

Capítulo 9

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

9.1. Conclusões

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que o processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila é uma alternativa flexível e viável no controle e na produção industrial de pré-polímeros com características finais específicas para uso nos processos de termoformagem de placas de Plexiglas.

A avaliação destes resultados foi possível, pois técnicas analíticas capazes de medir as respostas de interesse do processo foram empregadas. Estas técnicas permitem acompanhar a evolução da conversão do monômero, do iniciador, assim como a evolução da distribuição de massas moleculares do pré-polímero em função do tempo de irradiação. Além disso, análises de espectrofotometria permitiram avaliar as características dos sistemas experimentais comparando os espectros de emissão das fontes de radiação empregadas, a transmitância dos vidros que compõem as paredes internas dos reatores fotoquímicos e os espectros de absorção das espécies químicas envolvidas. As análises de actinometria permitiram definir as potências de radiação incidente emitidas pelas fontes de radiação empregadas, resultado essencial para as simulações. Com base neste conjunto de informações foi possível comparar os resultados experimentais com os resultados das simulações do modelo matemático desenvolvido com o objetivo de avaliar sua validade.

Na primeira parte do presente trabalho foram otimizadas, segundo um planejamento experimental baseado na matriz Doehlert, as variáveis de processo para o primeiro sistema experimental empregado na produção do pré-polímero de polimetacrilato de metila (PMMA) com distribuição estreita de massas moleculares e concentração de polímero em monômero (metacrilato de metila MMA) dentro de uma faixa definida (5-25%). Esta otimização se

mostrou uma ferramenta útil que possibilitou a análise dos resultados através de superfícies de resposta as quais indicaram que condições de processo levam a produção do pré-polímero com as características desejadas. Conclui-se que baixas concentrações de iniciador e altas vazões de circulação (variáveis otimizadas do processo) geram pré-polímeros com distribuição estreita de massas moleculares, no entanto, baixas conversões do MMA são obtidas sob estas condições. A condição experimental que resultou em uma polidispersidade mínima ($P = 1,99$) foi uma concentração inicial de iniciador igual a $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e uma vazão de circulação igual a $48,9 \text{ mL s}^{-1}$. O pré-polímero produzido nestas condições possui uma massa molecular média mássica igual $38.171 \text{ g mol}^{-1}$ e massa molecular média numérica igual a $19.190 \text{ g mol}^{-1}$. Estes resultados indicaram que a taxa de produção de radicais iniciais é a etapa chave no controle da distribuição de massas moleculares e da conversão do monômero. Neste sentido, foi realizado um experimento, que o iniciador foi adicionado lenta e continuamente ao sistema experimental de modo que a concentração do iniciador no sistema fosse praticamente constante durante todo o tempo de irradiação. Os resultados deste experimento mostraram que a distribuição de massas moleculares do pré-polímero, quando produzido sob estas condições, não se altera em função do tempo de irradiação. Desta forma, comprovou-se que a taxa de formação de radicais iniciais pode ser controlada de forma a produzir pré-polímeros com a distribuição de massas moleculares desejada e altas taxas de conversão do MMA, pois a concentração do iniciador no sistema não diminui com o tempo de irradiação, ou seja, durante todo o processo os radicais iniciais são produzidos a uma taxa constante aumentando a conversão do MMA.

Empregando-se o primeiro sistema experimental, observou-se que em ausência de iniciador, as moléculas de MMA geram radicais quando expostas à radiação, que reagem sucessivamente com outras moléculas de monômero dando origem a cadeias poliméricas. Neste caso baixas conversões do MMA são observadas, indicando que o rendimento quântico

desta reação fotoquímica é muito baixo. Com base em informações de literatura e nos resultados experimentais propôs-se um mecanismo cinético que leva em consideração as reações de formação de di-radicais e sucessiva formação das cadeias poliméricas. Este fenômeno foi igualmente observado empregando-se o segundo sistema experimental.

Outro fenômeno interessante observado empregando-se o primeiro sistema experimental, foi que após irradiar-se por um período de tempo uma solução de MMA e benzoína e em seguida desligar-se a fonte de radiação, o processo de polimerização não cessa, mesmo após 110 minutos em ausência de radiação. No entanto, a taxa de consumo de MMA após o período de irradiação é mais lenta. Estes resultados foram observados por outros autores, os quais sugeriram que o MMA sob irradiação forma uma espécie química que posteriormente (após o período de irradiação) gera radicais capazes de promover a polimerização em cadeia.

Baseado nos resultados experimentais obtidos com o primeiro sistema experimental desenvolveu-se um novo sistema experimental com o objetivo de se obter um maior controle do processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila. O diferencial deste sistema é a fonte de radiação monocromática de excímeros de xenônio e cloro (XeCl) empregada, que foi operada por um gerador de pulsos elétricos em frequências que vão de 0,84 kHz até 46,4 kHz. Conseqüentemente são gerados pulsos de radiação que incidem na parede interna do reator fotoquímico e afetam diretamente a cinética da polimerização fotoiniciada.

Para este sistema experimental as variáveis de processo também foram otimizadas visando-se produzir um pré-polímero com distribuição de massas moleculares estreita e conversão do MMA dentro dos limites estabelecidos. As variáveis otimizadas do processo foram: frequência de pulsos de excitação, concentração inicial do iniciador e vazão de circulação. Esta otimização foi realizada segundo um planejamento experimental baseado em

uma matriz Doehlert tridimensional. Os resultados de superfície de resposta obtidos a partir do planejamento experimental, mostraram que as variáveis otimizadas afetam efetivamente a distribuição de massas moleculares do pré-polímero. Nesta otimização a condição experimental que resultou em uma polidispersidade mínima ($P = 1,61$) foi: uma frequência de pulsos de excitação igual 12,23 kHz, uma concentração inicial de iniciador igual a $0,8 \text{ g L}^{-1}$ e uma vazão de circulação igual a $20,8 \text{ mL s}^{-1}$.

Os pulsos de radiação afetam diretamente as taxas de reação do processo de polimerização. Condições de baixa frequência de pulsos de excitação podem compreender durante o intervalo entre dois pulsos todo o processo de formação das cadeias poliméricas. Desta forma, os pré-polímeros produzidos são mais homogêneos em termos de tamanho de cadeia. Condições de alta frequência de pulsos de excitação favorecem a formação de cadeias poliméricas de tamanhos diferentes, assim a distribuição de massas moleculares se torna mais polidispersa.

A partir dos resultados obtidos em ambos sistemas experimentais, concluiu-se que a polimerização fotoiniciada garante um maior controle do processo de formação das cadeias poliméricas do que o processo tradicional de polimerização iniciada termicamente. No primeiro sistema experimental o controle do processo foi feito variando-se o tempo de residência no interior do reator fotoquímico (controlado através da vazão de circulação) e a concentração do inicial do iniciador. Ambas variáveis afetam diretamente a taxa de formação dos radicais iniciais e conseqüentemente de formação, propagação e terminação das cadeias poliméricas ativas. Resultando na produção de pré-polímeros com características requeridas pela indústria para a produção de placas de Plexiglas. No segundo sistema experimental a frequência de pulsos de excitação permitiu um controle ainda mais refinado do processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila. Como visto, os intervalos sucessivos de presença e ausência de radiação agem diretamente na distribuição de massas moleculares do

pré-polímero, assim como na conversão do monômero. Com este sistema pré-polímeros com distribuições de massas moleculares bem estreitas foram obtidos. Desta forma pode-se concluir que o processo fotoquímico é viável para produção de pré-polímeros com características de interesse industrial, pois é um processo flexível que permite ajustar as variáveis do processo e produzir polímeros de acordo com as exigências industriais.

Baseado nos resultados experimentais do segundo sistema experimental propuseram-se modelos matemáticos que representassem os fenômenos envolvidos nos experimentos realizados. Os modelos matemáticos baseiam-se nas equações de balanço de quantidade de movimento, de massa global e das espécies químicas envolvidas e no balanço de fótons. O modelo de emissão de radiação adotado no presente trabalho foi o de fonte de radiação linear com emissão em planos paralelos (LSPP). Este modelo foi adotado devido a sua simplicidade e aos bons resultados obtidos por alguns autores em seus trabalhos. As equações dos modelos foram resolvidas empregando-se um programa de fluido dinâmica computacional denominado PHOENICS. Este programa resolve as equações diferenciais do modelo pelo o método dos volumes finitos.

Primeiramente avaliou-se a resolução numérica do modelo de emissão simulando dois casos hipotéticos que apresentam solução analítica. Os resultados numéricos obtidos foram exatamente iguais às soluções analíticas do modelo de transporte de fótons, garantindo que a resolução numérica representa o modelo adotado.

Em seguida, avaliou-se o modelo de transporte de fótons comparando os resultados dos experimentos de actinometria com os resultados numéricos do modelo desenvolvido para representá-los. Como citado estes experimentos são realizados justamente para medir a taxa de radiação incidente na parede interna do reator fotoquímico. Para tanto, mede-se a concentração de íons ferrosos que são formados a partir da reação fotoquímica dos íons férricos. Os resultados de concentração de íons ferrosos em função do tempo de irradiação

obtidos nas simulações do modelo são muito próximos aos resultados experimentais. Isto foi observado para três diferentes condições de radiação incidente na parede interna do reator fotoquímico, mostrando que o modelo desenvolvido para representar os experimentos é válido. Desta forma, foi possível propor condições experimentais hipotéticas, as quais permitem realizar os experimentos de actinometria economizando-se reagentes.

Na última fase da modelagem matemática a polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila foi simulada. Inicialmente desenvolveu-se o modelo cinético que melhor representa a produção do pré-polímero. Em seguida as simulações foram realizadas em uma seqüência lógica, a qual os parâmetros cinéticos do modelo foram avaliados em relação aos dados experimentais e as informações obtidas na literatura. Os resultados numéricos obtidos foram muito próximos aos experimentais, indicando que o modelo desenvolvido descreve bem os fenômenos relacionados com a polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila. Pequenas discrepâncias foram observadas em relação as evoluções da conversão do MMA e da benzoína, indicando a necessidade de introdução de um termo que leve em consideração a evaporação do MMA durante os experimentos.

O presente trabalho é um passo importante no sentido de se desenvolver novas tecnologias capazes de atender interesses industriais. Devido a sua flexibilidade, o processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila se mostrou viável para controlar a distribuição de massas moleculares do pré-polímeros. Com o desenvolvimento e a validação do modelo matemático adotado é possível planejar novos experimentos e indicar condições, ou mesmo novas geometrias para reatores fotoquímicos, que sejam ainda mais eficientes na produção de polímeros com características específicas.

9.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar experimentos ajustando outras condições ao gerador de pulsos.

A montagem do segundo sistema experimental foi um trabalho árduo e lento, pois muitas dificuldades foram encontradas na construção e operação do gerador de pulsos. Esta peça de fundamental importância para o segundo sistema experimental é muito flexível. Devido a limitações de prazos, foi possível avaliar apenas condições de frequência de pulsos de excitação contínuas, no entanto, o gerador de pulsos permite sua operação em termos de pacotes de pulsos com uma frequência contínua, ou seja, ajusta-se uma frequência, em seguida ajusta-se um intervalo de tempo para o pacote, se este intervalo é muito pequeno, o pacote conta com apenas um pulso. Porém, se o pacote é fixado a um intervalo maior pode-se ter dois ou mais pulsos por pacote. Os efeitos destes pacotes sobre a distribuição de massas moleculares podem ser positivos no sentido de se produzir um polímero com polidispersidade igual a um. Além disso, o gerador de pulsos permite variar a amplitude e a duração dos pulsos elétricos. Estes últimos parâmetros não foram avaliados no presente trabalho e podem resultar em efeitos interessantes para o processo.

- Realizar experimento com adição contínua de iniciador no segundo sistema experimental.

Como mostrado nos resultados obtidos empregando-se o primeiro sistema experimental, a adição contínua de iniciador ao sistema experimental é uma possibilidade interessante quando se deseja otimizar a polidispersidade do polímero e a conversão do monômero. Esta possibilidade não foi avaliada empregando-se o segundo sistema experimental. Com este sistema obteve-se pré-polímeros com polidispersidades bem baixas, no entanto as conversões de monômero obtidas foram um pouco aquém do desejado. Assim, a adição contínua de iniciador ao sistema

experimental é uma alternativa promissora no sentido de se obter as mesmas polidispersidades e conversões de monômero mais altas.

- Realizar experimentos operando o reator fotoquímico continuamente.

No presente trabalho o reator fotoquímico foi conectado a um tanque de recirculação. Desta forma, nenhum experimento avaliou a condição de operação em estado estacionário. Esta condição pode retornar resultados interessantes do ponto de vista da cinética de polimerização fotoiniciada. De acordo com as recomendações da IUPAC, as determinações das constantes cinéticas das reações de polimerização são feitas por experimentos de polimerização por pulsos de laser em conjunto com análises de cromatografia por exclusão de tamanho (PLP-SEC, “*Pulsed-laser polymerization in conjunction with size-exclusion chromatography*”). O reator fotoquímico empregado no presente trabalho apresenta semelhanças com os sistemas experimentais utilizados nestas determinações. Operando-se este reator em estado estacionário é possível aproximar os experimentos às condições de PLP-SEC. Desta forma, existe a possibilidade de se utilizar o reator desenvolvido para determinar as constantes cinéticas das reações de polimerização.

- Implementar no modelo matemático um termo que represente a evaporação do MMA.

Como mostrado nos resultados das simulações há uma pequena discrepância entre estes e os resultados experimentais de conversão do MMA e da benzoína. Esta discrepância se deve ao fato de que o modelo não considera a evaporação do MMA. Desta forma, conversões mais baixas de MMA e mais altas de benzoína são previstas. A implementação de um termo na equação do tanque de recirculação que considere esta evaporação deve gerar dados ainda mais próximos aos experimentais.

- Desenvolver um modelo matemático baseado em reações de polimerização controladas por difusão.

Como mostrado nos resultados das simulações do processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila e citado por Hamilec e Tobita (1992), as constantes de terminação são funções da conversão do monômero. Estas funções são no geral ajustadas empiricamente. Um modelo mais sofisticado que descreve fisicamente este fenômeno foi apresentado por Ray (1995). Devido à complexidade matemática deste modelo, optou-se pela primeira abordagem para descrever os as constantes cinéticas adotando-se a abordagem clássica de polimerização por radicais livres. Os resultados obtidos com esta abordagem mostraram-se válidos, pois são próximos dos resultados experimentais. No entanto, é possível implementar-se o modelo apresentado por Ray e avaliar se esta abordagem é capaz de produzir resultados tão satisfatórios como os obtidos no presente trabalho.

- Avaliar a possibilidade de implementar modelos de emissão mais sofisticados.

Como apresentado no capítulo 7, o modelo empregado para representar o transporte de fótons considera a fonte de radiação linear com emissão em planos paralelos (LSPP). Este modelo é vantajoso devido a sua simplicidade e em alguns casos apresenta solução analítica. Além disso, os resultados obtidos empregando-se este modelo foram muito próximos aos resultados experimentais indicando que sua aplicação é válida. No capítulo 6 foram apresentados inúmeros outros modelos de emissão de radiação propostos por diferentes autores. Uma possibilidade interessante seria testar a possibilidade de implementação de tais modelos no programa de simulação empregado. A comparação dos resultados obtidos empregando-se estes modelos, com os resultados apresentados no presente trabalho podem indicar se a sofisticação matemática destes modelos fornece resultados mais exatos.

- Avaliar os efeitos dos pulsos de excitação empregando o modelo matemático.

Como citado no capítulo 7, adotou-se para fonte de radiação uma taxa de emissão média, ou seja, a fonte de radiação emite fótons continuamente a uma taxa média determinada através dos experimentos de actinometria. Porém, existe a possibilidade de descrever esta emissão em função do tempo. Esta é uma abordagem mais realista que não requer grande sofisticação matemática. No entanto, o tempo computacional gasto para simular esta abordagem deve aumentar em várias ordens de grandeza devido à dinâmica de emissão de radiação. Pois, as frequências empregadas são muito altas, ou seja, em cada segundo podem ser emitidos 840 a 4640 pulsos de radiação.

- Avaliar condições hipotéticas de radiação incidente na parede interna do reator fotoquímico.

Uma possibilidade interessante do ponto de vista de construção do gerador de pulsos elétricos é avaliar condições hipotéticas de taxa de radiação incidente na parede interna do reator fotoquímico. Desta forma, pode-se fornecer informações importantes para o fabricante do gerador de pulsos no sentido de se atender aos interesses específicos de certos processos. Fica claro que as taxas de radiação incidente apresentadas no presente trabalho são limitadas pelo próprio gerador de pulsos elétricos e a extrapolação destas taxas até o presente momento é impraticável.