,014	0,34
bvba5	70	30/70	0,004	0,028	0,34
bvba6	70	70/30	0,004	0,014	0,34
bvba7	60	30/70	0,004	0,014	0,34
bvba8	60	70/30	0,004	0,028	0,34
bvba9	60	30/70	0,002	0,014	0,34
bvba10	60	70/30	0,002	0,014	0,55
bvba11	60	30/70	0,002	0,028	0,55
bvba12	60	70/30	0,002	0,028	0,34
bvba13	70	70/30	0,002	0,014	0,55

5.1. Identificação do modelo

Os parâmetros utilizados no modelo elaborado encontram-se especificados na Tabela 2.

Tabela 2: Valores dos parâmetros usados no modelo (1= acetato de vinila, 2= acrilato de butila)

Parâmetro	Valor	Referência
k_d (s^{-1})	$2.57 \times 10^{17} \exp(-16720/T)$	Penlidis, 1986
k_{p11} (cm^3/mol s)	$6.14 \times 10^{10} \exp(-3171/T)$	McKenna *et al., 1995*
k_{p22} (cm^3/mol s)	$2.73 \times 10^{10} \exp(-3171/T)$	McKenna *et al., 1995*
r_1	0.037	Gugliotta *et al., 1995*
r_2	6.35	Gugliotta *et al., 1995*
k_{f11} (cm^3/mol s)	$2.43 \times 10^{-4}\, k_{p11}$	Chatterjee *et al., 1977*
k_{f22} (cm^3/mol s)	$5.00 \times 10^{-8} \cdot k_{p22}$	Araújo and Giudici, 2003
k_{f12} (cm^3/mol s)	$2.43 \times 10^{-4}\, k_{p11}$	Araújo and Giudici, 2003
k_{f22} (cm^3/mol s)	$1.50 \times 10^{-5} \cdot k_{p22}$	Araújo and Giudici, 2003
k_{t11} (cm^3/mol s)	$4.643 \times 10^{9} \exp(-1409/T)$	McKenna *et al., 1995*
k_{t22} (cm^3/mol s)	$1.680 \times 10^{7} \exp(-1409/T)$	McKenna *et al., 1995*
$k_{t12} = k_{t21}$ (cm^3/mol s)	$4.643 \times 10^{9} \exp(-1409/T)$	McKenna *et al., 1995*
D_{W1} (cm^2/s)	1.1×10^{-5}	Araújo and Giudici, 2003
D_{W2} (cm^2/s)	$1.0 \cdot \times 10^{-5}$	Araújo and Giudici, 2003
D_{p1} (cm^2/s)	1.1×10^{-6}	Araújo and Giudici, 2003
D_{p2} (cm^2/s)	1.0×10^{-6}	Araújo and Giudici, 2003
k_1^d	34.7	Gardon, 1968
k_B^d	705.0	Gugliotta and Arzamendi, 1995
k_1^p	29.5	Gardon, 1968
K_2^p	460.0	Gugliotta and Arzamendi, 1995
j_{crit1}	20	Tauer and Kuhn, 1995
j_{crit2}	8	Gilbert, 1995
j_{z1}	8	Gilbert, 1995
j_{z2}	1	Gilbert, 1995
a_s (cm^2/mol)	3.43×10^{9}	Ahmed *et al., 1971*
r_m (cm)	2.5×10^{-7}	Rawlings and Ray, 1988
$[E]_{CMC}$ (g/cm^3)	1.846×10^{-3}	Brandrup and Immergut, 1989
$\boldsymbol{f}$	$1{,}06 \times 10^{-3}$	ajustado
$\boldsymbol{f_{cpt}}$	7.00×10^{-1}	ajustado
$\boldsymbol{f_{cmic}}$	$9{,}60 \times 10^{-5}$	ajustado

Durante a identificação do modelo os parâmetros de ajuste foram obtidos através da comparação da resposta do modelo com os dados experimentais. Os valores dos parâmetros de identificação (*f*, f_{cmic} *e* f_{cpt}) que minimizaram a diferença quadrática entre a resposta estimada pelo modelo e aquela obtida experimentalmente foram adotados como os parâmetros de identificação e podem ser encontrados na Tabela 2.

Parte do procedimento empregado para obtenção desses parâmetros foi descrito no item anterior. Inicialmente procurou-se utilizar mecanismos de busca não lineares, todavia, a solução obtida não distava consideravelmente do valor inicialmente arbitrado, sem melhoria considerável no erro quadrático, o que foi interpretado como um caso de diversas ocorrências de mínimos locais. Nesse sentido, foi elaborado um esquema de tentativa e erro com o estabelecimento de uma malha para os três fatores. As primeiras tentativas realizaram buscas nos intervalos [10^0,10^{-4}], [10^0,10^{-4}] e [10^0,10^{-1}], respectivamente, para fcmic, fcpt e f. Em vista do insucesso nessas buscas os intervalos foram expandidos, numa série de etapas, para [10^0,10^{-6}], [10^0,10^{-6}] e [10^0,10^{-4}]. Quando valores de erro quadrático se situavam abaixo de um valor crítico arbitrado, 10^{-2}, então o mecanismo de busca não linear era acionado a partir daquele ponto na malha. Na primeira fase da busca, antes de se conhecer o desvio quadrático devido à simulação em cada ponto da malha estabelecida, com a finalidade de reduzir o tempo de processamento utilizou-se apenas um dos treze conjuntos de dados experimentais, no caso o conjunto bvba4 foi arbitrado como representativo. Os resultados parciais promissores, aqueles com desvios quadráticos inferiores ao critério estabelecido, 10^{-2}, então eram submetidos ao procedimento de busca não linear, utilizando-se nesta etapa todos os treze conjuntos de dados experimentais disponíveis. O conjunto com milhares de resultados obtidos foi analisado e seis ou sete deles apresentaram valores interessantes no sentido de possuírem erro quadrático pequeno e resultarem em simulações adequadas aos dados experimentais, não apenas para o principal conjunto de dados utilizado como referência para a estimativa do erro quadrático (bvba4), mas também, para todos os outros conjuntos de dados experimentais incluídos posteriormente no ajuste. Os valores das três eficiências selecionadas correspondem àqueles com menor erro quadrático.

Entretanto, particularmente para o parâmetro de dissociação do iniciador, o valor obtido revela-se um tanto baixo e dificulta sua utilização na análise do

processo. Sendo assim, neste trabalho considera-se que devido ao modelo estar consideravelmente simplificado e com número reduzido de parâmetros, concentraram-se em seus valores as demais incertezas não consideradas no modelo proposto, afetando a interpretação física do parâmetro no processo, embora não a inviabilizando.

Realizaram-se, por exemplo, tentativas no sentido de fixar o valor de f e ajustar os dois restantes, sem bons resultados. Quando um intervalo de variação mais realista é imposto a f, o otimizador sempre o mantém no limite inferior.

Em relação à possibilidade do valor de f compensar valores de outros parâmetros, ou não incluídos no modelo, ou cujos valores apresentem variação que fora ignorada aqui, pode-se observar, por exemplo, que mesmo quando o parâmetro é suposto bem conhecido, há considerável amplitude de variação nos valores registrados na literatura. Ao comparar-se o valor obtido por RAWLINGS AND RAY (1988) para a constante cinética de decomposição do iniciador, k_d=2,57e17*exp(-16720/T), com aquela obtida por PENLIDIS (1986), k_d=1,80e17*exp(-17162/T), nota-se que k_d(Penlidis)≈5*k_d(Rawlings). Como f e k_d encontram-se intrinsecamente relacionados no modelo, alterações em k_d poderiam ser compensadas por variações em f que, nesse exemplo específico, poderiam representar valores cinco vezes maiores ou menores àqueles utilizados nos cálculos em função de se ter utilizado uma referência ou outra.

5.2. Resultados do modelo

Os resultados deste trabalho estão condensados entre a Figura 5 e a Figura 19. Cada uma dessas figuras é constituída por três outras. A primeira representa a conversão temporal, X; a segunda representa a composição do copolímero formado em termos da fração incorporada de acetato de vinila, F_A; e a terceira representa o diâmetro médio das partículas formadas, d_p. Tanto a composição do copolímero quanto o diâmetro médio são apresentados em função da conversão.

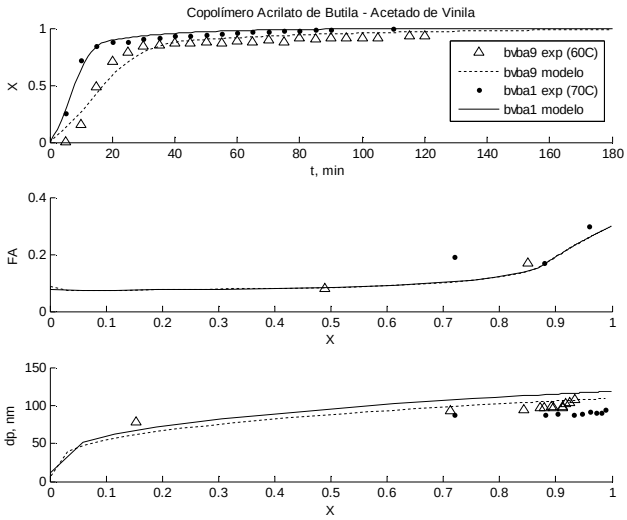

Figura 5: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba9 e bvba1. VA/BA=30/70; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34.

A Figura 5 mostra a influência da temperatura no processo de copolimerização, assim como a Figura 7 e a Figura 8. A Influência da proporção inicial de comonômeros encontra-se na Figura 12, na Figura 13 e na Figura 14. A Figura 15 apresenta a influência da composição inicial do iniciador na mistura reagente. A Figura 17, a Figura 18 e a Figura 19 mostram a influência da razão inicial monômero/água.

Todas essas figuras mostram que o modelo representa razoavelmente bem os dados experimentais para conversão e composição do copolímero, sendo a representação do diâmetro médio das partículas um pouco menos precisa, embora ainda razoável.

Observa-se que o modelo apresenta uma resposta bastante similar para a composição do copolímero, conforme evidenciado em comparações entre ensaios com a mesma proporção inicial de comonômeros. Esse comportamento pode ser verificado nos perfis da Figura 5, da Figura 7, da Figura 8 e da Figura 15 à Figura 19. Os dados experimentais contidos nessas figuras mostram que esse comportamento do modelo não seria de todo inadequado. A Figura 7 ou a Figura 8, por exemplo, mostram que o comportamento experimental da composição do copolímero para esses dois conjuntos distintos de dados segue a mesma tendência descrita pela curva obtida através do modelo.

KONG *et al.* (1988) obtiveram comportamento semelhante para a composição do copolímero em ensaios com VA/BA=50/50, Figura 6. Esses pesquisadores, no entanto, observaram que o modelo utilizado subestimava os valores de conversão de VA, em relação aos resultados experimentais, durante a fase inicial da copolimerização.

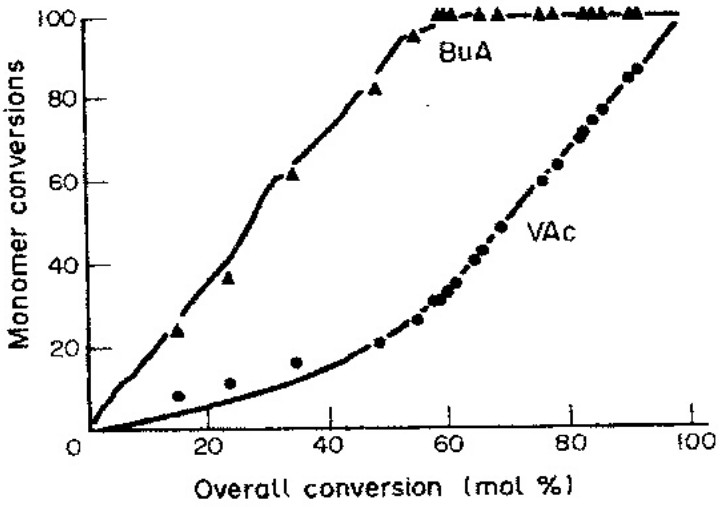

Figura 6: Conversão dos comonômeros acrilato de butila (BA) e acetato de vinila (VA) em processo de copolimerização. Não considera polimerização na fase aquosa. VA/BA=50/50. Kong *et al.* (1988).

KONG *et al.* (1988) comentam o trabalho de CAPEK & BARTON (1985), os quais justificaram comportamento semelhante observado em copolimerização de acrilato de butila (BA) e acrilonitrila (AN) argumentando ser a elevada solubilidade da AN (75g/L) a possível responsável pelo enriquecimento da fração convertida desse comonômero no início do processo, quando as partículas ainda são pouco numerosas e pequenas; enriquecimento esse superior àquele previsto teoricamente a partir das razões de reatividade, das solubilidades dos comonômeros e da hipótese de serem as partículas o único local onde a reação em cadeia se processa. Ao considerarem que a solubilidade do acetato de vinila (VA) também é consideravelmente elevada (25g/L), assim como sua constante cinética de velocidade de propagação (3500-4000 L/mol/s, KONG *et al.* (1988), argumentam que, para conversões abaixo de aproximadamente 10%, o copolímero resultante é mais rico em VA do que o previsto teoricamente devido às cadeias provenientes da fase aquosa serem mais ricas em VA que aquelas formadas dentro das partículas.

A Figura 5 apresenta os dados experimentais e os resultados fornecidos pelo modelo proposto para os ensaios bvba9 (60 ^{0}C) e bvba1 (70 ^{0}C), distintos quanto à temperatura, entretanto, ambos com razão VA/BA igual a 30/70, com 0,002 mols de iniciador, 0,014 mols de emulsificante e com uma razão monômero/água igual a 0,34. Observa-se que o modelo representa razoavelmente bem os dados experimentais. Tais dados mostram que o ensaio à temperatura maior apresentou conversão mais rápida que o ensaio à temperatura menor. O modelo acompanha essa tendência. Todavia, os dados experimentais de diâmetro médio de partícula mostram que aquelas produzidas à temperatura maior são ligeiramente menores que as produzidas à temperatura menor; o modelo, entretanto, mostra um comportamento ligeiramente inverso, sugerindo necessitar de ajustes a fim de representar melhor o comportamento dessa variável.

A Figura 7 mostra os resultados, tanto experimentais quanto da modelagem, para os ensaios bvba4 e bvba2; novamente, ambos diferem quanto à temperatura apenas; o modelo apresenta um ajuste razoável aos dados, acompanhando a tendência experimental para a conversão temporal, assim como para a composição do copolímero e para o diâmetro médio das partículas, ambas *versus* a conversão. Os dados apresentam uma cinética mais intensa para sistemas a maiores temperaturas, conforme pode ser observado no perfil temporal de conversão na Figura 7.

Essa figura, entretanto, evidencia um comportamento experimental diferenciado. Enquanto a Figura 5 mostra um comportamento experimental muito semelhante àquele devido a um ensaio de homopolimerização, a Figura 7 mostra que as curvas de conversão temporal apresentam como que *três fases*: 1) Inicialmente a velocidade da reação é intensa e aproxima-se de valores máximos; 2) em seguida, ocorre uma desaceleração e conseqüente queda na velocidade de polimerização. 3) Todavia, essa tendência não se mantém e nova aceleração é observada; a velocidade volta a aumentar e só diminui nos estágios finais do processo, devido à dinâmica própria da fase de terminação.

Esse tipo de comportamento pode ser observado na maioria dos processos de copolimerização apresentados neste trabalho.

Essa desaceleração nos estágios intermediários do processo distingue-se daquela observada em seus estágios finais, quando, conforme pode ser observado na equação (146), a escassez de monômeros, acompanhada da progressiva

diminuição de sua concentração nas partículas, M, resulta em queda na velocidade de polimerização, R_p. Nos estágios intermediários, entretanto, não há escassez de monômeros, a conversão ainda não se encontra em seus estágios mais avançados. Por exemplo, observa-se na Figura 7 que essa desaceleração intensifica-se quando a conversão encontra-se ao redor de 50%.

Por outro lado, durante essa transição cinética intermediária, embora haja disponibilidade de monômeros, o tipo de monômero disponível, de fato, distingue-se daquele que preferencialmente fora consumido até então.

Voltando, novamente, a atenção para as figuras nas quais a proporção VA/BA na receita é 70/30, nota-se, então, que a intensificação da participação de VA nos perfis de composição do copolímero ocorre quando a conversão encontra-se ao redor de 50%. Nesse intervalo, a composição média do copolímero varia desde cerca de 25% VA até cerca de 40% VA, isto é, ao final desse intervalo, aproximadamente 20% do monômero incorporado corresponde a VA. Os outros *30%* correspondem a BA, implicando em praticamente total esgotamento deste monômero, nessa fase do processo de copolimerização.

As diferenças de receita também são relevantes, pois alteram os comportamentos dos perfis de conversão. Por exemplo, a Figura 7 e a Figura 8 distinguem-se apenas quanto à razão monômero/água na receita inicial. Essa diferença, possivelmente, é a responsável pela variação de comportamento observada nessas duas figuras. Enquanto, na Figura 8, a velocidade de polimerização, até cerca de 50% de conversão à temperatura de 70^0C, é ligeiramente superior àquela a 60^0C, a Figura 7 mostra uma diferença bem mais acentuada nesse intervalo do perfil temporal de conversão.

Os perfis de composição do copolímero, que mostram a fração de VA incorporado, tendem a apresentar uma configuração recorrente, com um intervalo inicial em que a composição é aproximadamente constante ou eleva-se suavemente. Esse intervalo é seguido por outro no qual há uma intensificação na derivada da fração de acetato de vinila (VA) no copolímero. Para as receitas iniciais menos ricas em acrilato de butila (BA), essa intensificação na participação de VA na composição do copolímero é seguida por um intervalo onde um novo patamar se esboça, com inclinação progressivamente menos acentuada da fração de VA.

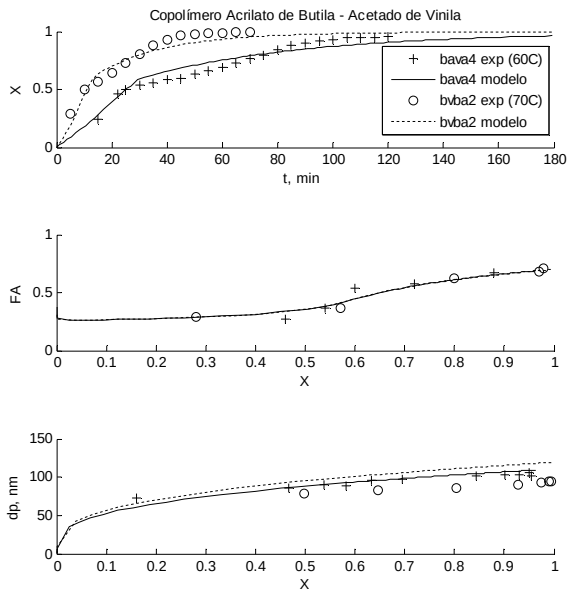

Figura 7: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba4 e bvba2. VA/BA=70/30; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34.

A equação (254) define razão de reatividade para o monômero i. Quando a razão de reatividade do monômero i é elevada, isso implica em cinética de propagação entre radicais livres tipo i e monômeros tipo i muito mais intensa que entre radicais livres tipo i e monômeros tipo j, isto é, elevada reatividade do monômero tipo i.

(254) $$r_i = \frac{k_{pii}}{k_{pij}}$$

Quando a razão de reatividade é baixa, isso implica em cinética de propagação entre radicais livres tipo i e monômeros tipo i muito menos intensa do que entre radicais livres tipo i e monômeros tipo j, nesse sentido, a reatividade do monômero tipo i é relativamente baixa.

A reatividade do acrilato de butila (BA) é cerca de duas a três ordens de grandeza maior do que a reatividade do acetato de vinila (VA).

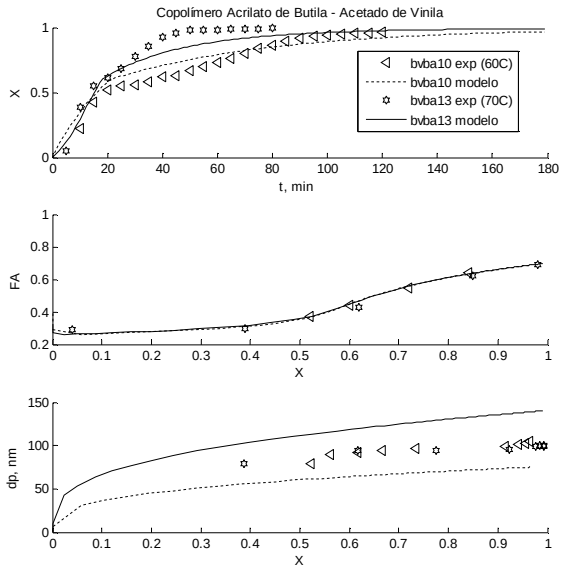

Figura 8: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba10 e bvba13. VA/BA=70/30; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,55.

Num sistema comonomérico com reatividades muito distintas, espera-se que o monômero mais reativo domine o processo cinético até que seja esgotado do meio reacional, possibilitando, então, participação mais ampla do comonômero menos reativo como núcleo ativo na reação em cadeia. É o que ocorre entre BA e VA; sendo BA mais reativo, polimeriza preferencialmente a VA, até que seja esgotado.

As equações (152), (153) e (145) podem ajudar. No início do processo a fração molar de VA no meio reacional, f_A, é da mesma ordem de grandeza da fração molar de BA, f_B. Todavia, devido à reatividade do BA ser muito maior (~10^1) que a do VA (~10^{-2}), os denominadores em (152) e (153) são predominantemente dominados pela constante cinética da reação entre radicais tipo VA e monômeros tipo BA, resultando em fração molar de radicais com centro ativo tipo VA, Φ_{VA}, praticamente nula (~10^{-3}) em relação à fração molar de radicais com centro ativo tipo BA, Φ_{BA}, praticamente unitária.

Atentando-se, agora, à equação (145) e mais especificamente à constante pseudocinética apresentada na equação (147), nota-se que a primeira parcela, isto é, a contribuição pseudocinética relativa à homopolimerização do VA, é aproximadamente da ordem de 10^3; ainda em (147), a parcela relativa à contribuição pseudocinética da reação entre radicais livres tipo BA e monômeros tipo VA é da

ordem de 10^5, a parcela correspondente à contribuição pseudocinética da reação entre radicais livres tipo VA com monômeros tipo BA é da ordem de 10^5 e, finalmente, a contribuição da parcela pseudocinética pertinente à homopolimerização do BA é da ordem de 10^6. Por outro lado, nos estágios mais avançados do processo, a equação (147) mostra que a parcela correspondente à homopolimerização do VA é da ordem de 10^6 e as parcelas híbridas são da ordem de 10^2, sendo a ordem da parcela correspondente à homopolimerização do BA, menor que 10^2.

Nesse sentido, nota-se que no início do processo de copolimerização este tenderia a ser dominado pela cinética da reação de homopolimerização do acrilato de butila (BA), com as cinéticas híbridas e de homopolimerização do acetato de vinila (VA) desempenhando um papel, respectivamente, *secundário* e terciário. Nos estágios avançados, o processo tenderia a ser dominado pela cinética da reação de homopolimerização do VA, com as cinéticas híbridas e de homopolimerização do BA desempenhando, respectivamente, papéis secundários e terciários.

Todavia, é interessante observar que as constantes cinéticas híbridas de reação de propagação, isto é, k_{pAB} e k_{pBA}, possuem ordens de grandeza consideravelmente distintas. Enquanto, a 65^0C, a constante de reação de propagação entre radical tipo VA e monômero tipo BA, k_{pAB}, é da ordem de 10^8 cm^3 mol^{-1} s^{-1}, a constante cinética de reação de propagação entre radical tipo BA e monômero tipo VA é da ordem de 10^5 cm^3 mol^{-1} s^{-1}.

Até que os monômeros tipo acrilato de butila (BA) se esgotem, os centros ativos predominantes, aparentemente, são do tipo BA, uma vez que a reatividade desse monômero é maior que a do VA. Quando, entretanto, os monômeros tipo BA tornam-se raros, os centros ativos, ainda tipo BA, passam a ter como única opção reagirem com monômeros tipo VA e, desta forma, gradualmente, os centros ativos migram do tipo BA para o tipo VA. Devido à diferença entre as constantes cinéticas das reações de propagação híbridas, entretanto, seria de se esperar uma redução na velocidade da reação durante essa transferência de centros ativos. Seria essa uma possível justificativa para a desaceleração da velocidade de polimerização durante o final do esgotamento do monômero mais reativo.

Entretanto, ao se observarem as constantes cinéticas de velocidade de reação de propagação de homopolimerização, k_{pAA} e k_{pBB}, nota-se que possuem a mesma ordem de grandeza, cerca de 10^6 cm^3 mol^{-1} s^{-1} entre 60^0C e 70^0C. Sendo

assim, após a troca de centros ativos, a velocidade de reação tenderia a aumentar cerca de uma ordem de grandeza, o que colaboraria para explicar a retomada da aceleração na velocidade de reação de polimerização observada em todos os perfis de conversão temporal em figuras semelhantes à Figura 7 ou à Figura 8.

KONG *et al.* (1988) observaram fenômenos semelhantes aos descritos até aqui em seu estudo da copolimerização em emulsão de acrilato de butila (BA) e acetato de vinila (VA).

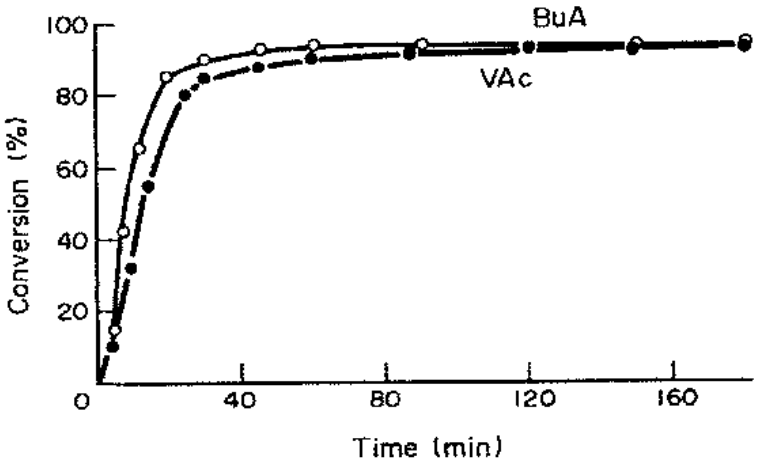

Figura 9: Cinética de homopolimerização do acrilato de butila (BA) e do acetato de vinila (VA), conforme obtido por Kong *et al.* (1988).

A Figura 9, obtida por KONG *et al.* (1988), mostra que os perfis temporais de homopolimerização do BA e do VA não são, de fato, muito distintos, com o acrilato de butila, após uma fase inicial correspondente a aproximadamente 10-15% de conversão, apresentando valores de conversão ligeiramente superiores aos de VA no mesmo instante. Todavia, esses pesquisadores comentam que o comportamento desse sistema durante processos de copolimerização apresenta diferenças consideráveis em relação ao observado em processos de homopolimerização. A Figura 10, também obtida por esses pesquisadores, ilustra essas diferenças.

A Figura 10 apresenta três curvas de conversão temporal: uma relativa à conversão do BA (I), uma relativa à conversão do VA (III) e uma relativa à conversão global (II), no processo de copolimerização.

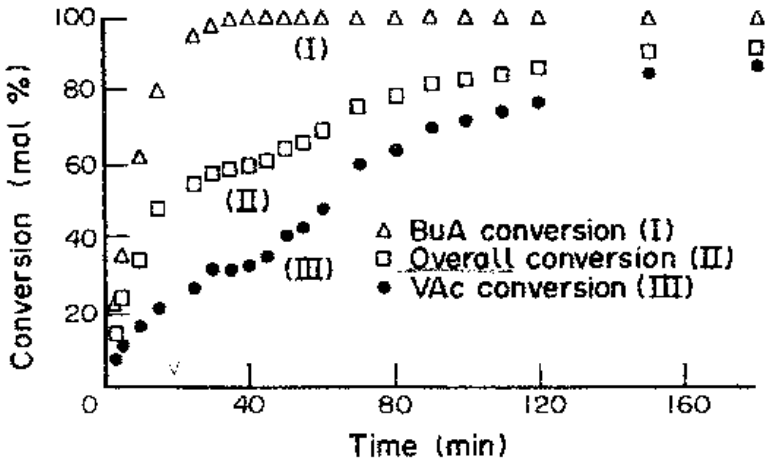

Figura 10: Cinética de copolimerização do acrilato de butila (BA) com o acetato de vinila (VA), segundo KONG *et al*. (1988). VA/BA=50/50.

Em contraste com a Figura 9, a Figura 10 mostra que as cinéticas do processo de copolimerização são bastante distintas daquelas observadas no processo de homopolimerização. A cinética do monômero mais reativo (BA) parece não sofrer alterações apreciáveis, entretanto, a cinética do monômero menos reativo (VA) alterou-se significativamente. A Figura 10 mostra que após cerca de 35 minutos de reação de copolimerização a conversão do VA não ultrapassou 40%, enquanto a Figura 9 mostra que no processo equivalente de homopolimerização essa conversão seria maior que 80%.

KONG *et al.* (1988) argumentam que o VA é 'obviamente polimerizado em duas etapas' durante processos de copolimerização. A primeira dessas etapas consistiria numa efetiva copolimerização, sendo que, quanto menor o teor de BA na mistura inicial, menor a velocidade global de copolimerização; além disso, 'partindo-se de uma composição inicial, as velocidades individuais e globais de polimerização diminuiriam com a conversão, até o consumo total do acrilato de butila (BA)'. A segunda etapa, então, teria início caracterizando-se pela aceleração da velocidade de polimerização do acetato de vinila, diminuindo posteriormente com a progressão do consumo desse reagente.

Esse comportamento diferenciado do processo de copolimerização, na opinião desses pesquisadores, estaria relacionado à grande discrepância entre as razões de reatividade desses comonômeros. Ainda segundo KONG *et al.* (1988), a

elevada solubilidade do acetato de vinila (25g/L) em relação àquela do acrilato de butila (1-2g/L), somada ao efeito de ancoragem de cargas na interface partícula-água, dificultando a entrada de radicais, tenderia a reduzir a conversão final, aspecto esse observado na Figura 10.

Em sua argumentação, KONG *et al.* (1988) apóiam-se quantitativamente nos valores das constantes cinéticas de propagação absolutas, k_{pi}, de cada monômero. Esses pesquisadores fornecem os seguintes valores para essas constantes a 60^0C , equações (255) e (256).

(255) $$k_{pBA} = 200 \frac{L}{mol \cdot s}$$

(256) $$k_{pVA} = 4000 \frac{L}{mol \cdot s}$$

KONG *et al.* (1988) comentam que a equação clássica de copolimerização não representa os dados experimentais satisfatoriamente, sendo que essa falta de aderência permanece mesmo com a utilização de expressões mais complexas para a cinética de terminação; isso se deve à complexidade inerente da consideração implícita da concentração total de radicais livres no processo, $[R^{\cdot}]$, equações (257), (258), (259) e (260).

(257) $$R_p = \frac{(r_a[A]^2 + 2[A][B] + r_b[B]^2)R_i^{0,5}}{(r_a^2\delta^2[A]^2 + 2\phi r_a r_b \delta_a \delta_b [A][B] + r_b^2 \delta_b^2 [B]^2)^{0,5}}$$

(258) $$\delta_a = (\frac{2k_{taa}}{k_{pa}^2})^{0,5}$$

(259) $$\delta_b = (\frac{2k_{tbb}}{k_{pb}^2})^{0,5}$$

(260) $$\phi = \frac{k_{tab}}{(k_{taa}k_{tbb})^{0,5}}$$

Aparentemente, esses pesquisadores utilizaram valores para constantes cinéticas de velocidade de terminação e de propagação provenientes das relações em (258) e (259). Segundo GILBERT (1995) essas relações foram empregadas no passado para a determinação das constantes cinéticas das velocidades de propagação, k_p. O método consiste em utilizar dados cinéticos da fase inicial do processo de polimerização *bulk* para determinar a razão k_p^2/k_t e utilizar esse resultado juntamente com a determinação independente da razão k_p/k_t, proveniente do método do setor rotativo, que induz uma espécie de estado transiente

permanente num sistema reacional que utiliza iniciador fotoquímico; dessa comparação, k_p e k_t podem ser calculados.

GILBERT (1995), entretanto, chama a atenção para certos problemas associados a essa metodologia. Argumenta, por exemplo, que os sistemas nas duas etapas deveriam ser, preferencialmente, idênticos. Aponta, ainda, outro problema que considera fundamental. Argumenta que o método pressupõe que os valores das constantes cinéticas da reação de terminação independam do regime operacional no sentido dele ser iluminado ou não iluminado; no entanto, mostra que esses valores, de fato, dependem do comprimento de ambas as cadeias envolvidas na reação, dessa forma, dependem da distribuição de tamanhos de cadeia da população envolvida. Essa distribuição de tamanhos de cadeia pode ser diferente para os dois regimes operacionais. Para esse pesquisador, a dificuldade associada a essa hipótese de independência de k_t com a distribuição de tamanhos de cadeia, constitui, provavelmente, a maior fonte de variação dos valores dessas constantes na literatura.

KONG *et al.* (1988) escreveram a cinética de reação de polimerização explicitamente em função da concentração total de radicais livres, equações (261), (262) e (263).

(261) $$R_{pi} = \frac{d[M_i]}{dt} = k_{pi}[M_i][R^{\bullet}]$$

(262) $$R_p = R_{pa} + R_{pb}$$

(263) $$R_p = \frac{k_{pba}}{1 + \frac{k_{pba}}{k_{pab}}\frac{[A]}{[B]}}\{(r_a\frac{[A]}{[B]}+1)f_A + (r_B + \frac{[A]}{[B]})f_B\}[M][R^{\bullet}] = k_p[M][R^{\bullet}]$$

Nessas equações, r_i, é a razão de reatividade do monômero i; R_{pi} é a cinética de polimerização do monômero i; k_{pi} é a constante cinética de reação de polimerização do monômero i; Φ é um fator que considera a diferença entre a constante de velocidade de terminação cruzada verdadeira e sua estimativa a partir da média geométrica das constantes de velocidade de terminação de processos de homopolimerização.

A equação (261) descreve a velocidade de polimerização do monômero *i*. Essa velocidade é descrita nessa equação como o produto da constante cinética da reação de propagação, k_{pi}, pela concentração de monômero tipo *i*, $[M_i]$, e pela

concentração total de radicais livres, [R$^{\cdot}$]. A equação (262), então, descreve a cinética global do processo de copolimerização em função das cinéticas dos monômeros envolvidos.

Em termos quantitativos, observa-se que a constante cinética de reação de propagação do monômero acetato de vinila (VA), equação (256), é cerca de 20 vezes mais intensa que a constante cinética de reação de propagação do acrilato de butila (BA), equação (255).

Ao plotarem os valores de k_p, conforme definido em (263), em função da fração de acrilato de butila (BA) não reagido, f_{BA}, KONG *et al.* (1988) obtiveram a curva mostrada na Figura 11.

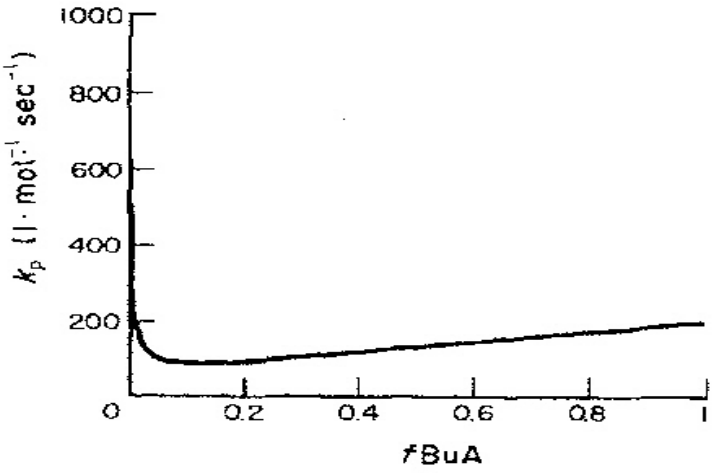

Figura 11: Variação do valor da constante global de velocidade de reação de propagação em função da fração de acrilato de butila (BA) na mistura reagente em processo de copolimerização batelada de BA e VA. (k_{pBA}=200;k_{pVA}=4000;r_{BA}=7,2;r_{VA}=0,08). KONG *et al*. (1988).

KONG *et al.* (1988) argumentam que a curva da Figura 11 evidencia que a constante cinética global da reação de propagação permanece relativamente pequena até que a fração de BA na mistura reagente atinja cerca de 5-10%, quando seu valor é mínimo, crescendo rapidamente com a continuação do esgotamento de BA. Embora BA seja mais reativo que VA, segundo os dados obtidos por esses pesquisadores, VA possui velocidade de reação de polimerização consideravelmente maior que BA; deste modo, explicam o comportamento observado nos perfis temporais de conversão mostrados na Figura 10, a partir dessas diferenças cinéticas entre os comonômeros considerados. A aceleração da reação após o esgotamento do BA seria conseqüência de um ‘simples efeito de

copolimerização induzido pelo elevado valor da constante cinética de propagação do VA'. Argumentam, ainda, que não seria necessariamente a variação no valor da concentração total de radicais livres a responsável pelos perfis na Figura 10 e que, pelo contrário, aparentemente, [$R^{\cdot}$] permaneceria aproximadamente constante durante o processo.

Na Figura 8 apresentam-se os resultados para os ensaios bvba10 e bvba13, distintos quanto à temperatura, porém com as mesmas especificações para composição de monômeros na carga inicial, concentração de iniciador, de emulsificante e de relação monômero/água. O ajuste do modelo mostra-se razoável, porém, menos exato, principalmente para o diâmetro médio das partículas. O modelo prevê partículas maiores para o ensaio a 70°C que para o ensaio a 60°C, embora essa previsão não destoe demasiadamente dos dados experimentais que fornecem diâmetros médios de partícula variando entre 70 e 110 nm, enquanto o modelo preveja diâmetros entre cerca de 50 e 140 nm. Observa-se, ainda a presença do comportamento particular desse sistema no perfil de conversão temporal, com variações nas velocidades de polimerizações após 50% de conversão.

Os dados da Figura 12 apresentam um ajuste bom para conversão e composição do copolímero, superestimando o diâmetro médio das partículas em cerca de 10 a 30 nm ao longo da conversão. Essa figura representa os resultados dos ensaios bvba1 e bvba2 que se distinguem em relação à composição inicial da fração relativa de comonômeros A e B. O comportamento dos perfis de composição do copolímero, F_A, evidencia essa diferenciação. Nota-se que o ensaio mais rico em acrilato de butila na composição inicial, polimeriza mais rapidamente. Naturalmente, então, observa-se que o ensaio menos rico em BA na receita inicial (VA/BA=70/30) polimeriza mais lentamente, aspecto esse já assinalado por KONG *et al.* (1988). Após cerca de 80% de conversão, as velocidades diminuem consideravelmente.

Os resultados experimentais apresentados na Figura 12 não possibilitam observar diferenças consideráveis para os diâmetros médios das partículas obtidos, seja com o ensaio VA/BA=70/30, seja com o ensaio VA/BA=30/70. Analogamente, o modelo também não possibilita essa distinção, apresentando o mesmo comportamento para o desenvolvimento do diâmetro médio das partículas para ambos os casos. Por outro lado, os dados experimentais mostram um comportamento marcadamente distinto para a composição do copolímero em cada

ensaio. Conforme se pode observar, o modelo acompanha essa tendência, prevendo razoavelmente bem a composição do copolímero proveniente de cada ensaio.

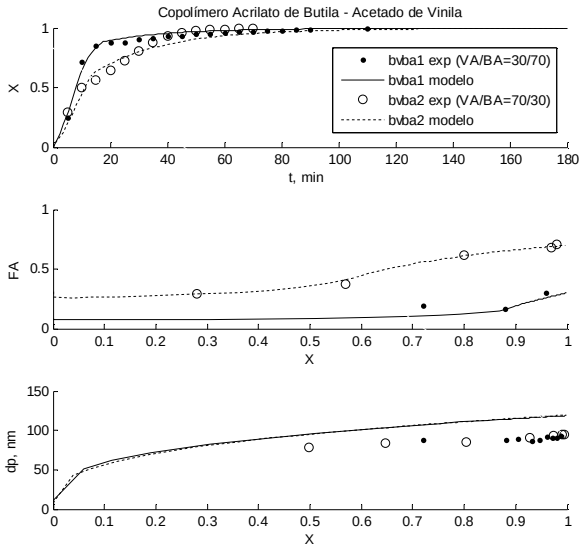

Figura 12: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba1 e bvba2. T=70^{0}C; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34.

A Figura 13, assim como a Figura 14, também apresenta resultados para ensaios nos quais os efeitos da proporção inicial de comonômeros são observados. Os ensaios representados na Figura 13 distinguem-se daqueles na Figura 12 quanto à temperatura e à quantidade inicial de emulsificante; os ensaios representados na Figura 13 foram conduzidos à 60^{0}C e com o dobro de emulsificante (E=0,028 M). Os ensaios representados na Figura 14 distinguem-se daqueles na Figura 12 apenas por terem sido conduzidos à uma temperatura 10^{0}C menor que os ensaios a 70^{0}C na Figura 12.

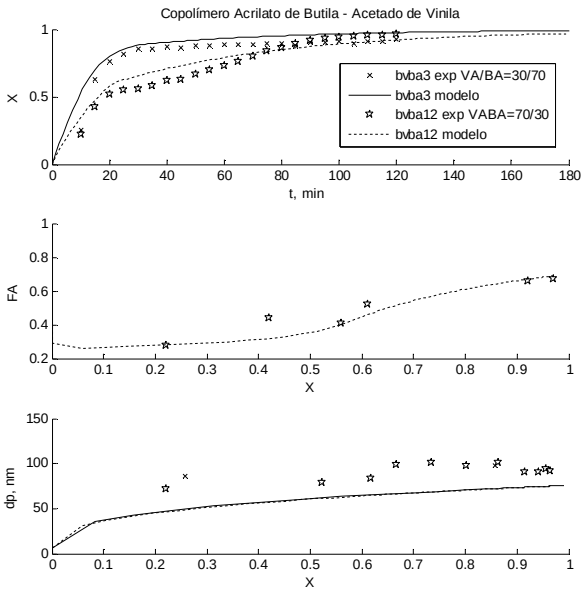

Figura 13: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba3 e bvba12. T=60^{0}C; I=0,002; E=0,028; M/H2O=0,34.

Assim como no caso dos resultados experimentais mostrados na Figura 12, aqueles mostrados na Figura 13 e na Figura 14, aparentemente, não possibilitam uma distinção clara entre os tamanhos médios das partículas obtidas nos ensaios com proporção VA/BA igual a 70/30 daqueles em que essa proporção foi 30/70; embora o diâmetro médio final das partículas representado na Figura 14 seja um pouco maior (100 nm) que aquele na Figura 13 (90 nm), sendo que o da Figura 13 possui dispersão maior em torno do valor médio.

O modelo acompanha parte desse comportamento prevendo que os tamanhos médios das partículas em cada ensaio, dentro da receita geral apresentada em cada figura, são indistintos. Porém, subestima em cerca de 10 nm os tamanhos apresentados na Figura 13 e, embora represente bem os tamanhos observados na Figura 14, as diferenças observadas nos outros conjuntos de experimentos não possibilitam concluir que esse não seja um caso um tanto isolado quanto à sua capacidade de prever os tamanhos médios das partículas.

O fato de o diâmetro médio das partículas ser maior nos ensaios representados na Figura 14 talvez possa ser explicado da seguinte maneira. Sendo a temperatura menor para esses ensaios, um número menor de partículas tenderia a ser gerado na fase de nucleação, o que implicaria em diâmetros médios maiores.

Isso, entretanto, não ocorre para os ensaios representados na Figura 13, provavelmente devido ao elevado teor de emulsificante presente nos ensaios apresentados nessa figura, o que tenderia a aumentar o número de micelas disponíveis no início do processo, apesar da temperatura reduzida, igual àquela da Figura 14.

Ao se atentar, por exemplo, para a estrutura da equação (39) - reproduzida aqui como equação (264) - que estima o número de partículas em processos de polimerização em emulsão, pode-se observar que, de fato, esse número, N, tenderia a elevar-se com a elevação da quantidade de emulsificante, S, na receita inicial de reagentes.

(264) $$N = k\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{\frac{2}{5}}(a_s S)^{\frac{3}{5}}$$

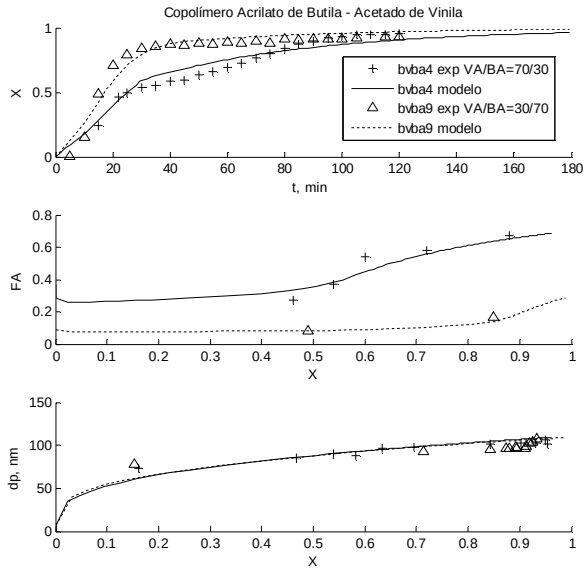

Figura 14: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba3 e bvba12. T=60^{0}C; I=0,002; E=0,014; M/H2O=0,34.

Nos seis ensaios apresentados nas três últimas figuras, nota-se que aqueles com menor proporção de BA demoram mais para atingir conversões mais elevadas, enquanto ensaios com receitas mais ricas em BA polimerizam mais rapidamente.

Os ensaios representados na Figura 12 distinguem-se daqueles na Figura 14 apenas em relação à temperatura, no entanto, observa-se que os ensaios na Figura 12 se completam, enquanto aqueles representados na Figura 14 não atingem 100%

de conversão. O modelo também acompanha esse tipo de comportamento. De modo geral, os ensaios representados na Figura 14 mostram-se mais lentos que aqueles representados na Figura 13, o que seria de se esperar devido à diferença de temperatura.

A conversão nos ensaios apresentados na Figura 13, aparentemente, também não atingiu 100% e à semelhança dos resultados na Figura 14, também apresentaram menores velocidades de conversão. A *fase de transição de centros ativos*, por exemplo, está bem mais *estendida* nas condições da Figura 13 e da Figura 14, do que nas da Figura 12.

De modo geral, portanto, na Figura 12, na Figura 13 e na Figura 14 são apresentados ensaios que mostram a dependência da velocidade do processo em função da composição inicial dos comonômeros na mistura reagente.

Observa-se, ainda, que a elevação da temperatura tende a diminuir as diferenças provenientes da natureza distinta dos comonômeros na velocidade global do processo de copolimerização, conforme pode ser verificado através da análise dessas figuras. Sugere-se nessas figuras, também, que a elevação do teor de emulsificante na receita inicial tende a diminuir o impacto da diminuição da temperatura sobre o diâmetro médio das partículas. Em contrapartida, todavia, observa-se, principalmente na Figura 13, que as amostras tendem a apresentar maior dispersão.

Na Figura 15, os ensaios relativos aos efeitos de diferenças na composição de iniciador na receita são apresentados. Os ensaios *bvba2* e *bvba6* foram à mesma temperatura (70^0C), possuem a mesma proporção de comonômeros (VA/BA=70/30), o mesmo teor inicial de emulsificante (0,014M) e a mesma razão monômero/água (M/H_2O=0,34). Esses dois ensaios distinguem-se, entretanto, quanto ao teor inicial de iniciador, sendo 0,002M no bvba2 e 0,004M para o bvba6.

Observa-se na Figura 15 que o ensaio mais rico em iniciador polimeriza mais rapidamente. Além disso, nota-se uma tendência para o diâmetro médio das partículas do ensaio mais rico em iniciador ser ligeiramente menor. Novamente, uma quantidade maior de iniciador talvez implique em uma quantidade maior de partículas nucleadas e, daí, a diminuição de seu tamanho médio.

O modelo do processo representa razoavelmente bem o comportamento desses ensaios, superestimando, no entanto, o diâmetro médio das partículas de

ambas as populações indistintamente. Isto é, a pequena diferença entre essas dimensões médias não é registrada pelo modelo.

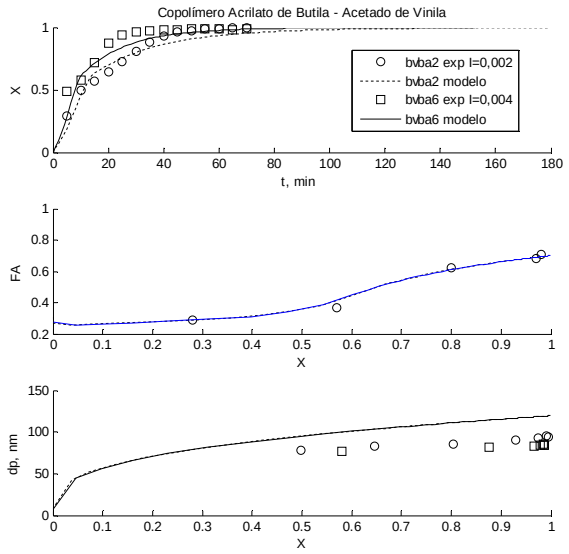

Figura 15: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba2 e bvba6. T=70^{0}C; VA/BA=70/30; E=0,014; M/H2O=0,34.

A fim de ressalvar em relação à idéia de que quanto maior a quantidade de iniciador na receita inicial, maior seria a velocidade de reação, apresentam-se, na Figura 16, alguns resultados cinéticos devido a Gilbert e seus colaboradores compilados em GILBERT (1995). Observa-se nessa figura que há um limite para a influência da concentração do iniciador no processo. A partir desse limite, a velocidade do processo não se alteraria mais, conforme pode ser observado na Figura 16 que exemplifica essa influência para a polimerização semeada do estireno, isto é, para valores de concentração de iniciador superiores a aproximadamente 10^{-2}M a velocidade do processo permaneceria constante.

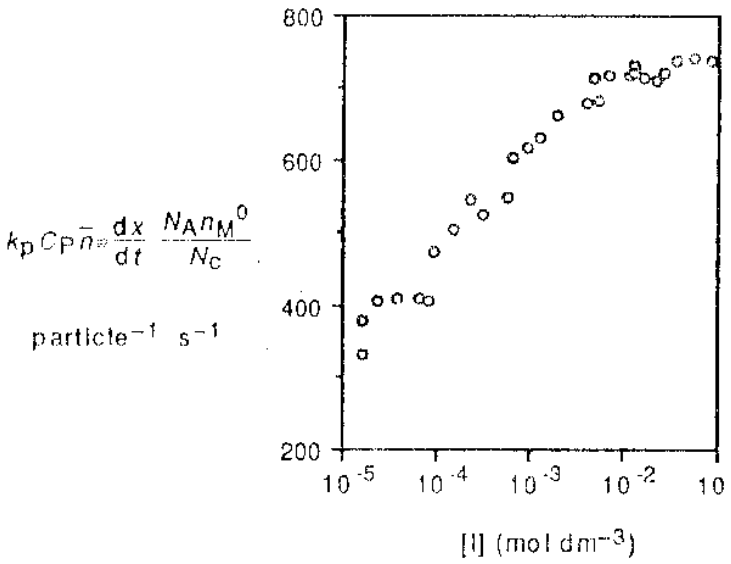

Figura 16: Cinética estacionária de reação de propagação para polimerização em emulsão semeada de estireno, em função da concentração de iniciador (perssulfato). Observa-se que a cinética atinge um patamar para valores de [I] superiores a aproximadamente 10^{-2}M. GILBERT (1995).

Na *ordenada* da Figura 16, nota-se a seguinte equação.

(265) $$k_p C_p \bar{n} = \frac{dx}{dt} \frac{N_A n_M^0}{N_c}$$

A equação (265) provem da descrição cinética da conversão em processos de polimerização em emulsão, equação (266).

(266) $$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p C_p N_c}{n_M^0 N_{Av}} \bar{n}$$

$K_p C_p N_c/(n_M^0 N_A)$ denomina-se fator de conversão. Quando o número de partículas, N_c, é constante, assim como a temperatura, T, e a carga inicial de monômeros, n_M^0, então, se C_p, a concentração de monômeros no interior das partículas também for constante - por exemplo, durante a segunda fase do processo quando as gotas ainda estão presentes – o perfil temporal de conversão dependerá essencialmente do número médio de radicais livres por partícula, ñ, variando linearmente com ele.

GILBERT (1995) ao considerar sistemas zero-um, nos quais, por hipótese, as reações de terminação entre radicais livres ocorrem instantaneamente e não limitam

a cinética do processo global, descreve a dinâmica das partículas que contém um radical livre e das que não contem nenhum radical livre, equações (267) a (270).

(267) $$\frac{dN_0}{dt} = -\rho N_0 + (\rho + k)N_1$$

(268) $$\frac{dN_1}{dt} = \rho N_0 - (\rho + k)N_1$$

(269) $$N_0 + N_1 = 1$$

(270) $$\bar{n} = \frac{N_1}{N_0 + N_1}$$

A primeira parcela no segundo membro da (267) considera que o número de partículas sem qualquer radical livre diminuirá com a absorção de radicais por parte das N_0 partículas, ρN_0. A segunda parcela nessa equação considera que a quantidade N_0 aumentará caso as partículas com um radical livre, N_1, ou absorvam um radical, ρN_1, ou dessorvam o radical que já contem, kN_1.

A equação (268) pode ser analisada de modo análogo, com a primeira parcela representando um acréscimo de partículas N_1 devido à absorção de radicais por partículas N_0, e a segunda parcela representando o decréscimo em N_1 caso as N_1 absorvam, ρN_1, ou dessorvam, kN_1, radicais livres.

A equação (269) constitui uma normalização no número de partículas do sistema e a (270) define o número médio de radicais livres por partícula para esse sistema.

A resolução analítica desse modelo matemático para sistemas zero-um sem formação de partículas novas (sistema semeado), fornece a seguinte expressão para a quantidade de partículas com um radical, N_1, equação (271).

(271) $$N_1 = \frac{\rho}{2\rho + k} + (\overline{n_0} - \frac{\rho}{2\rho + k})e^{-(2\rho + k)t}$$

Na (271) ρ representa a constante cinética de absorção de radicais e k representa a constante cinética de dessorção de radicais. Após certo tempo, t, consideravelmente longo, isto é, em condições de estado estacionário, a quantidade de partículas com um radical livre em seu interior pode ser expressa pela equação (272).

(272) $$N_{1ss} = \bar{n}_{ss} = \frac{\rho}{2\rho + k}$$

Dois casos limites podem ser obtidos de (272). Quando ρ é desprezável em relação a k, a equação (272) apresenta-se como a equação (273).

(273) $$\bar{n}_{ss} = \frac{\rho}{k} \cong 0$$

Quando k é desprezável em relação a ρ, então a (272) apresenta-se como a equação (274).

(274) $$\bar{n}_{ss} = \frac{1}{2}$$

As equações (273) e (274) mostram que o número médio de radicais livres por partícula em sistemas zero-um pode variar desde um mínimo igual a zero até um máximo igual a ½.

Voltando a atenção novamente para a Figura 16, daquilo que foi exposto até aqui sobre sistemas zero-um, pode-se notar que a cada ponto dessa figura corresponde um valor médio estacionário de ñ cujo valor está no intervalo (0,1/2). Portanto, observando-se a (265) e o comportamento da curva representada na Figura 16, pode-se deduzir que o patamar configurado para elevados valores de concentração de iniciador provavelmente corresponda ao máximo valor de ñ, isto é, ñ=1/2.

De acordo com GILBERT (1995) a Figura 16 evidencia que, exceto para concentrações consideravelmente elevadas de iniciador, ñ corresponderia a um esquema cinético característico do Caso 1 de Smith & Ewart, segundo o qual a cinética dos processos de absorção pode ser considerada desprezável em relação àquela de dessorção. Nesse sentido, mesmo para sistemas constituídos por monômeros, por exemplo, tão hidrofóbicos quanto o estireno, os processos de dessorção ou saída de radicais livres das partículas são muito importantes e deveriam ser considerados nos estudos cinéticos de processos de polimerização em emulsão.

Observa-se, portanto, que há um limite quanto à capacidade de obtenção de melhorias cinéticas no processo de polimerização a partir de incrementos na concentração do iniciador.

A Figura 17, a Figura 18 e a Figura 19 a seguir, apresentam os resultados para a influência da razão monômero/água (M/A). Além da razão M/A, os ensaios

representados na Figura 18 (60^0C) e na Figura 19 (70^0C) distinguem-se quanto à temperatura, já os ensaios na Figura 17 (T=60^0C, VA/BA=30/70, E=0,028) se diferenciam pela temperatura, pela proporção de comonômeros e pela concentração de emulsificante.

Experimentalmente, os comportamentos dos diversos perfis de propriedades para os ensaios representados se assemelham consideravelmente, todavia, algumas diferenças são perceptíveis. Na Figura 17, por exemplo, nota-se que as partículas do ensaio de razão M/A=0,55 (bvba11) são maiores que as do ensaio M/A=0,34 (bvba3). Embora essa evidência não se apresente tão claramente nos ensaios da Figura 18, cujos diâmetros experimentais parecem indistintos para a proporção inversa de comonômeros (VA/BA=70/30) e metade da concentração de emulsificante (0,014M) dos ensaios da Figura 17, ela aparece nos ensaios da Figura 19, conduzido a 70^0C.

O comportamento do modelo é satisfatório para os resultados apresentados nessa figura. Os perfis de conversão e composição estão bem representados pelo modelo e os perfis de diâmetro de partícula, embora evidenciem alguma inexatidão, não destoam demasiadamente dos registros experimentais.

O modelo, mesmo apresentando alguma inexatidão, tende a fazer distinção entre os ensaios apresentados em cada uma dessas três figuras. Embora subestime os diâmetros para os ensaios apresentados na Figura 17 e superestime aqueles na Figura 19, tende a apresentar diâmetros maiores para maiores razões M/A. Todavia, esse padrão não se mantém para os resultados mostrados na Figura 18.

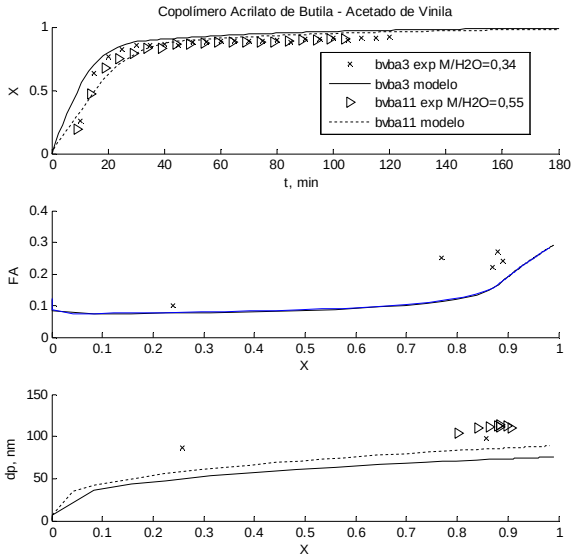

Figura 17: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba3 e bvba11. T=60^{0}C; VA/BA=30/70; I=0,002;E=0,028.

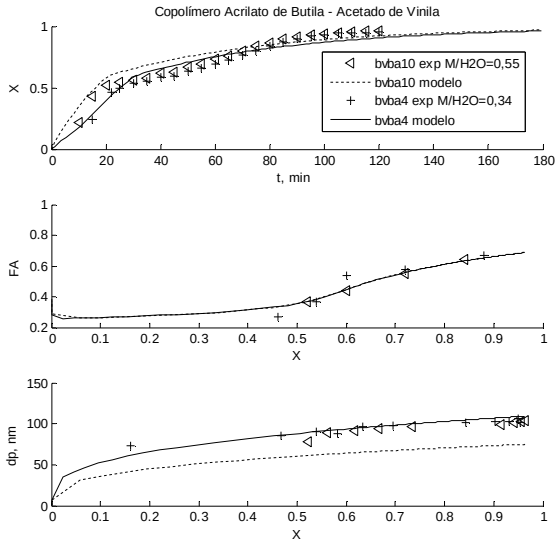

Figura 18: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba10 e bvba4. T=60^{0}C; VA/BA=70/30; I=0,002;E=0,014.

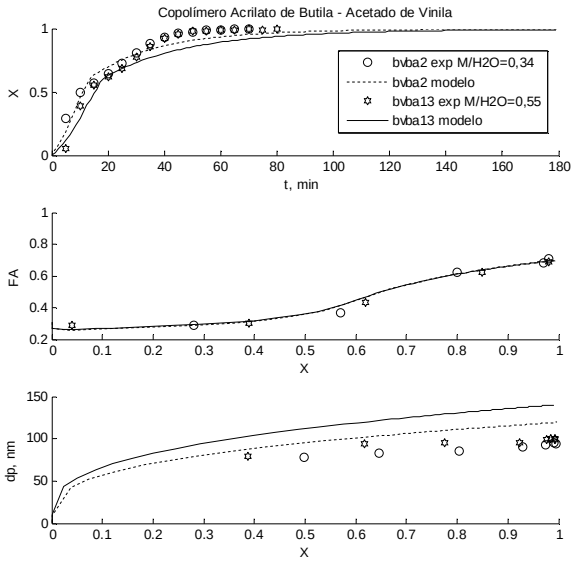

Figura 19: Conversão (X) *vs* tempo (t), composição (F_A) *vs* conversão e diâmetro médio da partícula (d_p) *vs* conversão para os ensaios bvba2 e bvba6. T=70^{0}C; VA/BA=70/30; I=0,002; E=0,014.

Na Figura 20, obtida por KONG *et al.* (1988), estão representados os perfis temporais de diâmetro de partícula para o sistema acrilato de butila (BA) e acetato de vinila (VA) em duas proporções relativas (VA/BA) distintas na receita inicial da alimentação do reator. Observa-se que os diâmetros são maiores para proporções maiores de acrilato de butila na composição monomérica inicial.

Embora as proporções utilizadas no presente trabalho estejam em base molar e não mássica, como na Figura 20, tem-se que a proporção VA/BA=30/70 (mol/mol) corresponderia a uma proporção mássica equivalente ao redor de VA/BA=22/78 (m/m), enquanto a proporção VA/BA=70/30 (mol/mol) equivaleria aproximadamente a VA/BA=61/39 (m/m). Sendo assim, VA/BA=70/30 (mol/mol)=61/39 (m/m) a 60^{0}C, no presente trabalho, seria o que melhor se aproximaria, por exemplo, de VA/BA=50/50 (m/m) de KONG *et al.* (1988).

Nota-se na Figura 20 que os valores de diâmetro de partícula se estabilizam entre 130 e 140 nm. Esses resultados concordam razoavelmente com aqueles apresentados na Figura 18.

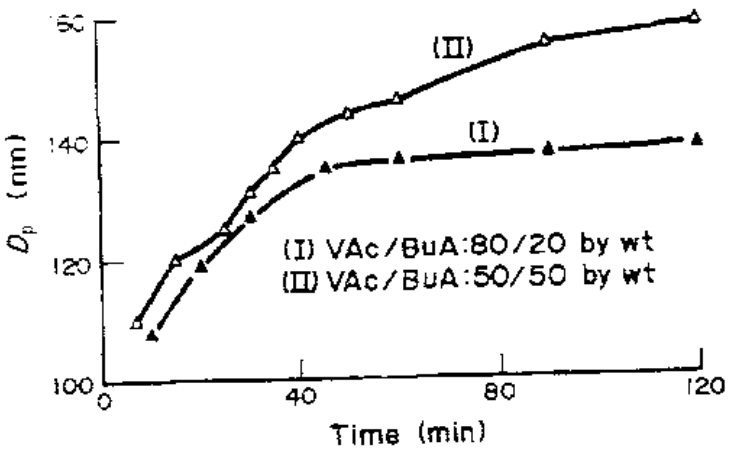

Figura 20: Perfil temporal de diâmetro de partícula obtida em polimerização em emulsão de BA-VA. (I) VA/BA=80/20 m/m. (II) VA/BA=50/50 m/m. (KONG *et al.*, 1988).

Numa série de três artigos, pesquisadores de instituições do Brasil, do México e dos Estados Unidos analisaram o desempenho de um modelo genérico relativamente a dez sistemas copoliméricos (S/M, S/B, S/BA, S/AA, M/BA, M/VA, M/AA, M/B, VA/BA, VA/E) e quatro terpoliméricos (S/B/M, S/M/BA, S/B/AA, M/VA/BA), sendo esses sistemas constituídos por estireno (S), metacrilato de metila (M), butadieno (B), acrilato de butila (BA), ácido acrílico (AA), acetato de vinila (VA) e etileno (E). O primeiro desses artigos apresenta, de forma genérica e comparativa, os principais resultados experimentais (ARAÚJO *et al.*, 2001), enquanto o segundo artigo (SALDÍVAR *et al.*, 2001) trata dos sistemas estirênicos e o terceiro dos sistemas acrílicos (SALDÍVAR *et al.*, 2002). O sistema acrilato de butila/acetato de vinila (BA/VA ou VA/BA) foi considerado especificamente no último artigo dessa série. Talvez seja interessante evidenciar que SALDÍVAR *et al.* (2002) trabalharam com os mesmos dados experimentais utilizados no presente trabalho.

SALDÍVAR *et al.* (2002) optaram por identificar seu modelo com todos os parâmetros desconhecidos, ou mais imprecisos, do equacionamento. Para o sistema BA/VA esses parâmetros foram a área coberta por uma molécula de emulsificante (a_{em}), os coeficientes de absorção de radicais por micelas (k_{mm}) e por partículas (k_{mp}), assim como os coeficientes de difusividade efetiva na fase partículas ($D_{eff,1}$) e na fase aquosa ($D_{eff,2}$).

Além disso, esses pesquisadores subdividiram o conjunto de experimentos em quatro subconjuntos, isto é, procuraram considerar separadamente as

influências dos fatores temperatura e composição dos comonômeros. Supuseram, ainda, que as cinéticas de absorção de radicais livres por micelas e por partículas são iguais. Com isso, obtiveram quatro subconjuntos (duas temperaturas e duas proporções monoméricas) com quatro parâmetros cada (a_{em}, $k_{mm}=k_{mp}$, $D_{eff,1}$, $D_{eff,2}$) totalizando dezesseis parâmetros identificados.

Em suas conclusões SALDÍVAR *et al.* (2002) comentam que a fase de identificação do modelo para os sistemas estudados é bastante difícil, demanda ferramentas especializadas e longas séries de dados a fim de obterem-se ajustes e parâmetros confiáveis. Indagam, ainda, se seria possível desenvolver um modelo genérico para processos de copolimerização em emulsão, devido às peculiaridades e complexidades específicas a cada sistema. Dificuldades essas que esses pesquisadores procuraram contornar agrupando os ensaios por temperatura e por proporção de comonômeros.

Na Figura 21 e na Figura 22, apresentam-se os resultados da modelagem, realizada por SALDÍVAR *et al.* (2002), do sistema acrilato de butila – acetato de vinila para a temperatura de 70^0C e proporção de comonômeros BA/VA=70/30 (mol/mol).

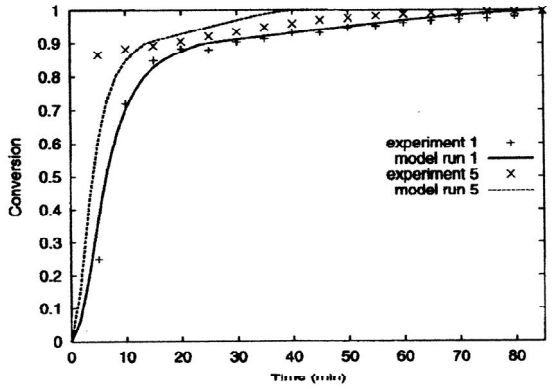

Figura 21: Conversão temporal. 70^0C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba1 e bvba5 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

Os resultados experimentais na Figura 22 mostram que o diâmetro médio das partículas do ensaio bvba1 é maior que o das partículas do ensaio bvba5. Observa-se na Figura 22 que o modelo de SALDÍVAR *et al.* (2002) tende a subestimar o diâmetro médio das partículas do ensaio bvba5 e a superestimar o diâmetro médio das partículas do ensaio bvba1.

O ensaio bvba5 foi realizado com o dobro de iniciador e com o dobro de emulsificante utilizados no ensaio bvba1. Essa configuração possivelmente elevou o número de partículas na fase de nucleação do ensaio bvba5, implicando em diminuição no tamanho médio das partículas, conforme se observa na Figura 22.

Quanto aos perfis de conversão temporal, o modelo de SALDÍVAR *et al.* (2002) representa satisfatoriamente os dados experimentais, principalmente para o ensaio bvba1, prevendo, no entanto, conversão de 100% para o ensaio bvba5 um pouco prematuramente.

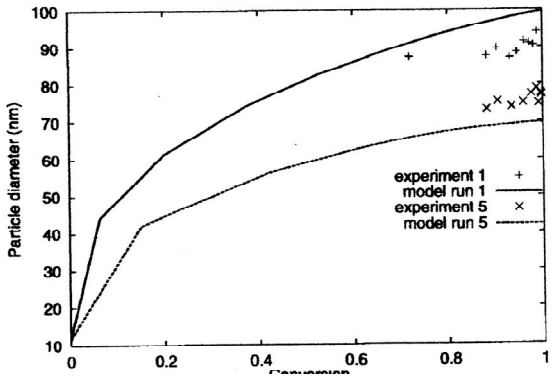

Figura 22: Diâmetro *versus* Conversão. 70^{0}C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba1 e bvba5 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

Na Figura 23 e na Figura 24, são apresentados os resultados da modelagem de SALDÍVAR *et al.* (2002) para conversão e para diâmetro de partícula, respectivamente, para os ensaios bvba2, bvba6 e bvba13, realizados a 70^{0}C e com proporção BA/VA=30/70 (mol/mol). Nota-se que, essencialmente, esse grupo de ensaios distingue-se do anterior, apresentado na Figura 21 e na Figura 22, pela inversão na proporção de comonômeros na receita inicial.

Na Figura 23, observa-se que os ensaios bvba2 e bvba13 apresentam comportamento experimental quase indistinto, diferenciando-se, no entanto, do comportamento registrado para o ensaio bvba6. De fato, os ensaios bvba2 e bvba13 se distinguem apenas em termos da razão monômero/água (M/A) que é maior no ensaio bvba13 e que, como já se observou anteriormente, quase não impacta os perfis das propriedades apresentadas, à exceção, talvez, do diâmetro médio das partículas que apresenta uma tendência a aumentar com o aumento de M/A;

comportamento que pode ser observado nos dados experimentais apresentados na Figura 24.

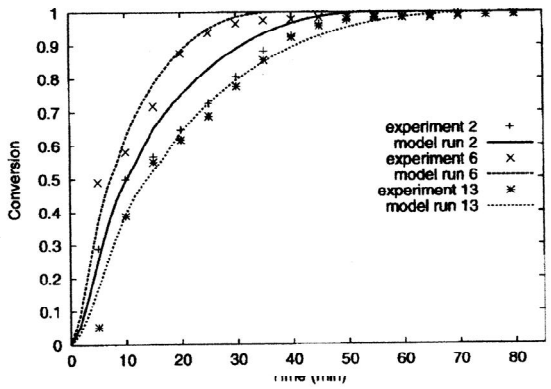

Figura 23: Conversão temporal. 70^{0}C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba2, bvba6 e bvba13 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

O ensaio bvba6 possui o dobro de iniciador em sua receita inicial e é essa característica que o distingue do ensaio bvba2 ou do bvba13. Como conseqüência, nota-se na Figura 24 que as partículas desse ensaio possuem os menores diâmetros médios de partículas. O modelo de SALDÍVAR *et al.* (2002) acompanha essa tendência para as previsões dos tamanhos médios das partículas para os ensaios bvba2, bvba6 e bvba13.

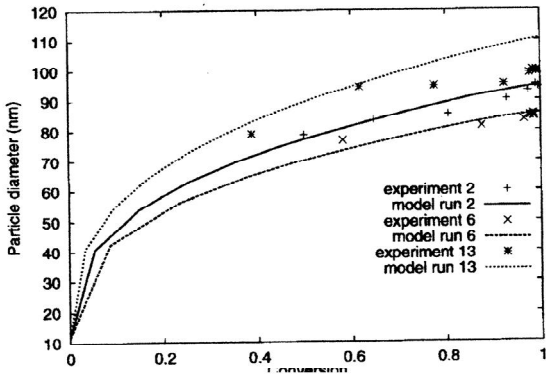

Figura 24: Diâmetro *versus* Conversão. 70^{0}C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba2, bvba6 e bvba13 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

Na Figura 25 e na Figura 26, são apresentados os resultados de SALDÍVAR *et al.* (2002) para o grupo de ensaios (bvba3, bvba7 e bvba9) realizados a 60^0C, com proporção BA/VA=70/30 (mol/mol).

Os ensaios bvba3 e bvba9 distinguem-se quanto à concentração de emulsificante na receita inicial que, para o ensaio bvba9, é metade daquela em bvba3. Essa configuração tenderia a aumentar o número de micelas na fase de nucleação de bvba3 com consequente elevação do número de partículas, o que tenderia a implicar em menores diâmetros médios para as partículas do ensaio bvba3. Na Figura 25, verifica-se uma leve tendência para a conversão de bvba3 ser maior que a de bvba9. Algo razoável tendo em vista que um número maior de partículas tende a acelerar a reação de polimerização.

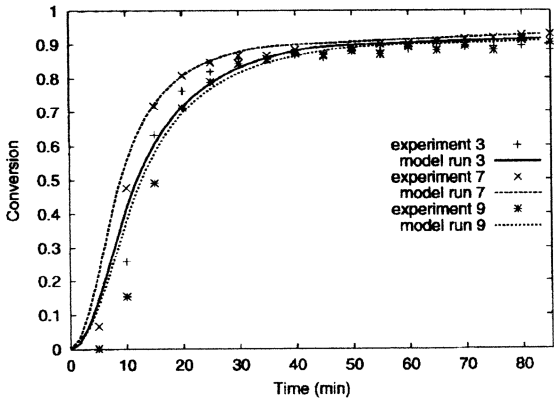

Figura 25: Conversão temporal. 60^0C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba3, bvba7 e bvba9 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

Na Figura 26, os dados experimentais encontram-se um pouco dispersos, dificultando a distinção de predominância entre os três ensaios. O modelo, por outro lado, estima diâmetros médios menores para as partículas do ensaio bvba3 e maiores para aquelas do ensaio bvba9, com as partículas do ensaio bvba7 possuindo valores intermediários.

O ensaio bvba7 foi realizado com o dobro de iniciador da quantidade utilizada no ensaio bvba9. Esse esquema tenderia a produzir mais partículas no ensaio bvba7 que no ensaio bvba9 e, por conseguinte, a reduzir o diâmetro médio daquelas do ensaio bvba7 relativamente às do bvba9. Desse modo verifica-se a coerência do modelo de SALDÍVAR *et al.* (2002) quanto aos perfis de tamanho médio das partículas.

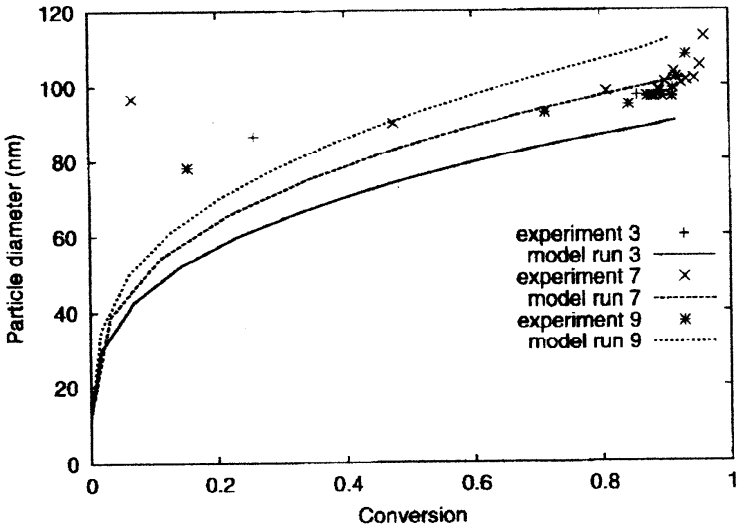

Figura 26: Diâmetro *versus* Conversão. 60^0C. Sistema BA/VA=70/30 para os ensaios bvba3, bvba7 e bvba9 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

Segundo SALDÍVAR *et al.* (2002), a acentuada diferença entre as reatividades dos comonômeros do sistema BA/VA torna o processo de copolimerização semelhante a dois processos de homopolimerização consecutivos, sendo que o primeiro deles consumiria o monômero mais reativo, neste caso, o acrilato de butila (BA). Após a concentração desse monômero diminuir consideravelmente, a velocidade de polimerização sofreria acentuada queda, caracterizando o aspecto observado nos perfis temporais de conversão.

Todavia, chamam a atenção para o comportamento desses perfis nos experimentos bvba4, bvba10 e bvba12, nos quais essa transição parece envolver mecanismos mais complexos, Figura 27, conforme já comentado anteriormente neste texto.

O modelo de SALDÍVAR *et al.* (2002), conforme se pode observar na Figura 27, representa satisfatoriamente os dados experimentais, embora tenha dificuldades para adequar-se ao intervalo de mudança de tipo de centros ativos. Assim como nos casos anteriores o modelo desenvolvido por esses pesquisadores mantém-se coerente ao prever, por exemplo, diâmetros menores para o ensaio com maior teor de emulsificante na receita inicial, bvba12, e diâmetros maiores para as partículas do ensaio com maior razão M/A, bvba10, com as partículas do ensaio bvba4 com diâmetros médios intermediários, conforme pode ser observado na Figura 28. Essa

configuração reflete-se nos perfis mostrados na Figura 27 com o ensaio bvba12 apresentando maiores velocidades de polimerização que o ensaio bvba4, que apresenta maiores velocidades de polimerização que o ensaio bvba10.

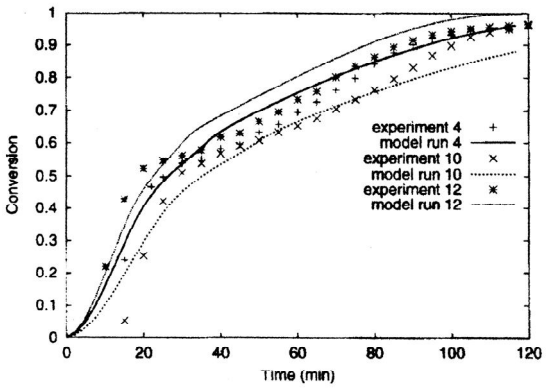

Figura 27: Conversão temporal. 60^0C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba4, bvba10 e bvba12 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

Na opinião desses pesquisadores 'o comportamento experimental dos resultados apresentados na Figura 27 é mais complicado e a representatividade do modelo observado na mesma figura não é satisfatória'. Afirmam que 'para uma proporção molar VA/BA=70/30, após o consumo de quase todo BA (conversão de aproximadamente 40%), a velocidade da reação diminui para um valor menor que o previsto pelo modelo, especialmente para os ensaios bvba4 e bvba12 e, para valores maiores de conversão, um efeito gel não incluso no modelo, aparentemente, se manifesta'.

SALDÍVAR *et al.* (2002) comentam que seu modelo não representou adequadamente os resultados de diâmetro médio de partícula em nenhum dos sistemas estudados pelo grupo de pesquisa, embora, qualitativamente, mantenha-se coerente ao associar partículas pequenas a uma quantidade maior delas, assim como a maiores velocidades de reação. Para esses pesquisadores a complexidade inerente à descrição do processo de nucleação explicaria a falta de ajuste do modelo relativamente ao diâmetro médio das partículas, Figura 28.

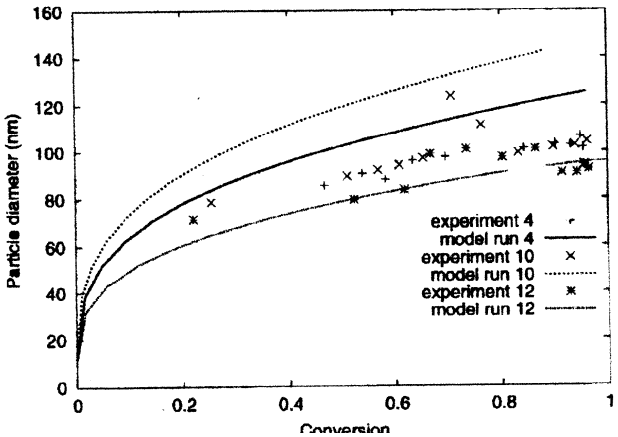

Figura 28: Diâmetro *versus* Conversão. 60^0C. Sistema BA/VA=30/70 para os ensaios bvba4, bvba10 e bvba12 ilustrando as curvas experimentais (ARAÚJO, 1997) e teóricas (SALDÍVAR *et al.* 2002).

De modo geral, a fase de transição de centros ativos entre monômeros de tipos diferentes, mais visíveis aqui, por exemplo, na Figura 27 ou na Figura 18, tem sido associada ao esgotamento de um comonômero mais hidrofóbico e reativo, como o acrilato de butila (BA), porém, com cinética de propagação mais lenta, que passa a ser substituído por um comonômero mais hidrofílico e menos reativo, porém, com cinética de propagação mais intensa, como no caso das considerações de KONG *et al.* (1988). A característica hidrofílica desse comonômero menos reativo tenderia a atuar de modo a fazer com que os radicais unitários dentro das partículas tivessem maior probabilidade de dessorver, passando a diminuir o número médio de radicais livres por partícula, ñ.

Conforme analisado por GILBERT (1995), esse processo de dessorção de radicais livres configura-se como bastante importante, “mesmo que o comonômero não seja tão solúvel assim na fase aquosa”.

A geração de radicais livres unitários dentro das partículas estaria principalmente vinculada às reações de transferência de cadeia a monômero. Esses radicais livres unitários possuem a característica de serem neutros, ao contrário dos radicais livres primários, provenientes da dissociação do iniciador na fase aquosa, que possuem um fragmento carregado acoplado a eles, por exemplo, o ânion sulfato. Essa característica possibilita aos radicais livres unitários, provenientes de reações de transferência de cadeia, serem absorvidos sem a necessidade de atingirem um tamanho crítico, uma vez que não estão impedidos por restrições eletrostáticas como aqueles provenientes da dissociação do iniciador.

SALDÍVAR *et al.* (2002) comentam que após a velocidade de polimerização diminuir com o esgotamento de BA, aparentemente, uma espécie de efeito gel se manifestaria.

De fato, as curvas de conversão temporal para os ensaios bvba4, bvba10 e bvba12 na Figura 27 apresentam uma reaceleração da velocidade de polimerização, comportamento característico de processos sujeitos ao *efeito gel*, principalmente em estágios mais avançados do processo, relacionado a um acúmulo de radicais livres dentro das partículas associado à queda nos valores das velocidades de difusão desses radicais nas partículas devido à elevação da fração de copolímero e aumento da viscosidade nesse tipo de compartimento.

5.3. Perfis de ñ

Por outro lado, SALDIVAR *et al.* (2002) utilizaram seu modelo a fim de estimar o perfil de ñ, Figura 29.

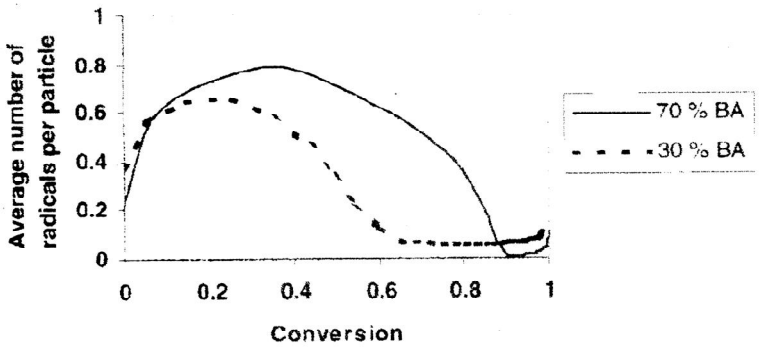

Figura 29: Curvas de número médio de radicais por partícula, ñ, previstas para os ensaios bvba1 e bvba2 (SALDIVAR *et al.*, 2002).

As curvas apresentadas na Figura 29 mostram que, as concentrações médias de ñ dificilmente chegariam a 1,0, mesmo no final do processo quando se observa um esboço de retomada de intensificação na concentração de ñ, principalmente para ensaios mais ricos em BA na receita inicial (BA/VA=70/30).

A Figura 30, obtida por CASELLA (1999), mostra que o perfil de ñ para copolimerização de estireno com acrilato de butila apresenta, experimentalmente,

como que dois picos, um no início e outro no final do processo, sendo esse último maior. O modelo desenvolvido por essa pesquisadora, por sua vez, reproduz melhor a região do patamar central desse comportamento, Figura 30.

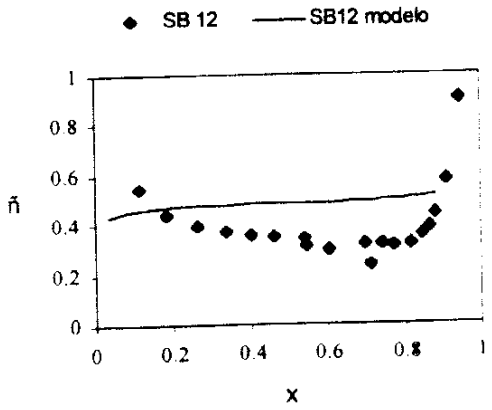

Figura 30: Variação do número médio de radicais por partícula em função da conversão. Modelo CASELLA (1999) e experimento (SBA12, ARAÚJO, 1997).

Observa-se no presente trabalho que o modelo é bastante sensível a essa variável, ñ, embora apresente, também, sensibilidade considerável a outros parâmetros do modelo, principalmente ao coeficiente de eficiência de captura de radicais livres pelas micelas, sensibilidade essa bastante perceptível durante o processo de identificação do modelo, tornando-o consideravelmente desgastante. FORCADA & ASUA (1990) e SALDIVAR *et al.* (2002) observaram comportamento semelhante em relação à sensibilidade do modelo relativamente aos parâmetros de identificação.

Estudos realizados por NOMURA *et al.* (1971), a fim de comprovar serem as partículas o principal lócus reacional em processos de polimerização em emulsão de acetato de vinila, levaram-nos a concluir que a elevada taxa de dessorção de radicais livres observada deve-se à intensa influência das reações de transferência de cadeia a monômero. Esses pesquisadores chegaram a esse tipo de conclusão após observarem relativa independência dos perfis de grau de polimerização seja com o número de partículas, seja com o volume de partículas, seja ainda, com a concentração de iniciador ou de emulsificante, Figura 31 e Figura 32. No entanto, esses são os principais fatores na determinação do grau de polimerização segundo a teoria de Smith & Ewart. Sendo assim, concluíram que essa teoria não se adequaria à previsão do comportamento do grau de polimerização do sistema

estudado (VA) ou de sistemas nos quais a solubilidade do monômero seja consideravelmente elevada na fase aquosa.

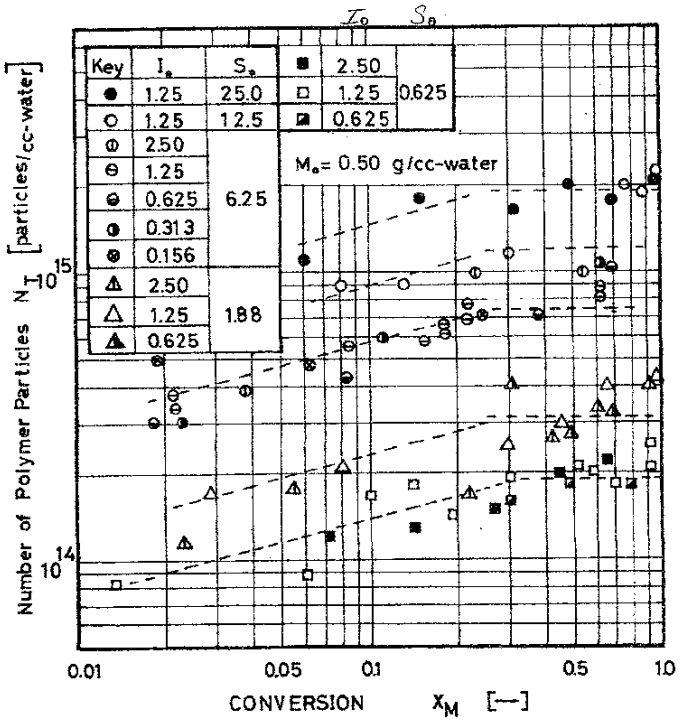

Figura 31: Efeito das concentrações de iniciador (persulfato de potássio) e de emulsificante (lauril sulfato de sódio) no número de partículas (N_T). Polimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) a 50^0C. (NOMURA *et al.* 1971)

Ao compararem o número médio de radicais livres por partícula, obtido experimentalmente, com aquele calculado teoricamente, observaram que a razão entre essas duas estimativas é aproximadamente unitária para valores de conversão inferiores a 35%, passando a aumentar após esse valor. Figura 33

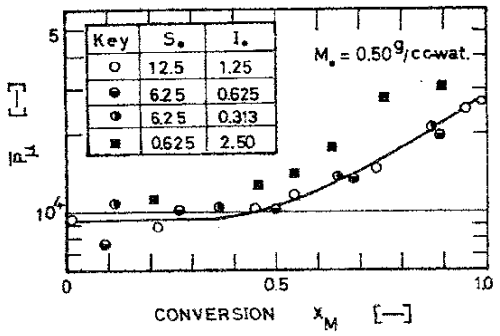

Figura 32: Efeito das concentrações de iniciador (persulfato de potássio) e de emulsificante (lauril sulfato de sódio) no grau de polimerização médio viscoso, que se relaciona linearmente com o grau de polimerização

médio numérico (P_μ=1,82P_N). Polimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) a 50^{0}C. (NOMURA *et al.* 1971)

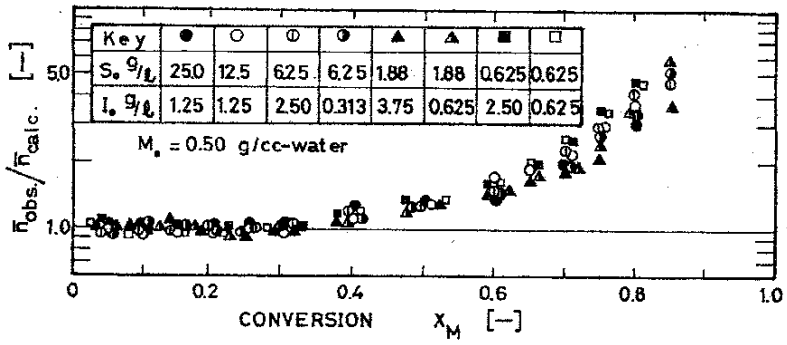

Figura 33: Comparação entre o número médio de radicais livres por partícula observado e calculado ($\tilde{n}_{obs}/\tilde{n}_{calc}$). Iniciador (persulfato de potássio), emulsificante (lauril sulfato de sódio). Polimerização em emulsão de acetato de vinila (VA) a 50^{0}C. (NOMURA *et al*. 1971)

NOMURA *et al.* (1971) utilizaram a seguinte expressão para o cálculo teórico de ñ, equação (275).

(275) $$\bar{n}_{calc} = \sqrt{\left(\frac{r_i}{2k_f N_T}\right) + \left(\frac{r_i v}{2k_t N_T}\right)}$$

A equação (275) depende da cinética de geração de radicais livres a partir do iniciador, r_i, do número de partículas, N_T, do volume das partículas, v, da cinética de terminação, k_t, e da cinética de dessorção de radicais livres, k_f.

A cinética de dessorção de radicais, por seu turno, pode ser expressa segundo a equação (276), supondo-se que o número médio de radicais livres por partícula seja consideravelmente menor que meio, ñ<<0,5.

(276) $$k_f = \left(\frac{3D_w\delta}{mr^{-2}}\right)\left(\frac{k_{mf}}{k_p}\right)$$

(277) $$\delta = \frac{1}{1 + \frac{D_w}{mD_p}}$$

(278) $$m = \frac{M_p}{M_w}$$

A equação (276) depende das difusividades dos radicais tanto na fase aquosa, D_w, quanto na fase partículas, D_p; depende, ainda, do coeficiente de partição, m, do raio médio das partículas, r, da cinética de propagação, k_p, e da cinética de transferência de centro ativo a monômero, k_{mf}.

Ao observarem a Figura 33 NOMURA *et al.* (1971) supuseram que seria necessário elevar gradualmente os valores de $ñ_{calc}$ para conversões superiores àquela correspondente à extinção das gotas de monômeros, X_{Mc}, e que isso poderia ser realizado diminuindo-se a cinética de dessorção, k_f, como o sugere a equação (275), em decorrência da diminuição do fator δ na equação (276), que seria consequência de impedimentos difusivos nas partículas relacionados a m e a D_p, equações (276) e (277). Em outras palavras, impedimentos difusivos nas partículas tenderiam a concentrar radicais livres em seu interior. Entretanto, esses pesquisadores não tinham como realizar essas estimativas naquele momento e preferiram sugerir uma expressão empírica em função da conversão para lidar com a questão do desvio observado na Figura 33. Essa abordagem foi bem sucedida e está sintetizada na equação (279), onde X_M representa a conversão e X_{Mc} representa a conversão crítica. HARADA *et al.* (1971) fornecem maiores detalhes desse tratamento.

(279) $$\frac{\tilde{n}_{obs}}{\tilde{n}_{calc}} = \sqrt{1 + 0{,}21[(\frac{1 - X_{Mc}}{1 - X_M})^{3,0} - 1]}$$

ASUA *et al.* (1989), entretanto, realizam um tratamento distinto daquele do grupo do professor Nomura, embora inspirados por este na consideração da velocidade de difusão de radicais de tamanho j para fora da partícula, K_{0j}, no equacionamento das probabilidades de dessorção, P_n, e de terminação, T_n, de radicais livres unitários. Utilizando tais equações, (280), (281) e (282), esse grupo espanhol estimou as probabilidades de dessorção e de terminação em função do tamanho das partículas e do número de radicais por partícula, ñ, mostrando que a probabilidade de dessorção, em geral, supera a de terminação, esta mais significativa tanto para partículas pequenas quanto para valores mais elevados de ñ.

(280) $$K_{0j} = \frac{\dfrac{12D_{wj}}{m_{dj}d_p^2}}{1+\dfrac{2D_{wj}}{m_{dj}D_{pj}}}$$

(281) $$P_n = \frac{K_{0j}}{K_{0j} + k_p[M]_p + c(n-1)}$$

(282) $$T_n = \frac{c(n-1)}{K_{0j} + k_p[M]_p + c(n-1)}$$

Apresenta-se na Figura 34 um esquema do processo de dessorção e reabsorção proposto por FORCADA & ASUA (1990). Observa-se nessa figura que um radical livre proveniente de reação de transferência, pode reagir via reação de propagação com probabilidade (1-P) e permanecer dentro da partícula, ou pode dessorver com probabilidade P para a fase aquosa. Uma vez dessorvido, caso reaja com probabilidade β na fase aquosa, permanecerá nela até terminar ou ter o centro ativo transferido para um radical unitário. Entretanto, há uma chance (1-β) do radical unitário não reagir na fase aquosa e ser reabsorvido. Dentro da partícula novamente, esse processo reinicia-se, podendo ele reagir ou redessorver, ganhando a fase aquosa e novamente podendo nesta fase, reagir ou ser reabsorvido.

Segundo a abordagem desses pesquisadores, portanto, os radicais dessorvidos podem provir de reações de transferência de cadeia a monômero nas partículas, assim como de radicais livres previamente reabsorvidos da fase aquosa, equação (283).

(283) $$k_d \tilde{n} N_T = \sum_{n=0}^{\infty} k_{fm}[M]_p n P_n N_n + \sum_{n=0}^{\infty} k_d \tilde{n}(1-\beta) P_{n+1} N_n$$

Em (283), a primeira somatória representa a dessorção dos radicais livres gerados através de reação de transferência de cadeia a monômero enquanto a segunda somatória representa a dessorção daqueles provenientes de prévia reabsorção dos radicais presentes na fase aquosa. Talvez seja interessante observar que embora $\tilde{n}N_T$ represente todos os radicais livres nas partículas, $k_d\tilde{n}N_T$ representa aquela fração de radicais unitários que dessorvem para a fase aquosa; representação essa simples e ampla, levando em consideração tanto os radicais provenientes dos processos de transferência quanto aqueles provenientes dos processos de reabsorção. Implícita em (283) está a hipótese de permanecer

constante a fração de radicais unitários dessorvidos, independente da classe de partículas, N_n, à qual esses radicais pertençam.

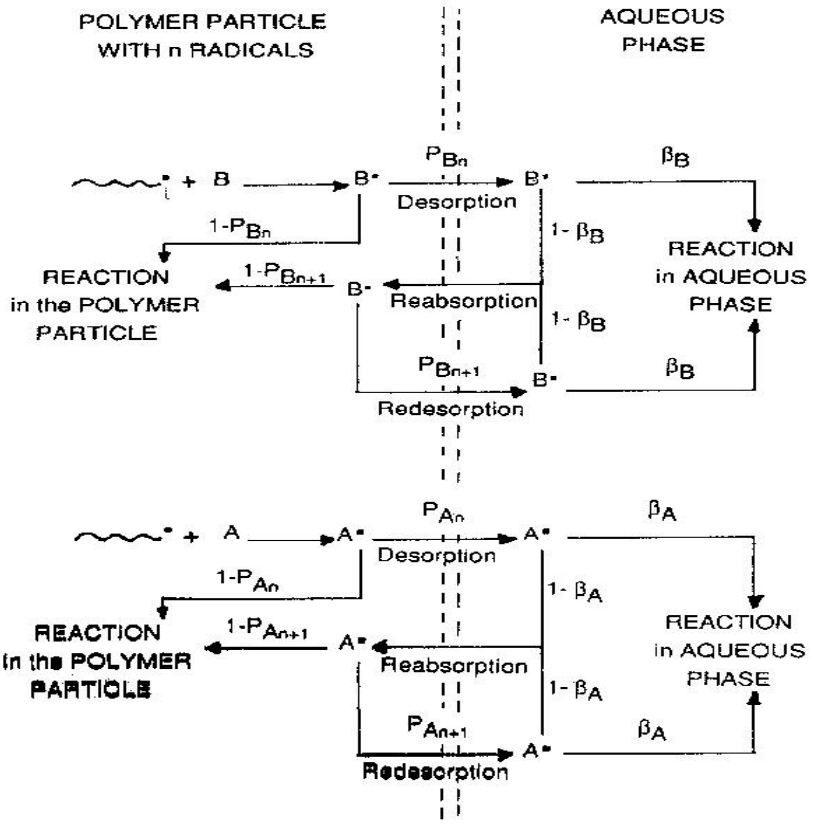

Figura 34: Esquema de mecanismo de entrada e saída de radicais livres das partículas. (FORCADA & ASUA, 1990)

Após isolarem k_d e considerarem o fenômeno adequado a circunstâncias nas quais ñ<0,5, ASUA *et al.* (1989) chegaram à equação (284) e observaram sua semelhança àquela obtida por NOMURA *et al.* (1971), equação (285).

(284) $$k_d = k_{fm}[M]_p \frac{K_0}{\beta K_0 + k_p[M]_p}$$

(285) $$k_{dN} = k_{fm}[M]_p \frac{K_0}{K_0\tilde{n} + k_p[M]_p}$$

Tanto (284) quanto (285) convergem para uma mesma cinética de dessorção quando a cinética de propagação supera aquela de transferência de massa nos

denominadores dessas equações, todavia, divergem para diferentes estados limites quando βK_0, ou $\tilde{n}K_0$, superam $k_p[M]_p$. Observa-se na equação (280) que K_0 tende a tornar-se grande quando as partículas são pequenas e os monômeros solúveis na fase aquosa; a (281) mostra, também, que a probabilidade de dessorção aumenta para monômeros relativamente pouco reativos. O acetato de vinila é mais solúvel e menos reativo que o acrilato de butila.

Assim como NOMURA *et al.* (1971), ADAMS *et al.* (1986) consideraram as reações de transferência de cadeia a monômero o fator determinante na cinética de dessorção, embora em sua tentativa de validação utilizando as equações de NOMURA *et al.* (1971) o nível do patamar atingido experimentalmente não tenha sido adequadamente descrito pelo modelo empregado, o que levou ADAMS *et al.* (1986) a aceitarem essa influência das reações de transferência por hipótese.

Nesse sentido, o modelo apresentado por ASUA *et al.* (1989) adéqua-se melhor aos resultados experimentais obtidos por ADAMS *et al.* (1986) ao prever com melhor precisão o patamar para a cinética de dessorção para monômeros mais solúveis em meio aquoso. Talvez seja interessante, ainda, observar que em sua análise de escala ASUA *et al.* (1989) evidenciam que o termo de transferência a monômero, $k_{fm}[M]_p$, é da ordem de 10^{-2} s^{-1}, enquanto a taxa de transferência de massa, K_0, varia entre 10^2 e 10^4 s^{-1}, e o termo referente à reação de propagação, $k_p[M]_p$, é da ordem de 10^3 s^{-1}, reforçando, portanto, a idéia de não ser a competição entre K_0 e $k_{fm}[M]_p$ o fator determinante na cinética de dessorção, mas sim a competição entre K_0 e $k_p[M]_p$. O que não esvazia a importância dos processos de transferência de cadeia a monômero, conforme o indicam os fatores em (284) e (285); porém, esclarece melhor um comportamento consideravelmente complexo. Em outras palavras, uma vez gerado via reação de transferência, k_{fm}, o radical unitário participa de uma competição entre processos difusivos, K_0, e reativos, k_p, da qual depende seu comportamento de entrada e saída na partícula.

ASUA (2003), entretanto, ao analisar melhor a equação (284), observa que, quando $\beta=0$ - implicando em ausência de reação do radical unitário na fase aquosa - a equação (284) prevê um fluxo positivo de dessorção. Todavia, se nenhum radical dessorvido reage na fase aquosa, então, todos eles seriam reabsorvidos, resultando num fluxo líquido nulo de dessorção; algo que ASUA (2003) percebeu posteriormente e reformulou o modelo de dessorção de radicais livres unitários

proposto anteriormente. O novo modelo proposto pode ser expresso pela equação (286).

$$k_d = k_{fm}[M]_p \beta \frac{P}{1-P(1-\beta)} \tag{286}$$

Em (286), P representa a probabilidade de o radical livre unitário não propagar dentro da partícula e difundir até sair e alcançar a fase aquosa. Observa-se, nesta equação que, quando β=0, consequentemente k_d=0, o que corresponde melhor à idéia sugerida no parágrafo anterior a respeito do fluxo líquido de dessorção para ausência de reação desses radicais na fase aquosa.

Tais processos de entrada e saída de radicais nas partículas são importantes nos balanços materiais e relacionam-se, por exemplo, com os perfis temporais de conversão. Entre a Figura 35 e a Figura 47 encontram-se os perfis de número médio de radicais por partícula, ñ, *versus* conversão, X, obtidos no presente trabalho.

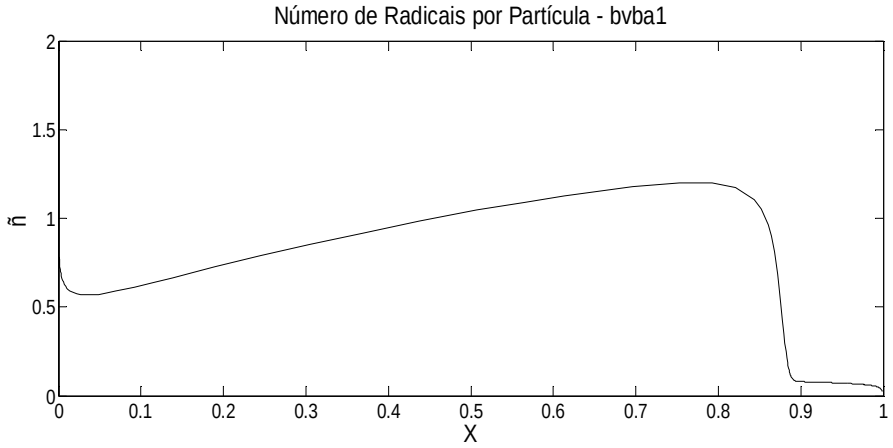

Figura 35: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba1

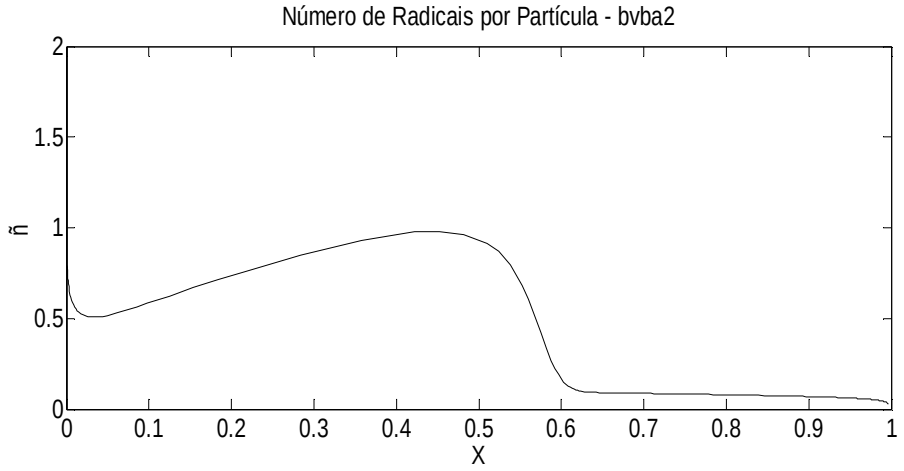

Figura 36: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba2.

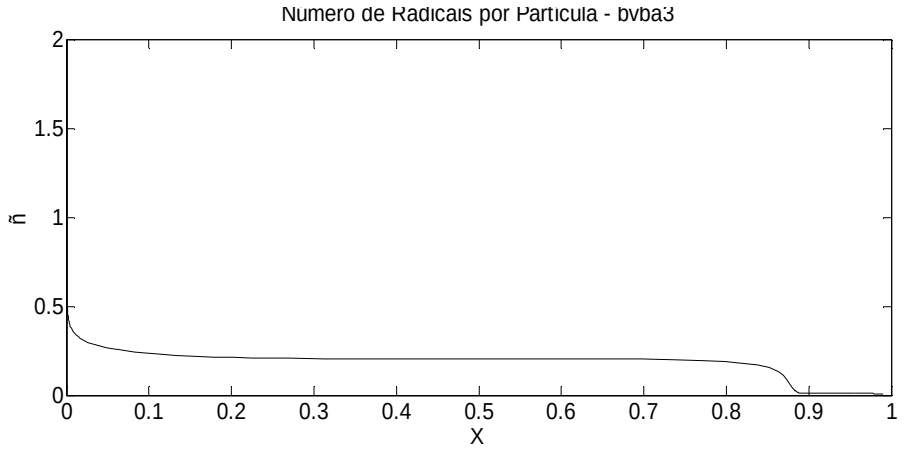

Figura 37: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba3.

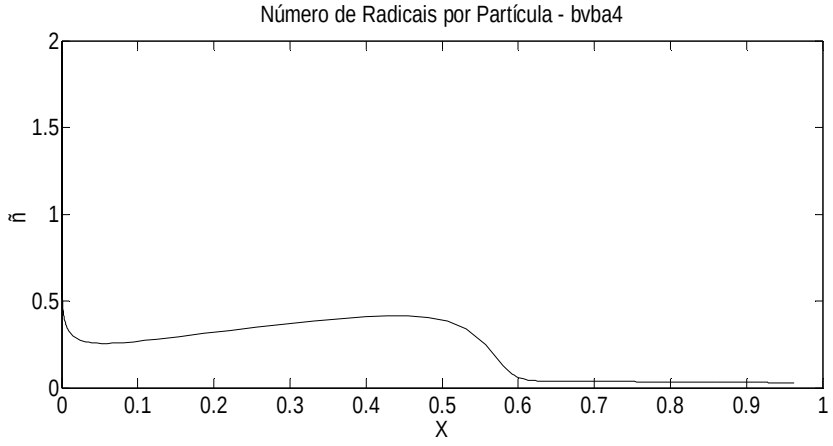

Figura 38: Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba4.

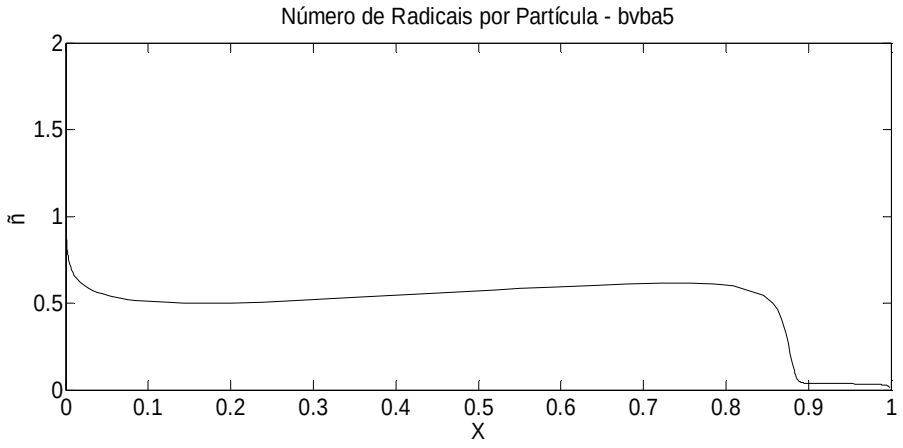

Figura 39 Perfil de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba5

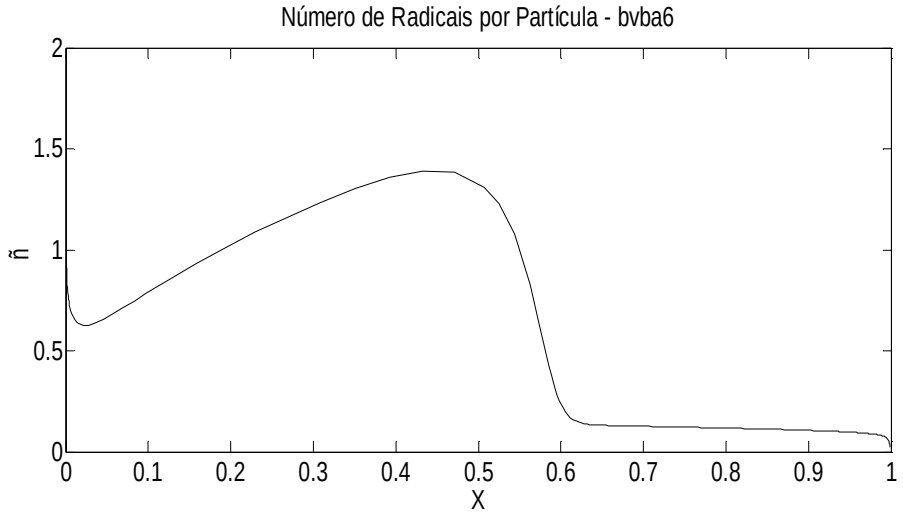

Figura 40: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba6

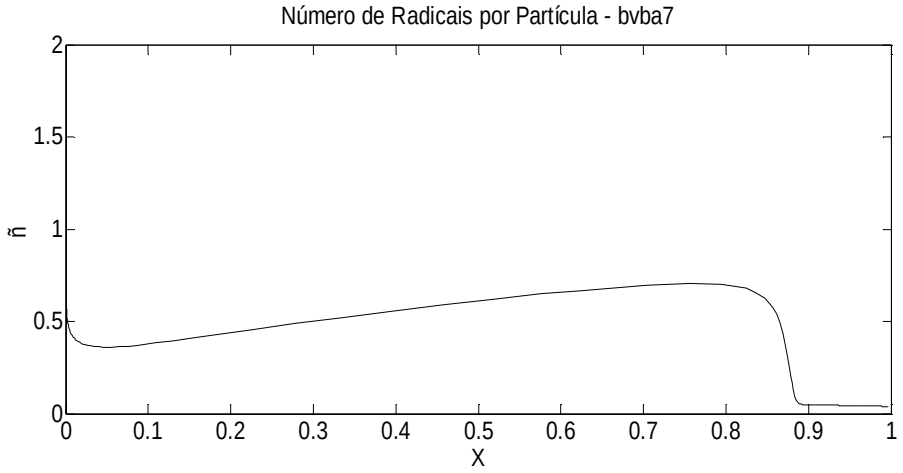

Figura 41: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba7

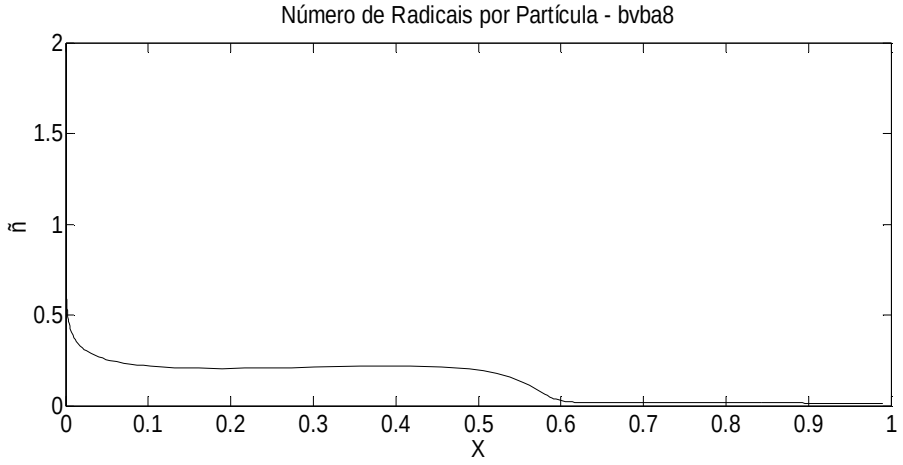

Figura 42: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba8

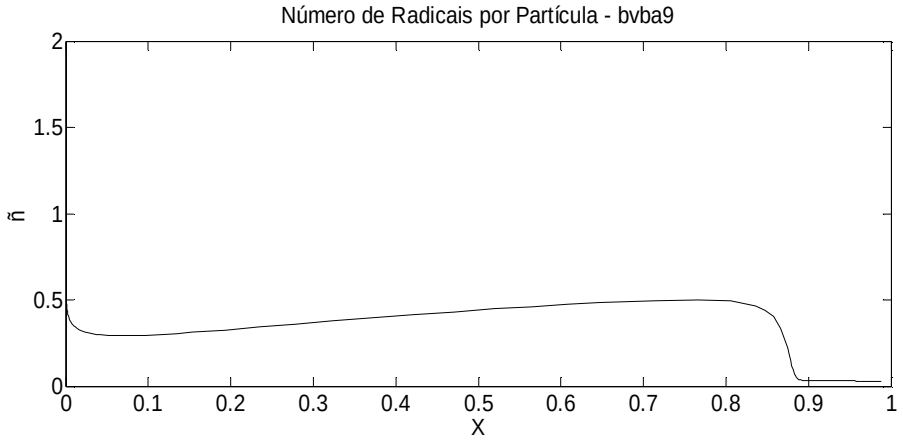

Figura 43: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba9

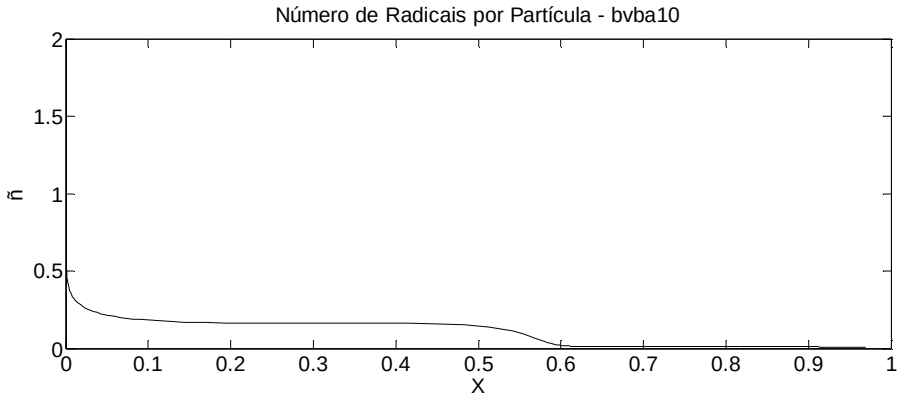

Figura 44: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba10

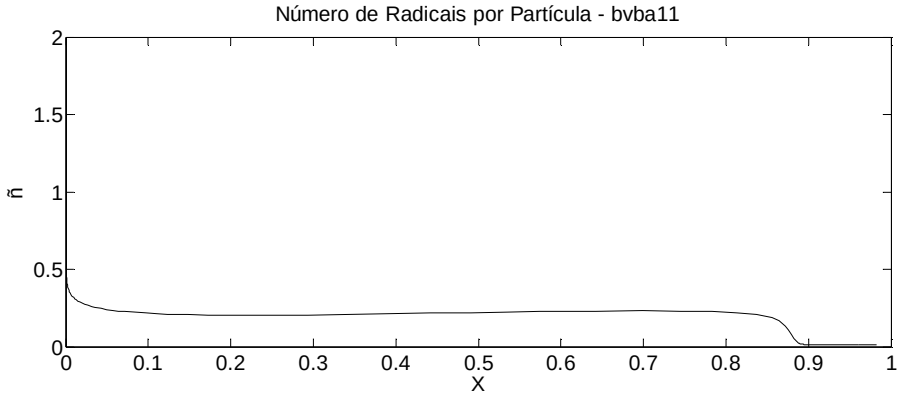

Figura 45: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba11

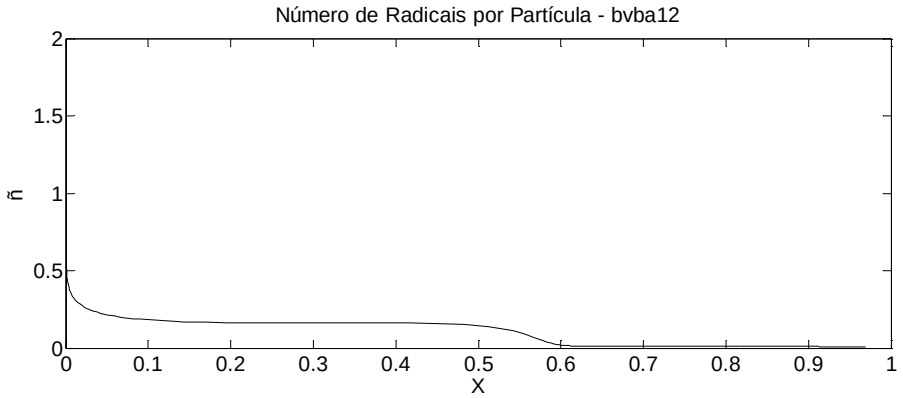

Figura 46: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba12

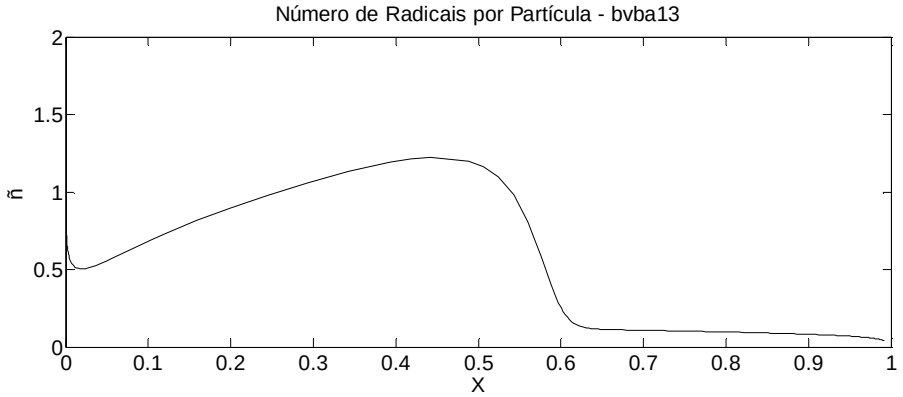

Figura 47: de número médio de radicais por partícula em função da conversão para o ensaio bvba13

O aspecto geral desses perfis é semelhante àquele obtido por SALDIVAR *et al.* (2002). Observando-se a equação (284) nota-se que a elevação da temperatura tenderia a intensificar as cinéticas de tipo Arrhenius, no caso, a cinética de

transferência de cadeia a monômero, k_{fm}, e a de reação de propagação, k_p. Supondo-se que os coeficientes de partição e as difusividades não se alterem demasiadamente, então, a (280) indica que a cinética de transferência de massa, K_0, também não sofreria alterações demasiadas; enquanto a (206) e a (213) mostram que a probabilidade de ocorrer reação na fase aquosa tenderia a aumentar com a elevação da temperatura. Essa configuração aponta para um aumento na oferta de radicais livres unitários dentro das partículas devido à intensificação das cinéticas de transferência de cadeia, ainda nesse sentido a (284) mostra, também, que a fração de radicais unitários dessorvidos tenderia a cair com o aumento da temperatura, resultando em elevação na concentração desses radicais no interior das partículas.

A Figura 35 a Figura 36, a Figura 39 a Figura 40 e a Figura 47, respectivamente, correspondentes aos ensaios bvba1, bvba2, bvba5, bvba6 e bvba13, todos realizados a 70^0C, evidenciam essa tendência de aumento no número médio de radicais livres por partícula, ñ, a temperaturas maiores, com valores, não raramente, maiores que 1,0 no pico. O restante dos perfis de ñ, nessas figuras, mostra picos ou patamares ao redor de 0,5 ou de 0,3.

A Figura 39 e a Figura 41, entretanto, tendem a mostrar certa convergência na qual o sistema a alta temperatura, bvba5 a 70^0C, apresenta um ñ relativamente baixo e o sistema a baixa temperatura, bvba7 a 60^0C, apresenta um ñ relativamente alto, ambos ao redor de 0,7. Todavia, esses sistemas divergem, tanto em relação à temperatura, quanto em relação ao teor de emulsificante na receita inicial, sendo este máximo em bvba5 (0,028 mol/L_{aq}) e mínimo em bvba7 (0,014 mol/L_{aq}). Sendo assim, a convergência no comportamento dos perfis de ñ poderia relacionar-se às variações na oferta de partículas devido às diferentes concentrações de emulsificante. O sistema a alta temperatura distribuiria sua quantidade maior de radicais livres por uma quantidade maior de partículas, reduzindo ñ, enquanto o sistema a baixa temperatura distribuiria sua quantidade reduzida de radicais por um número menor de partículas, elevando ñ.

Outro elemento interessante nos perfis de ñ apresentados consiste na intensa variação de seus valores. Após os picos ou patamares comentados anteriormente ñ cai consideravelmente. Pode-se argumentar que esses perfis corroborem análises que tendem a afirmar tratar-se de dois processos acoplados de homopolimerização durante a copolimerização devido à intensa diferença de reatividade dos comonômeros, com o acetato de vinila, menos reativo e mais solúvel, tendendo a

polimerizar posteriormente ao acrilato de butila e a experimentar taxas mais intensas de dessorção de radicais.

A Figura 5, por exemplo, mostra que a desaceleração mais intensa nos perfis de conversão temporal de bvba1 e de bvba9 ocorre por volta de 20 e 40 minutos, respectivamente, quando a conversão atinge cerca de 80%. O perfil de composição do copolímero em função da conversão, nessas mesmas figuras, evidencia a *coincidência* dessa ocorrência com a composição de BA na receita inicial - 70% para esses dois ensaios – sugerindo que a desaceleração registrada corresponde a uma transição envolvendo o esgotamento de BA e a intensificação da polimerização de VA. A Figura 25 e a Figura 43 mostram que essas ocorrências coincidem com a transição para a condição de baixa concentração de ñ. Sendo assim, observa-se que quando os centros ativos são predominantemente do tipo VA ocorre intensa diminuição na concentração de radicais livres dentro das partículas, possível efeito da elevada solubilidade desse comonômero na fase aquosa, que favorece o processo de dessorção desse tipo de radicais. Análise semelhante pode ser realizada em relação aos outros ensaios.

5.4. Análise de Sensibilidade

Nesta seção procede-se à análise de sensibilidade simples. A Figura 48 a Figura 49 e a Figura 50 mostram variações nos perfis de conversão, composição e diâmetro médio de partícula em função de alterações de 20% e 50% nos parâmetros eficiência de decomposição do iniciador, f, eficiência de captura (absorção) de radicais livres por micelas, f_{cmic}, e por partículas, f_{cpt}, respectivamente, para o ensaio bvba1.

Observa-se que o parâmetro eficiência de decomposição, f, afeta precipuamente os perfis de conversão, enquanto f_{cmic} e f_{cpt} tendem a exercer maior influência sobre os perfis de diâmetro médio de partícula. Os perfis de composição permanecem relativamente insensíveis aos três parâmetros.

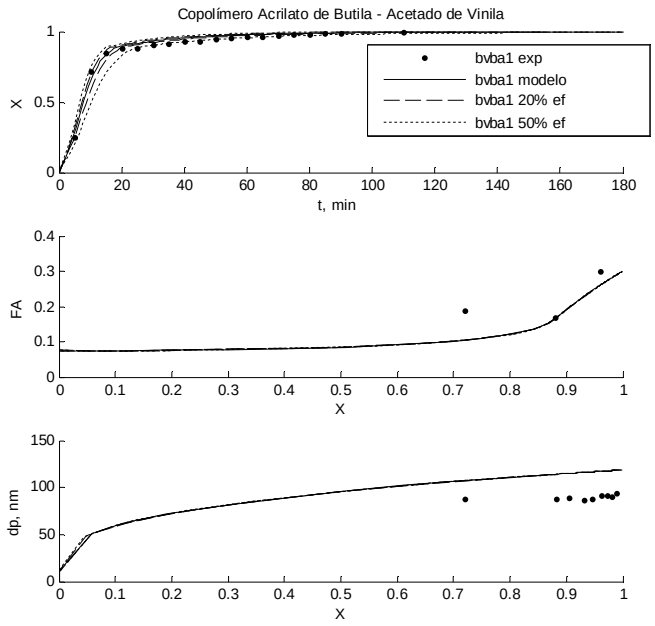

Figura 48: Sensibilidade simples bvba1. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

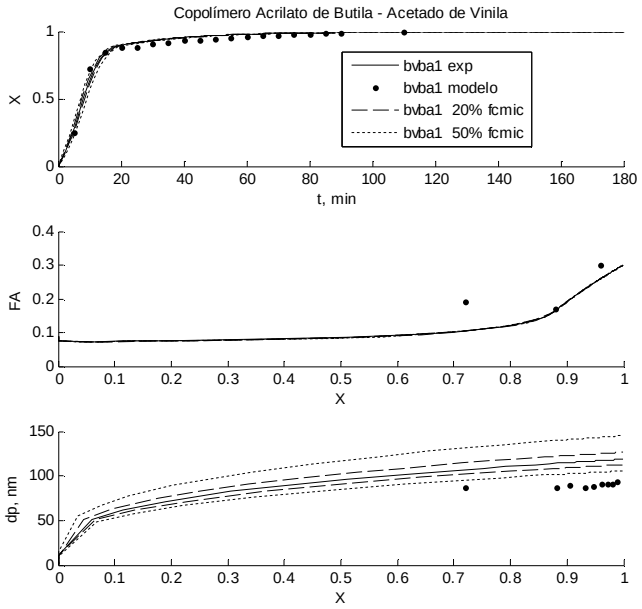

Figura 49: Sensibilidade simples bvba1. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

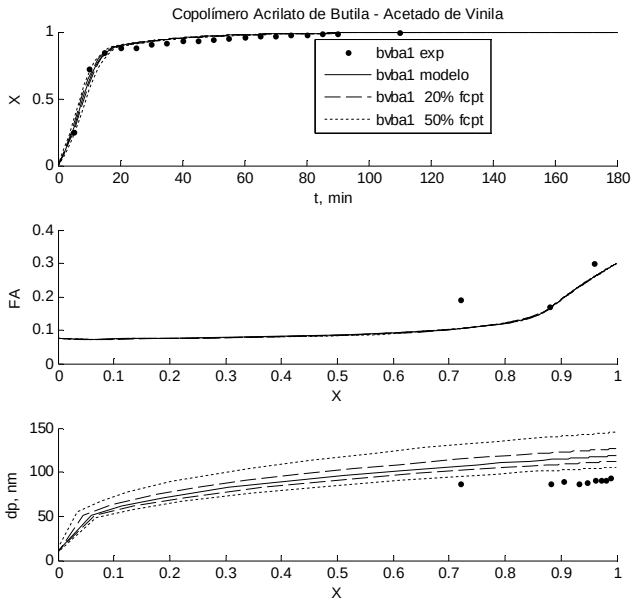

Figura 50: Sensibilidade simples bvba1. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

A intensidade das influencias registradas é proporcional à intensidade da perturbação; mais intensas com variações paramétricas de 50%.

A Figura 51 mostra que variações no parâmetro *f* perturbam os perfis modelados de conversão do ensaio bvba9. Já a Figura 52 e a Figura 53 evidenciam a influência de variações nos parâmetros f_{cmic} e f_{cpt} nesse ensaio. Pode ser observado que os perfis modelados de diâmetro médio de partícula variam consideravelmente. Nesse caso, entretanto, nota-se ainda que esse ensaio realizado a temperatura 10^0C inferior àquela do ensaio bvba1 apresenta perturbações mais intensas nos perfis de conversão.

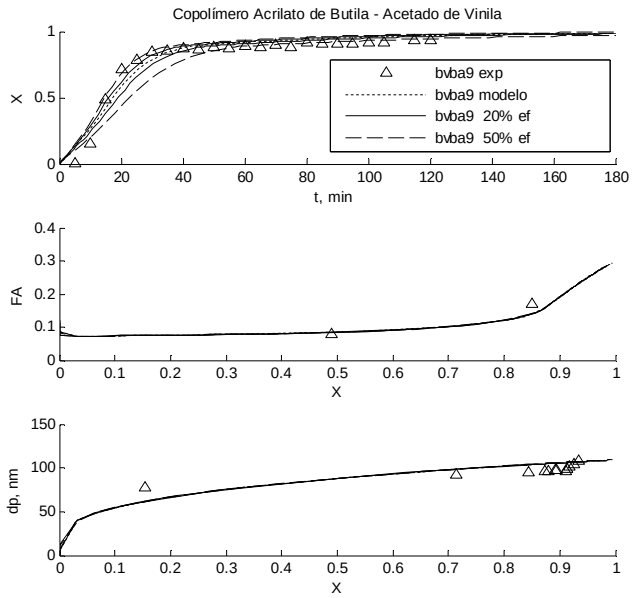

Figura 51: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

Os perfis de composição permanecem relativamente pouco sensíveis aos diversos parâmetros.

O par de curvas externas representa variações de ±50%. Observando-se a Figura 49, por exemplo, nota-se que a curva pontilhada superior está mais deslocada em relação à curva central que a curva pontilhada inferior. A curva superior corresponde a $0{,}5f_{cmic}$, enquanto a curva inferior corresponde a $1{,}5f_{cmic}$. Deste modo, a redução da eficiência de captura de radicais livres pelas micelas tende a originar partículas maiores, enquanto a elevação dessa eficiência tende a originar partículas menores. Sendo mais eficientes, as micelas capturariam mais radicais na primeira fase do processo gerando um número maior de partículas, o que tenderia a reduzir seu diâmetro médio, conforme observado nessas figuras.

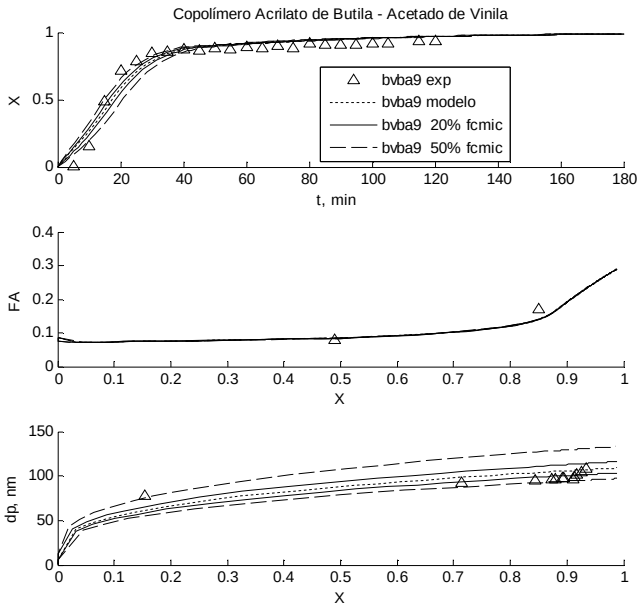

Figura 52: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

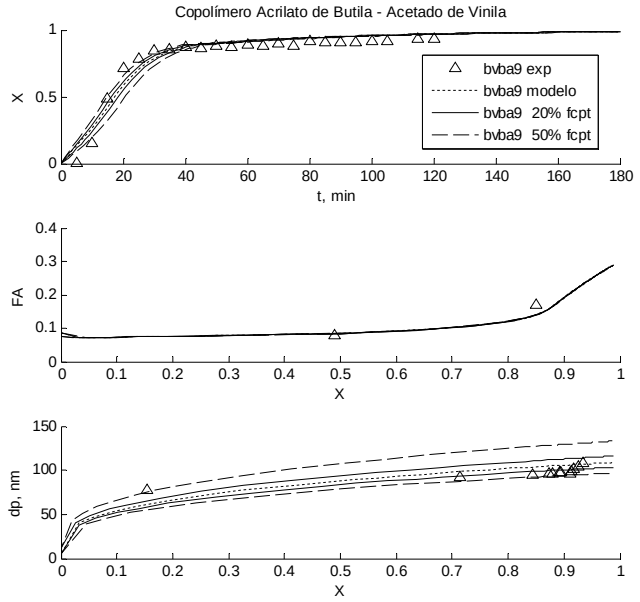

Figura 53: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

A Figura 50 apresenta um comportamento semelhante para o parâmetro eficiência de captura de radicais livres pelas partículas. Quando essa eficiência for $1{,}5f_{cpt}$ obtém-se a curva inferior, sendo a superior correspondente a $0{,}5f_{cpt}$. Observa-se, ainda, que a curva superior encontra-se mais deslocada em relação à curva central de referência que a curva inferior.

Os diâmetros médios das partículas, portanto, não apenas são mais sensíveis aos parâmetros de absorção de radicais livres como, também, aparentemente, são mais sensíveis a variações negativas nesses parâmetros, quando são diminuídos em relação aos valores de referência.

A Figura 54, a Figura 55 e a Figura 56 apresentam a influência das variações nos parâmetros f, f_{cmic} e f_{cpt} nos perfis de X, F_A e d_p, para o ensaio bvba2. Os ensaios bvba1 e bvba2 são idênticos exceto em relação à proporção de comonômeros na receita inicial, VA/BA=30/70 em bvba1 e VA/BA=70/30 em bvba2.

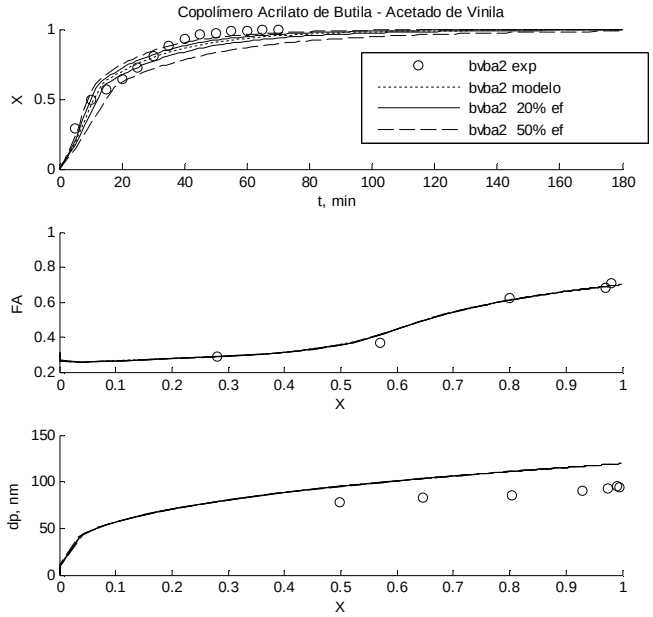

Figura 54: Sensibilidade simples bvba2. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

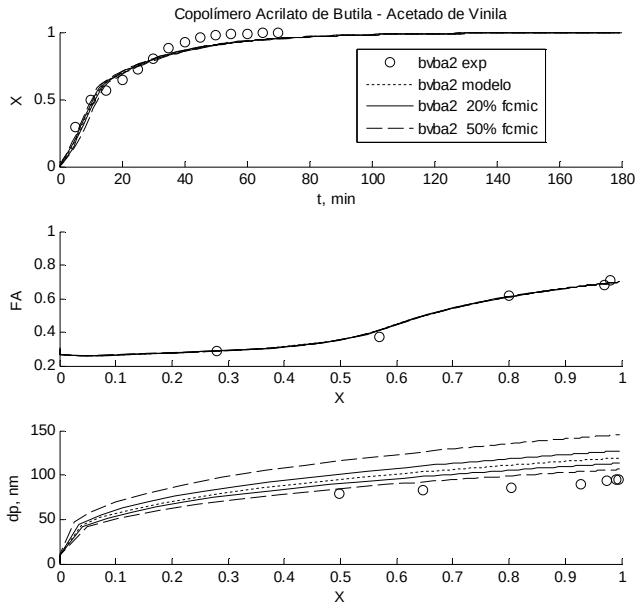

Figura 55: Sensibilidade simples bvba2. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

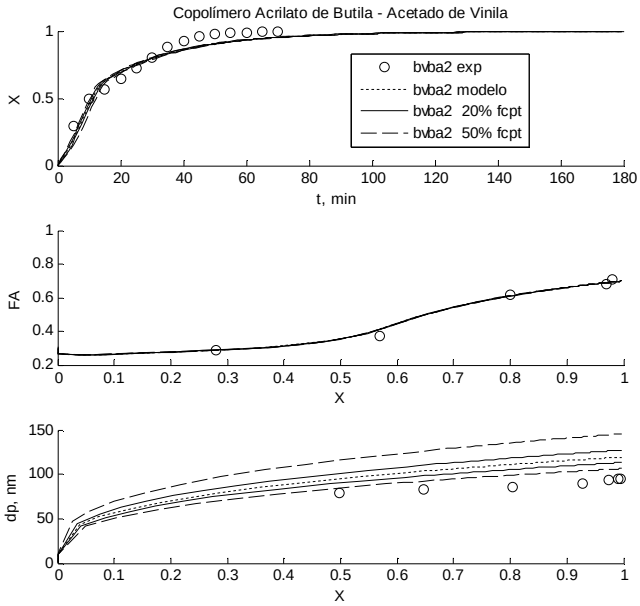

Figura 56: Sensibilidade simples bvba2. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

Novamente, enquanto a Figura 54 evidencia que os perfis de conversão são mais sensíveis ao parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, a Figura 55 e

a Figura 56 mostram que o diâmetro médio das partículas é mais sensível aos parâmetros de eficiência de absorção de radicais livres. De modo geral, esse tem sido um padrão de comportamento da resposta do modelo às variações nos valores dos parâmetros utilizados, conforme pode ser observado no restante das figuras de análise de sensibilidade simples no Apêndice 1.

Na Figura 57, relativa à análise de sensibilidade ao parâmetro *f* na resposta do modelo ao ensaio bvba3, ensaio idêntico ao ensaio bvba9 exceto pelo teor de emulsificante que é 0,028 mol/L_{aq} em bvba3 e 0,014 mol/L_{aq} em bvba9, enfim, nessa figura observa-se a repetição do padrão de comportamento salientado no parágrafo anterior, assim como na Figura 58 e na Figura 59, que registram a variação no comportamento da resposta do modelo devido a variações em f_{cmic} e f_{cpt}, respectivamente. Entretanto, à semelhança do que foi observado na sensibilidade do ensaio bvba9, os parâmetros de eficiência de absorção, ou de captura, de radicais livres impactam tanto os perfis de diâmetro médio de partícula quanto os de conversão, permanecendo os perfis de composição pouco sensíveis a essas alterações.

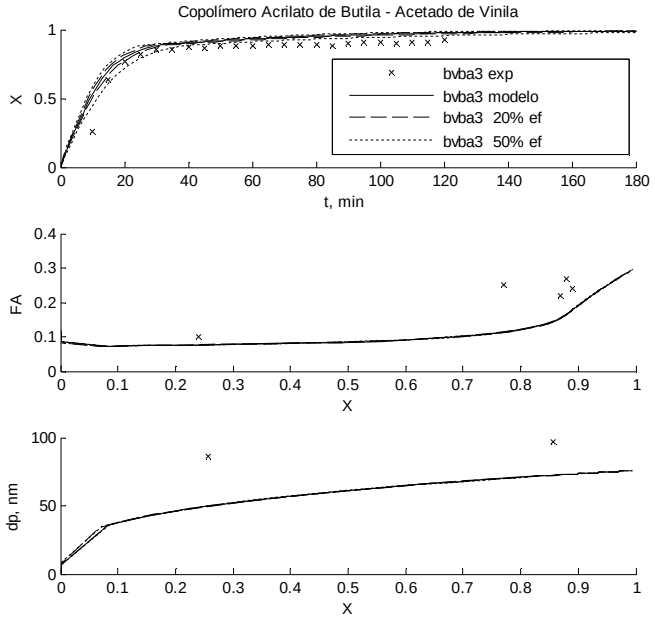

Figura 57: Sensibilidade simples bvba3. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

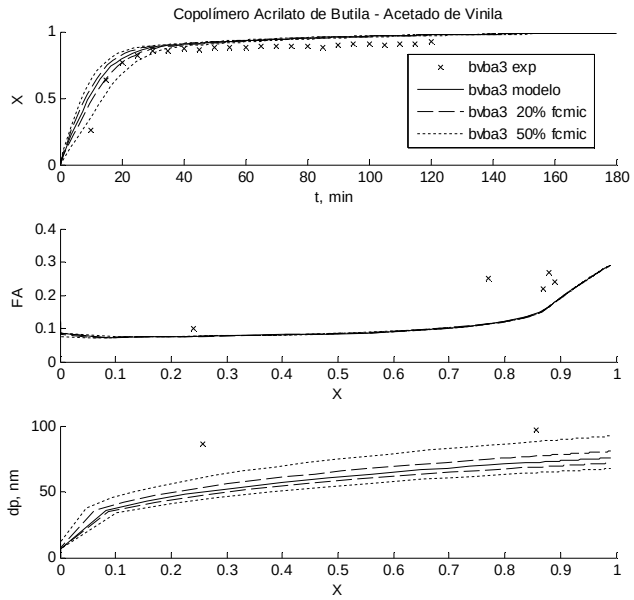

Figura 58: Sensibilidade simples bvba3. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

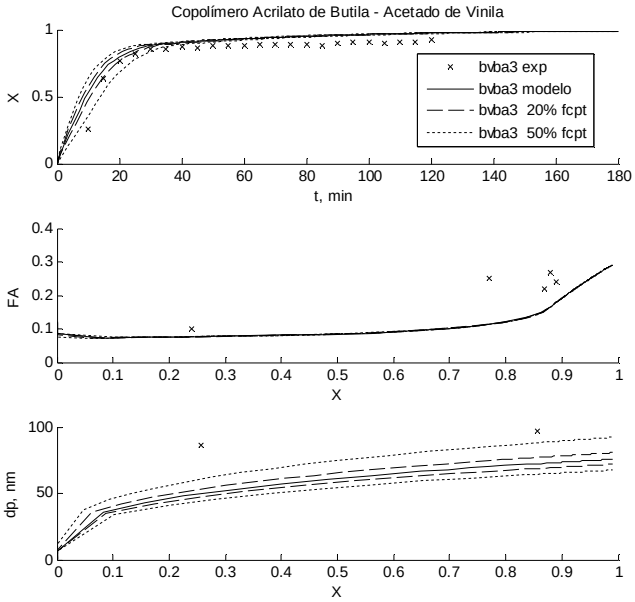

Figura 59: Sensibilidade simples bvba3. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

Nota-se comportamento semelhante na Figura 61 que apresenta respostas do modelo a perturbações em f_{cmic} para o ensaio bvba11, A Figura 60 mostra a resposta do modelo quando se altera o parâmetro f.

Observa-se, portanto, que ora as alterações nos parâmetros de absorção de radicais livres têm influências mais intensas nos perfis de conversão, como nos ensaios bvba9, bvba3 e bvba11, ora essas alterações aparentemente não se refletem mais significativamente nos perfis de conversão, como nos ensaios bvba1 e bvba2.

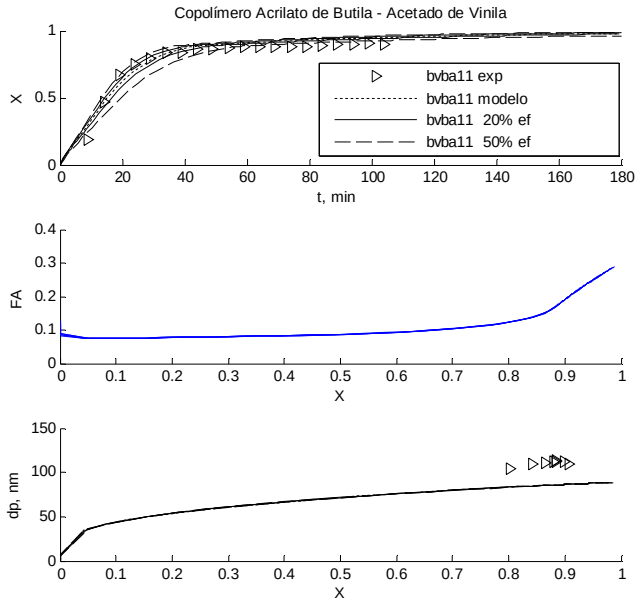

Figura 60: Sensibilidade simples bvba11. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

Os ensaios bvba9, bvba3 e bvba11 têm em comum a mesma temperatura (60^0C), a mesma proporção comonomérica (VA/BA=30/70), a mesma concentração inicial de iniciador ([I]=0,002mol/L_{aq}), diferindo no teor inicial de emulsificante e na relação inicial monômero/H_2O (0,34). Os ensaios bvba1 e bvba2 têm em comum a mesma temperatura (70^0C), a mesma concentração inicial de iniciador ([I]=0,002mol/L_{aq}) e de emulsificante ([E]=0,014mol/L_{aq}) e a mesma relação monômero/H_2O (0,34).

Observa-se, desta forma, uma maior sensibilidade dos perfis de conversão a variações nos parâmetros de eficiência de absorção de radicais livres pelas

partículas e micelas a menores temperaturas (60^0C). Esse comportamento também pode ser observado nos demais ensaios não apresentados nesta seção, porém, apresentados no Apêndice 1.

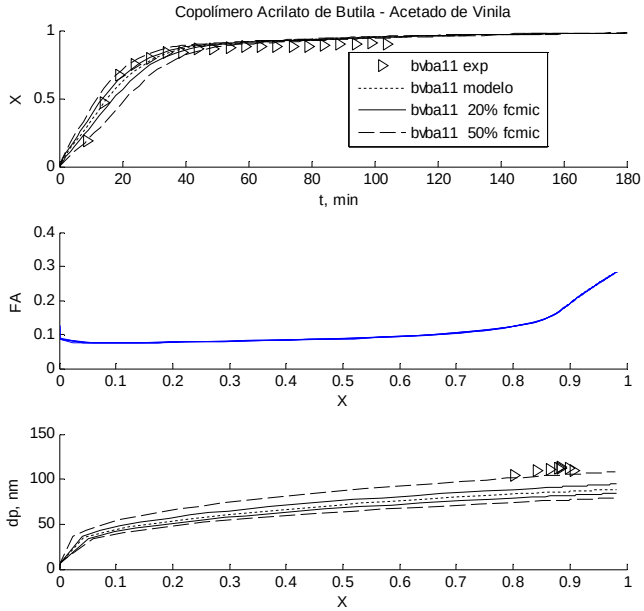

Figura 61: Sensibilidade simples bvba11. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

Valores maiores de f_{cmic}, por exemplo, tendem a aumentar k_{cmic}, conforme pode ser observado na equação (289), o que tende a aumentar o número de partículas no primeiro estágio do processo, equação (238) e, consequentemente, a velocidade de polimerização, R_p, equação (251). Daí a observação de inclinações iniciais maiores para maiores valores de f_{cmic} nos perfis de conversão a temperaturas menores e, particularmente, em bvba9, bvba3 e bvba11 acima.

O mesmo ocorre para os ensaios à temperatura mais alta (70^0C), entretanto, a intensidade de elevação dessas inclinações iniciais em relação à já intensificada inclinação inicial dos perfis de conversão a essa temperatura é relativamente menor que aquela observada nos perfis à temperatura menor (60^0C). Essa relativamente mais intensa resposta das inclinações iniciais dos perfis de conversão a baixa temperatura com as variações nos parâmetros de eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas e micelas pode ser considerada como maior sensibilidade da resposta do modelo nesses perfis de conversão para esses dois parâmetros de absorção a temperaturas menores.

Talvez seja interessante observar que, embora ensaios a temperaturas maiores possuam maiores valores de ñ, os picos nos perfis dessa variável tendem a diminuir, por exemplo, com o aumento de f_{cmic}, Figura 62. Esse resultado pode ser visto como consequencia do aumento do número de partículas com o aumento de f_{cmic}.

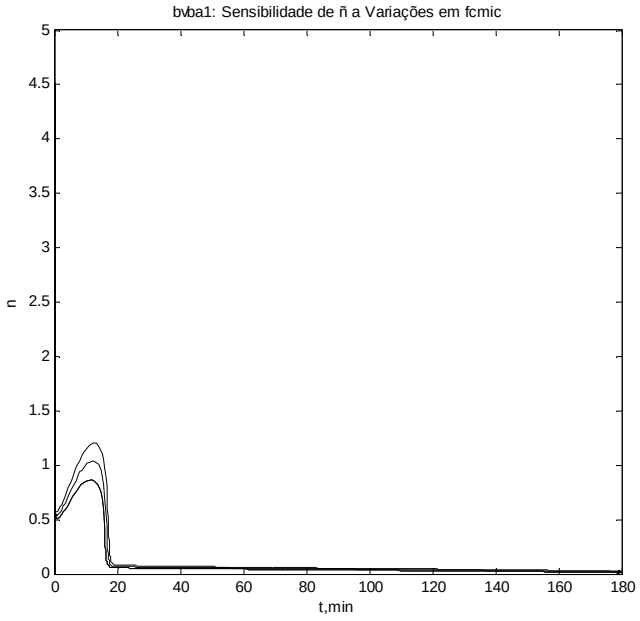

Figura 62: Variações no perfil de ñ em função de variações no parâmetro f_{cmic} para bvba1. O maior pico corresponde a f_{cmic}, o menor a $1{,}5f_{cmic}$ e o intermediário a $1{,}2f_{cmic}$.

5.5. Otimização

O trabalho de otimização realizado na presente tese envolveu um estudo simples de otimização paramétrica da temperatura constante do processo visando reduzir o tempo de reação.

A Figura 63 apresenta o resultado gráfico da variação dos perfis de conversão, X, composição do copolímero, F_A, e diâmetro médio de partícula, d_p, para o ensaio bvba13. A condição inicial para essa otimização foi $T_0=62^0C$, sendo possível variações no intervalo $50 \leq T \leq 80^0C$. Os resultados experimentais do tratamento original a 70^0C são representados pelos pontos na figura.

No perfil de conversão, a curva inferior refere-se ao perfil fornecido pelo modelo com a temperatura constante de reação igual a 62^0C. Logo após obter essa resposta com tempo de reação próximo ao máximo permitido no modelo (3h), o

otimizador do MATLAB, fmincon, faz a temperatura saltar para o extremo superior (T=80^{0}C), traçando a curva superior correspondente a um tempo de reação de aproximadamente 46 minutos.

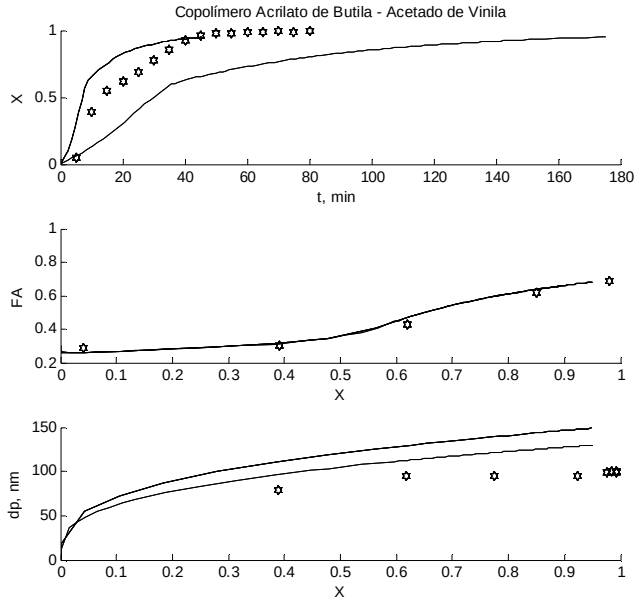

Figura 63: Perfis de otimização paramétrica de T para bvba13. T_0=62^{0}C, T_{otm}=80^{0}C. $t_{reação}$=45,6 minutos.

Os perfis de diâmetro de partícula também apresentam duas curvas distintas. A curva inferior corresponde ao ensaio a 62^{0}C enquanto a curva superior corresponde àquele a 80^{0}C. O modelo prevê diâmetros médios cerca de 20 nm maiores ao final do ensaio a 80^{0}C. O perfil de composição do copolímero não apresentou alteração considerável.

Dentre as dificuldades enfrentadas durante o processo de otimização encontra-se aquela relacionada à variável utilizada como critério pelo otimizador que, neste caso, corresponde ao tempo de reação. Se, durante as simulações efetuadas pelo otimizador, essa variável, por qualquer razão e mais especificamente, por exemplo, por se estar num fundo de escala, permanece inalterada, então, o otimizador do MATLAB acaba por considerar a solução satisfatória em face de seus critérios internos de performance, tais como a variação da solução a cada iteração e a satisfação das restrições.

Em determinados casos esse tipo de dificuldade foi contornada em parte pela alteração do ponto em que se inicia a busca da solução otimizada pela fmincon.

Dificuldades como essa ocorrem no presente trabalho devido ao tipo de critério de parada estabelecido no modelo, isto é, tem-se uma condição principal e uma secundária que determinam a parada do modelo. A condição principal corresponde ao nível de conversão pretendido, neste caso, em geral, 99,9%. O tempo de reação utilizado como critério de otimização corresponde àquele obtido como resposta do modelo a essa condição de parada, implementada através da função event. A condição secundária corresponde àquela estabelecida sempre que o modelo simula certo tempo de reação e não alcança o critério da primeira condição, por exemplo, quando o ensaio simulado espontaneamente não atinge a conversão prefixada nesse critério.

Neste trabalho, quando a conversão não ultrapassa 99,9%, o tempo de reação atinge o fundo de escala que aqui corresponde a 3h de reação simulada. Com a repetição dessa condição de parada o otimizador não distingue entre uma simulação ou outra porque todas acabam por serem interrompidas no momento em que atingem o limite máximo de 180 minutos de reação.

A Figura 63 foi obtida porque a condição primária de parada do modelo foi momentaneamente alterada para uma conversão de 99%, o que possibilitou a ação da função event com o registro do tempo de reação pelo otimizador (10397,6 segundos≈2,9 horas) e uma busca por condições que melhorassem esse tempo de reação.

A otimização foi implementada através da busca dos parâmetros ótimos de uma função parabólica da temperatura com o tempo, equação (287).

(287) $$T = a_0 * 10^2 + a_1 * 10^{-4} t + a_2 * 10^{-8} t^2$$

Analogamente ao caso anterior, essa busca também foi realizada com horizonte aberto de tempo e condição de parada definida para conversão de 95%, satisfazendo-se algumas condições tais como limites inferiores e superiores razoáveis para o perfil de temperatura, entre 50 e 80^{0}C, assim como uma busca que não ultrapasse os limites do espaço positivo de existência de variáveis físicas como ñ ou os volumes das fases.

O perfil temporal otimizado de temperatura para as condições iniciais do ensaio bvba13 é apresentado na Figura 64. Nota-se uma velocidade de elevação da temperatura de aproximadamente 0,75^{0}C a cada minuto num perfil parabólico com vértice na porção final do perfil.

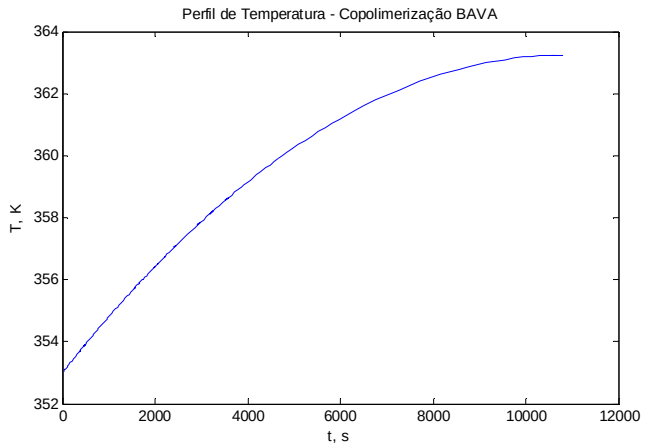

Figura 64: Perfil de temperatura fornecido pelo otimizador (bvba13). Obtido através de otimização dos parâmetros da distribuição. Resposta otimizada obtida para os seguintes valores dos parâmetros: a_0=3,4717; a_1=7,1427 e a_2=-6,2159.

O perfil temporal do número médio de radicais por partícula para o ensaio bvba13 otimizado encontra-se na Figura 65. Embora sejam processos muito distintos - um com perfil parabólico de T, o outro, isotérmico - e comparações não se justifiquem, observa-se que esse perfil se distingue daquele da Figura 47. Por exemplo, a intensidade do pico de ñ é o dobro daquela observada à temperatura constante.

Os perfis de diâmetro médio de partícula também exibem variabilidade, porém consideravelmente menor que a dos perfis de conversão, enquanto os perfis de composição do copolímero praticamente não se alteram, Figura 66.

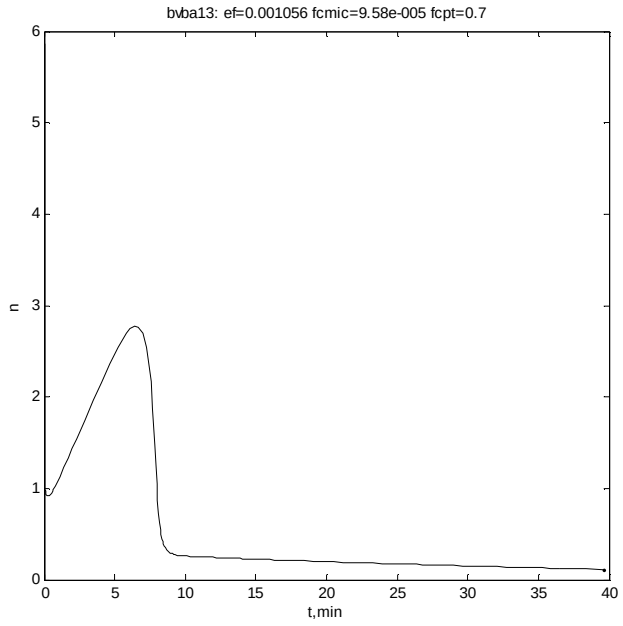

Figura 65: perfil temporal do número médio de radicais por partícula, ñ, após otimização dos parâmetros do perfil parabólico de temperatura para as condições iniciais correspondentes ao ensaio bvba13.

O resultado otimizado para os perfis de conversão, composição e diâmetro de partícula, correspondentes às condições iniciais do ensaio bvba13, encontra-se na Figura 66.

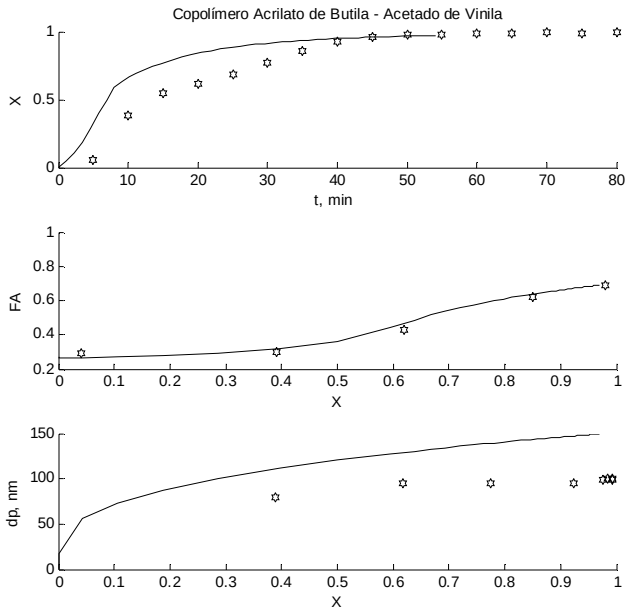

Figura 66: Perfis de conversão, composição do copolímero e diâmetro de partícula, após otimização dos parâmetros do perfil temporal parabólico de temperatura. Resultados experimentais do ensaio bvba13 mantidos para efeito de comparação.

Observa-se, principalmente na porção inicial do perfil de conversão, que a velocidade de polimerização foi intensificada pela alteração do perfil de temperatura imposta pelo otimizador.

Na Figura 67, são mostrados os perfis otimizados de conversão, composição e diâmetro de partícula para as condições iniciais do ensaio bvba1 e conversão de 98%.

A Figura 67 mostra que após aproximadamente 10 minutos cerca de 95% dos comonômeros são polimerizados, sendo o restante do tempo consumido na fase de esgotamento, com uma velocidade de polimerização bastante reduzida.

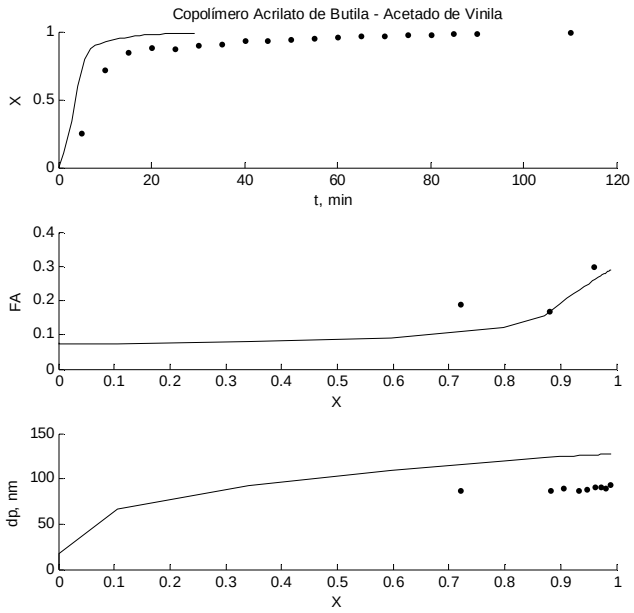

Figura 67: Perfis de conversão, composição do copolímero e diâmetro de partícula, após otimização dos parâmetros do perfil temporal parabólico de temperatura. Resultados experimentais do ensaio bvba1 mantidos para efeito de comparação.

À semelhança do perfil parabólico de T encontrado pela *fmincon* para bvba13, o perfil para bvba1 também corresponde à perna esquerda de uma parábola com concavidade para baixo. Embora o perfil de temperatura otimizado em bvba1 não chegue ao vértice como aquele da Figura 64, ele também apresenta variações mais intensas de temperatura na porção inicial.

Embora a Figura 68 mostre que a temperatura aumenta monotonicamente, implicando numa tendência a observarem-se maiores velocidades de polimerização nas porções finais do processo, a Figura 67 mostra acentuada queda na velocidade de polimerização e a Figura 69 mostra acentuada queda na quantidade média de radicais livres por partícula.

Conforme comentado anteriormente, a queda na quantidade média de radicais livres por partícula relaciona-se à alteração no tipo de comonômero disponível após certo tempo, ou seja, o esgotamento de BA disponibiliza VA, que é um comonômero mais solúvel em água.

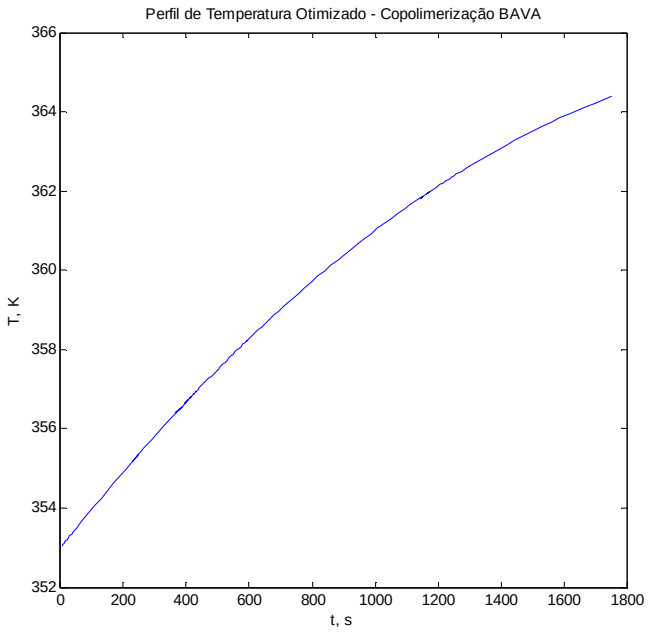

Figura 68: Perfil de temperatura fornecido pelo otimizador (bvba1). Obtido através de otimização dos parâmetros da distribuição. Resposta otimizada obtida para os seguintes valores dos parâmetros: a_0=3,53; a_1=100 e a_2=-200.

Por outro lado, a queda na velocidade de polimerização, mesmo em temperaturas mais elevadas, Figura 67, relaciona-se, agora, à não disponibilidade de comonômeros, seja BA, seja VA. As gotas extinguiram-se e os monômeros disponíveis estão dentro das partículas e dissolvidos na fase aquosa. O consumo dessa última fração dentro das partículas eleva a viscosidade em seu interior e dificulta a difusão dos radicais livres até a paralisação da reação devido à falta crítica de mobilidade de radicais e monômeros.

Verifica-se que o perfil de ñ apresentado na Figura 69 apresenta comportamento qualitativo semelhante àquele observado na Figura 35, caso isotérmico. Quantitativamente, entretanto, o perfil da Figura 69 apresenta pico com o dobro da intensidade posicionado em metade do tempo daquele da Figura 35.

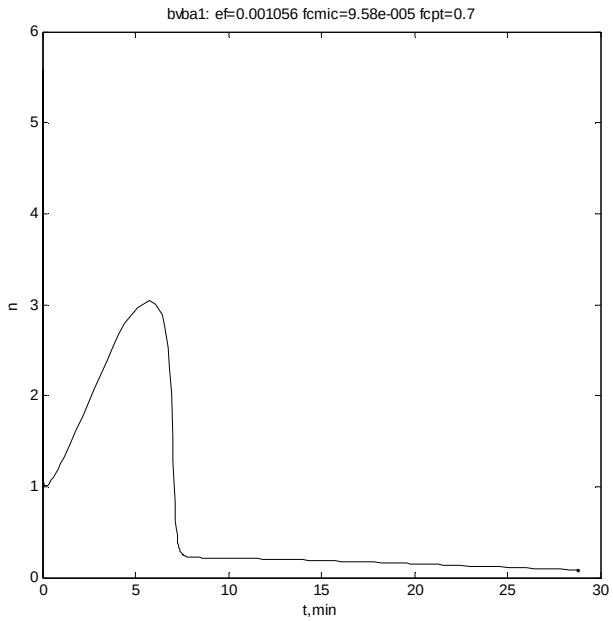

Figura 69: perfil temporal do número médio de radicais por partícula, ñ, após otimização dos parâmetros do perfil parabólico de temperatura para as condições iniciais correspondentes ao ensaio bvba1.

Pode ser importante observar, entretanto, que esses perfis otimizados dependem tanto da amplitude do intervalo de temperatura disponível para busca, quanto da temperatura inicial de otimização, assim como dos intervalos de variação dos parâmetros de identificação do modelo.

Por exemplo, o perfil de temperatura apresentado na Figura 70 é diferente daquele exibido na Figura 68. Todavia, correspondem a otimizações do mesmo processo, submetidos às mesmas condições iniciais que são aquelas referentes ao ensaio bvba1.

Observa-se que enquanto o perfil de temperatura na Figura 68 corresponde à perna esquerda de uma parábola com concavidade voltada para baixo, o perfil na Figura 70 corresponde à perna direita de uma parábola cuja concavidade volta-se para cima.

Além disso, a amplitude de variação da temperatura no perfil da Figura 68 é de aproximadamente 11^0C, enquanto a amplitude observada na Figura 70 corresponde a cerca de 60^0C e, neste caso, o modelo foi mais intensamente utilizado para extrapolações.

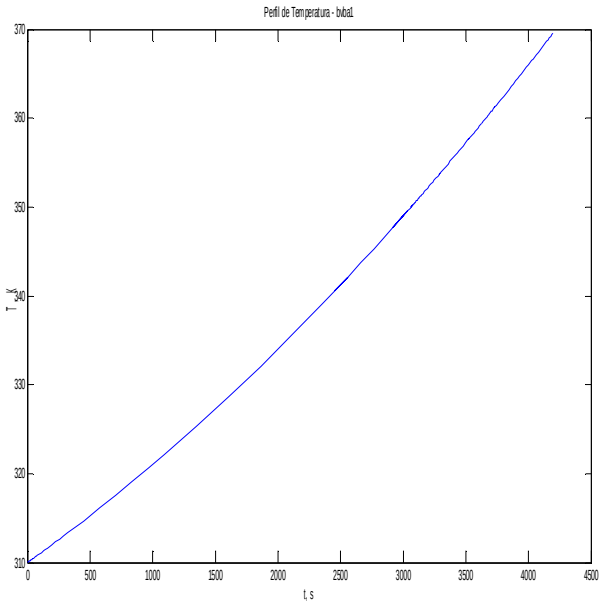

Figura 70: Perfil de temperatura otimizado (bvba1) para condições iniciais de busca distintas daquelas utilizadas na **Figura 68**. a_0=3,1; a_1=100; a_2=100; T_0=70^{0}C.

O perfil de temperatura na Figura 70 gera um comportamento interessante, seja no perfil de ñ (Figura 71), seja no perfil de conversão (Figura 72).

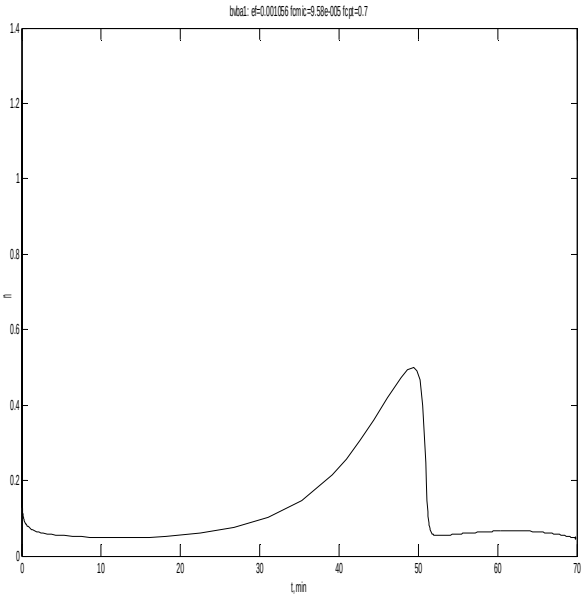

Figura 71: Perfil de ñ para bvba1 associado ao perfil otimizado de temperatura apresentado na **Figura 70**.

Verifica-se na Figura 71 que o perfil de ñ é mantido aproximadamente estabilizado ao redor de 0,1 radicais por partícula durante os primeiros 30 minutos de reação. Após esse período, ñ aumenta rapidamente e atinge um pico de 0,5 radicais por partícula por volta dos 47 minutos para, então, voltar repentinamente a 0,1 quatro ou cinco minutos depois desse pico, prosseguindo assim até o fim do processo na marca dos 70 minutos. Nota-se, ainda, que a primeira porção de ñ≈0,1 tem concavidade para cima, enquanto o segundo intervalo de ñ≈0,1 tem concavidade para baixo.

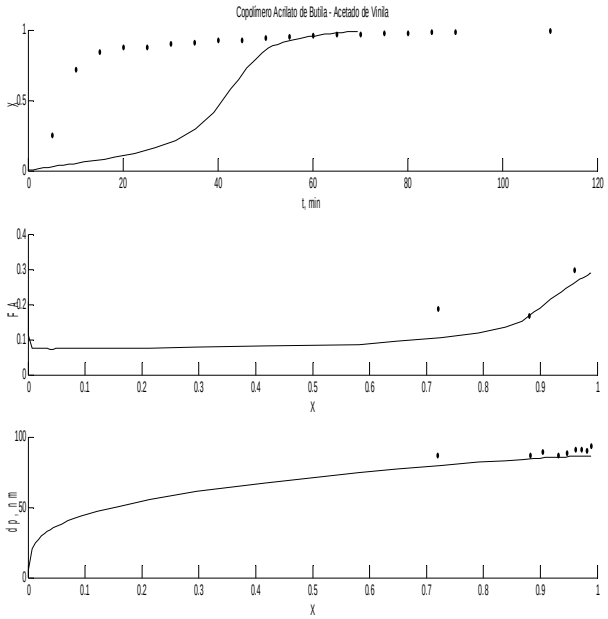

Figura 72: Perfis de conversão, composição do copolímero e diâmetro de partícula para bvba1 associados ao perfil de temperatura otimizado apresentado na **Figura 70**.

O perfil de ñ na Figura 71, induzido pelo perfil de T na Figura 70, gera o perfil de conversão observado na Figura 72. Esse perfil de conversão tem o aspecto de uma curva logística de crescimento, com velocidades pequenas antes e após uma fase intensa de crescimento ao redor de 40 minutos.

O perfil de conversão na Figura 72, deste modo reflete o comportamento de ñ na Figura 71, com a região do pico de ñ associado à região de máximo crescimento na curva de conversão. Possivelmente, o primeiro patamar com baixos valores de ñ se justifique devido às baixas temperaturas de polimerização nesta etapa, enquanto

o segundo patamar com baixos valores, já na região de temperatura elevada, estaria relacionado à fase de esgotamento dos monômeros do processo.

A Figura 73 apresenta o perfil de temperatura parabólico que otimizaria o tempo de reação do ensaio correspondente a bvba3. O perfil corresponde à parte da *perna* direita de uma parábola com concavidade para cima e possui amplitude de aproximadamente 20K.

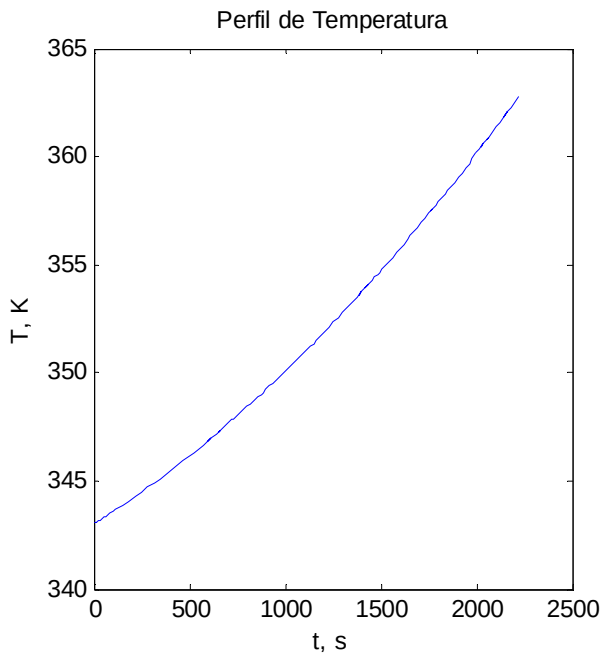

Figura 73: Perfil de temperatura otimizado (bvba3). a_0=3,430; a_1=55,78; a_2=149,75; T_0=70^{0}C; X=99%.

A Figura 74 mostra que o perfil otimizado de temperatura possui ñ ao redor de 0,5 durante cerca de 10 minutos desde o início do processo e a Figura 75 mostra em seu perfil de conversão que após 10 minutos a velocidade de reação cai intensamente e o processo entra em sua fase de esgotamento.

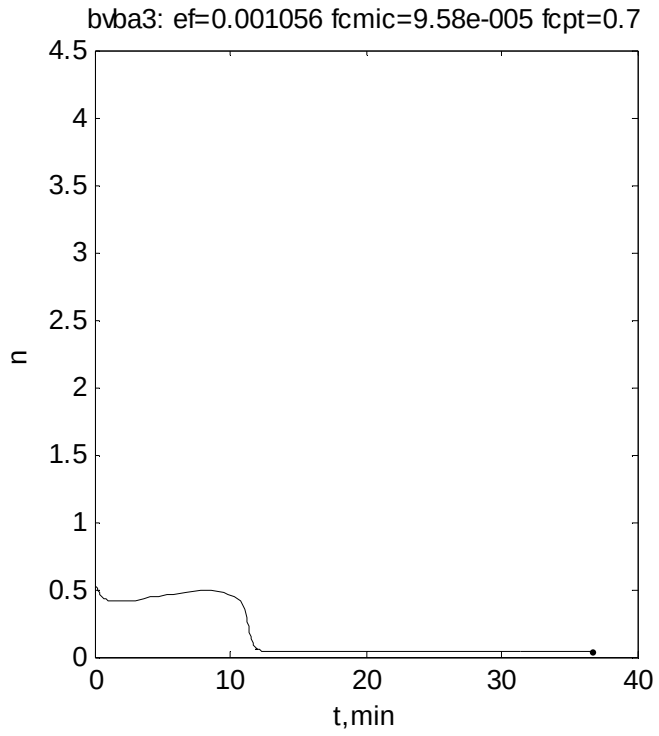

Figura 74: temporal de ñ para bvba3 em função do perfil de temperatura apresentado na **Figura 73**.

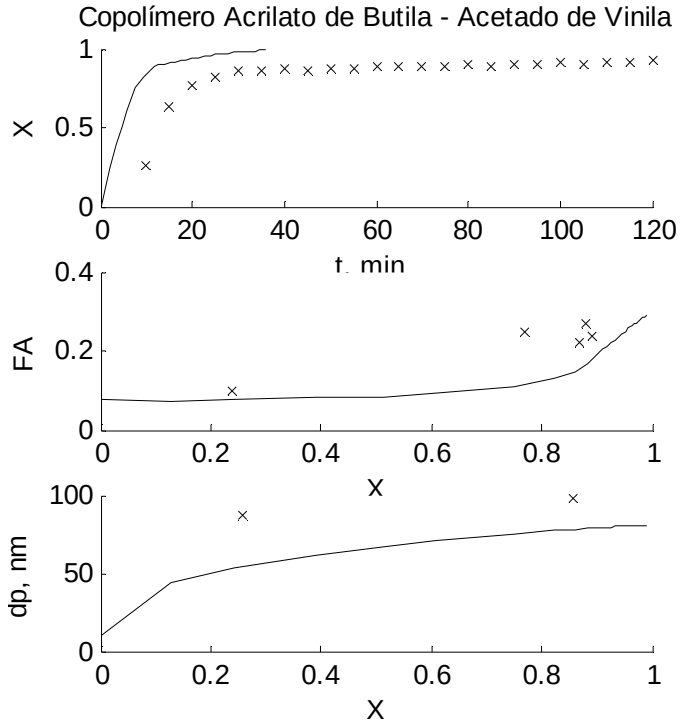

Figura 75: Perfis de conversão, composição e diâmetro de partícula (bvba3) após otimização do perfil temporal de temperatura para minimização do tempo de reação.

Os casos apresentados acima constituem as ocorrências observadas neste trabalho em relação à otimização. A otimização dos parâmetros de funções polinomiais que descrevem o perfil de temperatura mostra-se eficaz na redução do tempo de reação dos processos considerados, apesar da consideração aqui, dos casos mais simples, com um mínimo de restrições operacionais e utilizando apenas uma variável manipulada.

6. Conclusões e recomendações

6.1. Conclusões

As principais conclusões obtidas no presente trabalho foram:

- O modelo apresenta maior sensibilidade ao parâmetro eficiência de decomposição do iniciador relativamente aos perfis de conversão, sendo os perfis de composição do copolímero e de tamanho médio de partícula pouco sensíveis a esse parâmetro.

- Os parâmetros de eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas e pelas micelas exercem maior influência nos perfis de tamanho médio de partícula. Os perfis de conversão também são afetados em menor grau por esses dois parâmetros, entretanto, esse efeito mostrou-se mais intenso à temperatura mais baixa (60^0C).

- O número reduzido de parâmetros, aparentemente, conduziu a uma concentração de incertezas nesses parâmetros, principalmente sobre a eficiência de decomposição do iniciador.

- Sistemas copoliméricos como o estudado aqui, composto por comonômeros com razões de reatividades muito distintas, tendem a apresentar uma fase intermediária de desaceleração na velocidade da reação devido à substituição dos centros ativos em comonômeros mais reativos por aqueles em comonômeros menos reativos. A velocidade diminui devido à reatividade do centro ativo mais reativo relativamente ao comonômero menos reativo ser menor que sua reatividade em relação aos comonômeros mais reativos.

6.2. Sugestões e Recomendações

Nenhum trabalho de pesquisa se encerra em si mesmo, e é natural que certas questões ainda não completamente esclarecidas mereçam esforços adicionais em continuidade ao presente trabalho. Neste sentido, sugerem-se os seguintes estudos:

(a) Testar o ajuste utilizando parâmetros dependentes, por exemplo, da conversão e da composição.

(b) Utilizar outros parâmetros além das eficiências; por exemplo, estimar o fator de onda e a energia de ativação para a reação de decomposição do iniciador empregado nos ensaios experimentais; ou as difusividades nas partículas, dos monômeros e radicais.

(c) Aumentar a complexidade do modelo ao considerar possibilidades mais amplas para a reação de transferência a polímero, assim como para eventos de coalescência.

(d) Melhorar a descrição referente à distribuição do tamanho de partícula a fim de obter estimativas mais precisas e coerentes dessa variável.

Adicionalmente, outros estudos de aplicação relacionados ao tema do presente trabalho podem ser sugeridos, p.ex.:

(e) Utilizar o modelo em estudos de controle e otimização de processos.

(f) Focalizar descrições mais detalhadas de propriedades superficiais das partículas importantes em sua utilização em estudos e aplicações farmacológicas, tais como, distribuição de tamanhos, morfologia superficial, adesão superficial, erosão superficial, porosidade interna, difusividade de princípios ativos, eficiência de encapsulação de princípios ativos, cinética de liberação de princípios ativos, propriedades hemodinâmicas.

(i) Adaptar o modelo para outros sistemas além do BA/VA, assim como para obter propriedades relevantes com esses sistemas.

7. Bibliografia

ADAMS, M. E.; RUSSELL, G. T.; CASEY, B. S.; GILBERT, R. G.; NAPPER, D. H. 1990. Bimolecular termination events in the seeded emulsion polymerization of styrene. Macromolecules, 23, pp. 4624-4634.

ADAMS, M.; NAPPER, D.H.; GILBERT, R.G.. 1986. The effect of aqueous-phase solubility on free-radical exit from latex particles. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, pp.1979-1983.

ARAÚJO, O. 1992. Estudo experimental e modelagem matemática do processo de polimerização emm emulsão de acetato de vinila. Dissertação de mestrado (português), Escola Politéctnica, Universidade de São Paulo. Brasil.

ARAÚJO, O. 1997. Copolimerização e terpolimerização em emulsão: trabalho experimental e estudo de aspectos relacionados à modelagem matemática do processo. Tese de doutorado (português), Escola Politéctnica, Universidade de São Paulo. Brasil.

ARAÚJO, P.H.H.; GIUDICI, R.. 2003. Optimization of semicontinuous emulsion polymerization reactions by IDP procedure with variable time intervals. Computers and Chemical Engineering, v. 27, pp. 1345-1360.

ARAÚJO, O.; GIUDICI, R.; SALDÍVAR, E.; RAY, W.H. 2001. Modeling and experimental studies of emulsion copolymerization systems I: Experimental results. Journal of Applied Polymer Science, v. 79, 2360-2379.

ARMITAGE, P.D.; DE LA CAL, J.C.; ASUA, J.M. 1994. Improved methods for solving monomer partioning in emulsion copolimer systems. J. Appl. Polym. Sci., v.51, 1985-1990.

ASPO – The association for the study of peak oil and gas, 2009. Newsletter N. 100 – april 2009.

ASUA, J.M. 2003. A new model for radical desorption in emulsion polymerization. Macromolecules. 36, pp.6245-6251.

ASUA, J.M., SUDOL, E.D.; EL-AASSER, M.S. 1989. Radical desorption in emulsion polymerization. J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry. V.27, pp.3903-3913.

BALLARD, M.J., NAPPER, D.H.; GILBERT, R.G.. 1981. Theory of emulsion copolymerization kinetics. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 19, p.939.

BRENAN, K.E., CAMPBELL, S.L. ; PETZOLD L.R. 1996. Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations. SIAM Society for Industrial and Applied Mathematics, reedição do primeiro trabalho publicado por North-Holland, New York, 1989. 256p.

CAPEK, I. ; BARTON, J.. 1985. Emulsion copolymerization of acrylonitrile and butyl acrylate, 2: Effect of a radical scavenger on the rate of copolymerization and the copolymer composition. Die Makromolekulare chimie. 186, p.1297-1311.

CARDENAS, J.; O'DRISCOLL, K.F. 1977a. High-conversion polymerization. II. Influence of chain transfer on the gel effect. J. Polym Sci., Polymer Chemistry Edition A-1, v.15, n.8, pp. 1883-1888.

CARDENAS, J.; O'DRISCOLL, K.F. 1977b. High-conversion polymerization. III. Kinetic behavior of ethyl methacrylate. J. Polym Sci., Polymer Chemistry Edition, A-1, v.15, n.9, pp. 2097-2108.

CARVALHO, A. C. S. M. 2008. Desenvolvimento de processo contínuo de copolimerização em emulsão em reator tubular. Tese (Doutorado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 169 p.

CASELLA, E.L. 1999. Modelagem matemática e estudo experimental de sistemas de polimerização em emulsão. Tese de doutorado (português), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Brasil.

CHAMBARD, G., KLUMPERMAN, B. ; GERMAN, A.L.. 1999. Dependence of chemical composition of styrene/butyl acrylate copolymers on temperature and molecular weight. Polymer, 40, 4459-4463.

CHICOMA-LARA, D., 2009 Monitoramento em linha de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em um reator contínuo pulsado de pratos perfurados usando espectroscopia NIR, Tese (Doutorado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, .230 p.

COSTA NETO, P.L.O. 1977. Estatística. São Paulo, Edgard Blucher, 264p.

DUBÉ, M. A. ; PENLIDIS, A.. 1995. A systematic approach to the study of multicomponent polymerization kinetics – the butyl acrylate/metyl methacrylate/vinyl acetate example: 1. Bulk copolymerization. Polymer, v. 36, n. 3, pp. 587-589.

FÉVOTTE, G., MCKENNA, T.F.; SANTOS, A.M. 1998. Modelling of the glass transition temperature of free radical copolymers: an approach for control purposes. Chem. Eng. Sci., 53, 12, 2241-2256.

FORCADA, J.; ASUA, J.M. 1990. Modeling of unseeded emulsion copolymerization of styrene and methyl methacrylate. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 28, 987-1009.

FREIRE, F.B., 2003 Calorimetria em linha através de observadores de estado não-lineares: estimativa conjunta da taxa de geração de calor e do coeficiente de troca de calor em reatores de polimerização. Tese (Doutorado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 152 p.

FRIIS, N.; HAMIELEC, A.E. 1976. Gel effect in emuldion polymerization of vinyl monomers. Emulsion Polymerization. ACS Symp. Series, 24, 82-91.

GEE, G.; MELVILLE, H.W.. 1944. The kinetics of polymerization reactions. Procd. British. Rubber Prod. Res. Ass..

GILBERT, R.G. 1995. Emulsion polymerization: A mechanistic approach. New York, Academic Press Inc. p.362.

HARADA, M., NOMURA, M., EGUCHI, W.; NAGATA, S. 1971. Studies of the effect of polymer particles on emulsion polymerization. J. Chem. Eng. Japan, v.4, n.1. pp. 54-60.

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.

HARKINS, W. D. 1947. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. J. Am. Chem. Soc. v.69, n. 6, p.1428-1444.

HARKINS, W. D. 1950. General theory of mechanism of emulsion polymerization. J. Polym. Sci., 5, 217.

HARKINS, W. D.; Stearns, R. S..1946. Loci of emulsion polymerization: diffusion of organic molecules from emulsion droplets through an aqueous phase into polymer latex particles. J. Chem. Phys. 14, 3, 215.

HERINGTON, E.F.G.; ROBERTSON, A.. 1942. The influence of reaction mechanism on size distribution in polymers, pp.490-501.

HIROTA, W.H., GIUDICI, R.; SAYER, C.. 2006. Initiation efficiency reduction in semicontinuous styrene and butyl acrylate emulsion copolymerization reactions. Macromol. Symp., 243, pp. 200-214.

HIROTA, W.H., 2009 Avaliação de técnicas calorimétricas aplicadas ao monitoramento de processos químicos", Tese (Doutorado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, .283 p

HUBBERT, M. K. 1956. Nuclear energy and the fossil fuels. Houston, Shell – Exploration and production research division, publication n95.

JOHNSTON, N.W. 1973. Sequence distriution-glass transition effects. III. α-methylstyrene-acrilonitrile copolymers. Maromolecule, 6, 453-456.

KIM, J.H. ; LEE; H.H.. 1996. Exit process and re-entry rate in emulsion polymerization. Polymer, v.37, 10, pp. 1941-1947.

KONG, X.Z., PICHOT, C.; GUILLOT, J.. 1988. Kinetics of emulsion copolymerization of vinyl acetate with butyl acrylate. Eur. Poly. J. v. 24, n. 5, pp.485-492.

LI, B.; BROOKS; B.W.. 1993. Prediciton of average number of radicals per particle for emulsion polymerization. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 31, 2397-2402.

LIU, S.L.; AMUNDSON, N.R. 1962. Calculation of molecular weight distributions in polymerization. Chem.Eng.Sci., v. 17, n. 10, p. 797-802.

LIU, S.L.; AMUNDSON, N.R. 1961. Analysis of polymerization kinetics and the use of a digital computer. Rubber Chem. Technol., v. 34, n. 4, 139p.

LOWRY, G. G. 1970. Markov chains and Monte Carlo calculations in polymer science, Dekker, New York, 329p.

MARINANGELO, G. 2005. Estudo da copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos em reator semicontínuo. (Mestrado) - ESC POLITECNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 97 p.

MARINANGELO, G., 2010 Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo semi-contínuo. Tese (Doutorado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 133 p.

MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E. 1979. High-conversion diffusion-controlled polymerization. In: ACS Symposium Series; Henderson, H. N. and T. C. Bouton, Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, v.104, p.43.

NOMURA, M.; HARADA, M.; NAKAGAWARA, K.; EGUCHI, W.; NAGATA, S.. 1971. The role of polymer particles in the emulsion polymerization of vinyl acetate. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 4, n. 2.

NOMURA, M.; HARADA, M.; NAKAGAWARA, K.; EGUCHI, W.; NAGATA, S. 1971. The role of polymer particles in the emulsion polymerization of vinyl acetate. J. Chem. Eng. Japan, v.4, n.2, pp.48-54.

NOMURA, M.; KUBO, M.; FUJITA, K.. 1981. Memoirs of the faculty of engineering, Fukui University, 29(2), 167.

O'DRISCOLL K.F. 1969. The temperature dependence of copolymerization reactivity ratios. J. Macromol., Sci-Chem, Part A, v.3, n. 2, pp. 307-309.

O'TOOLE, J. T. 1965. Kinetics of emulsion polymerization. J. Appl. Polym. Sci., v. 9, n. 4, pp. 1291-1297.

PALMA, M. S. A. 2002. Polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em coluna pulsada de pratos perfurados. Tese (Doutorado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, .168 p.

PATSIGA, R. ; LITT, M. ; STANNETT, V. The emulsion polymerization of vinyl acetate. Part I. J. Phys. Chem. 64. American Chemical Society Meeting. April, 1960.

Penlidis, A. 1986. Latex production technology. Reactor design considerations. Ph. D. Thesis, McMaster University, Canada.

PLESSIS, C.; ARZAMENDI, G.; ALBERDI, J.M.; AGNELY, M.; LEIZA, J.R.; ASUA, J.M. 2001d. Intramolecular chain transfer to polymer in the emulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate. Macrom. 34, pp6138-6143.

PLESSIS, C., ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; SCHOONBROOD, H.A.S.; CHARMOT, D.; ASUA, J.M.. 2000a. A decrease in effective acrylate propagation rate constants caused by intramolecular chain transfer. Macromolecules, 33, pp.4-7.

PLESSIS, C., ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; SCHOONBROOD, H.A.S.; CHARMOT, D.; ASUA, J.M.. 2000b. Seeded semibatch emulsion polymerization of n-butyl acrylate, kinetics and structural properties. Macromolecules, 33, pp.5041-5047.

PLESSIS, C., ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; SCHOONBROOD, H.A.S.; CHARMOT, D.; ASUA, J.M.. 2001a. Seeded semibatch emulsion polymerization of butyl

acrylate: effect of the chain-transfer agent on the kinetics and structural properties. J. Polym. Sci.: Part A, Polymer Chemistry, v.39, pp.1106-1119.

PLESSIS, C., ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; SCHOONBROOD, H.A.S.; CHARMOT, D.; ASUA, J.M.. 2001b. Modeling of seeded semibatch emulsion polymerization of n-BA. Ind. Eng. Chem. Res. 40, pp. 3883-3894.

PLESSIS, C., ARZAMENDI, G.; LEIZA, J.R.; SCHOONBROOD, H.A.S.; CHARMOT, D.; ASUA, J.M.. 2001c. Kinetcs and polymer microstructure of the seeded semibatch emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and styrene. Macromolecules 34, pp.5147-5157.

PLESSIS, C., G. ARZAMENDI, M. AGNELY, J.R. LEIZA AND J.M. ASUA. 2002. Seeded semibatch emulsion polymerization of n-butyl acrylate: effect of the seed properties. J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry, v.40, pp.2878-2883.

RAWLINGS, J. B.; RAY, W. H., Polym. Eng. Sci. 1988, 28 (5), 237. DOI 10.1002/pen.760280502.

RAY, W. H. 1972. On the mathematical modeling of polymerization reactors. J. Macromol. Sci. – Revs. Macromol. Chem., C8(1), pp.1-56.

REIS, M.M.; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R. 2004 In-situ NIR spectroscopy for simultaneous monitoring of multiple process variables in emulsion copolymerization", Ind. Eng. Chem. Res. 43(23), 7243-7250.

RUSSELL, G. T.; NAPPER, D. H. ; GILBERT, R. G. 1988. Termination in free-radical polymerizing systems at high conversion. Macromolecules, 21, pp. 2133-2140.

RUSSELL, G. T.; NAPPER, D. H. ; GILBERT, R. G 1992. Chain-length-dependent termination rate processes in free-radical polymeriations. 1. Theory. Macromolecules, 25, pp. 2459-2469.

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.

SALDÍVAR, E., ARAÚJO, O., GIUDICI, R., LÓPEZ-BARRÓN, C. 2001. Modeling and experimental studies of emulsion copolymerization systems II: Styrenics. Journal of Applied Polymer Science, v. 79, 2380-2397.

SAYER, C.; GIUDICI, R.; ARAÚJO, P.H.H. 2006. Optimization of emulsion copolymerization reactions. Experimental validation, Latin American Applied Research 36(4), 235-240.

SCANLAN, J. 1956. Molecular weight distribution functions in random reactions of polymers. Trans. Faraday Soc., v. 52, pp. 1286-1291.

SEMCHIKOV Y., SMIRNOVA, L.A.; KNYAZEVA, T. YE.; BULGAKOVA, S.A.; SHERSTYANYKH, V.I. 1990. Eur. Polym. J., 26(8):883.

SILVA, W. K. 2009. Monitoramento em linha e em tempo real do diâmetro médio das partículas e dos teores de não voláteis e monômero durante a polimerização em emulsão usando espectroscopia NIR. (Mestrado) - ESCOLA POLITÉCNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 105 p.

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

SOH, S.K.; SUNDBERG, C.C. 1982a. Diffusion-controlled vynil polymerization. I. The gel effect. J. Polym. Sci., Polym. Chem., v. 20, n. 5, pp. 1299-1313.

SOH, S.K.; SUNDBERG, C.C 1982b. Diffusion-controlled vynil polymerization. II. Limitations on the gel effect. J. Polym. Sci., Polym. Chem., v. 20, n. 5, pp. 1315-1329.

SOH, S.K.; SUNDBERG, C.C 1982c. Diffusion-controlled vynil polymerization. IIII. Free volume parameters and diffusion-controlled propagation. J. Polym. Sci., Polym. Chem., v. 20, n. 5, pp. 1331-1344.

SOH, S.K.; SUNDBERG, C.C. 1982d. Diffusion-controlled vynil polymerization. IV. Comparison of theory and experiment. J. Polym. Sci., Polym. Chem., v. 20, n. 5, pp. 1345-1371.

STEARNS, R. S.; HARKINS, W. D. 1946. Loci of emulsion polymerization: diffusion of organic molecules from emulsion droplets through an aqueous phase into polymer latex particles. J. Chem. Phys. 14, 3, 214.

STOCKMAYER, W. H. 1957. Note on the kinetics of emulsion polymerization. J. Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry, v. 24, n. 106, 314-317.

UGELSTAD , J.; MORK, P.C. 1980. Swelling of oligomer-polymer particles. New methods of preparation of emultions and polymer dispersions, Advances in Colloid and Interface Science, v.13, pp. 101-140.

UGELSTAD, J.; MORK, P. C.; AASEN, J. O. 1967. Kinetics of emulsion polymerization. J. Polym. Sci., Part A, Polymer Chemistry, v. 5, n. 9, pp. 2281-2288.

XIE, T.; HAMIELEC, A. E.. 1993a. Macromol. Theory Simul., 2 (3), 421. DOI: 10.1002/mats.1993.040020311.

A P Ê N D I C E 1

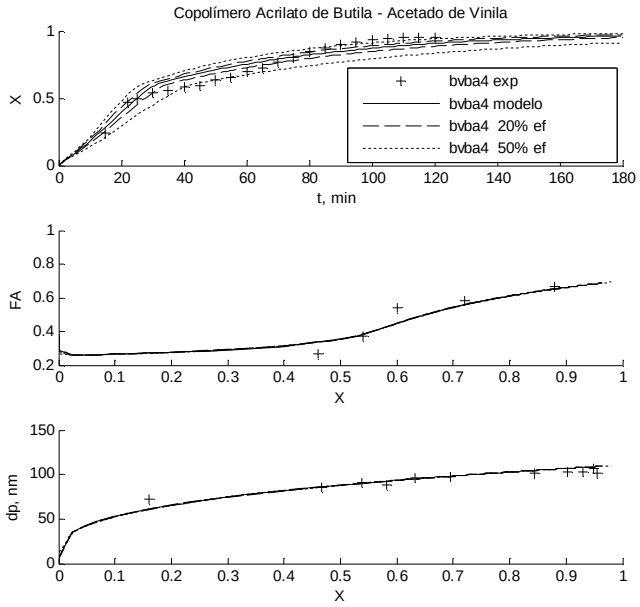

Figura 76: Sensibilidade simples bvba4. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

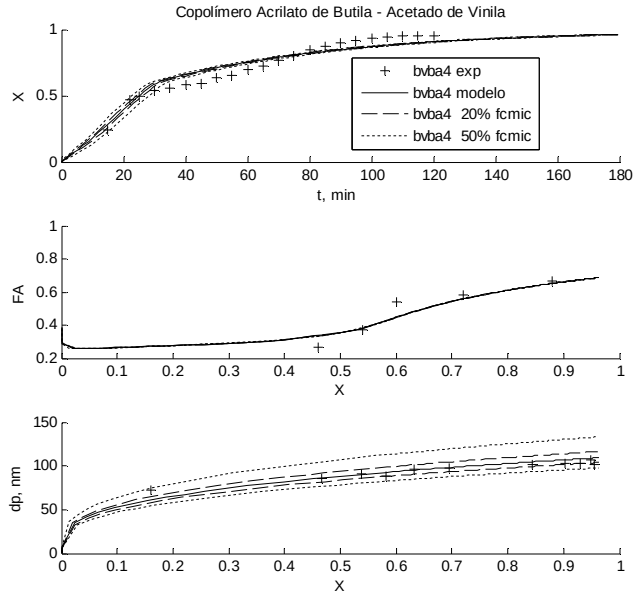

Figura 77: Sensibilidade simples bvba4. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

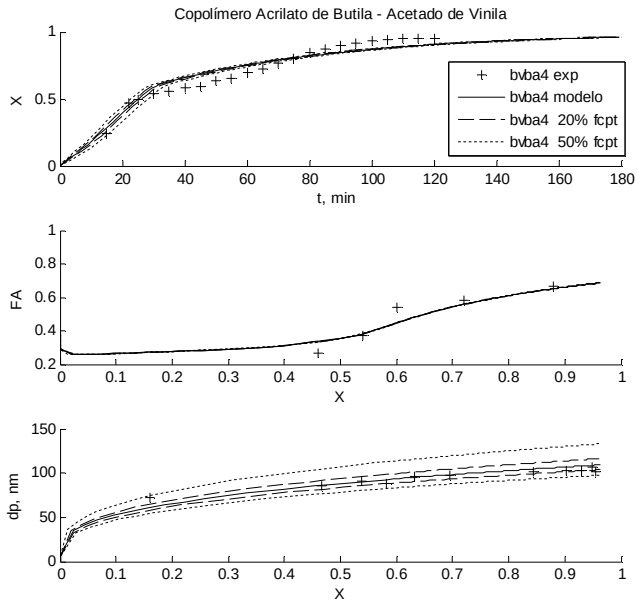

Figura 78: Sensibilidade simples bvba4. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

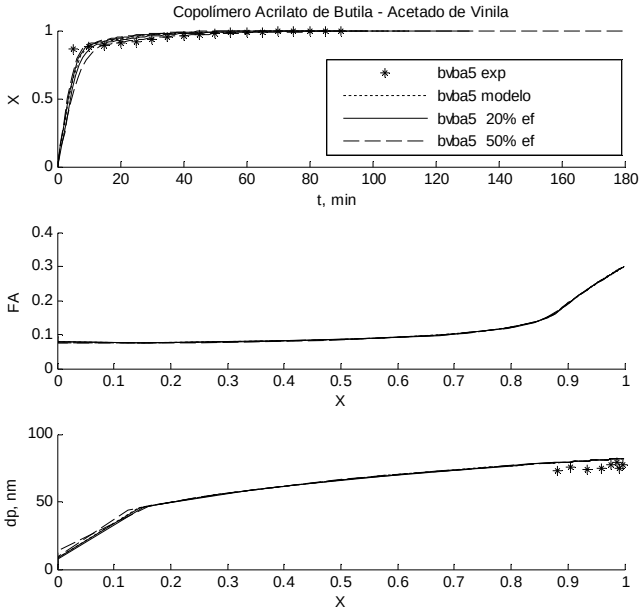

Figura 79: Sensibilidade simples bvba5. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

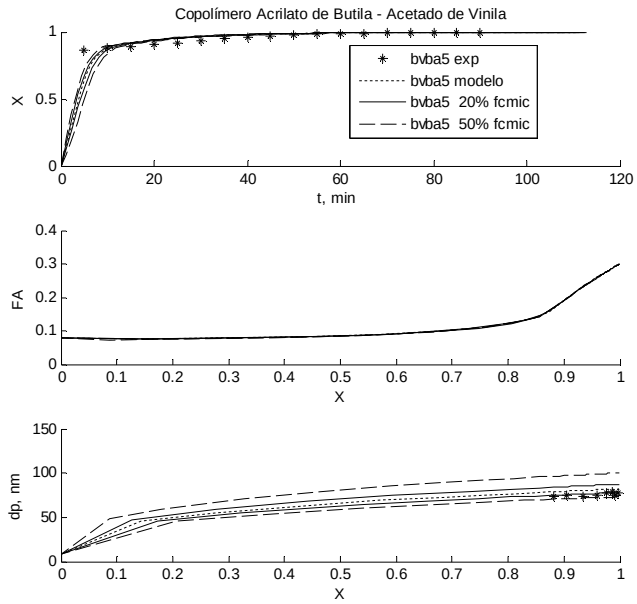

Figura 80: Sensibilidade simples bvba5. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

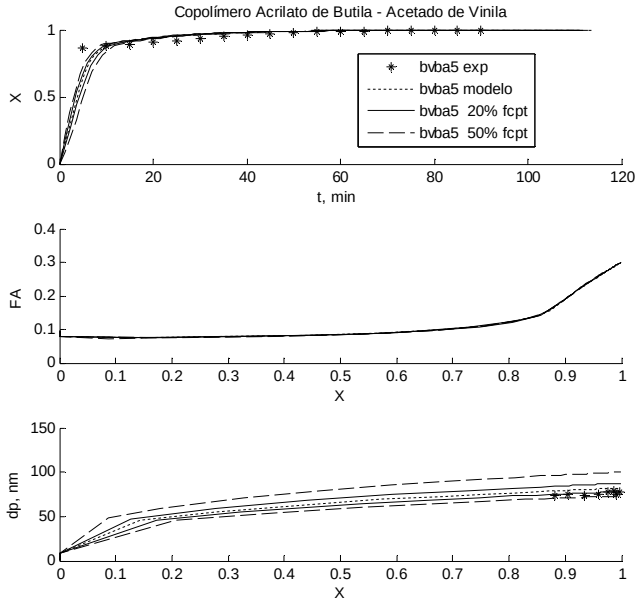

Figura 81: Sensibilidade simples bvba5. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

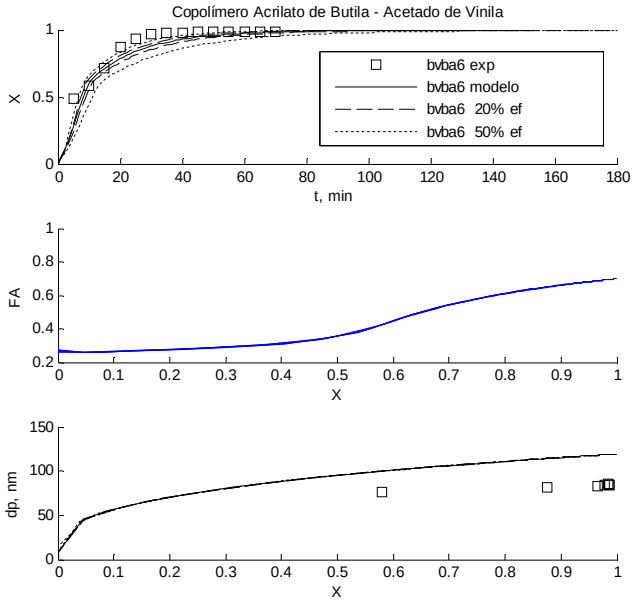

Figura 82: Sensibilidade simples bvba6. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

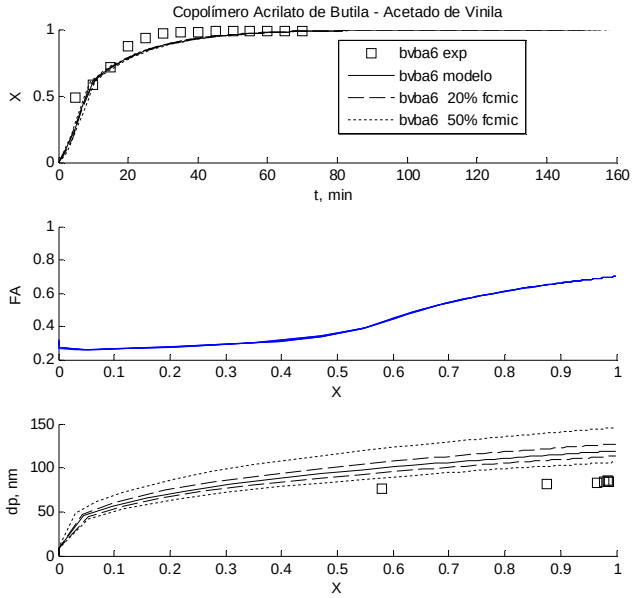

Figura 83: Sensibilidade simples bvba6. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

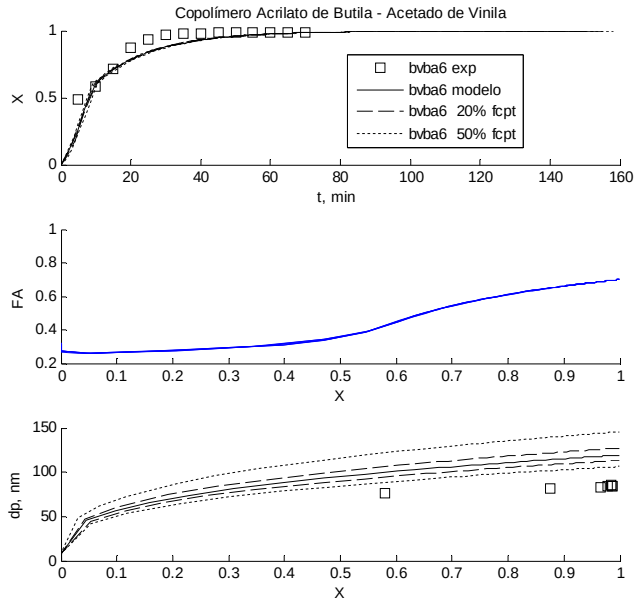

Figura 84: Sensibilidade simples bvba6. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

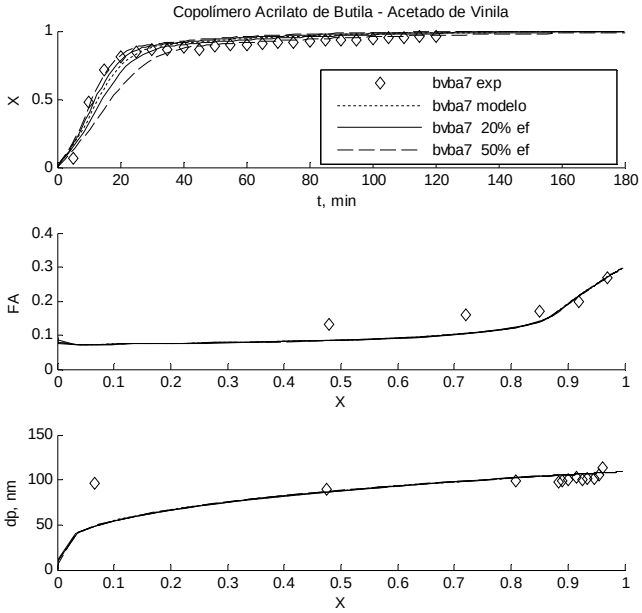

Figura 85: Sensibilidade simples bvba7. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

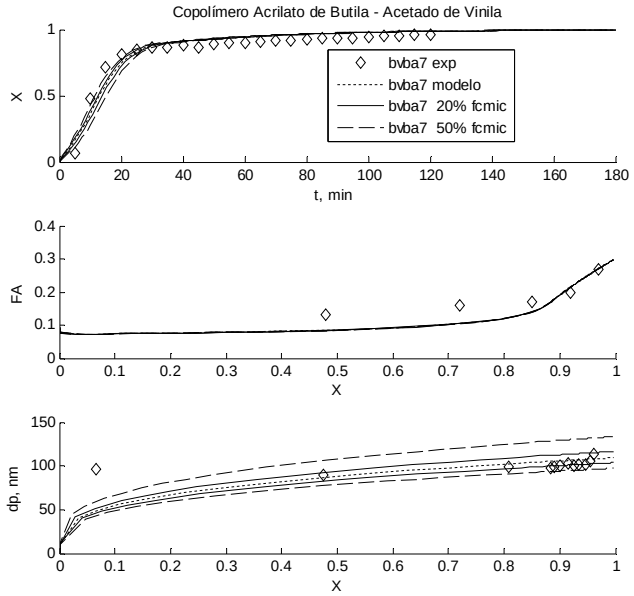

Figura 86: Sensibilidade simples bvba7. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

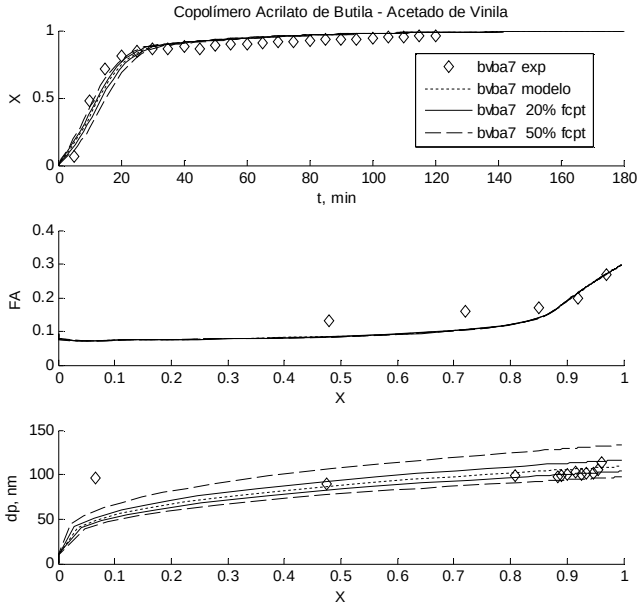

Figura 87: Sensibilidade simples bvba7. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

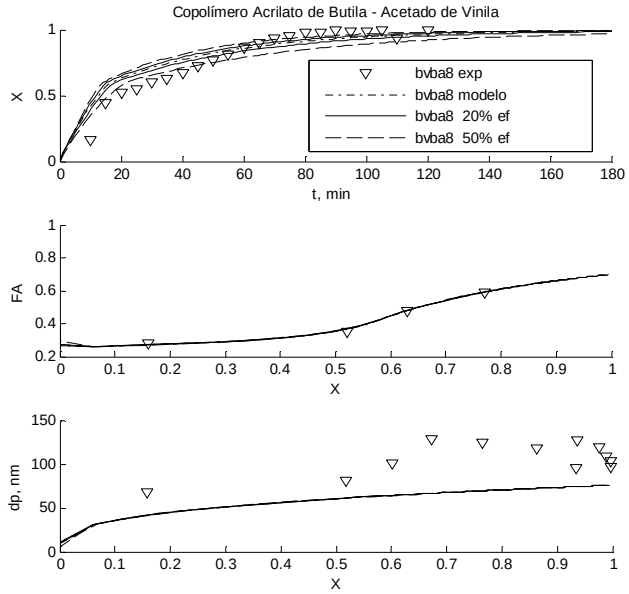

Figura 88: Sensibilidade simples bvba8. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

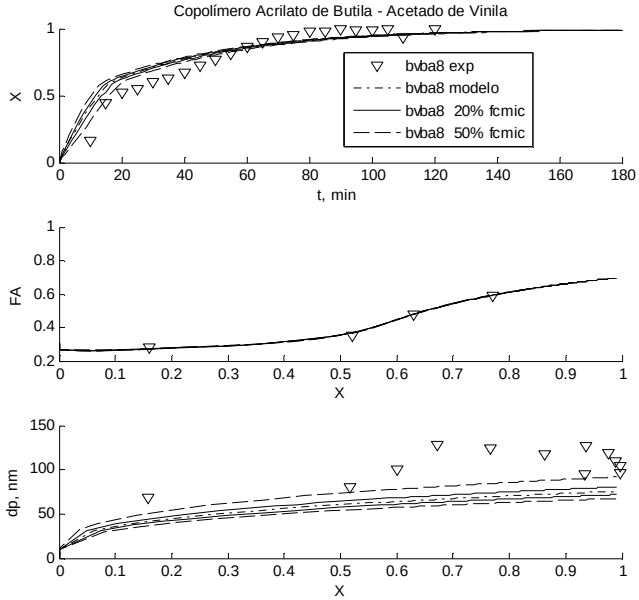

Figura 89: Sensibilidade simples bvba8. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

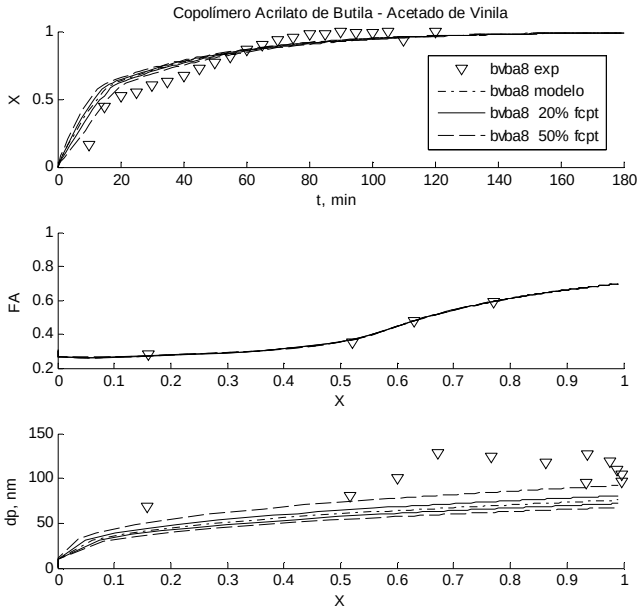

Figura 90: Sensibilidade simples bvba8. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

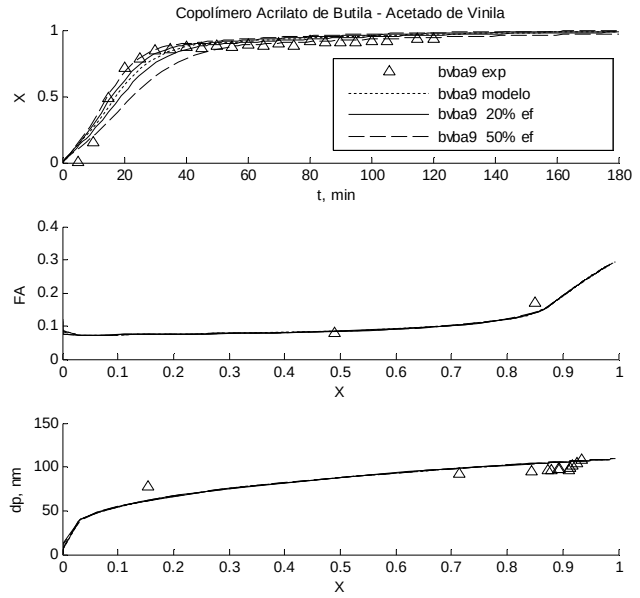

Figura 91: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

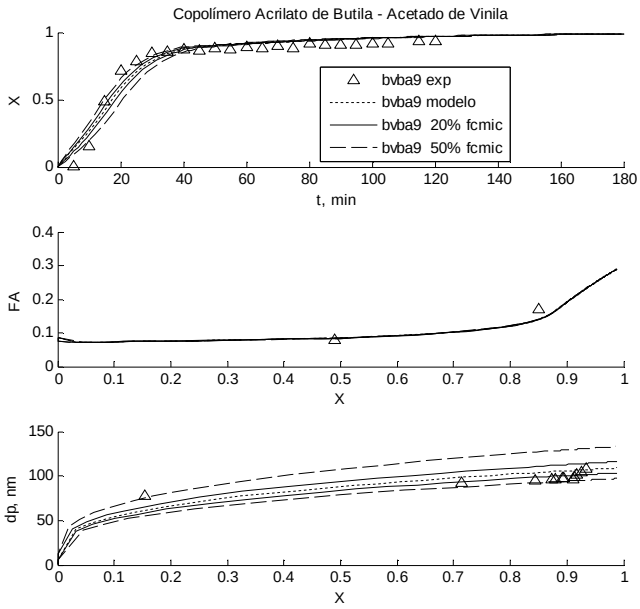

Figura 92: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

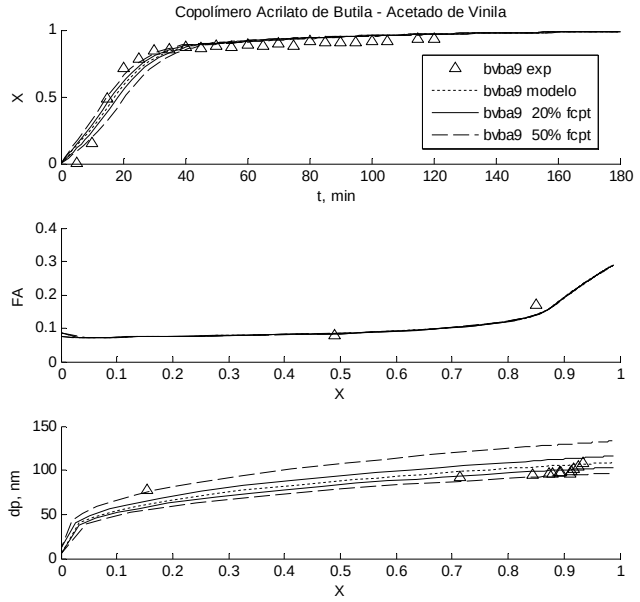

Figura 93: Sensibilidade simples bvba9. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

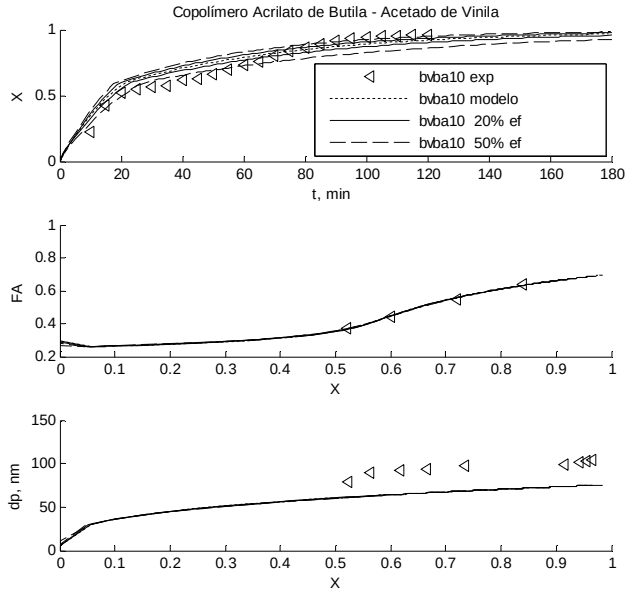

Figura 94: Sensibilidade simples bvba10. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

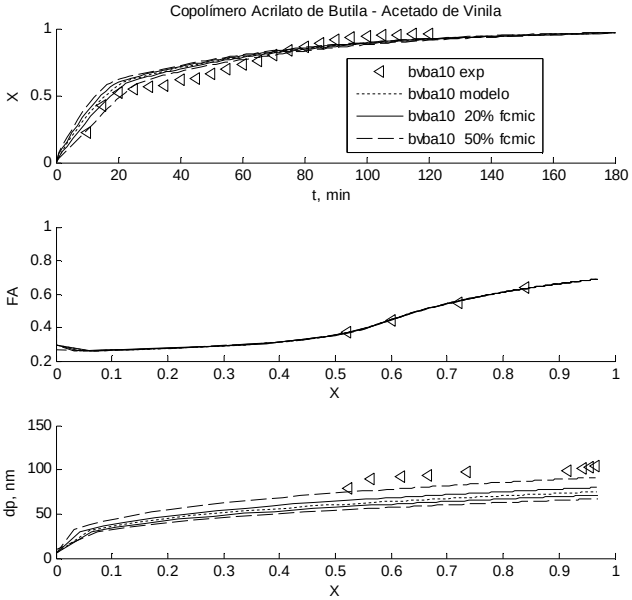

Figura 95: Sensibilidade simples bvba10. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

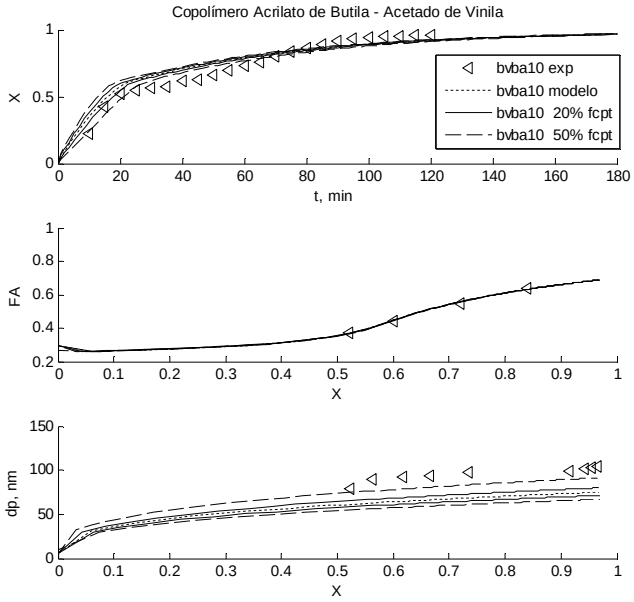

Figura 96: Sensibilidade simples bvba10. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

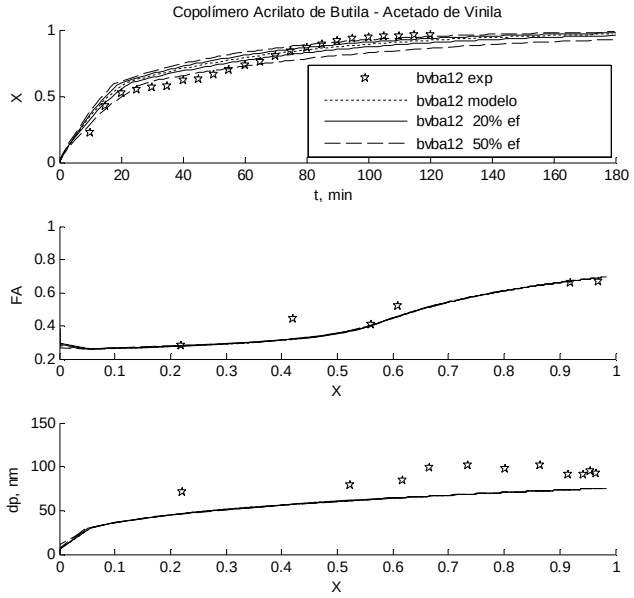

Figura 97: Sensibilidade simples bvba12. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% — —) e internas (±20% —).

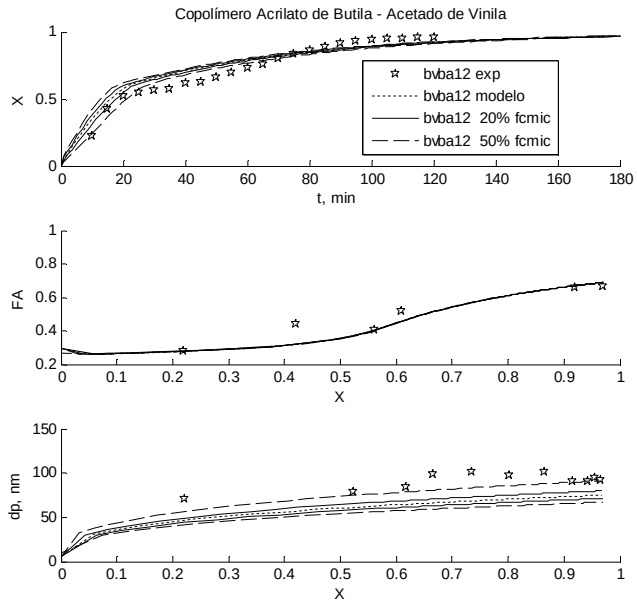

Figura 98: Sensibilidade simples bvba12. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

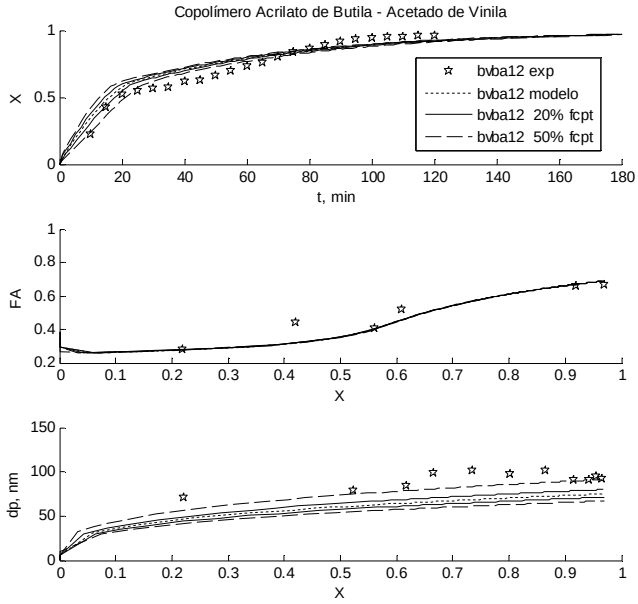

Figura 99: Sensibilidade simples bvba12. Variações no parâmetro eficiência de captura de radicais livres por partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

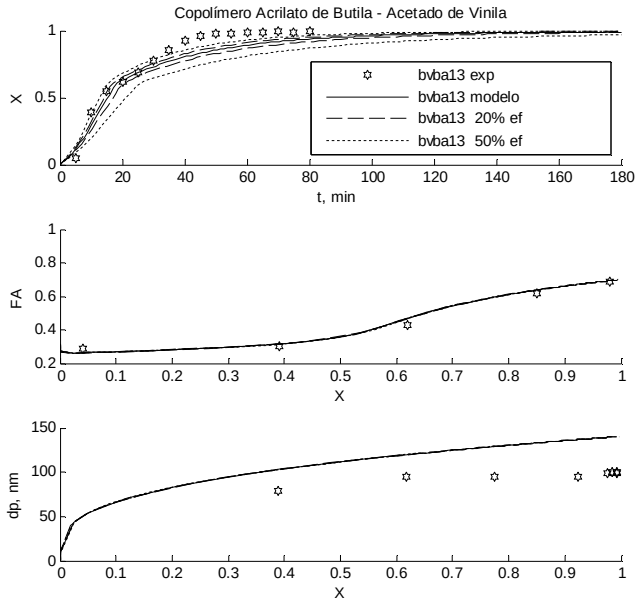

Figura 100: Sensibilidade simples bvba13. Variações no parâmetro eficiência de decomposição do iniciador, f. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

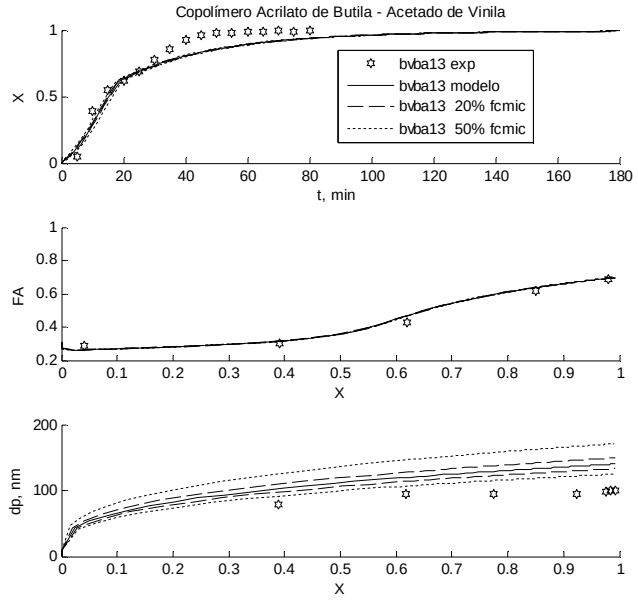

Figura 101: Sensibilidade simples bvba13. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas micelas, f_{cmic}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

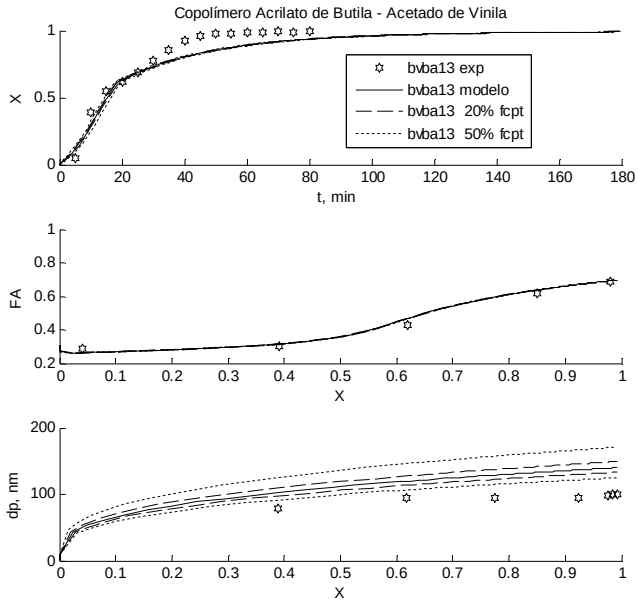

Figura 102: Sensibilidade simples bvba13. Variações no parâmetro eficiência de absorção de radicais livres pelas partículas, f_{cpt}. Par de curvas externas (±50% - - -) e internas (±20% — —).

A P Ê N D I C E 2

Constante cinética de dessorção de radicais

(288) $$k_{des} = \frac{12 D_{AW} \delta}{K_{Ap} 4 r_{pt}^{2}} \frac{k_{fmA}}{k_{pA}}$$

Constante cinética de captura de radicais por micelas

(289) $$k_{cmic} = 4\pi f_{cmic} A v D_W r_m$$

Constante cinética de captura de radicais por partículas

(290) $$k_{cpt} = 4\pi f_{cpt} N_{Av} D_W r_{pt}$$

Constante cinética de transferência de cadeia: radical A a monômero A

(291) $$k_{fAA} = 2{,}43 \cdot 10^{-4} k_{pAA}$$

Constante cinética de transferência de cadeia: radical A a monômero B

(292) $$k_{fAB} = 2{,}43 \cdot 10^{-4} k_{pAA}$$

Constante cinética de transferência de cadeia: radical B a monômero A

(293) $$k_{fBA} = 1{,}5 \cdot 10^{-5} k_{pBB}$$

Constante cinética de transferência de cadeia: radical B a monômero B

(294) $$k_{fBB} = 5{,}0 \cdot 10^{-8} k_{pBB}$$

Constante pseudocinética de transferência de cadeia a monômero A

(295) $$k_{fmA} = k_{fAA} f_{RA} + k_{fBA} f_{RB}$$

Constante pseudocinética de transferência de cadeia a monômero B

(296) $$k_{fmB} = k_{fAB} f_{RA} + k_{fBB} f_{RB}$$

Constante cinética de dissociação do iniciador

(297) $$k_i = 2{,}6 \cdot 10^{17} \exp(-\frac{3{,}3 \cdot 10^{4}}{RT})$$

Constante pseudocinética de propagação do monômero A

(298) $k_{pA} = k_{pAA} f_{RA} + k_{pBA} f_{RB}$

Constante cinética de propagação: radical A com monômero A

(299) $k_{pAA} = 6{,}14 \cdot 10^{10} \exp(-\frac{6{,}3 \cdot 10^3}{RT})$

Constante cinética de propagação: radical A com monômero B

(300) $k_{pAB} = \frac{k_{pAA}}{r_A}$

Constante pseudocinética de propagação do monômero B

(301) $k_{pB} = k_{pAB} f_{RA} + k_{pBB} f_{RB}$

Constante cinética de propagação: radical B com monômero A

(302) $k_{pBA} = \frac{k_{pBB}}{r_B}$

Constante cinética de propagação: radical B com monômero B

(303) $k_{pBB} = 2{,}73 \cdot 10^{10} \exp(-\frac{6{,}3 \cdot 10^3}{RT})$

Constante pseudocinética de terminação

(304) $k_t = k_{tAA} f_{RA}{}^2 + 2k_{tAB} f_{RA} f_{RB} + k_{tBB} f_{RB}{}^2$

Constante cinética de terminação: radical A com radical A

(305) $k_{tAA} = 4{,}643 \cdot 10^9 \exp(-\frac{2{,}8 \cdot 10^3}{RT})$

Constante cinética de terminação: radical A com radical B

(306) $k_{tAB} = 4{,}643 \cdot 10^8 \exp(-\frac{2{,}8 \cdot 10^3}{RT})$

Constante cinética de terminação: radical B com radical A

(307) $k_{tBA} = k_{tAB}$

Constante cinética de terminação: radical B com radical B

(308) $$k_{tBB} = 1{,}68 \cdot 10^{7} \exp(-\frac{2{,}8 \cdot 10^{3}}{RT})$$

Volume de monômero A

(309) $$V_A = \frac{A}{\rho_A}$$

Volume de monômero A dissolvido na fase aquosa

(310) $$V_{Aaq} = \frac{V_{aq}}{V_p} \frac{V_{Ap}}{K_{Ap}}$$

Volume de monômero A na fase *gotas de monômeros*

(311) $$V_{Ag} = \frac{V_g}{V_p} \frac{K_{Ag}}{K_{Ap}} V_{Ap}$$

Volume de monômero A na fase *partículas*

(312) $$V_{Ap} = \frac{V_A}{1 + \frac{V_{aq}}{V_p K_{Ap}} + \frac{V_g}{V_p} \frac{K_{Ag}}{K_{Ap}}}$$

Volume de monômero B

(313) $$V_B = \frac{B}{\rho_B}$$

Volume de monômero B na fase aquosa

(314) $$V_{Baq} = \frac{V_{aq}}{V_p} \frac{V_{Bp}}{K_{Bp}}$$

Volume de monômero B na fase gotas de monômeros

(315) $$V_{Bg} = \frac{V_g}{V_p} \frac{K_{Bg}}{K_{Bp}} V_{Bp}$$

Volume de monômero B na fase partículas

(316) $$V_{Bp} = \frac{V_B}{1 + \frac{V_{aq}}{V_p K_{Bp}} + \frac{V_g}{V_p}\frac{K_{Bg}}{K_{Bp}}}$$

Massa de monômero A na fase aquosa

(317) $$A_{aq} = V_{Aaq}\rho_A$$

Massa de monômero A na fase partículas

(318) $$A_p = V_{Ap}\rho_A$$

Massa de monômero B na fase aquosa

(319) $$B_{aq} = V_{Baq}\rho_B$$

Massa de monômero B na fase partículas

(320) $$B_p = V_{Bp}\rho_B$$

Densidade do monômero A

(321) $$\rho_A = 0{,}9593 - 0{,}00134(T - 273{,}15)$$

Densidade do monômero B

(322) $$\rho_B = 0{,}9197 - 0{,}00104(T - 273{,}15)$$

Densidade da água

(323) $$\rho_{H_2O} = \frac{18{,}015 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}6137}{0{,}26214^{[1+(1-\frac{T}{647{,}29})^{0{,}2307}]}}$$

Densidade do polímero

(324) $$\rho_p = ay_B + b$$

Coeficiente angular no cálculo de ρ_p

(325) $$a = -2{,}40 \cdot 10^{-3}(T - 273{,}15) - 0{,}1468$$

Coeficiente linear no cálculo de ρ_p

(326) $$b = -1{,}01 \cdot 10^{-3}(T - 273{,}15) + 1{,}2244$$

Número de micelas

(327) $$N_{mic} = \frac{a_s}{4\pi r_m^{\ 2} PM_E}(E - cmcV_{aq} - \frac{A_{pt} PM_E}{a_s})$$

Área das partículas

(328) $$A_{pt} = (6V_p)^{2/3}(\pi N_p)^{1/3}$$

Concentração de emulsificante adsorvido

(329) $$E_{ad} = \frac{PM_E \Theta}{a_s}$$

Coeficiente de distribuição de emulsificante

(330) $$\Theta = \frac{k_{ad} E_{aq}}{1 + k_{ad} E_{aq}}$$

Grupo pseudocinético terminação-transferência-propagação

(331) $$\tau = \frac{k_{tAA} f_{RA}^{\ 2} + k_{tBA} f_{RB} f_{RA} + k_{tAB} f_{RA} f_{RB} + k_{tBB} f_{RB}^{\ 2}}{2(k_{pAA} f_{RA} f_A + k_{pBA} f_{RB} f_A + k_{pAB} f_{RA} f_B + k_{pBB} f_{RB} f_B)} \cdot \frac{nN_p PM_A PM_B}{N_{Av}(A_p PM_B + B_p PM_A)} + \frac{k_{fAA} f_{RA} f_A + k_{fBA} f_{RB} f_A + k_{fAB} f_{RA} f_B + k_{fBB} f_{RB} f_B}{k_{pAA} f_{RA} f_A + k_{pBA} f_{RB} f_A + k_{pAB} f_{RA} f_B + k_{pBB} f_{RB} f_B}$$

Grupo pseudocinético terminação-propagação

(332) $$\beta = \frac{k_{tAA} f_{RA}^{\ 2} + k_{tBA} f_{RB} f_{RA} + k_{tAB} f_{RA} f_{RB} + k_{tBB} f_{RB}^{\ 2}}{2(k_{pAA} f_{RA} f_A + k_{pBA} f_{RB} f_A + k_{pAB} f_{RA} f_B + k_{pBB} f_{RB} f_B)}$$

Razão dessorção: terminação

(333) $$m = \frac{k_{des} V_p N_{Av}}{N_p k_t}$$

Probabilidade de o monômero propagar quando j<z

(334) $$\alpha = \frac{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}}}{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}} + k_t R_{aq}}$$

Probabilidade de o monômero propagar quando $z \leq j < j_{ctc}$

(335) $$\xi = \frac{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}}}{\dfrac{k_{pA}A_{aq}}{PM_A V_{aq}} + \dfrac{k_{pB}B_{aq}}{PM_B V_{aq}} + k_t R_{aq} + \dfrac{k_{cpt}N_p}{V_{aq}N_{Av}} + \dfrac{k_{cmic}N_{mic}}{V_{aq}N_{Av}}}$$

Probabilidade de difusão na partícula

(336) $$\delta = \frac{K_{Ap}D_{Ap}}{K_{Ap}D_{Ap} + 6D_{AW}}$$

Composição do copolímero

(337) $$A_{cop} = \frac{P_A}{P}$$

Fração molar de monômero A

(338) $$f_A = \frac{\dfrac{A}{PM_A}}{\dfrac{A}{PM_A} + \dfrac{B}{PM_B}}$$

Fração molar de monômero B

(339) $$f_B = 1 - f_A$$

Probabilidade de o centro ativo ser tipo A

(340) $$f_{RA} = \frac{k_{pBA} f_A}{k_{pBA} f_A + k_{pAB} f_B}$$

Probabilidade de o centro ativo ser tipo B

(341) $$f_{RB} = 1 - f_{RA}$$

Fração molar de B no copolímero

(342) $$y_B = \frac{(1-P_A)PM_A}{(1-P_A)PM_A + P_A PM_B}$$

Raio da partícula

(343) $$r_{pt} = \frac{3V_p}{A_{pt}}$$

Coeficiente de difusividade ponderada

(344) $$D_W = D_{WA} f_{RA} + D_{WB} f_{RB}$$

Cinética de absorção de radicais

(345) $$\sigma = k_{cpt} R_{ent}$$

Probabilidade de absorção ou dessorção

(346) $$c = \frac{2(2\sigma + k_{des})}{2\sigma + k_{des} + \frac{k_t}{N_{Av} V_p}}$$

Birds flying high you know how I feel
Sun in the sky you know how I feel
Breeze driftin'on by you know how I feel

It's a new dawn
It's a new day
It's a new life
For me
And I'm feeling good

Fish in the sea you know how I feel
River running free you know how I feel
Blossom on the tree you know how I feel

Dragonfly out in the sun you know what I mean, don't you know
Butterflies all havin' fun you know what I mean
Sleep in peace when day is done
That's what I mean

And this old world is a new world
And a bold world
For me

Stars when you shine you know how I feel
Scent of the pine you know how I feel
Oh freedom is mine
And I know how I feel
And I'm feeling good

Anthony Newley
Leslie Bricusse
(1964)