

ALUISIO PINELLI FILHO

**Modelagem Matemática e Estudo Experimental da Copolimerização
de Estireno e Butadieno em Emulsão**

São Paulo

2006

ALUISIO PINELLI FILHO

**Modelagem Matemática e Estudo Experimental da Copolimerização
de Estireno e Butadieno em Emulsão**

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora:
Profa. Dra Claudia Sayer

São Paulo
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Aluisio Pinelli Filho
Modelagem Matemática e Estudo Experimental da
Copolimerização de Estireno e Butadieno em Emulsão - Dissertação
de Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.
151 p.

1.Polimerização em emulsão, 2.Estireno-Butadieno, 3.Estudo
Experimental, 4.Modelagem Matemática, 5.Cromatografia Gasosa,
6.Equilíbrio líquido-vapor,
I. Universidade de São Paulo - Escola Politécnica, II. Título

PINELLI, A. F. **Modelagem Matemática e Estudo Experimental da Copolimerização de Estireno e Butadieno em emulsão**. 137 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ERRATA

Folha	Linha	Onde se lê	Leia-se
7	24	os monômeros são pouco solúveis	os monômeros apresentam certa solubilidade na fase aquosa
8	16	GUILBERT	GILBERT
10	14	balanço mássico das reações de propagação	balanço mássico das espécies na etapa de propagação
13	2	balanço mássico das reações	balanço mássico das espécies nas reações
15	1	O equilíbrio de um sistema PVT	O equilíbrio de um sistema multifásico é estabelecido
41	3	concentração mássica	concentração
43	Eq. 3-43	M_i	m_i
54	tabela 3-2	cm^3/mol	cm^2/mol
56		comportamento muito adotado em programação não-linear.	curvas de comportamento muito adotado.
69	13	primeira casa decimal	com precisão de 0,1g
111	4	teor de resíduo	Teor de gel
130	14	Desenvolver um modelo para o qual não seja necessária a estimação de parâmetros	Realizar a estimação dos parâmetros com o mesmo modelo usado nas simulações
133	3		Polymer, v. 33, n. 2, pp. 352-360, 1992
134	17		Latin American Applied Research, Argentina, v. 30, n. 4, p. 351-356, 2000.
135		GUBLIOTTA	GUGLIOTTA

“O homem é aquilo que sabe”. (Francis Bacon)

“Os investimentos em conhecimento geram os melhores dividendos” (Benjamin Franklin)

“Só a educação liberta”. (Epicteto)

A meus pais, por tudo.

Agradecimentos

Pela participação direta ou indireta, orientação, disposição, paciência e dedicação, os mais sinceros agradecimentos todos aqueles que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho: orientadores, mestres, professores, técnicos, funcionários e principalmente a minha família, os principais responsáveis por tornar possível a realização desta conquista e deste sonho.

A DEUS, pelas oportunidades que propiciou em minha vida e por me fazer sempre forte.

A meus pais pelas exigências em minha formação, por seu exemplo de força de vontade, pelo apoio em minhas conquistas e por sua grande dedicação. Este trabalho não representa apenas um projeto científico, mas conquistas pessoais e profissionais, reflexos de tudo aquilo que vocês sempre me ensinaram, com a participação de todas estas pessoas, de Deus e de um pouco de sorte.

Agradeço a Prof^a Dr^a Claudia Sayer por sua dedicação, determinação, conhecimento técnico e companheirismo em minha orientação. Esta dissertação tenta refletir um pouco o vasto conhecimento que me disponibilizou e serviu de inspiração neste trabalho.

A meu Mestre, Odair Araújo por tornar este sonho possível, por sua liderança nos tempos de Latexia, pela confiança depositada em mim no convite em participar deste projeto e pela sempre disposta ajuda na orientação. Que este trabalho seja a continuidade para a ampliação do conhecimento no ramo de polimerização em emulsão e possa refletir o conhecimento prático adquirido diretamente na indústria.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici por sua disposição e o tempo para me orientar nos momentos chave e viabilização prática do projeto. Que este trabalho inspire novas orientações e continuidades dentro da Poli-USP.

Agradeço ao Programa de Engenharia Química da POLI/USP e ao Laboratório de Simulação e Controle de Processos – LSCP – pelo apoio, pela formação e pelas oportunidades.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à CIBA Especialidades Químicas pelo apoio técnico e financeiro e pelo fornecimento dos monômeros.

À Ana Carolina Magalhães pelo apoio, carinho, paciência e inspiração. Seu conhecimento foi sempre importante em me auxiliar nos momentos mais decisivos.

Ao Prof. Dr. Galo Le Roux do LSCP pela participação em minha qualificação e auxílio na pesquisa. A todos os professores do Departamento de Engenharia Química. A Alexandre e Elisete pela disposição e ajuda. Carminha e Sílvia pelo esforço e dedicação com o LSCP e a todos do Departamento de Engenharia Química.

Agradeço aos amigos do LSCP – Juliana pelo companheirismo, amizade e apoio, ao grande Antônio Carlos pela parceria, companheirismo, amizade e apoio, a Paty e a Verônica pelos momentos que passamos no LSCP, a Ivan e Marcelo mesmo que em poucos momentos. Ao cafezinho com todos vocês em nossos momentos de descontração na copa.

Resumo da Dissertação de mestrado apresentado à Escola Politécnica da USP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Modelagem Matemática e Estudo Experimental da Copolimerização de Estireno e Butadieno em Emulsão

Neste trabalho, estudos da copolimerização em emulsão de estireno e butadieno foram realizados em duas etapas. A primeira etapa consistiu na obtenção de um modelo matemático que representasse os processos em batelada e em semicontínuo através das principais variáveis do processo. Na segunda etapa, o efeito de diversas variáveis importantes ao processo foi avaliado, dentre elas: o tempo de adição dos reagentes, o tipo de alimentação empregado e a temperatura da reação.

O modelo matemático se baseia em um trabalho previamente publicado que foi adaptado para simular o processo de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão. Foram simulados processos em batelada e em semicontínuo. Em conjunto com os resultados experimentais, foi realizada a estimação de parâmetros não obtidos na literatura utilizando o método de Marquardt. As características do processo e as propriedades do polímero, tais como, conversão, diâmetro de partícula, taxa de polimerização e pressão interna do reator também foram obtidas, fornecendo condições para otimização e avaliação do processo de polimerização em batelada e em semicontínuo. Adicionalmente, também foi proposto um modelo de equilíbrio líquido-vapor dos monômeros.

Os ensaios experimentais foram realizados em reator encamisado semicontínuo de mistura com 3 litros, nos quais foram utilizados persulfato de sódio como iniciador, lauril sulfato de sódio como emulsificante e tercdodecil mercaptana como agente de transferência de cadeia. Foram estudados os efeitos da temperatura, do tipo e do tempo de alimentação utilizada. A velocidade de polimerização, os diâmetros médios de partículas, o teor de monômero residual, o teor de insolúveis e o teor de resíduos foram avaliados. A cromatografia gasosa foi aplicada com sucesso em análises de látex e monômeros com finalidades diversas, destacando-se a obtenção de coeficientes de atividade necessários ao modelo de equilíbrio líquido-vapor, análise da concentração de monômeros ao longo da reação e análise da concentração de monômero residual.

Abstract of the Dissertation of Master presented to the Escola Politécnica of USP as part of the necessary requirements for the obtaining of Master degree in Engineering

Mathematical modeling and Experimental Study of Emulsion Copolymerization of Styrene Butadiene

In this work, studies of the styrene butadiene emulsion copolymerization had been performed in two stages. The first stage composed of a mathematical model that represented the batch and semi continuous process. In the second stage, the effects of diverse process variables were evaluated, among them: the time of addition of the reagents, feeding type and temperature reaction.

The mathematical model was based on previously published work that it was adapted to simulate the styrene butadiene emulsion copolymerization process. Batch and semi continuous processes were simulated. In assembly with the experimental results, Marquardt method was applied to estimate some parameters that wasn't found in literature. The variable process and the properties of polymer, such as, conversion, particle diameter, rate of polymerization and pressure of the reactor had been also simulated to batch and semicontinuous process. A liquid-vapor balance of monomers model was proposed.

The experimental stage had been carried through in a semi continuous stirring jacket tank reactor with 3 liters. Sodium persulfate as initiating, sodium lauryl sulfate as surfactant and Tert dodecyl mercaptan as chain transference agent had been used. The effect of temperature, type and time feeding had been studied. Polymerization rate, particles diameter, residual monomer had been evaluated. The gaseous chromatography was successfully applied in analyses of latex with diverse purposes: activity coefficient estimation, adjustment of liquid-vapor model, analysis of residual monomer of the reaction and volatiles organic components concentration in final latex.

INDICE

Agradecimentos	II
Resumo	IV
Abstract	V
Indice	VI
Lista de Tabelas	IX
Lista de Figuras	X
Nomenclatura	XII
CAPÍTULO 1. Introdução.....	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Apresentação do Trabalho	3
CAPÍTULO 2. Revisão da Literatura.....	5
2.1 Introdução Histórica	5
2.2 Descrição Inicial	6
2.2.1 Teoria de Harkins	6
2.2.2 Teoria de Smith-Ewart	8
2.2.3 Vantagens e Limitações da polimerização em emulsão	8
2.3 Reações de Copolimerização	9
2.4 Fenômenos presentes na polimerização	13
2.4.1 Formação de Gel	13
2.4.2 Efeito Trommsdorff (Efeito Gel)	14
2.5 Equilíbrio Termodinâmico	14
2.5.1 Expressões para o cálculo do coeficiente de atividade	16
2.6 Revisão de alguns trabalhos de relevantes ao projeto	16
2.7 Conclusões	22
CAPÍTULO 3. Modelagem Matemática da Copolimerização	
Estireno/Butadieno.....	24
3.1 Introdução	25
3.2 Elaboração do modelo de copolimerização de Estireno e Butadieno	26
3.2.1 Considerações do modelo para o equilíbrio de fases	28
3.2.2 Balanço de massa dos monômeros	29
3.2.3 Balanço de massa do Iniciador	31

3.2.4	Balanço de massa do agente de transferência de cadeia (x).	31
3.2.5	Balanço de massa de água	31
3.2.6	Balanço do copolímero	31
3.2.7	Balanço de emulsificante	32
3.2.8	Balanços dos radicais na fase aquosa.	35
3.2.9	Balanço Populacional	39
3.2.10	Balanço do número médio de radicais por partícula	39
3.2.11	Partição dos monômeros nas fases	41
3.2.12	Cálculo dos pesos moleculares médios pelo método dos momentos	42
3.2.13	Constantes utilizadas no modelo	51
3.2.14	Parâmetros do Modelo	53
3.3	Simulação de Reações de Copolimerização de Estireno-Butadieno em Batelada	55
3.3.1	Aplicação do Algoritmo de Marquardt para ajuste paramétrico.	55
3.3.2	Simulação do processo em Batelada	58
3.3.3	Simulação do processo semicontínuo	62
3.4	Conclusões	63
CAPÍTULO 4. Estudo Experimental.....		64
4.1	Descrição do equipamento experimental	64
4.1.1	Reator	64
4.1.2	Computador	66
4.1.3	Balança	66
4.1.4	Tacômetro	66
4.1.5	Cilindro de transferência de Butadieno	66
4.1.6	Medidor de Pressão	67
4.2	Reagentes e componentes químicos utilizados	68
4.3	Adaptações no aparato experimental	69
4.4	Procedimento de transferência de Butadieno	69
4.5	Procedimento Experimental	71
4.5.1	Preparação do reator	71
4.5.2	Teste de estanqueidade	73
4.5.3	Alimentação dos reagentes menos voláteis	73
4.5.4	Purga do ar na atmosfera do reator	73
4.5.5	Alimentação de Butadieno ao reator	75
4.5.6	Início e Acompanhamento da Reação	76
4.5.7	Amostragem de látex	76

4.5.8	Término da Reação	77
4.6	Técnicas Analíticas empregadas para Caracterização do Látex.	78
4.6.1	Gravimetria para obtenção da Conversão Instantânea e Global	78
4.6.2	Concentração de monômeros no látex por Cromatografia Gasosa	79
4.6.3	Tamanho Médio de Partícula por Espalhamento Dinâmico da Luz	82
4.6.4	Cálculo do Número de partículas	82
4.6.5	Taxa de Polimerização	83
4.6.6	Número médio de radicais por partícula.	84
4.6.7	Composição mássica da fase gasosa.	85
4.6.8	Determinação do teor de insolúveis – Teor de Gel.	85
4.6.9	Determinação do teor de resíduos – Teor de Grãos	86
4.7	Planejamento Experimental	86
4.8	Reações em Batelada	89
4.8.1	Estudos iniciais	89
4.8.2	Influência do volume da fase gasosa.	93
4.9	Reações Semicontínuas	96
4.9.1	Efeito do tempo de alimentação dos reagentes	96
4.9.2	Efeito da Temperatura de reação.	100
4.9.3	Efeito do Tipo de alimentação	102
4.9.4	Teor de Monômero Residual	106
4.9.5	Teor de gel no látex residual	107
4.10	Conclusões	107
CAPÍTULO 5. Cromatografia Gasosa com Headspace em sistemas de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão SB.....		110
5.1	Introdução	110
5.2	Aplicação da Cromatografia Gasosa com Headspace	113
5.2.1	Análises dos VOCs presentes no látex.	113
5.2.2	Determinação da Conversão por Cromatografia Gasosa.	119
5.2.3	Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor	120
5.3	Conclusão	125
CAPÍTULO 6. Conclusões.....		126
CAPÍTULO 7. Referências Bibliográficas.....		128

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Momentos 0, 1 e 2 para os radicais e para os polímeros	46
Tabela 3.2 Parâmetros utilizados no modelo.	54
Tabela 3.3 Resultados dos resíduos fornecidos pelo algoritmo de Marquardt.	57
Tabela 3.4 Condições das simulações para o sistema de copolimerização	59
Tabela 4.1 Condições das análises cromatográficas	80
Tabela 4.2 Formulação das reações em batelada.	87
Tabela 4.3 Nomenclatura e condições das reações semicontínuas de copolimerização.	88
Tabela 4.4 Constantes de propagação do sistema SB a 70°C	90
Tabela 5.1 Propriedades físico-químicas dos compostos utilizados.	115
Tabela 5.2 Fatores de resposta dos VOCs no látex de SB.	117
Tabela 5.3 Parâmetros ajustados a partir das equações.	124

Lista de Figuras

Figura 3.1. Estágios de equilíbrio das fases a polimerização em emulsão	29
Figura 3.2. Distribuição de emulsificante no sistema de copolimerização	32
Figura 3.3. Variação da concentração de emulsificante adsorvido nas partículas de polímero	35
Figura 3.4. Ilustração das fases do crescimento de um radical polimérico	36
Figura 3.5. Comparação entre as simulações utilizando o algoritmo de Marquardt para estimação paramétrica	58
Figura 3.6. Resultados experimentais e das simulações de conversão em sistemas com relações S/B iguais a 70/30 e 30/70	60
Figura 3.7. Resultados experimentais e das simulações de tamanho de partícula em sistemas com relações S/B iguais a 70/30 e 30/70	60
Figura 3.8. Resultados experimentais e das simulações da evolução da pressão em sistemas com relações S/B iguais a 70/30 e 30/70	61
Figura 3.9. Simulações do processo semicontínuo de copolimerização SB em emulsão	62
Figura 4.1. Ilustração da unidade experimental	65
Figura 4.2. Reservatório para transferência de butadieno em aço inox	67
Figura 4.3. Cilindro de armazenagem do butadieno	70
Figura 4.4. Equipamento experimental para realização das polimerizações	72
Figura 4.5. Adaptação do sistema de purga com nitrogênio	74
Figura 4.6. Evolução da conversão ao longo do tempo do sistema SB em batelada.	89
Figura 4.7. Evolução do tamanho médio de partícula em função da conversão no sistema SB em batelada	90
Figura 4.8. Variação da concentração de partículas em reações em batelada	92
Figura 4.9. Variação da Pressão interna do reator em reações em batelada	93
Figura 4.10. Conversão e tamanhos médios de partícula ao longo do tempo na reação SB7030 realizada em diferentes volumes de gás	95
Figura 4.11. Perfil de pressão ao longo do tempo (a) e conversão (b) para as reações realizadas em diferentes volumes de gás.	96
Figura 4.12. Conversão mássica global em função do tempo.	97
Figura 4.13. Evolução do número de partículas em função da conversão mássica.	98
Figura 4.14. Tamanhos médios de partícula em função da conversão mássica.	99
Figura 4.15. Conversão mássica instantânea em função do tempo.	99
Figura 4.16. Fração mássica dos monômeros (S e B) no copolímero em função do tempo.	100

Figura 4.17. Evolução da Conversão Mássica Global em função do tempo para as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros.	101
Figura 4.18. Variação do tamanho médio de partícula em função da conversão para as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros.	102
Figura 4.19. Número de partículas em função da conversão para as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros.	103
Figura 4.20. Conversão mássica global em função do tempo em alimentações contínuas e pulsadas.	103
Figura 4.21. Número de partículas em função da conversão em alimentações contínuas ou pulsadas.	104
Figura 4.22. Tamanho de partícula ao longo da conversão das reações realizadas com alimentação contínuas ou pulsadas.	105
Figura 4.23. Oscilações de temperatura das reações pulsadas.	106
Figura 4.24. Teor dos Compostos Orgânicos voláteis presentes nas reações.	107
Figura 4.25. Resultados do teor de gel dos látex obtidos.	108
Figura 5.1. Perfil de temperatura e vazão de arraste das análises em GC.	114
Figura 5.2. Formula estrutural dos compostos orgânicos voláteis do sistema SB.	116
Figura 5.3. HS-GC cromatograma do latex SB com diferentes VOCs.	116
Figura 5.4. Curva de calibração do sistema SB.	119
Figura 5.5. Conversões instantânea e global da reação SB1 obtidas por gravimetria e cromatografia gasosa.	120
Figura 5.6. Conversões instantânea e global da reação SB4 obtidas por gravimetria e cromatografia gasosa.	120
Figura 5.7. Comparação entre os resultados experimentais e aqueles obtidos através das equações de coeficiente de atividade.	123

NOMENCLATURA

a_M	Área superficial de uma micela	cm^2
a_P	Área superficial de uma partícula	cm^2
a_{PT}	Área superficial total das partículas	cm^2
a_S	Área superficial coberta por um mol de emulsificante	cm^2
C_S	Massa da placa seca	g
C_V	Massa da placa vazia	g
C_H	Massa da placa com hidroquinona	g
C_L	Massa da placa com látex – massa úmida	g
D_w	Coeficiente de difusão médio de um radical na fase aquosa	cm^2/s
$[E]$	Concentração mássica de emulsificante no reator	g/cm^3
$[E]$	Concentração mássica de emulsificante adsorvido na partícula	g/cm^3
$[E]_e$	Concentração mássica de emulsificante na alimentação do reator	g/cm^3
F	Graus de liberdade de um sistema	
f_i^p	Fugacidade do composto i na fase p	
$[I]$	Concentração mássica de iniciador no reator	g/cm^3
$[I]_e$	Concentração mássica de iniciador na alimentação do reator	g/cm^3
j_{crit}	Número de méros necessários para que uma cadeia se torne insolúvel na fase aquosa	
k'	Coeficiente de adsorção de emulsificante nas partículas	
k_{am}	Coeficiente de entrada de radicais pelas micelas	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
k_e	Coeficiente de entrada de radicais nas partículas	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
k_{pij}	Constante cinética da reação de propagação i,j na fase α (i e j = S,B)	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
$k_{f_{xij}}$	Constante cinética de transferência de cadeia i-j (i e j = S,B)	$\text{cm}^3/\text{mol.s}$
K_{iwp}	Constante de partição do monômero i entre as fases aquosa (w) e partícula (p)	adimensional
K_{iwm}	Constante de partição do monômero i entre as fases aquosa (w) e monomérica (m)	adimensional
$[m]$	Concentração mássica de Monômero no reator (M=S,B)	g/cm^3
$[m]_x$	Concentração mássica de agente de transferência de cadeia	g/cm^3
$[m_n^*]$	Concentração mássica do radical de comprimento n e monômero terminal M (M=S,B)	g/cm^3
$m_R(t)$	Massa no reator no instante	g
m_R	Massa total adicionada no reator	g

$m_M(t)$	Massa de monômero no reator no instante t	g
m_M	Massa total de monômero adicionado no reator	g
m_i	Massa de iniciador	g
m_{Ie}	Massa de iniciador alimentada	g
m_E	Massa de emulsificante	g
m_{H_2O}	Massa de água na carga inicial	g
m_{i,H_2O}	Massa de água na corrente de alimentação do iniciador	g
m_{e,H_2O}	Massa de água na corrente de alimentação do emulsificante	g
\bar{n}	número medio de radicais por partícula de polímero	adimensional
N_a	Número de Avogrado	
N_{mic}	Número de micelas	
N_p	Número de partículas poliméricas	
[P]	Concentração de polímero no reator	g/cm ³
P_i^α	Probabilidade dos radicais apresentarem uma unidade monomérica do tipo i na extremidade (i=S,B)	adimensional
P	Pressão interna do sistema	bar
P_i^{sat}	Pressão de vapor do sistema	bar
PMi	Peso molecular do componente i (i=S,B,E,I)	g/mol
q_e	vazão volumétrica da corrente de entrada no reator	cm ³ /s
$[R]_h$	Concentração dos radicais de tamanho h na fase aquosa	mol/cm ³
$[R_{tent.}]$	Concentração molar de radicais que podem se tornar insolúveis na fase aquosa.	mol/cm ³
$[R_{tot.}]$	Concentração dos radicais presentes na fase aquosa	mol/cm ³
r_i	razão de reatividade do monômero i (i=S, B)	adimensional
R_{pinch}	Raio de um partícula polimérica inchada	cm
v_i	volume da fase i (i=I, II ou III)	cm ³
v_i^α	volume do componente i (i=S,B) na fase α ($\alpha = I, II$ ou III)	cm ³
V_R	Volume do reator	cm ³
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor	
z	Número de meros necessários para a um radical poder entrar nas micelas ou partículas	

Letras Gregas

Λ_n	Cadeia de polímero morto de comprimento n
β	Massa de emulsificante por micela
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i na fase líquida
λ_k	Momento de ordem k para as cadeias de polímeros mortos
μ_k	Momento de ordem k para os radicais poliméricos
θ	Fração da área da partícula coberta pelo emulsificante

Abreviações

ATC	Agente de Transferência de Cadeia
B	Monómero de Butadieno
E	Emulsificante
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
GC	Cromatografia Gasosa
i	Componente químico
I, II, III	Índice referente a fase: I = fase monomérica, II = fase aquosa, III = fase polimérica
S	Monômero de Estireno
SB	Látex proveniente de Estireno e Butadieno

Capítulo 1

Introdução

A grande demanda e competitividade do setor de látex proveniente de Estireno e Butadieno geram necessidades crescentes do desenvolvimento de inovações tecnológicas de produtos e processos, o que o torna uma especialidade química restrita muitas vezes a empresas que investem fortemente em pesquisa. Desta forma, desenvolver conhecimento sobre o setor nas universidades é de crucial importância para o domínio e redução considerável dos custos do processo, além da melhora considerável da qualidade do látex produzido.

O estabelecimento de correlações entre propriedades poliméricas e parâmetros de operação do reator tem sido amplamente investigado através de diversas metodologias. A partir de diversos artigos disponíveis na literatura aberta, foram notadas duas linhas de pesquisa diferentes pelos autores: alguns deles se baseiam em tratamentos matemáticos utilizando modelos empíricos para representar comportamentos de dados históricos de operações industriais, enquanto outros aplicam modelos envolvendo equações clássicas de polimerização, muitas vezes acompanhados e comparados a diversos ensaios experimentais.

No primeiro caso, os autores frequentemente têm o amparo de uma série de dados industriais históricos, além da maior rapidez na obtenção dos resultados finais, servindo assim como vertente para a validação e a obtenção de padrões de operação.

Já no outro caso, além de um conhecimento aprofundado dos diversos fenômenos necessários à modelagem, o pesquisador precisa obter parâmetros do modelo que sejam confiáveis, validando-o, preferencialmente, através de resultados experimentais. Mesmo assim, neste caso a grande diversidade de simulações possíveis permite ao pesquisador obter novos resultados e processos, além de permitir o conhecimento detalhado de todas as etapas envolvidas no processo. Esta diversidade de simulações só é possível porque o

modelo é composto por mecanismos elementares cinéticos que já foram amplamente estudados, além de fenômenos conhecidos que podem caracterizar melhor o processo.

Seguindo esta linha de pensamento, este trabalho baseou-se na realização do estudo experimental acompanhada da modelagem do processo de copolimerização em emulsão de estireno e butadieno em processo semicontínuo. Algumas variáveis foram estudadas experimentalmente e os resultados também foram utilizados na adequação e validação do modelo.

Este trabalho se integra a linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Simulação e Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O modelo apresentado é avaliado e validado através dos resultados experimentais de ARAUJO (1997) de reações em batelada e dos resultados experimentais obtidos neste projeto para reações em semicontínuo. A proposta do modelo foi de simular o processo de copolimerização estireno e butadieno em diferentes condições de operação, de forma obter condições ótimas de alimentação de reagentes no processo semicontínuo.

1.1 Objetivos

O objetivo do trabalho é estudar o sistema de copolimerização estireno e butadieno, analisando os efeitos da temperatura, tipo e tempo de alimentação e modelar o sistema. O trabalho está dividido nas seguintes etapas:

- Adaptar e validar o modelo de copolimerização de acetato de vinila e acrilato de butila em emulsão publicado por ARAUJO e GIUDICI (2001) para o sistema de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão utilizando os resultados experimentais de ARAUJO (1997) para o processo em batelada e os resultados experimentais obtidos neste trabalho de pesquisa para o processo em semicontínuo;

- Modelar o equilíbrio líquido-vapor dos monômeros presentes no reator a fim se prever o comportamento da reação ao longo do tempo e inferir sobre a composição do copolímero.
- Adaptar as condições do aparato experimental e a metodologia para manuseio do butadieno no LSCP;
- Realizar experimentos de polimerização, estudando os efeitos da temperatura, tipo e tempo de alimentação de monômeros, além de utilizar os resultados para validação do modelo proposto;
- Desenvolver uma metodologia de análise do teor de monômeros residuais e demais compostos orgânicos voláteis presentes no látex utilizando a cromatografia gasosa com *headspace*;

1.2 Apresentação do trabalho.

No Capítulo 2 são apresentadas breves revisões bibliográficas sobre os principais temas abordados neste trabalho, o que inclui as teorias clássicas de polimerização em emulsão e equacionamentos clássicos do processo. Em seguida é feita uma análise geral dos trabalhos publicados que apresentaram grande valor na construção do trabalho. O Capítulo é finalizado por um apanhado geral dos trabalhos.

O Capítulo 3 apresenta o equacionamento fenomenológico e a validação do modelo de copolimerização proposto utilizando os resultados experimentais da literatura (ARAÚJO, 1997) e obtidos neste projeto, comparando resultados de conversão, concentração e tamanho de partícula. Neste capítulo foi proposta uma solução para a distribuição dos pesos moleculares através da técnica dos momentos onde existe a propagação da dupla ligação interna do butadieno. Também foi proposto um modelo que descreve o equilíbrio líquido-vapor dos monômeros presentes. Neste capítulo também é apresentado o procedimento de manipulação do butadieno em laboratório, bem como carregamento, armazenagem e alimentação nas reações.

O Capítulo 4 apresenta o estudo experimental da polimerização do estireno e butadieno onde foram avaliados diferentes temperaturas, tipos e tempos de alimentação de reagentes. São apresentados resultados de conversão gravimétrica, número e diâmetro de partícula e composição de copolímero. Estudos envolvendo cromatografia gasosa para obtenção de parâmetros termodinâmicos, monômero residual e VOC são apresentados.

No Capítulo 5, a cromatografia gasosa é apresentada como uma alternativa para as análises do látex e do monômero. Diferentes aplicações desta técnica são apresentadas de forma objetiva para o processo contendo estireno e butadieno.

Finalizando, o Capítulo 6 apresenta as conclusões deste estudo e as sugestões para continuidade dos estudos.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Neste Capítulo será apresentada uma revisão breve dos conceitos e teorias necessárias para a realização deste trabalho, além de habituar o leitor com os conceitos e estudos necessários. Portanto, neste capítulo serão descritas teorias estudadas durante a realização do projeto, aqui expostas de maneira simplificada e objetiva, escritas de acordo com a literatura já consagrada sobre o assunto.

Neste sentido, o trabalho de revisão da bibliografia se dedicou a obtenção trabalhos envolvendo modelos matemáticos e trabalhos experimentais de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão para serem usados para auxiliar a realização deste projeto. O resumo de alguns trabalhos obtidos durante este período em questão é apresentado no Item 2.4.

2.1 Introdução Histórica

A produção do látex sintético se iniciou depois que o mundo passou por sua Primeira Guerra Mundial e por uma crise profunda no fornecimento de látex natural. Foi nos Estados Unidos durante a Segunda Guerra Mundial que o a tecnologia do látex proveniente de Estireno e Butadieno se desenvolveu, diversificando as aplicações e ampliando o volume de produção. Surgiram a partir de então muitas das teorias que hoje são consideradas clássicas para descrever os processos de polimerização e com elas inúmeras pesquisas baseadas em triagens empíricas em busca de novos produtos. Com a consagração dos métodos computacionais, os modelos matemáticos tornaram-se essenciais aumentar a compreensão sobre os sistemas de polimerização.

2.2 Descrição inicial

Na polimerização em emulsão são usados basicamente: monômeros, surfactantes (emulsificantes), iniciador e água. O sistema formado é heterogêneo, onde os monômeros (30-50% vol) apresentam baixa solubilidade na água. O sistema é mantido sob agitação para manter a dispersão das gotas de monômero na fase aquosa. Os emulsificantes responsáveis pela estabilização entre as fases aquosa e monomérica são compostos orgânicos com grupamentos de polaridades opostas. Além de reduzir a tensão interfacial entre monômero e água, o emulsificante, quando presente acima da concentração micelar crítica (CMC), promove a formação de partículas poliméricas precursoras a partir das micelas, além de ficar sobre a superfície das partículas já formadas prevenindo a coalescência. Os iniciadores são compostos solúveis na fase aquosa e tem como função quebrar a dupla ligação interna do monômero, formando um radical monomérico de comprimento unitário, que pode iniciar uma nova cadeia ou propagar em uma cadeia já existente. Sob estas características, surgiram as primeiras teorias para explicar o mecanismo de das reações de polimerização em emulsão.

2.2.1 Teoria de Harkins.

HARKINS (1947) desenvolveu uma das primeiras teorias para a polimerização em emulsão de estireno e butadieno, com iniciador solúvel na fase aquosa e surfactante aniônico. Nela o emulsificante encontrava-se distribuído entre três fases: em micelas, dissolvido na fase aquosa e estabilizando as gotas de monômero (e, se presentes, também nas partículas de polímero). Como as micelas somente são encontradas acima da CMC (Concentração Micelar Crítica), a teoria falha para sistemas com concentração de emulsificante abaixo da CMC.

Nesta teoria, a maior parte do emulsificante encontra-se na forma de micelas devido a sua elevada área superficial total. A maior parte dos monômeros encontra-se na forma de gotas.

O iniciador se decompõe na fase aquosa gerando radicais que formarão com os monômeros os chamados radicais primários. As gotas de monômeros têm somente a função de suprir o desequilíbrio da concentração de reagente consumido na fase aquosa e, posteriormente, também na fase polimérica. Os radicais primários reagem com os monômeros e crescem até que possam entrar em uma micela. Neste momento forma-se uma nova partícula que pode crescer através de reações chamadas de propagação. A etapa de formação de partículas é chamada de nucleação.

Define-se assim a primeira etapa do processo de polimerização em emulsão como a etapa de nucleação de partículas. Esta etapa se encerra quando não são mais formadas novas partículas, ou seja, quando não existem mais micelas no meio reacional.

Neste ponto inicia-se a segunda etapa, na qual ocorre principalmente a “alimentação” das partículas de polímero. Com a reação dos monômeros e a reposição destes nas partículas poliméricas, as partículas crescem e as gotas são consumidas. Quando o monômero existente nas gotas é totalmente consumido, inicia-se a terceira etapa da polimerização em emulsão.

Nesta última etapa, o monômero residual existente nas partículas e na água é convertido em polímero. Nesta etapa, inúmeros efeitos reológicos e difusionais afetam a cinética da reação e as características do polímero. Quando são usados monômeros que podem levar a formação de polímeros não-lineares (ramificados e/ou reticulados), a deficiência de monômero pode ser responsável pela maior formação de ramificações nas cadeias do polímero. A redução na mobilidade dos radicais poliméricos pode resultar na redução da taxa de terminação (efeito gel), o que por sua vez leva a aumento da concentração de radicais, da taxa de reação e do comprimento das cadeias.

Apesar de explicar com muito sucesso o processo de polimerização em emulsão, a teoria de Harkins é falha quando os monômeros são pouco insolúveis na fase aquosa, quando a concentração de emulsificante encontra-se abaixo da CMC e ainda quando se deseja quantificar o processo, surgindo assim estudos que pudessem contribuir para uma maior compreensão do processo.

2.2.2 Teoria de Smith-Ewart.

SMITH e EWART (1948) notaram que havia problemas em se identificar quais os fatores que governam a taxa de polimerização em uma partícula e também em determinar quantas partículas de polímero são formadas.

A taxa de polimerização foi então dividida em 3 casos limites em termos de: taxa de entrada e de saída de radicais nas partículas de polímero e taxa de terminação dos radicais:

- Caso 1: o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) é muito menor que 1, indicando que a taxa de saída de radicais das partículas é elevada.
- Caso 2: o número médio de radicais por partícula é igual a 0,5, indicando uma alta velocidade de terminação de radicais e baixa saída.
- Caso 3: o número médio de radicais por partícula é muito maior que 1, indicando que a taxa de entrada é maior dos que as taxas de saída e terminação.

Obter equações que pudessem descrever o valor do número médio de radicais por partícula de polímero (\bar{n}) tornou-se uma linha de pesquisa paralela para compreensão de alguns sistemas de polimerização em emulsão e diversos métodos de estimativa podem ser encontrados (GUILBERT, 1999).

2.2.3 Vantagens e Limitações da polimerização em emulsão

Algumas das vantagens que tornaram a polimerização em emulsão amplamente aplicada aos processos para produção de polímeros são:

- Facilidade de transferência pela água do calor proveniente da reação exotérmica de polimerização;
- Elevada taxa de polimerização: em comparação com as polimerizações em massa, solução e suspensão, a compartimentalização dos radicais resulta num aumento da taxa da reação.
- Pesos moleculares elevados: maiores que nas polimerizações em massa, solução ou suspensão.

- Elevadas conversões: resultando em teor de monômero residual reduzido.
- Polímero presente na forma de látex: as misturas, principalmente, de água e polímero caracterizam um material de fácil manuseio e aplicabilidade para as indústrias de tintas e adesivos.
- Peso molecular controlado pela adição de agentes de transferência de cadeia.

Entretanto, existem ainda algumas desvantagens do processo, citadas a seguir:

- Possibilidade de formação de coágulos: ocasionada pela perda de estabilidade da emulsão, resultando em elevado teor de resíduos e descontrole das características da microestrutura.
- Possibilidade de formação de encrustamento: dificultando a transferência de calor entre a superfície da camisa do reator e o meio reacional, além do entupimento de orifícios e tubulações, exigindo cuidados maiores no processo e nas manutenções.
- Complexidade dos fenômenos: como é realizada em meio heterogêneo, compreender e descrever os fenômenos envolvidos torna-se uma tarefa difícil.
- Remoção de monômero residual: mesmo sendo obtidas elevadas conversões, a extração do monômero não-reagido é difícil e pode encarecer o processo.

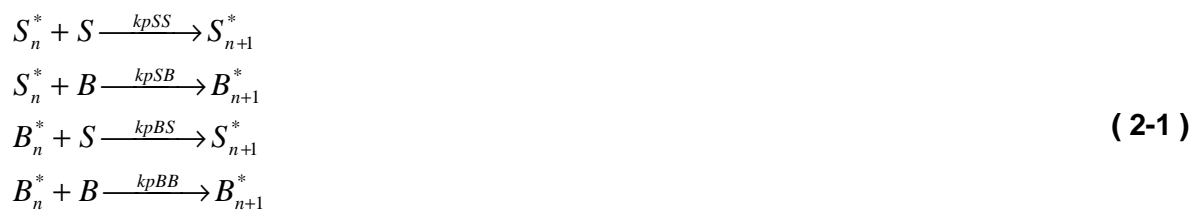
2.3 Reações de Copolimerização

A polimerização simultânea de dois ou mais monômeros é chamada copolimerização. Ela resulta em macromoléculas nas quais as unidades monoméricas se organizam formando a estrutura do polímero. Copolimerizações são importantes quando se deseja especificidade de propriedades para um polímero, pois muitas vezes associam ou potencializam efeitos já verificados em suas homopolimerizações.

Para obter essas características, a cadeia de um copolímero pode ser construída de diversas maneiras. Quando as unidades monoméricas se alternam regularmente na

cadeia de polímero, temos uma cadeia alternada. Se essas unidades aparecem sem ordem definida, temos uma cadeia aleatória (neste caso obedecem a um comportamento estatístico). Nestes copolímeros, em geral, as propriedades são intermediárias às de seus homopolímeros. As cadeias poliméricas podem apresentar grupos de unidades monoméricas, no caso de cadeias em bloco, ou ainda apresentar cadeias de homopolímeros inseridas em uma cadeia de outro homopolímero, no caso de cadeias enxertadas. Em ambos os casos, as propriedades podem não ser semelhantes a dos homopolímeros correspondentes.

Uma maneira de se identificar e prever a característica da cadeia é realizando o balanço mássico das espécies presentes nas reações de propagação na copolimerização. Pode-se notar que a diversidade de reações de propagação é maior do que na homopolimerização. O conjunto das reações de propagação para o sistema SB é descrito a seguir, assumindo que a reação de copolimerização depende apenas das identidades do monômero no radical terminal da cadeia polimérica em crescimento e é independente da composição da cadeia polimérica. Esse é chamado de modelo Terminal ou de Markov de primeira ordem.



Nas equações de balanço de massa dos monômeros, considera-se que as reações de propagação são irreversíveis. As demais reações nas quais o monômero pode ser consumido, como iniciação e transferência de cadeia, são desconsideradas para efeito de cálculo, definindo-se assim a Aproximação da Cadeia Longa (LCA).

Desta maneira, podemos definir quatro equações para a taxa de reação:

$$R_{SS} = k_{pSS} [S_n^*][S] \quad (2-2)$$

$$R_{SB} = k_{pSB} [S_n^*][B] \quad (2-3)$$

$$R_{BS} = k_{pBS} [B_n^*][S] \quad (2-4)$$

$$R_{BB} = k_{pBB} [B_n^*][B] \quad (2-5)$$

Descrevendo os balanços mássicos de monômeros e radicais:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{pSS} [S_n^*][S] + k_{pBS} [B_n^*][S] \quad (2-6)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{pBB} [B_n^*][B] + k_{pSB} [S_n^*][B] \quad (2-7)$$

$$\frac{d[S^*]}{dt} = k_{pBS} [B_n^*][S] - k_{pSB} [S_n^*][B] = 0 \quad (2-8)$$

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_{pSB} [S_n^*][B] - k_{pBS} [B_n^*][S] = 0 \quad (2-9)$$

Estas equações são destinadas ao balanço mássico em reações em batelada o. Para os radicais, adotando-se a hipótese do estado quasi-estacionário, o termo de acúmulo é igual a zero, de onde se obtém que:

$$k_{pSB} [S_n^*][B] = k_{pBS} [B_n^*][S] \Rightarrow \frac{[S_n^*]}{[B_n^*]} = \frac{k_{pBS} [S]}{k_{pSB} [B]} \quad (2-10)$$

A relação entre os balanços mássicos dos monômeros fornece a quantidade de monômero incorporado à cadeia de polímero. A equação resultante é dada por:

$$-\frac{d[S]}{d[B]} = \frac{[S]}{[B]} \left\{ \frac{k_{pSS} \frac{[S_n^*]}{[B_n^*]} + k_{pBS}}{k_{pSB} \frac{[S_n^*]}{[B_n^*]} + k_{pBB}} \right\} \quad (2-11)$$

Neste ponto, define-se a razão de reatividade. Ela expressa a competição entre os radicais de acordo com suas constantes de propagação.

$$r_s = \frac{k_{pSS}}{k_{pSB}} \quad (2-12)$$

$$r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBS}} \quad (2-13)$$

Portanto, r_s determina a preferência relativa de uma radical $[S^*]$ por monômero S ou B e os termos r_s e r_B definem a tendência do conjunto de monômeros em formar determinado tipo de copolímero. No sistema avaliado: $r_s = 0,64$ e $r_B = 1,38$ ARAÚJO (1997).

Definindo por F_i a fração molar do monômero i no copolímero em um determinado instante (composição instantânea) e f_i a fração molar do monômero i na mistura reacional, as equações que descrevem este sistema são:

$$F_S = 1 - F_B = \frac{d[S]}{d[S] + d[B]} \quad (2-14)$$

$$f_S = 1 - f_B = \frac{[S]}{[S] + [B]} \quad (2-15)$$

MAYO e LEWIS (1944) combinaram as equações 2-11 a 2-15, resultando na equação 2-16.

$$F_S = 1 - F_B = \frac{r_s \cdot f_s^2 + f_S \cdot f_B}{r_s \cdot f_s^2 + 2 \cdot f_S \cdot f_B + r_B \cdot f_B^2} \quad (2-16)$$

Numa reação em batelada o sistema apresenta diferença entre F_i e f_i e, portanto, pode-se estimar as composições instantânea (F_S) e acumulada (\overline{F}_S) do copolímero, utilizando-se as equações a seguir.

$$\frac{df_S}{dx} = \frac{f_S - F_S}{(1-x)} \quad (2-17)$$

que tem como solução analítica:

$$x = 1 - \left(\frac{f_S}{f_{S0}} \right)^a \left(\frac{f_B}{f_{B0}} \right)^b \left(\frac{F_{S0} - d}{F_S - d} \right)^g \quad (2-18)$$

$$a = \frac{r_B}{(1-r_B)} \quad (2-19)$$

$$b = \frac{r_S}{(1-r_S)} \quad (2-20)$$

$$g = \frac{1-r_S r_B}{(1-r_S)(1-r_B)} \quad (2-21)$$

$$d = \frac{1-r_B}{(2-r_S-r_B)} \quad (2-22)$$

No caso da composição acumulada do copolímero, calcula-se a quantidade de cada monômero presente através de um balanço mássico.

$$\overline{F_S} = \frac{\left(f_{S0} - f_S \cdot \frac{[M]}{[M]_0} \right)}{\left(1 - \frac{[M]}{[M]_0} \right)} = \frac{f_{S0} - f_S \cdot (1-x)}{x} \quad (2-23)$$

2.4 Fenômenos presentes na polimerização.

2.4.1 Formação de gel

O gel é resultado da reticulação da cadeia de polímero. Dependendo da área de aplicação do polímero pode ser desejável que o polímero apresente um valor especificado de teor de gel (polímero insolúvel). Por exemplo, polímeros reticulados com um teor de gel especificado podem ser utilizados na produção de membranas, materiais superabsorventes e resinas. Por outro lado, a formação indesejada de gel pode ocasionar alterações reológicas no látex, além de alteração no peso molecular do polímero.

2.4.2 Efeito Trommsdorff (Efeito Gel)

Quando são atingidas altas conversões, os radicais livres encontram um sistema composto na maior parte por polímero de elevado peso molecular que pode dificultar sua mobilidade no meio. Neste momento, a difusão dos radicais passa a ser mais lenta, reduzindo, conseqüentemente, taxa de terminação bimolecular. Com isso, o número médio de radicais por partícula cresce, gerando uma aceleração da velocidade de polimerização. O efeito gel é uma manifestação do efeito difusivo controlando o processo e que, segundo FRIIS e HAMIELEC (1976), depende de condições operacionais, como a concentração de iniciador, tamanho e número de partículas.

FORCADA (1990), para quantificar o efeito sobre as constantes de terminação, utilizou uma correlação empírica para ponderar a pseudo constante cinética de homoterminação. A abordagem das pseudo constantes cinéticas pode ser usada na presença e na ausência de efeito gel, sendo a_1 , b_1 e c_1 parâmetros empíricos.

$$\bar{c} = x_{gel} \cdot [k_{tAA}(P_A^{III})^2 + 2 \cdot k_{tAB} \cdot P_A^{III} \cdot P_B^{III} + k_{tBB}(P_B^{III})^2] \quad (2-24)$$

$$x_{gel} = [\exp(a_1 \cdot f_p^{III} + b_1 \cdot (f_p^{III})^2 + c_1 \cdot (f_p^{III})^3)]^2 \quad (2-25)$$

É importante destacar que o efeito de gel pode ocorrer mesmo na ausência de formação de gel, exemplos típicos são as polimerizações de estireno (S) e/ou de metacrilato de metila (MMA), nas quais o efeito gel é acentuado, mas não ocorre a formação de ramificações e/ou estruturas reticuladas, logo não é formado polímero insolúvel (gel).

2.5 Equilíbrio Termodinâmico

A relação de equilíbrio líquido-vapor é necessária para a solução de diversos problemas de engenharia.

O equilíbrio de um sistema PVT é estabelecido quando temperatura, pressão e composição em todas as fases são mantidas invariáveis. Entretanto, estas variáveis

possuem uma relação entre si, definida através de uma equação de estado. Desta maneira, a limitação de algumas delas já define o estado de equilíbrio do sistema. Este número de variáveis independentes é chamado de graus de liberdade do sistema e é dado pela regra das fases.

Considerando um sistema constituído de n componentes químicos distribuídos em p fases, submetido a uma temperatura T e pressão P , o número de variáveis em um sistema fechado é dado por $2+(n-1)\pi$. O número de equações deste sistema é $(\pi-1)n+r$, onde r é o número de restrições do sistema.

Por definição, o grau de liberdade de um sistema é o número de variáveis que podem ser especificadas para se obter um estado de equilíbrio através de uma equação de estado. Ele pode ser obtido pela diferença entre o número de variáveis necessárias para caracterizar um sistema e o número de equações que relacionam estas variáveis, conforme mostrado na equação 2-26.

$$F = 2 - p + n - r \quad (2-26)$$

O equilíbrio das fases pode ser determinado pela solução das i relações de equilíbrio, apresentados pela equação 2-27.

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2-27)$$

Em muitos ELV, a fase vapor de um sistema sob baixa pressão pode ser facilmente representado por uma equação de estado, por exemplo, a equação de virial de dois termos. Já a fase líquida pode ser descrita por uma equação representada por coeficientes de atividade. A fugacidade da espécie i na fase líquida e desta espécie da fase vapor são dadas, respectivamente, por:

$$f_i^L = g_i x_i f_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2-28)$$

$$f_i^V = f_i y_i P \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2-29)$$

2.5.1 Expressões para o cálculo do coeficiente de atividade

A princípio, os coeficientes de atividade podem ser obtidos pelas equações de estado. Como alternativas, existem equações que podem descrever o comportamento destes coeficientes de atividade em função da concentração do monômero. Dentre as inúmeras equações apresentadas pela literatura (PERRY, 1999), as equações de Van Laar, Margulles e Wilson, respectivamente equações 2-30, 2-31 e 2-32, foram escolhidas para ajuste dos resultados experimentais deste projeto.

$$\ln g_i = A_{ij} + \left(1 + \frac{A_{ij} \cdot x_i}{A_{ji} \cdot x_j} \right) \quad (2-30)$$

$$\ln g_i = x_j^2 (A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i) \quad (2-31)$$

$$\ln g_i = -\ln(x_i + x_j \cdot A_{ij}) + x_j \left(\frac{A_{ij}}{x_i + x_j \cdot A_{ij}} - \frac{A_{ji}}{x_j + x_i \cdot A_{ji}} \right) \quad (2-32)$$

2.6 Revisão de alguns trabalhos de relevantes ao projeto

ARAUJO et al. (2001) avaliaram os resultados experimentais e a modelagem de vários sistemas de copolimerização em emulsão, sendo 10 copolimerizações e 3 terpolimerizações envolvendo estireno, metacrilato de metila, acrilato de butila, butadieno, acetato de vinila, ácido acrílico e etileno. Foram estudados os efeitos da temperatura de polimerização, relação entre monômeros, relação água/monômero e concentrações de iniciador e emulsificante. Conversão, tamanho de partícula, composição do copolímero e teor de gel foram medidas em diversos tempos de reação. O objetivo deste trabalho foi obter um entendimento quantitativo da polimerização em emulsão através de um modelo matemático aplicado a monômeros amplamente aplicados na indústria e ampliar conhecimentos sobre diversas polimerizações, realizadas na mesma unidade experimental. Neste trabalho foi realizada uma comparação global dos resultados experimentais. Foi

notado que o teor de gel é maior em sistemas contendo acrilato de butila e butadieno e menor em sistemas contendo metacrilato de metila. Elevados números de partículas são obtidos em látex contendo ácido acrílico e butadieno. Em muitos sistemas, a integração da equação de Mayo-Lewis é adequada para explicar o desvio na composição do copolímero observado experimentalmente.

SALDIVAR et al. (2001), realizaram simulações utilizando os resultados experimentais de ARAÚJO (1997) para predição da evolução da conversão e do diâmetro médio de partícula, e compararam os resultados aos dados experimentais de reações em batelada de quatro sistemas de copolimerização do estireno em emulsão contendo: (1) metacrilato de metila (2) acrilato de butila, (3) butadieno e (4) ácido acrílico. Em cada um dos sistemas de polimerização foram avaliadas influências de cinco variáveis: concentração de iniciador e emulsificante, relação água/monômero, relação entre monômeros e temperatura. Após o ajuste de parâmetros desconhecidos ou incertos, o modelo foi capaz de prever quantitativamente o comportamento da conversão e apenas qualitativamente a evolução do diâmetro médio de partícula. Neste ponto notou-se a contribuição da nucleação de partículas pelo mecanismo micelar – considerado pelo modelo. Em alguns valores dos parâmetros ajustados foi notada dependência com a composição do copolímero. O único caso no qual o modelo não obteve uma predição satisfatória foi na predição do efeito da concentração do iniciador na taxa de polimerização em formulações ricas em butadieno. Foi notado também que o modelo é muito sensível ao valor dos coeficientes de difusão dos radicais monoméricos na partícula, que raramente é fornecido pela literatura. Foi concluído que é importante obter os valores destes parâmetros para permitir uma boa predição do modelo. Concluiu-se também que o modelo pode ser usado em aplicações práticas.

MAHDAVIAN e ABDOLLAHI (2004) estudaram o copolímero estireno / butadieno preparado com diferentes teores de ácido acrílico na ausência de emulsificante. O efeito deste monômero ácido na formação e crescimento de partícula foi investigado, além do número de partícula e o aumento da taxa de polimerização com o acréscimo do teor de ácido acrílico. Não foi notada diferença significativa na taxa de polimerização por partícula

em todos os experimentos. Os resultados mostraram que o número de partícula e a taxa de polimerização aumentam com o acréscimo da quantidade de ácido acrílico. Alguns parâmetros como taxa de polimerização e concentração de partículas na fase aquosa foram calculados.

DUCHESNE e MacGREGOR (2000) apresentaram uma nova metodologia para analisar processos em batelada e em semicontínuo para ser usada no desenvolvimento e otimização de processos. Foi apresentada uma nova proposta para o algoritmo de mínimos quadrados parciais (PLS) multi bloco, que serviram para avaliar efeitos das variáveis sobre a qualidade do produto. Para isso foram utilizados resultados de simulações do modelo para polimerização estireno/butadieno em emulsão. Esta metodologia aponta para a identificação de fatores de qualidade do produto que podem ser resultantes de efeitos acumulativos (quando é verificado após toda a batelada) ou de efeitos específicos do tempo (quando o efeito é verificado em períodos de tempos específicos), sendo estes associados ao estágio da polimerização.

JABBARI (2000) utilizou a metodologia de Monte Carlo para simular o efeito da ramificação longa tri-funcional e da reticulação tetra-funcional na distribuição de pesos moleculares na polimerização em emulsão do butadieno. Devida reação com a dupla ligação interna nas cadeias poliméricas, a polimerização do butadieno é usada para se avaliar os efeitos na microestrutura do polímero. Na simulação, reações elementares de propagação, iniciação, transferência de cadeia para o monômero, terminação por desproporcionamento, transferência para o polímero (para a ligação C-H), BN3, e reação com a dupla ligação interna C=C (CL4) das cadeias de polímero. Nas condições de simulações adotadas, foram obtidas distribuições bimodais de pesos moleculares, em faixas de conversões entre 20-75%.

ALDEEB et al. (2004) divulgou um trabalho interessante que investigou através de análise térmica calorimétrica as reações de dimerização e demais reações secundárias, utilizando métodos empíricos e computacionais para estimativas termodinâmicas. Em elevadas temperaturas, as estruturas cis- e trans- do 1,3-butadieno podem dimerizar em

reações exotérmicas, desencadeando um aumento na temperatura do meio reacional e uma série de reações secundárias, levando a um descontrole de composição e térmico do processo.

PLESSIS et al. (2001) avaliaram a influência do teor de estireno e tempo de alimentação na copolimerização com acrilato de butila na polimerização em emulsão utilizando sementes poliméricas. O processo foi realizado a 75°C com persulfato de potássio como iniciador, onde foram avaliadas a cinética de formação e a fração de gel, distribuição de pesos moleculares (MWD) e a quantidade de ramificações. Foram notadas influências do estireno sobre conversão, teor de gel, peso molecular médio e ramificação de cadeia. A manipulação da concentração de iniciador e a alimentação de monômeros não foram suficientes para controlar a formação de gel e o nível de ramificação. Um modelo matemático foi usado para prever a cinética, a fração de gel, o nível de ramificação e a MWD, além de permitir a avaliação do efeito do estireno na polimerização. Foi notado também que o acréscimo nas concentrações de estireno levaram ao decréscimo da conversão instantânea e da taxa de polimerização, além da redução do teor de gel e dos pesos moleculares médios.

ZUBITUR et al. (2004a e b) apresentam uma comparação entre modelo e resultados experimentais da polimerização em emulsão estireno/butadieno/ácido acrílico em semicontínuo, na presença de agente de transferência de cadeia (ATC). O modelo matemático leva em conta o mecanismo de formação de gel e o efeito de monômeros ácidos, além também da inibição causada pela presença de oxigênio e inibidores no monômero. Os resultados experimentais (teor de sólidos, monômero não reagido e teor de gel) apresentaram boa concordância com os resultados as simulações com o modelo. Algumas discrepâncias foram encontradas entre valores medidos e previstos para as concentrações de monômero não reagido, sendo este desvio atribuído à limitação difusional do butadieno.

ZUBITUR et al. (1999) apresentam em seu trabalho uma comparação do modelo matemático aos resultados experimentais da terpolimerização estireno/butadieno/ácido

acrílico em emulsão pelo processo semicontínuo na presença de agente de transferência de cadeia. No modelo proposto, considerou-se a formação de gel e o efeito do monômero acrílico. As inibições causadas pelo oxigênio e inibidores monoméricos também foram consideradas. Os resultados experimentais (teor de sólidos, monômero residual e teor de gel) e os resultados fornecidos pelo modelo mostraram-se em concordância. O modelo foi capaz de prever um período de inibição, característico em experimentos realizados na presença de oxigênio e/ou inibidores, bem como o conseqüente aumento da temperatura do sistema. O efeito difusional do butadieno no meio não foi levado em consideração pelo modelo, resultando em uma pequena discrepância entre os valores previstos e medidos. Com respeito ao efeito do butadieno e do ATC na formação do gel, foram notados menores teores de gel em sistemas com menores concentrações de butadieno (conseqüência da limitação na formação de reticulações) e em maiores concentrações de ATC (que limitam a cinética de crescimento de cadeia). Além disso, teores menores de gel foram obtidos em temperaturas menores de polimerização. O ATC não mostrou influência sobre o teor de sólidos e o teor de estireno residual. No entanto o modelo foi capaz de prever que o teor de gel é inversamente proporcional a concentração de ATC.

ARZAMENDI et al. (1994) elaboraram um modelo matemático para a cinética de ramificação de cadeias longas em polimerização em emulsão. O modelo desenvolvido prediz os pesos moleculares a partir dos momentos da distribuição de peso molecular e foi utilizado para analisar os efeitos de diferentes estratégias de adição de monômero nos pesos moleculares. Neste trabalho, foi verificada a formação de gel quando é significativa a existência da transferência de cadeia ao polímero e a terminação ocorre por combinação, além também da formação de gel pela propagação de radicais envolvendo as duplas ligações presentes nas cadeias poliméricas.

MITCHEL e WILLIANS (1948) discutiram em seu trabalho o efeito da composição dos monômeros na conversão a 50°C. CARR et al (1950) estudaram o efeito do tipo de emulsificante para a polimerização do estireno e butadieno na relação 75/25. BURNET (1970) estudou a taxa de reação e o fenômeno de reticulação em diferentes temperaturas.

SAYER (1994) usou um modelo dinâmico para a simulação de reatores contínuos de copolimerização estireno e butadieno a frio. Posteriormente, SAYER (1999), realizou um estudo experimental de reações semicontínuas de copolimerização em emulsão de acrilato de butila e metacrilato de metila, utilizando ATC, além de desenvolver um modelo matemático e estudar diversas estratégias de controle ótimo que viabilizam sem a redução do tempo de reação e a obtenção de um copolímero de composição e distribuição de pesos moleculares pré-estabelecidos.

ARZAMENDI e ASUA (1995) desenvolveram um modelo matemático para a obtenção da distribuição do peso molecular e da fração e ponto de gel em polimerizações em emulsão. O modelo contabiliza o compartilhamento dos radicais livres no sistema e as mudanças ocorridas no meio reacional. A técnica de fracionamento numérico permitiu uma melhor descrição da distribuição do peso molecular. Neste trabalho também foi verificada, através de simulações, a formação de gel em sistemas nos quais são consideradas as transferências de cadeia ao polímero e a terminação ocorre unicamente por combinação.

FÈVOTTE et al (1998) apresentaram em seu trabalho um modelo de estimação em tempo real da evolução da copolimerização em emulsão e realizou ensaios experimentais de metacrilato de metila e acetato de vinila. O modelo baseou-se nos resultados de medidas calorimétricas do processo para obter a conversão dos monômeros.

SANTOS et al (1998) relataram em seu estudo sobre o particionamento entre as fases que estireno e acrilato de butila depende fortemente da temperatura e não do pH ou da concentração das fases orgânica ou aquosa no sistema.

CASELLA et al. (2003) apresentou um modelo matemático genérico para o processo em batelada de polimerização em emulsão de diversos sistemas: estireno e metacrilato de metila, estireno e acrilato de butila, acrilato de butila e metacrilato de metila e acrilato de metila e acetato de vinila. O modelo foi utilizado para se prever conversão, o tamanho médio de partículas, a composição do polímero e o número de partículas. Em qualquer modelo são requeridos parâmetros, que frequentemente são desconhecidos, comprometendo muitas vezes a boa representação do modelo. Neste trabalho, parâmetros

como taxas de entrada dos radicais nas micelas e nas partículas de polímero puderam ser estimados e validados através de resultados experimentais.

Dentre os trabalhos avaliados sobre técnicas de caracterização, SHAW e ANDERSON (1983) apresentaram uma interessante aplicação da cromatografia gasosa por headspace para obtenção do coeficiente de atividade de solventes orgânicos relativamente não voláteis. Posteriormente, ALONSO et al. (1987) aplicou a metodologia em um sistema estireno e acrilonitrila em emulsão em conjunto com um modelo de equilíbrio.

ARAUJO et al. (2002) destacam a importância em se reduzir a quantidade de monômero residual presente no látex até condições aceitáveis e seguras. São relatadas neste trabalho as principais técnicas aplicadas na indústria e os critérios que influenciam na escolha mais adequada. Neste trabalho também são apresentados os principais fatores que levam ao acúmulo de monômero residual no látex.

2.7 Conclusões

A revisão da literatura foi dedicada a obtenção de trabalhos que visassem a otimização de reações de copolimerização em emulsão que envolvessem modelos matemáticos fenomenológicos e ensaios experimentais. Muitos trabalhos de polimerização em emulsão foram encontrados, todos abordando diversas metodologias, a maioria abordando sistemas de copolimerização diferentes do estudado. No caso de sistemas de copolimerização de estireno e butadieno, poucos foram os trabalhos encontrados.

Apesar de ser um produto de grande importância para as indústrias têxteis, papelaria, de pneumáticos e de construção civil, poucos são os estudos publicados que fornecem informações suficientes e detalhadas sobre este processo, dificultando muito a ampliação dos estudos e o conhecimento. Isto contrasta com a importância que foi dada em sua descoberta quando surgiram as primeiras teorias clássicas da polimerização em emulsão, definidas inclusive a partir do sistema estireno/butadieno.

Processos de copolimerização podem ser amplamente estudados de acordo com a aplicação desejada, o que envolve uma grande diversidade de formulações de produção. A maioria dos trabalhos procura estudar o processo de copolimerização e os fenômenos envolvidos. Estudos envolvendo copolimerizações de estireno e butadieno nos quais são avaliados diferentes aditivos, estabilizantes e formulações não foram encontrados. Estes trabalhos parecem ser mais freqüentemente desenvolvidos em caráter pontual, justamente por se tratar de uma especialidade química de alto valor agregado e de grande amplitude de estudos. Assim, boa parte deste conhecimento é característico nas indústrias do gênero que acabaram desenvolvendo suas tecnologias próprias.

Seguindo uma linha alternativa de estudo onde o processo de copolimerização é estudado, os esforços se voltaram a tentativas de aumento de produtividade através de interferências sobre taxas e tipos de alimentações e temperatura de reação, utilizando, além de ensaios em laboratório, um modelo matemático do processo.

Capítulo 3

Modelagem Matemática da Copolimerização

Estireno/Butadieno em Emulsão

Este capítulo detalha o modelo matemático que descreve o processo de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão. Este modelo prevê a evolução de tamanho médio e número de partículas, conversão dos monômeros, pesos moleculares médios, composição do copolímero e pressão de operação do sistema durante as reações.

O modelo matemático se baseia no trabalho previamente publicado por ARAÚJO E GIUDICI (2003) para a copolimerização de acetato de vinila e acrilato de butila em emulsão, sendo neste trabalho modificado para simular o processo de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão. Adicionalmente, foram incluídas equações de equilíbrio líquido-vapor para estimar o comportamento da pressão e da composição da fase gasosa. Além disso, o modelo apresentado por CASELLA (1999) foi utilizado para a estimação de diversos parâmetros. Este modelo também foi modificado para representar o sistema em estudo.

O modelo foi usado para avaliar a influência das variáveis de processo (vazões e concentrações de monômeros, iniciador e agente de transferência de cadeia e temperatura de polimerização), que foram manipuladas de acordo com os experimentos realizados, literatura específica e conhecimento adquirido, sobre o comportamento do processo. Este foi representado através da conversão e da taxa de polimerização, fortes indicadores de produtividade, e das propriedades do copolímero e do látex, que fornecem condições para avaliação e otimização do processo de polimerização.

3.1 Introdução

O modelo proposto foi construído com base em equações de balanço de massa dos principais componentes do sistema de copolimerização, repartidos entre as fases existentes, além de equações de balanço populacional para o número total de partículas no meio reacional e equilíbrio de fases.

A resolução do sistema de equações algébrico-diferenciais é feita utilizando o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1982), desenvolvido em Fortran. Visando a obtenção de um modelo global no qual os mesmos parâmetros podem ser utilizados para reações de copolimerização de Estireno e Butadieno realizadas sob uma ampla faixa de condições operacionais, a modelagem foi dividida em etapas. Em uma primeira etapa, utilizou-se resultados de diversas copolimerizações de estireno e butadieno em batelada apresentados por ARAUJO (1997) para adequação e ajuste preliminar do modelo. Na etapa seguinte, o modelo foi modificado para simular reações em semicontínuo na presença de ácido acrílico e agente de transferência de cadeia. Neste caso, os resultados das simulações com o modelo foram comparados aos resultados da etapa experimental deste projeto de pesquisa.

Poucos são os trabalhos que fornecem informações suficientes e detalhadas sobre este processo de polimerização, o que dificulta a ampliação dos estudos. Como na grande maioria dos modelos matemáticos, nem todos os parâmetros são encontrados na literatura, principalmente quando se trata de um processo regido por fenômenos que ainda não são completamente compreendidos, como os parâmetros e/ou equações que descrevem as taxas de entrada dos radicais nas partículas e o número médio de radicais por partículas. Nestes casos, alguns caminhos podem ser seguidos: determinação experimental de parâmetros, adoção de valores de processos semelhantes ou estimação paramétrica. Neste projeto a estimação não-linear foi utilizada para obtenção de alguns parâmetros não fornecidos pela literatura.

Dentre algumas características especiais do modelo de copolimerização de estireno e butadieno incluídas no presente projeto estão a distribuição de diversos componentes do meio reacional entre as fases líquida e vapor e as reações de propagação com as duplas ligações internas do polibutadieno, estas reações são responsáveis pela formação de ramificações e a reticulação do polímero, influenciando as propriedades reológicas do látex.

3.2 Elaboração do modelo de copolimerização de Estireno e Butadieno em emulsão

Na elaboração do modelo cinético, foram consideradas as principais reações elementares do processo, baseadas nas seguintes hipóteses:

- Temperatura constante ao longo da reação
- Tanque perfeitamente misturado.
- A concentração de monômeros no meio (gotas de monômero, partículas e na fase aquosa) está em equilíbrio termodinâmico.
- Radicais em estado pseudo-estacionário.
- Nucleação micelar e homogênea (depende da solubilidade do monômero na fase aquosa).
- Partículas poliméricas esféricas apresentando o mesmo tamanho.
- As constantes cinéticas independem do comprimento de cadeia.
- A reatividade dos radicais é determinada pela última unidade monomérica.
- Os efeitos de coagulação entre partículas são desprezados.
- As fases líquida e vapor estão em equilíbrio.

As etapas da copolimerização consideradas no modelo são mostradas a seguir.

Iniciação	$I_2 \xrightarrow{kd} 2R^*$ $R^* + B \xrightarrow{k_1} B_{n+1}^*$ $R^* + S \xrightarrow{k_1} S_{n+1}^*$
Propagação	$S_n^* + S \xrightarrow{kpSS} S_{n+1}^*$ $S_n^* + B \xrightarrow{kpSB} B_{n+1}^*$ $B_n^* + S \xrightarrow{kpBS} S_{n+1}^*$ $B_n^* + B \xrightarrow{kpBB} B_{n+1}^*$
Transferência de cadeia para monômero	$S_n^* + S \xrightarrow{kfmSS} \Lambda_n + S_1^*$ $S_n^* + B \xrightarrow{kfmSB} \Lambda_n + B_1^*$ $B_n^* + S \xrightarrow{kfmBS} \Lambda_n + S_1^*$ $B_n^* + B \xrightarrow{kfmBB} \Lambda_n + B_1^*$
Transferência de cadeia para agente (ATC)	$S_n^* + ATC \xrightarrow{kfxS} \Lambda_n + ATC_1^*$ $B_n^* + ATC \xrightarrow{kfxB} \Lambda_n + ATC_1^*$
Transferência de cadeia para polímero	$S_n^* + \Lambda_{Sm} \xrightarrow{kfpSS} \Lambda_n + S_m^*$ $S_n^* + \Lambda_{Bm} \xrightarrow{kfpSB} \Lambda_n + B_m^*$ $B_n^* + \Lambda_{Sm} \xrightarrow{kfpBS} \Lambda_n + S_m^*$ $B_n^* + \Lambda_{Bm} \xrightarrow{kfpBB} \Lambda_n + B_m^*$
Reações com duplas ligações internas	$S_n^* + \Lambda_{Sm} \xrightarrow{kffcSS} S_{m+n}^*$ $S_n^* + \Lambda_{Bm} \xrightarrow{kffcSB} B_{m+n}^*$ $B_n^* + \Lambda_{Sm} \xrightarrow{kffcBS} S_{m+n}^*$ $B_n^* + \Lambda_{Bm} \xrightarrow{kffcBB} B_{m+n}^*$
Terminação por combinação	$S_n^* + S_m^* \xrightarrow{kccSS} \Lambda_{n+m}$ $S_n^* + B_m^* \xrightarrow{kccSB} \Lambda_{n+m}$ $B_n^* + B_m^* \xrightarrow{kccBS} \Lambda_{n+m}$
Terminação por desproporcionamento	$S_n^* + S_m^* \xrightarrow{ktdSS} \Lambda_n + \Lambda_m$ $S_n^* + B_m^* \xrightarrow{ktdSB} \Lambda_n + \Lambda_m$ $B_n^* + S_m^* \xrightarrow{ktdBS} \Lambda_n + \Lambda_m$ $B_n^* + B_m^* \xrightarrow{ktdBB} \Lambda_n + \Lambda_m$

No desenvolvimento do modelo foram considerados os balanços mássicos de todas as espécies presentes no meio (monômero, água, polímero, emulsificante, iniciador, radicais monoméricos) na fase líquida (monomérica, aquosa e partícula) e gasosa. As concentrações dos compostos foram definidas através da partição entre as fases, apresentado no item 3.2.11. De uma forma geral, as equações de balanço são definidas:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{taxa} \\ \text{de} \\ \text{acúmulo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{taxa} \\ \text{de} \\ \text{entrada} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{taxa} \\ \text{de} \\ \text{saída} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{taxa} \\ \text{de} \\ \text{consumo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{taxa} \\ \text{de} \\ \text{formação} \end{array} \right\}$$

3.2.1 Considerações do modelo para o equilíbrio de fases

No processo estudado, a pressurização, a temperatura e as características dos monômeros, em especial o butadieno, geram uma fase vapor no reator. Para se implementar um sistema de controle de composição, é extremamente importante relacionar como a composição do espaço vapor do reator interfere na composição do polímero de estireno e butadieno.

O meio reacional em estudo consiste em dois estágios, como mostrado na Figura 3-1. O primeiro estágio é caracterizado pela presença das fases monomérica (gota), aquosa e polimérica, como descrito pela teoria clássica de polimerização, além da fase vapor. A fase gota fica em contato direto com a fase aquosa, com isso a composição de ambas as fases permanecem em equilíbrio entre si e com a fase vapor. O desaparecimento da fase gota define o início do segundo estágio. Durante este estágio, segundo ALONSO et al. (1987), os monômeros adsorvidos pelas partículas da fase aquosa não podem ser descritos pelo equilíbrio entre as fases líquidas nem pelo equilíbrio de adsorção líquido-sólido.

No balanço de massa dos monômeros e da água existe a consideração que a massa total do componente é a soma do componente presente na fase líquida (m_i^L) e na fase gasosa (m_i^V), como mostrado na equação 3.1.

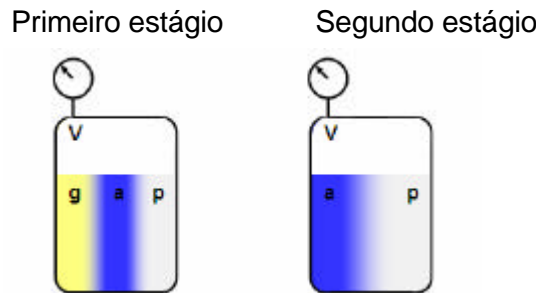


Figura 3-1. Estágios de equilíbrio das fases a polimerização em emulsão.

$$m_i = m_i^V + m_i^L \quad (3-1)$$

A composição da fase gasosa foi obtida através da equação que descreve o equilíbrio líquido vapor (ELV), equação 3.4, enquanto que a massa do componente na fase líquida foi obtida através da equação de balanço mássico (equação 3.2) e dos cálculos de partição dos compostos (item 3.2.11). Maiores detalhes sobre o modelo e os resultados do ELV são apresentados no Capítulo 5.

3.2.2 Balanço de massa dos monômeros.

Nas equações de balanço de massa global dos monômeros é importante considerar o número de radicais poliméricos no local da reação (partícula de polímero). Desta forma define-se o número médio de radicais por partícula de polímero (\bar{n}) que neste trabalho foi obtido a partir do método descrito por UGELSTAD et al. (1967), apresentado no item 3.2.10. Os monômeros são consumidos na fase polimérica (III) e devida baixa solubilidade dos monômeros na fase aquosa (II), o seu consumo na fase aquosa é desprezível.

$$\frac{d([m_i] \cdot V_R)}{dt} = [m_{ie}] \cdot q_e - [m_i] \cdot q_s - \frac{\bar{n} \cdot N_p}{N_a} [m_i]^{III} (k_{pii} \cdot P_i^{III} + k_{pij} \cdot P_j^{III}) \cdot V_R \quad (3-2)$$

onde P_i^{III} e P_j^{III} são as probabilidades dos radicais apresentarem uma unidade monomérica do tipo $i=S$ ou $j=B$ na extremidade, que são dadas por:

$$P_S^{III} = \frac{k_{pBS} \cdot [m_S]^{III}}{(k_{pBS} \cdot [m_S]^{III} + k_{pSB} \cdot [m_B]^{III})} \quad (3-3)$$

$$P_B^{III} = 1 - P_S^{III}$$

e $[m_S]^{III}$ e $[m_B]^{III}$ são, respectivamente, as concentrações mássicas de monômeros S e B nas partículas. Estas concentrações são resultado da partição dos monômeros nas fases existentes, cujo cálculo é apresentado no item 3.2.11.

A equação 3-2 considera-se a aproximação da cadeia longa (*LCA – Long Chain Approximation*), ou seja, as quantidades de monômero consumidas nas reações de iniciação e de transferência de cadeia para o monômero são desprezíveis comparadas com o monômero consumido na propagação.

Como os monômeros podem compor a fase gasosa do reator. Definida por m_i^V a massa de monômero na fase vapor, a equação diferencial que descreve o equilíbrio entre as fases líquido-vapor é descrita por:

$$\frac{dm_i^V}{dt} = K_L \cdot a_{TM} \cdot (P \cdot y_i - P_i^{sat} \cdot f_i^{II} \cdot g_i^{II}) \quad (3-4)$$

No equilíbrio, o fluxo de massa entre a fase líquida e a fase gasosa é nulo. Desta forma, Quando este fluxo existe, o parâmetro de transferência de massa, $K_L \cdot a_{TM}$, deve ser estimado. Sendo K_L a constante de transferência de massa e a_{TM} a área interfacial gás-líquido, a estimativa de seu valor é apresentada com detalhes no Capítulo 5.

O coeficiente de atividade da fase líquida foi fornecido pela equação de Wilson, sendo os parâmetros da equação obtidos empiricamente através de resultados experimentais de cromatografia gasosa. Os detalhes são apresentados no Capítulo 5.

3.2.3 Balanço de massa do Iniciador

A decomposição do iniciador ocorre termicamente e origina dois radicais. Estes radicais reagem com uma molécula de monômero presente na fase aquosa, originando um radical contendo uma unidade monomérica. Por ser uma etapa mais lenta, somente a dissociação do iniciador é considerada na cinética. A equação 35, abaixo, descreve o balanço de massa do iniciador.

$$\frac{d([I] \cdot V_R)}{dt} = [I]_e \cdot q_e - [I] \cdot q_s - k_d \cdot [I] \cdot V_R \quad (3-5)$$

3.2.4 Balanço de massa do agente de transferência de cadeia (x).

O balanço de agente de transferência de cadeia (ATC) – indicado pelo subscrito x nas equações – é apresentado a seguir. Assume-se que, devida baixa solubilidade do componente em água, ele encontra-se nas fases monomérica e polimérica.

$$\frac{d([m_x] \cdot V_R)}{dt} = [m_x]_e \cdot q_e - [m_x] \cdot q_s - \frac{\bar{n}N_p}{N_a} [m_x] (k_{fxS} \cdot P_i^{III} + k_{fxB} \cdot P_j^{III}) \cdot V_R \quad (3-6)$$

3.2.5 Balanço de massa de água

No caso do balanço mássico da água no reator, alterações mássicas são causadas apenas pela entrada ou saída de água no sistema.

$$\frac{d([w] \cdot V_R)}{dt} = [w]_e \cdot q_e - [w] \cdot q \quad (3-7)$$

3.2.6 Balanço do copolímero

O balanço mássico que descreve a variação da concentração de polímero no reator é:

$$\frac{d([P].V_R)}{dt} = [P_e].q_e - [P].q_s + \frac{\bar{n}.N_p}{N_A} \{k_{pS} \cdot [M_S]^{III} + k_{pB} \cdot [M_B]^{III}\} V_R$$

$$k_{pS} = k_{pSS} \cdot P_S^{III} + k_{pBS} \cdot P_B^{III}$$

$$k_{pB} = k_{pBB} \cdot P_B^{III} + k_{pSB} \cdot P_S^{III}$$
(3-8)

Novamente adotou-se a aproximação da cadeia longa.

3.2.7 Balanço de emulsificante

A equação que descreve o balanço de massa do emulsificante no reator é:

$$\frac{d([E].V_R)}{dt} = [E]_e \cdot q_e - [E] \cdot q$$
(3-9)

No reator, o emulsificante pode ser encontrado em 4 diferentes fases: a) na fase aquosa, b) na forma de micelas, c) adsorvido na superfície das partículas ou d) adsorvido na superfície das gotas de monômero, como apresentado na Figura 3-2.

Apesar do emulsificante estar adsorvido na superfície das gotas de monômeros, como as gotas de monômero são muito maiores que as partículas e as micelas, a área superficial total destas é pequena tornando esta quantidade desprezível comparada a área superficial das partículas onde o emulsificante pode se adsorver e das micelas.

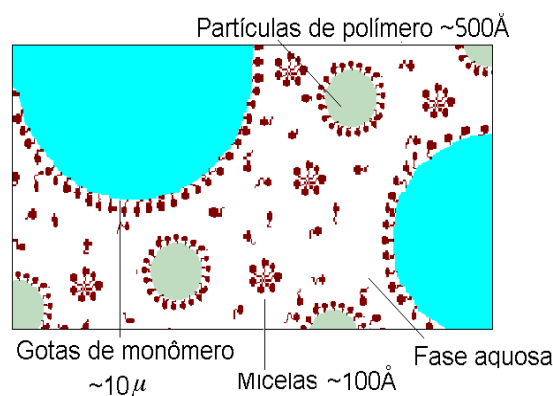


Figura 3-2 Distribuição de emulsificante no sistema de copolimerização em emulsão.

Desta forma, pode-se representar a massa total de emulsificante no reator pela soma das massas de emulsificante livre na fase aquosa ($V_R^{II} \cdot [E]^{II}$), a massa de emulsificante que forma as micelas ($b \cdot N_{mic}$) e a massa de emulsificante adsorvido na superfície das partículas ($A_{pt} \cdot [E]^{ads}$).

$$V_R \cdot [E] = V_R^{II} \cdot [E]^{II} + b \cdot N_{mic} + A_{PT} \cdot [E]^{ads} \quad (3-10)$$

onde $[E]^{II}$ é a concentração de emulsificante na fase aquosa, A_{PT} a área superficial total recoberta por um mol de emulsificante e $[E]^{ads}$ é a concentração de emulsificante adsorvido nas partículas de polímero. A variável b representa a massa de emulsificante por micela, obtida através da equação:

$$b = \frac{PME \cdot 4 \cdot \rho \cdot r_m^2}{a_s} \quad (3-11)$$

onde r_m representa o raio de uma micela e a_s é a área superficial recoberta por um mol de emulsificante.

A concentração de emulsificante está diretamente relacionada à formação de micelas. Assim são definidas situações diferentes para o cálculo da partição do emulsificante: quando a concentração do emulsificante está acima ou abaixo da concentração micelar crítica (CMC).

As quantidades de emulsificante em cada local são obtidas conhecendo-se a CMC, o PME e a a_s do emulsificante usado. No balanço mássico, ele definirá se existe ou não excesso de emulsificante no meio. Assim, as variáveis $[E]^{II}$, $[E]^{ads}$ e N_{mic} devem ser calculadas de acordo com o caso ao qual está sujeito:

CASO 1: quando existe excesso de emulsificante no meio. Neste caso, as micelas são formadas pelo excesso de emulsificante existente no meio e a concentração de emulsificante na fase aquosa é igual a CMC. A concentração de emulsificante adsorvido nas partículas é igual à concentração de saturação.

$$[E]^{II} = CMC \quad (3-12)$$

$$[E]^{ADS} = [E]^{SAT} = PME / a_s \quad (3-13)$$

Neste caso, as micelas são calculadas pelo balanço de massa do emulsificante:

$$N_{mic} = \frac{E - V_R'' [E]'' - A_{pt} [E]^{ads}}{b} \quad (3-14)$$

CASO 2 não há excesso de emulsificante. Neste caso, não há formação de micelas e o emulsificante fica distribuído preferencialmente sobre as partículas, pois possuem uma área superficial total muito maior, além também de promover a estabilidade das partículas.

$$[E]^{ADS} = \frac{PME \cdot q}{a_s} \quad (3-15)$$

A adsorção sobre as partículas deve obedecer a uma isoterma de adsorção, representada por q , a fração de área coberta pelo emulsificante.

$$q = \frac{[E]'' \cdot k'}{1 + [E]'' \cdot k} \quad (3-16)$$

sendo k' o coeficiente de adsorção de emulsificante pelas partículas.

Para este caso, $N_{mic} = 0$ e o equacionamento resulta numa equação do segundo grau:

$$V_R \cdot [E] = V_R'' \cdot [E]'' + A_{PT} \cdot \frac{PME}{a_s} \cdot \frac{[E]'' \cdot k'}{1 + [E]'' \cdot k}$$

$$V_R'' \cdot k' \cdot ([E]'')^2 - \left[V_R'' + \frac{A_{PT} \cdot PME \cdot k'}{a_s} - V_R \cdot [E] \cdot k' \right] \cdot [E]'' - V_R \cdot [E] = 0 \quad (3-17)$$

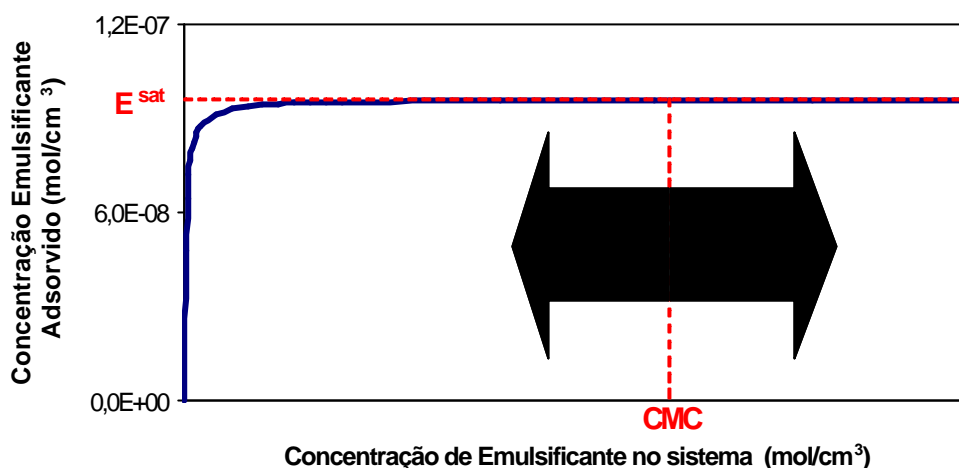


Figura 3-3. Variação da concentração de emulsificante adsorvido nas partículas de polímero.

A Figura 3-3 justifica graficamente a necessidade de se aplicar cálculos diferentes na determinação da distribuição do emulsificante. Na Figura 3-3 pode-se notar que a quantidade de emulsificante adsorvida cresce rapidamente em um perfil hiperbólico, a medida que a quantidade de emulsificante livre no sistema aumenta. Isto ocorre até que a quantidade de emulsificante presente atinja a concentração micelar crítica, determinando o início do Caso 1. A partir deste valor, a concentração de emulsificante adsorvido atinge seu valor de saturação e praticamente é mantido constante (E^{sat}), indicando assim a presença de micelas. Concentrações de emulsificante abaixo da CMC caracterizam o Caso 2. Numericamente, E^{sat} equivale ao valor de PME/a_s (mol de emulsificante/unidade de área) e é uma característica dos tipos de emulsificante e polímero.

3.2.8 Balanços dos radicais na fase aquosa.

A concentração de radicais na fase aquosa $[R_{Tot}]$ depende de várias propriedades físico-químicas – como concentração e solubilidade – dos compostos presentes no sistema. Para calculá-la, considera-se a hipótese do estado pseudo-estacionário destes radicais.

O balanço destes radicais é obtido através da soma de todos os radicais presentes na fase aquosa.

$$[R_{tot}] = \sum_{h=1}^{j_{crit}-1} [R_h] \quad (3-18)$$

No sistema em estudo, o radical cresce até o tamanho z , quando pode entrar em uma partícula ou micela (originando uma nova partícula através do mecanismo de nucleação micelar (SMITH e EWART, 1948) ou continuar o crescimento na fase aquosa até atingir no máximo o comprimento de $j_{crit}-1$. Ao atingir o tamanho j_{crit} , o radical forma uma nova partícula através do mecanismo de nucleação homogênea (FITCH e TSAI, 1971). A Figura 3-4 ilustra o comportamento do crescimento do radical polimérico.

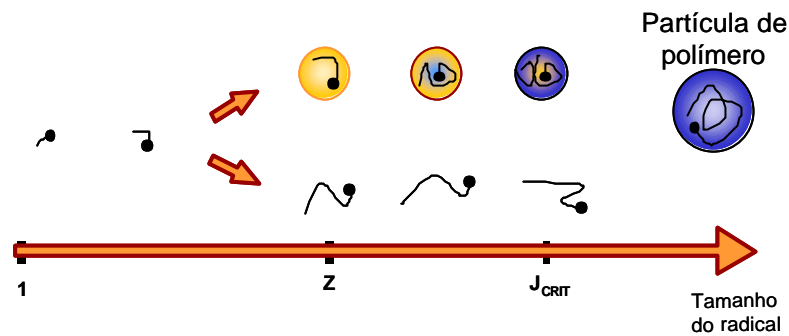


Figura 3-4. Ilustração das fases do crescimento de um radical polimérico

Desta forma, pode-se descrever o balanço de radicais na fase aquosa de acordo com o tamanho do radical. Os índices subscritos *aq* e 2 e sobrescrito //, caracterizam a fase aquosa.

Radicais de comprimento $h = 1$:

$$[R_1]_{aq} = \frac{2fk_I[I]}{k_{p2S} \cdot [S]^{II} + k_{p2B}[B]^{II} + k_{t2} \cdot [R_{tot}]}$$

$$k_{p2S} = k_{p2SS} \cdot P_S^{II} + k_{p2BS} \cdot P_S^{II} \quad (3-19)$$

$$k_{p2B} = k_{p2BB} \cdot P_B^{II} + k_{p2SB} \cdot P_S^{II}$$

$$k_{t2} = k_{t2SS} \cdot P_S^{II} \cdot P_S^{II} + 2 \cdot k_{t2BS} \cdot P_S^{II} \cdot P_B^{II} + k_{t2BB} \cdot P_B^{II} \cdot P_B^{II}$$

$$[S] = [M_S] / PMS \quad (3-20)$$

Para radicais com tamanhos entre 2 e $z-1$:

$$[R_h] = \frac{I \cdot [R_h]}{\Psi} \quad (3-21)$$

sendo

$$I = k_{p2S} + k_{p2B} \quad (3-22)$$

$$\Psi = k_{p2S} + k_{p2B} + k_{t2} \cdot [R_{tot}] \quad (3-23)$$

Pode-se definir a , a relação entre I e y , da seguinte forma:

$$[R_h] = [R_1] \cdot a^{h-1} \rightarrow [R_{z-1}] = [R_1] a^{z-2} \quad (3-24)$$

Para radicais de tamanhos entre z e $j_{crit}-1$:

$$[R_h] = [R_{h-1}] \cdot b \quad (3-25)$$

$$b = \frac{I}{\Psi + \left(k_e \cdot \frac{N_p}{N_A} + k_{am} \cdot \frac{N_{mic}}{N_A} \right) \frac{1}{V_R}} \quad (3-26)$$

Onde k_e e k_{am} são as velocidades de entrada dos radicais nas partículas e nas micelas, respectivamente. Estas velocidades são calculadas pelas seguintes equações:

$$k_e = f_{ke} \cdot 4 \cdot p \cdot D_W \cdot N_A \cdot R_{pinch} \quad (3-27)$$

$$k_{am} = f_{kam} \cdot 4 \cdot p \cdot D_W \cdot N_A \cdot r_m \quad (3-28)$$

Onde f_{ke} e f_{kam} são as eficiências de entrada dos radicais na partícula e na micela, respectivamente, D_w é o coeficiente de difusão dos radicais na fase aquosa, R_{pinch} é o raio de uma partícula polimérica inchada por monômero e r_m o raio de uma micela.

Apesar dos valores de k_e e k_{am} serem calculados a partir das equações 3-27 e 3-28, neste trabalho estes valores foram estimados através de resultados experimentais (ARAUJO, 1999). A metodologia é descrita no item 3.3.1 deste capítulo.

De acordo com as equações apresentadas, obtém-se a concentração de radicais de comprimento h pela equação:

$$[R_h] = [R_{z-1}] \cdot \mathbf{b}^{h-z+1} \rightarrow [R_h] = [R_1] \mathbf{a}^{z-2} \cdot \mathbf{b}^{h-z+1} \quad (3-29)$$

De forma resumida, a concentração total de radicais de comprimento até $j_{crit} - 1$ é definida por:

$$[R_{tot}] = [R_1] \left(1 + \sum_{h=2}^{z-1} \mathbf{a}^{h-1} + \mathbf{a}^{z-2} \sum_{h=z}^{j_{crit}-1} \mathbf{b}^{h-z+1} \right) \quad (3-30)$$

Sendo a concentração de radicais que podem entrar nas partículas definida pelo termo:

$$[R_{tent}] = [R_1] \mathbf{a}^{z-2} \sum_{h=z}^{j_{crit}-1} \mathbf{b}^{h-z+1} \quad (3-31)$$

O cálculo da concentração total de radicais na fase aquosa é iterativo porque $[R_1]$ depende de $[R_{tot}]$.

3.2.9 Balanço Populacional

A equação de balanço de partículas considera os mecanismos de nucleação micelar e homogênea:

$$\frac{dN_p}{dt} = (k_{am} \cdot N_{mic} \cdot [R_{tent}]) + \left(N_a \cdot V'' \cdot [R_{jcrit-1}] \cdot \sum_{i=S,B} [M_i]'' \right) \quad (3-32)$$

3.2.10 Balanço do número médio de radicais por partícula

O número médio de radicais presentes em uma partícula de polímero (\bar{n}) influencia diretamente a taxa da reação. Em sua estimativa, três fenômenos característicos de sistemas em emulsão são considerados: a entrada de radicais nas partículas (\bar{r}), a saída destes radicais da partícula (\bar{k}) e a terminação destes radicais dentro da partícula (\bar{c}).

Para calcular o número médio de radicais, um balanço populacional deve ser escrito para partículas contendo zero, um, dois ou mais radicais por partícula. A solução deste balanço populacional pode ser obtida adotando-se a hipótese do estado pseudo-estacionário para os radicais.

Adotando a hipótese do estado pseudo-estacionário no balanço de partículas, tem-se uma série de equações algébricas para partículas com zero, um, dois ou mais radicais. Assumindo uma distribuição de partículas monodispersa, O'TOOLE (1968) resolveu estas equações algébricas. Posteriormente, foi proposta a solução em termos da função de Bessel modificada, fornecendo uma expressão para (\bar{n}). UGELSTAD et al. (1967) propuseram a seguinte expressão como uma solução numérica aproximada (expansão em séries de frações parciais):

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a^2/4}{m+0 + \frac{a^2/4}{m+1 + \frac{a^2/4}{m+2 + \frac{a^2/4}{\dots}}}} \quad (3-33)$$

onde a e m são, respectivamente, os termos de comparação entrada/terminação (\bar{r}/\bar{c}) saída/terminação (\bar{k}/\bar{c}):

$$a^2 = \frac{8 \cdot \bar{r}}{c} \quad (3-34)$$

$$m = \frac{\bar{k}}{c} \quad (3-35)$$

Para o cálculo da taxa de entrada de radicais da fase aquosa é importante definir a concentração de radicais de comprimento entre z e j_{crit-1} e a coeficiente de entrada de radicais nas partículas (k_e).

$$\bar{r} = \frac{k_e \cdot [R_{Tent}] \cdot N_A \cdot v_p}{f_p^{III}} \quad (3-36)$$

A pseudo-constante de terminação de radicais pode ser calculada através da equação apresentada a seguir:

$$\bar{c} = \left[k_{tAA} (P_A^{III})^2 + 2 \cdot k_{tAB} \cdot P_A^{III} \cdot P_B^{III} + k_{tBB} (P_B^{III})^2 \right] \quad (3-37)$$

Finalmente, a taxa de saída dos radicais das partículas pode ser calculada através das equações descritas a seguir. No entanto, sistemas compostos por estireno e butadieno possuem uma taxa de saída desprezível, comparada à terminação dos radicais.

$$\bar{k} = k_A + k_B \quad (3-38)$$

$$k_j = k_{0j} \frac{(k_{fAj} \cdot P_A^{III} + k_{fBj} \cdot P_B^{III}) \cdot [M]^{III}}{b_j \cdot k_{0j} + k_{pjA} \cdot [A]^{III} + k_{pjB} \cdot [B]^{III}} \quad (3-39)$$

$$k_{0j} = \frac{12 \cdot D_{wj} / (k_j^p \cdot d_p^2)}{1 + 2D_{wj} / (k_j^p \cdot d_p)} \quad (3-40)$$

sendo β_j a probabilidade de um radical monomérico do tipo j reagir na fase aquosa por propagação ou terminação.

3.2.11 Partição dos monômeros entre as fases

Para o cálculo das concentrações dos componentes em cada uma das fases presentes, é importante lembrar que o sistema estudado possui as fases líquida e vapor. As quantidades dos monômeros presentes na fase líquida podem estar particionadas entre três diferentes fases: fase monomérica, ou gota, definida pelo índice I; a fase aquosa, pelo índice II e a fase polimérica, de índice III. Estas podem ser calculadas assumindo a hipótese de aditividade dos volumes, através da equação 3-41.

$$v_i^L = v_i^I + v_i^{II} + v_i^{III} \quad (3-41)$$

A estimativa dos volumes de cada fase exige correlações que relacionam os volumes das fases existentes no meio líquido chamadas coeficientes de partição. Neste trabalho, foi utilizado o coeficiente de partição do monômero i entre as fases I e II (K_{iwm}) e entre as fases II e III (K_{iwp}), segundo apresentado pelas equações 4-42 e 4-43, respectivamente.

$$K_{iwm} = \frac{[m_i]^{II}}{[m_i]^I} \quad (3-42)$$

$$K_{iwp} = \frac{[M_i]^{II}}{[M_i]^{III}} \quad (3-43)$$

A concentração mássica em cada fase pode ser apresentada em termos de volume dos compostos em suas respectivas fases, conforme mostrado a seguir. Isolando o termo de volume do composto em uma determinada fase, obtêm-se:

$$K_{iwm} = \frac{\frac{v_i^{II}}{v^{II}}}{\frac{v_i^I}{v^I}} = \frac{v_i^{II} \cdot v^I}{v_i^I \cdot v^{II}} \Rightarrow v_i^I = \frac{v_i^{II} \cdot v^I}{K_{iwm} \cdot v^{II}} \quad (3-44)$$

$$K_{iwp} = \frac{\frac{v_i^{II}}{v_i^{III}}}{\frac{v_i^{III}}{v_i^{III}}} = \frac{v_i^{II} \cdot v_i^{III}}{v_i^{II} \cdot v_i^{III}} \Rightarrow v_i^{III} = \frac{v_i^{II} \cdot v_i^{III}}{v_i^{II} \cdot K_{iwp}} \quad (3-45)$$

A partir da Equação 3-41, obtêm-se os volumes dos monômeros na fase aquosa (v_i^w).

$$v_i^L = \frac{v_i^{II} \cdot v_i^I}{K_{iwm} \cdot v_i^{II}} + v_i^{II} + \frac{v_i^{II} \cdot v_i^{III}}{v_i^{II} \cdot K_{iwp}} \Rightarrow v_i^{II} = \frac{v_i^L}{\left(1 + \frac{v_i^I}{K_{iwm} \cdot v_i^{II}} + \frac{v_i^{III}}{v_i^{II} \cdot K_{iwp}}\right)} \quad (3-46)$$

Nestas 3 equações descritas tem-se um sistema com 4 incógnitas: v_i^I , v_i^{II} , v_i^{III} e v_i^L , logo o procedimento de cálculo para a ser iterativo.

3.2.12 Cálculo dos pesos moleculares médios pelo método dos momentos

O modelo para o cálculo do peso molecular médio baseado na técnica dos momentos é detalhado neste capítulo. Inicialmente, são consideradas as mesmas reações para o butadieno do que aquelas apresentadas no trabalho de JABBARI (2001) envolvendo a homo-polimerização deste, no qual também são apresentadas as reações de propagação da dupla ligação interna do butadieno.

Nas reações de polimerização envolvendo butadieno pode ocorrer a formação de ramificações devido a dois mecanismos distintos: 1) Reações de transferência de cadeia para polímero, estas reações são comuns em polimerizações com dienos e vinílicos, onde existe a possibilidade da transferência do hidrogênio da cadeia polimérica ao radical polimérico. 2) Reações de propagação com a dupla ligação interna do polibutadieno presentes nas cadeias poliméricas. Ramificações formadas nas reações deste segundo tipo e/ou ramificações formadas nas reações de transferência de cadeia ao polímero combinado com a terminação por combinação mútua podem levar a formação de polímero reticulado (os chamados polímeros em rede, ou gel, que são insolúveis).

Como estas reações que dão origem as ramificações competem com as reações de propagação elas são mais significativas a elevadas conversões quando a concentração de monômero é baixa no meio reacional. Portanto, a frequência de ramificações pode ser controlada até certo ponto pela concentração de monômero no meio reacional, pela temperatura e pela adição de um agente de transferência de cadeia, de acordo com aplicação do produto final que se deseja, que pode requerer frequências maiores ou menores de ramificação e/ou diferentes teores de polímero insolúvel (reticulado).

Reações de ramificação da cadeia por propagação com as duplas ligações internas, responsáveis pela formação de gel em látex proveniente de polimerizações contendo butadieno, ocorrem através da reação entre uma cadeia de polímero morto com m meros de butadieno (e conseqüentemente m duplas ligações internas) com um radical polimérico. Ramificações deste tipo podem gerar ligações cruzadas com outros polímeros (os chamados polímeros em rede).

Reações de transferência de cadeia para polímeros também são comuns em polimerizações contendo butadieno. Neste caso, a ramificação torna o carbono terciário.

a) Balanço mássico das cadeias de radicais poliméricos

As duas equações a seguir descrevem os balanços de massa dos radicais poliméricos de comprimento unitário e para $n=2,3... \infty$, onde k_{abs} representa o termo de entrada de radica nas partículas de polímero.

$$\begin{aligned}
\frac{d[P_1^*]}{dt} = & -[k_{pSS} P_S^{III} + k_{pBS} P_B^{III}][S] \cdot [P_1^*] - [k_{pBB} P_B^{III} + k_{pSB} P_S^{III}][B] \cdot [P_1^*] \\
& - [k_{fmSS} P_S^{III} + k_{fmBS} P_B^{III}][S] \cdot [P_1^*] - [k_{fmBB} P_B^{III} + k_{fmSB} P_S^{III}][B] \cdot [P_1^*] \\
& - k_{fxS} \cdot [P_1^*] \cdot P_S^{III} \cdot [ATC] - k_{fxB} \cdot [P_1^*] \cdot P_B^{III} \cdot [ATC] \\
& - [k_{fpSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{fpSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{fpBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{fpBS} P_B^{III} \bar{F}_S][P_1^*] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \\
& - [k_{tfcSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{tfcSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBS} P_B^{III} \bar{F}_S][P_1^*] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \\
& + [k_{fmSS} P_S^{III} + k_{fmBS} P_B^{III}][S] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] - [k_{fmBB} P_B^{III} + k_{fmSB} P_S^{III}][B] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& + [k_{fpSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{fpSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{fpBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{fpBS} P_B^{III} \bar{F}_S][\Lambda_1] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& + [k_{tfcSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{tfcSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBS} P_B^{III} \bar{F}_S][\Lambda_1] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& - [k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III} + k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III}][P_1^*] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] + k_{abs} = 0
\end{aligned} \tag{3-47}$$

$$k_{abs} = k_e \cdot [R_{tent}] \cdot F_i'' \cdot N_p \tag{3-48}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[P_n^*]}{dt} = & -[k_{pSS} P_S^{III} + k_{pBS} P_B^{III}][S] \cdot [P_{n-1}^*] - [k_{pBB} P_B^{III} + k_{pSB} P_S^{III}][B] \cdot [P_{n-1}^*] \\
& - [k_{fmSS} P_S^{III} + k_{fmBS} P_B^{III}][S] \cdot [P_n^*] - [k_{fmBB} P_B^{III} + k_{fmSB} P_S^{III}][B] \cdot [P_n^*] \\
& - k_{fxS} [P_n^*] \cdot P_S^{III} \cdot [ATC] - k_{fxB} [P_n^*] \cdot P_B^{III} \cdot [ATC] \\
& - [k_{fpSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{fpSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{fpBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{fpBS} P_B^{III} \bar{F}_S][P_n^*] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \\
& - [k_{tfcSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{tfcSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBS} P_B^{III} \bar{F}_S][P_n^*] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \\
& + [k_{fpSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{fpSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{fpBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{fpBS} P_B^{III} \bar{F}_S] m[\Lambda_m] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& + [k_{tfcSS} P_S^{III} \bar{F}_S + k_{tfcSB} P_S^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBB} P_B^{III} \bar{F}_B + k_{tfcBS} P_B^{III} \bar{F}_S] m[\Lambda_m] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& - [k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III} + k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III}] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] [P_n^*] + k_{abs} = 0
\end{aligned} \tag{3-49}$$

Pode-se reescrever as equações dos balanços mássicos dos radicais de maneira mais simplificada. Os índices S e B indicam o caso onde são utilizados estireno e butadieno, respectivamente. Como não ocorrem reações de transferência de cadeia para o estireno no copolímero e este também não tem dupla ligação para propagar a cadeia em ramificações, tem-se que $k_{fpSS} = k_{fpBS} = 0$ e $k_{tfcSS} = k_{tfcBS} = 0$.

$$k_{pi} = \sum_{j=S,B}^N k_{pji} P_j \Rightarrow \begin{cases} k_{pS} = k_{pSS} P_S + k_{pBS} P_B \\ k_{pB} = k_{pSB} P_S + k_{pBB} P_B \end{cases} \quad (3-50)$$

$$k_{mi} = \sum_{j=S,B}^N k_{mji} P_j \Rightarrow \begin{cases} k_{mS} = k_{mSS} P_S + k_{mBS} P_B \\ k_{mB} = k_{mSB} P_S + k_{mBB} P_B \end{cases} \quad (3-51)$$

$$k_{fx} = \sum_{j=S,B}^N k_{fxi} P_j = k_{fxS} P_S + k_{fxB} P_B \quad (3-52)$$

$$\begin{aligned} k_{fp} &= \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^N k_{fpij} P_i \bar{F}_j = k_{fpSS} P_S \bar{F}_S + k_{fpSB} P_S \bar{F}_B + k_{fpBS} P_B \bar{F}_S + k_{fpBB} P_B \bar{F}_B \\ &= k_{fpSB} P_S \bar{F}_B + k_{fpBB} P_B \bar{F}_B \end{aligned} \quad (3-53)$$

$$\begin{aligned} k_{tfc} &= \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^N k_{tfcij} P_i \bar{F}_j = k_{tfcSS} P_S \bar{F}_S + k_{tfcSB} P_S \bar{F}_B + k_{tfcBS} P_B \bar{F}_S + k_{tfcBB} P_B \bar{F}_B \\ &= k_{tfcSB} P_S \bar{F}_B + k_{tfcBB} P_B \bar{F}_B \end{aligned} \quad (3-54)$$

A somatória dos balanços mássicos dos radicais de comprimento $n=1...∞$ é representada por:

$$\begin{aligned}
& k_{abs} + (k_{ps}[S] + k_{pB}[B]) \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^k [P_n^*] + (k_{ms}[S] + k_{mB}[B]) \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] + k_{fx}[ATC] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& + \left[(k_{fps}[S] + k_{fpB}[B]) \sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} [\Lambda_m] \right] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] + \left[(k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} [\Lambda_m] \right] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \\
& = (k_{ps}[S] + k_{pB}[B]) \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^*] + (k_{ms}[S] + k_{mB}[B]) \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^*] + k_{fx}[ATC] \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^*] \quad (3-55) \\
& + \left[(k_{fps}[S] + k_{fpB}[B]) \sum_{m=1}^{\infty} m [\Lambda_m] \right] \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^*] + \left[(k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \sum_{m=1}^{\infty} m [\Lambda_m] \right] \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^*] \\
& + [k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III} + k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III}] \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^k [P_n^*] [P_m^*]
\end{aligned}$$

Pode-se assim aplicar a Técnica dos Momentos. Esta técnica tem sido aplicada com sucesso para calcular os pesos moleculares médios em polymerizações via radicais livres. É assumida a hipótese de que existe apenas um centro ativo por radical polimérico. A Tabela 3-1 apresenta os três primeiros momentos dos radicais poliméricos e dos polímeros mortos.

Tabela 3-1. Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os radicais e para as cadeias poliméricas

P/ radicais poliméricos	P/ Cadeias de polímero morto
$ \begin{aligned} & \xrightarrow{k=0} \mathbf{m}_0 = \sum [P_n^*] \\ \mathbf{m}_k = \sum n^k [P_n^*] & \xrightarrow{k=1} \mathbf{m}_1 = \sum n [P_n^*] \\ & \xrightarrow{k=2} \mathbf{m}_2 = \sum n^2 [P_n^*] \end{aligned} $	$ \begin{aligned} & \xrightarrow{k=0} \mathbf{I}_0 = \sum [\Lambda_n] \\ \mathbf{I}_k = \sum n^k [\Lambda_n] & \xrightarrow{k=1} \mathbf{I}_1 = \sum n [\Lambda_n] \\ & \xrightarrow{k=2} \mathbf{I}_2 = \sum n^2 [\Lambda_n] \end{aligned} $

$$\text{Como } \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_{n-m}^*] = \sum_{n=1}^{\infty} (n+m)^k [P_n^*]:$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} [\Lambda_m] = \sum_{m=1}^{\infty} (m+1)^k [\Lambda_m] \quad (3-56)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^k [P_{n-m}^*] m [\Lambda_m] = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} (n+m)^k [P_n^*] m [\Lambda_m] \quad (3-57)$$

$$p/k = 0 \rightarrow \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] = I_1 \cdot \mathbf{m}_0 \quad (3-58)$$

$$p/k = 1 \rightarrow \sum_{m=1}^{\infty} m^2[\Lambda_m] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] + \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \sum_{n=1}^{\infty} n[P_n^*] = I_2 \mathbf{m}_0 + I_1 \mathbf{m}_2 \quad (3-59)$$

$$p/k = 2 \rightarrow \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \sum_{n=1}^{\infty} (n+m)^2 [P_n^*] = I_1 \mathbf{m}_2 + 2I_2 \mathbf{m}_1 + I_3 \mathbf{m}_0 \quad (3-60)$$

Aplicando a técnica dos momentos obtêm-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} & k_{abs} + (k_{ps}[S] + k_{pB}[B]) \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^k [P_n^*] + (k_{fms}[S] + k_{fmb}[B]) \cdot \mathbf{m}_0 + k_{fx}[ATC] \cdot \mathbf{m}_0 \\ & + \left[(k_{fps}[S] + k_{fpB}[B]) \sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} [\Lambda_m] \right] \cdot \mathbf{m}_0 + \left[(k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} [\Lambda_m] \right] \cdot \mathbf{m}_0 \\ & = (k_{ps}[S] + k_{pB}[B]) \cdot \mathbf{m}_k + (k_{fms}[S] + k_{fmb}[B]) \cdot \mathbf{m}_k + k_{fx}[ATC] \cdot \mathbf{m}_k \\ & + \left[(k_{fps}[S] + k_{fpB}[B]) I_1 \right] \cdot \mathbf{m}_k + \left[(k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) I_1 \right] \cdot \mathbf{m}_k \\ & + \left[k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III} + k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III} \right] \cdot \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}_k \end{aligned} \quad (3-61)$$

Logo, os momentos de ordem 0, 1 e 2 para os radicais poliméricos são dados por:

$K=0 \Rightarrow$

$$\begin{aligned} & k_{abs} + (k_{ps}[S] + k_{pB}[B]) \mathbf{m}_0 + (k_{fms}[S] + k_{fmb}[B]) \mathbf{m}_0 + k_{fx}[ATC] \mathbf{m}_0 \\ & + (k_{fps}[S] + k_{fpB}[B]) I_1 \mathbf{m}_0 + (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) I_1 \mathbf{m}_0 \\ & = (k_{ps}[S] + k_{pB}[B]) \mathbf{m}_0 + (k_{fms}[S] + k_{fmb}[B]) \mathbf{m}_0 + k_{fx}[ATC] \mathbf{m}_0 + (k_{fps}[S] + k_{fpB}[B]) I_1 \mathbf{m}_0 \\ & + (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) I_1 \mathbf{m}_0 + \left[k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III} + k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III} \right] \mathbf{m}_0 \mathbf{m}_0 \end{aligned}$$

$$\mathbf{m}_0 = \sqrt{\frac{2fk_d[I_2]}{(k_{tcS} + k_{tdS})P_S^{III} + (k_{tcB} + k_{tdB})P_B^{III}}} \quad (3-62)$$

$K=1 \Rightarrow$

$$\mathbf{m}_1 = \frac{\begin{aligned} &(k_{ps}[S] + k_{pB}[B])\mathbf{m}_0 + (k_{fms}[S] + k_{fmb}[B])\mathbf{m}_0 + k_{fx}[ATC]\mathbf{m}_0 \\ &+ (k_{fps}[S] + k_{fpB}[B])I_2\mathbf{m}_0 + (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B])I_2\mathbf{m}_0 + k_{ABS} \end{aligned}}{\begin{aligned} &(k_{fms}[S] + k_{fmb}[B]) + k_{fx}[ATC] + (k_{fps}[S] + k_{fpB}[B])I_1 \\ &+ (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B])I_1 + [k_{tcS}P_S^{III} + k_{tcB}P_B^{III} + k_{tdS}P_S^{III} + k_{tdB}P_B^{III}]\mathbf{m}_0 \end{aligned}} \quad (3-63)$$

$k=2 \Rightarrow$

$$\mathbf{m}_2 = \frac{\begin{aligned} &(k_{ps}[S] + k_{pB}[B])(\mathbf{m}_0 + 2\mathbf{m}_1) + (k_{fms}[S] + k_{fmb}[B])\mathbf{m}_0 + k_{fx}[ATC]\mathbf{m}_0 \\ &+ (k_{fps}[S] + k_{fpB}[B])I_3\mathbf{m}_0 + (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B])I_3\mathbf{m}_0 + k_{ABS} \end{aligned}}{\begin{aligned} &(k_{fms}[S] + k_{fmb}[B]) + k_{fx}[ATC] + (k_{fps}[S] + k_{fpB}[B])I_1 + \\ &(k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B])I_1 + [k_{tcS}P_S^{III} + k_{tcB}P_B^{III} + k_{tdS}P_S^{III} + k_{tdB}P_B^{III}]\mathbf{m}_0 \end{aligned}} \quad (3-64)$$

b) Balanço das cadeias de polímero morto

$$\begin{aligned} \frac{d[\Lambda_n]}{dt} = & [k_{fmsS}P_S^{III} + k_{fmsB}P_B^{III}][S] \cdot [P_n^*] + [k_{fmbB}P_B^{III} + k_{fmsB}P_S^{III}][B] \cdot [P_n^*] \\ & + k_{fxS}[P_n^*] \cdot P_S^{III} \cdot [ATC] + k_{fxB}[P_n^*] \cdot P_B^{III} \cdot [ATC] \\ & + [k_{fpsS}P_S^{III}\bar{F}_S + k_{fpsB}P_S^{III}\bar{F}_B + k_{fpBB}P_B^{III}\bar{F}_B + k_{fpBS}P_B^{III}\bar{F}_n][P_n^*] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \\ & + [k_{tfcSS}P_S^{III}\bar{F}_S + k_{tfcSB}P_S^{III}\bar{F}_B + k_{tfcSB}P_B^{III}\bar{F}_B + k_{tfcBS}P_B^{III}\bar{F}_S][P_n^*] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m[\Lambda_m] \\ & - [k_{fpsS}P_S^{III}\bar{F}_S + k_{fpsB}P_S^{III}\bar{F}_B + k_{fpBB}P_B^{III}\bar{F}_B + k_{fpBS}P_B^{III}\bar{F}_n]m[\Lambda_m] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} [P_n^*] \\ & - [k_{tfcSS}P_S^{III}\bar{F}_S + k_{tfcSB}P_S^{III}\bar{F}_B + k_{tfcSB}P_B^{III}\bar{F}_B + k_{tfcBS}P_B^{III}\bar{F}_S]m[\Lambda_m] \cdot \sum_{m=1}^{\infty} [P_n^*] \\ & + \frac{1}{2} \cdot [k_{tcS}P_S^{III} + k_{tcB}P_B^{III}] \sum_{l=1}^{n-1} [P_l^*][P_{n-l}^*] + [k_{tdS}P_S^{III} + k_{tdB}P_B^{III}] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*][P_n^*] \end{aligned} \quad (3-65)$$

Para obter as equações dos momentos para as cadeias de polímero, é feita o somatório das equações de ordem n (Tabela 3-1):

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{d[\Lambda_n]}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\sum_{n=1}^{\infty} n^k [\Lambda_n] \right] = \frac{dI_k}{dt} \quad (3-66)$$

Somando as cadeias de comprimento $n= 1,2,3...$

$$\begin{aligned} \frac{d[I_n]}{dt} = & (k_{fs} \cdot [S] + k_{fb} \cdot [B]) \cdot \mathbf{m}_k + k_{fx} [ATC] \cdot \mathbf{m}_k + (k_{fpS} [S] + k_{fpB} [B]) \cdot I_1 \cdot \mathbf{m}_k \\ & + (k_{ffcS} [S] + k_{ffcB} [B]) \cdot I_1 \cdot \mathbf{m}_k - (k_{fpS} [S] + k_{fpB} [B]) \cdot \mathbf{m}_0 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} \Lambda_m \\ & - (k_{ffcS} [S] + k_{ffcB} [B]) \cdot \mathbf{m}_0 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m^{k+1} \Lambda_m + \frac{1}{2} \cdot [k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III}] \sum_{n=1}^{\infty} n^k \sum_{l=1}^{n-1} [P_l^*] [P_{n-l}^*] \\ & + [k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III}] \cdot \mathbf{m}_0 \cdot \mathbf{m}_k \end{aligned} \quad (3-67)$$

sendo:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{n-1} [P_{n-m}^*] [P_m^*] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k [P_m^*] \quad (3-68)$$

$$\text{para } K=0 ? \quad \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \sum_{m=1}^{\infty} [P_m^*] = \mathbf{m}_0^2 \quad (3-69)$$

$$\text{para } K=1 ? \quad \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \sum_{m=1}^{\infty} (n+m) [P_m^*] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \cdot n [P_m^*] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \cdot m [P_m^*] = 2\mathbf{m}_0 \mathbf{m}_1 \quad (3-70)$$

$$\begin{aligned} \text{para } K=2 ? \quad & \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \sum_{m=1}^{\infty} (n^2 + 2nm + m^2) [P_m^*] \\ & \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \cdot n^2 [P_m^*] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \cdot 2nm [P_m^*] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^*] \cdot m^2 [P_m^*] = 2\mathbf{m}_2 \mathbf{m}_0 + 2 \cdot \mathbf{m}_1^2 \end{aligned} \quad (3-71)$$

Para as equações dos três primeiros momentos da distribuição de polímero morto:

$K=0$

$$\begin{aligned} \frac{d[I_0]}{dt} = & (k_{fs} \cdot [S] + k_{fb} \cdot [B]) \cdot \mathbf{m}_0 + k_{fx} [ATC] \cdot \mathbf{m}_0 \\ & + \frac{1}{2} \cdot [k_{tcS} P_S^{III} + k_{tcB} P_B^{III}] \cdot \mathbf{m}_0^2 + [k_{tdS} P_S^{III} + k_{tdB} P_B^{III}] \cdot \mathbf{m}_0^2 \end{aligned} \quad (3-72)$$

K=1

$$\begin{aligned} \frac{d[I_1]}{dt} = & (k_{inS} \cdot [S] + k_{inB} \cdot [B]) \cdot m_1 + k_{fx}[ATC] \cdot m_1 + (k_{fpS}[S] + k_{fpB}[B]) \cdot I_1 \cdot m_1 \\ & + (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \cdot I_1 \cdot m_1 - (k_{fpS}[S] + k_{fpB}[B]) \cdot m_0 \cdot I_2 - (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \cdot m_0 \cdot I_2 \quad (3-73) \\ & + [k_{tcS}P_S''' + k_{tcB}P_B'''] \cdot m_0 \cdot I_1 + [k_{tdS}P_S''' + k_{tdB}P_B'''] \cdot m_0 \cdot m_1 \end{aligned}$$

K=2

$$\begin{aligned} \frac{d[I_2]}{dt} = & (k_{inS} \cdot [S] + k_{inB} \cdot [B]) \cdot m_2 + k_{fx}[ATC] \cdot m_2 + (k_{fpS}[S] + k_{fpB}[B]) \cdot I_1 \cdot m_2 \\ & + (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \cdot I_1 \cdot m_2 - (k_{fpS}[S] + k_{fpB}[B]) \cdot m_0 \cdot I_3 - (k_{tfcS}[S] + k_{tfcB}[B]) \cdot m_0 \cdot I_3 \quad (3-74) \\ & + [k_{tcS}P_S''' + k_{tcB}P_B'''] \cdot (m_0 \cdot m_2 + m_1^2) + [k_{tdS}P_S''' + k_{tdB}P_B'''] \cdot m_0 \cdot m_2 \end{aligned}$$

Nas equações 3-60 e 3-72 verifica-se um problema de fechamento. Entretanto, o momento de ordem 3 (I_3) pode ser obtido através da aproximação de SAIDEL e KATZ (1968).

$$I_3 = 2 \frac{I_2^2}{I_1} - \frac{I_2 \cdot I_1}{I_0} \quad (3-75)$$

A solução apresentada por LORENZINE et al. (1992) também pode ser utilizada para obtenção de I_3 .

$$I_3 = \frac{I_2^3}{I_1^3} - I_0 \quad (3-76)$$

O seguinte sistema de equações algébrico-diferenciais foi resolvido pelo pacote computacional DASSL.

$$m_0 = \bar{n} \cdot N_p \quad (3-77)$$

$$m_1 = m_1(m_0, I_1, I_2) \quad (3-78)$$

$$m_2 = m_2(m_0, m_2, I_1, I_2) \quad (3-79)$$

$$\frac{dl_0}{dt} = \frac{dl_0}{dt}(m_0) \quad (3-80)$$

$$\frac{dl_1}{dt} = \frac{dl_1}{dt}(m_0, m_1, l_1, l_2) \quad (3-81)$$

$$\frac{dl_2}{dt} = \frac{dl_2}{dt}(m_0, m_1, m_2, l_1, l_2) \quad (3-82)$$

3.2.13 Constantes utilizadas no modelo

As equações que descrevem as constantes cinéticas e as propriedades físico-químicas do sistema de copolimerização SB são apresentadas a seguir. As constantes cinéticas são apresentadas em $\text{cm}^3/\text{mol.s}$, exceto a constante cinética da decomposição do iniciador cuja unidade é 1/s.

A constante de decomposição do iniciador (GILBERT, 1995) é expressa por:

$$k_d = 8 \times 10^5 \cdot e^{\left(\frac{-1,35 \times 10^5}{8,314 \cdot T}\right)} \quad (3-83)$$

A constante de homopropagação do estireno foi obtida em SALDIVAR et al., 2002.

$$k_{pSS} = 4,5 \times 10^9 \cdot e^{\left(\frac{-26,0 \times 10^3}{8,3145 \cdot T}\right)} \quad (3-84)$$

A constante de homopropagação do butadieno foi obtida em SALDIVAR et al., 2002.

$$k_{pBB} = 1,2 \times 10^{11} \cdot e^{\left(\frac{-9,3 \times 10^3}{1,98589 \cdot T}\right)} \quad (3-85)$$

Através das razões de reatividade (ODIAN, 1991) definem-se as constantes de propagação cruzada estireno-butadieno (k_{pSB}) e butadieno-estireno (k_{pBS}).

$$r_1 = 0,64 \text{ (70}^\circ\text{C)}$$

$$k_{pSB} = k_{pSS}/r_1 = 4,8 \times 10^5 \quad (3-86)$$

$$r_2 = 1,38 \text{ (70}^\circ\text{C)}$$

$$k_{pBS} = k_{pBB}/r_2 = 2,0 \times 10^5 \quad (3-87)$$

As constantes de terminação de homopolimerização S-S (k_{tSS}) (ARAÚJO, 1997) e B-B (k_{tBB}) e as constantes de terminação cruzada S-B (k_{tSB}) e B-S (k_{tBS}) (valores adotados) são apresentadas a seguir.

$$k_{tSS} = 5,80 \times 10^{10} \cdot e^{\left(\frac{-8 \times 10^3}{8,3145 \cdot T}\right)} \quad (3-88)$$

$$k_{tBB} = k_{tSS} \quad (3-89)$$

$$k_{tBS} = k_{tSS} \quad (3-90)$$

$$k_{tSB} = k_{tSS} \quad (3-91)$$

Para as constantes de transferência de cadeia para o monômero foram usados os valores apresentados CASELLA (1999) e DUBÉ (1996), respectivamente para o estireno e o butadieno. As constantes de transferência de cadeia cruzada para o monômero são adotadas iguais a K_{fmSS} .

$$k_{fmSS} = 17,3 \quad (3-92)$$

$$k_{fmBB} = 5,278 \times 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-12994}{1,986 \cdot T}\right)} \quad (3-93)$$

$$k_{fmSB} = k_{fmSS} \quad (3-94)$$

$$k_{fmBS} = k_{fmSS} \quad (3-95)$$

As constantes de transferência de cadeia para o polímero de butadieno – k_{fpBB} (DUBÉ, 1996), do estireno para o polímero – k_{fpSS} (valor adotado) e as transferências cruzadas – k_{fpSB} e k_{fpBS} (valores adotados) são definidas:

$$k_{fpBB} = 3,97 \times 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-12470,6}{1,986 \cdot T}\right)} \quad (3-96)$$

$$k_{fpSS} = 0 \quad (3-97)$$

$$k_{fpSB} = k_{fpBB} \quad (3-98)$$

$$k_{fpBS} = 0 \quad (3-99)$$

As constantes de propagação da dupla ligação interna do butadieno – k_{tfcBB} e k_{tfcSB} – são definidas por:

$$k_{tfcBB} = k_{fpBB} = 3,97 \times 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-12470,6}{1,986 \cdot T}\right)} \quad (3-100)$$

$$k_{tfcSB} = k_{fpBB} \quad (3-101)$$

3.2.14 Parâmetros do Modelo

A Tabela 3-2 apresenta os valores dos parâmetros utilizados no modelo:

Tabela 3-2. Parâmetros utilizados no modelo.

Parâmetro	valor	unidade	Referência
CMC	$2,43 \times 10^{-6}$	g/cm^3	CASELLA, 1999
a_s	3×10^9	cm^3/mol	CASELLA, 1999
r_m	$7,5 \times 10^{-7}$	cm^3	ARAUJO, 2003
DwS	$1,1 \times 10^{-7}$	cm^2/s	(valor adotado)
DwB	$1,1 \times 10^{-7}$	cm^2/s	(valor adotado)
DpS	$1,1 \times 10^{-9}$	cm^2/s	(valor adotado)
DpB	$1,1 \times 10^{-9}$	cm^2/s	(valor adotado)
Fmic	1		(valor adotado)
PMS	104,15		BRANDRUP e IMMERGUT, 1975
PMB	54,09		BRANDRUP e IMMERGUT, 1975
PME	288,38		BRANDRUP e IMMERGUT, 1975
PMI	270,316		BRANDRUP e IMMERGUT, 1975
$K_{S_{wm}}$	1810		CASELLA, 1999
$K_{S_{wp}}$	1080		CASELLA, 1999
$K_{B_{wm}}$	656		DUBÉ, 1996
$K_{B_{wp}}$	400		DUBÉ, 1996

3.3 Simulação de Reações de Copolimerização de Estireno e Butadieno em Batelada.

Nesta primeira etapa utilizou-se o modelo matemático fenomenológico de copolimerização em emulsão do estireno e butadieno para simular reações realizadas em batelada. Estas reações foram escolhidas porque nas reações em batelada estão presentes todas as etapas de uma polimerização em emulsão, nucleação das partículas, consumo das gotas monoméricas, etc, tornando mais complexa a sua descrição.

Muitos dos parâmetros adotados geraram discussões quanto às incertezas e imprecisões. No entanto, devido ao grau de significância atribuído ao modelo, avaliações adicionais foram necessárias para se obter melhores ajustes paramétricos.

Em um primeiro momento, alguns parâmetros que foram calculados através das equações tradicionais não forneceram resultados satisfatórios nas simulações. Foi o caso da taxa de entrada de radicais nas partículas (k_e), da taxa de entrada de radicais nas micelas (k_{am}) e da constante de nucleação homogênea (k_{homo}). Todas elas influenciam diretamente do balanço populacional de partículas.

Assim, parâmetros de grande importância ao processo e que não foram obtidos na literatura foram estimados utilizando o método de estimação paramétrica de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963). Adota-se o método numérico de estimação porque estes parâmetros não são determinados facilmente de forma empírica.

3.3.1 Aplicação do Algoritmo de Marquardt para ajuste paramétrico.

O método é uma derivação do Método de Gauss-Newton, um algoritmo de ajuste de curvas de comportamento muito adotado em programação não-linear.

Como em outros problemas de minimização, o algoritmo de Marquardt é um procedimento iterativo. No início da minimização, o usuário informa os valores iniciais dos parâmetros escolhidos na minimização e o algoritmo converge somente se os parâmetros atingem um valor próximo à solução. O objetivo é obter a menor diferença quadrática possível entre um conjunto de dados empíricos e o conjunto de resultados preditos pelo modelo, otimizando os valores dos parâmetros que ajustarão o modelo.

O algoritmo utilizado na obtenção dos parâmetros k_{amb} , k_e e k_{homo} foi descrito por CASELLA (1997). O conjunto dos resultados das reações em batelada a 70°C de ARAUJO (1997) foi utilizado como referência na estimação paramétrica. O número total de pontos experimentais utilizados foi de 130 pontos, cada um deles composto por dados de tempo, conversão e diâmetro médio de partícula. A precisão estabelecida para a convergência do método foi de 1×10^{-5} .

Os resultados das simulações utilizando todos os pontos experimentais expressaram um pequeno desvio comparado aos resultados experimentais. Como forma de se verificar a origem dos desvios, os resultados das reações foram divididos em grupos de acordo a quantidade de monômero utilizada:

G0 – composto por 24 conjuntos de pontos experimentais das reações de homopolimerização de estireno realizadas a 70°C, dados fornecidos por PESCI (2004).

G1 – composto por 54 conjuntos de pontos experimentais das reações SB em batelada realizadas a 70°C e 70% de estireno e 30% de butadieno (mol/mol) - ARAUJO (1997);

G2 – composto por 76 conjuntos de pontos experimentais das reações SB em batelada realizadas a 70°C e 30% de estireno e 70% de butadieno (mol/mol) - ARAUJO (1997);

G3 – composto pelo conjunto dos 130 pontos experimentais das reações SB em batelada realizadas a 70°C com ambas as concentrações de monômeros (representado pelos pontos das reações que compõem os grupos G1 e G2).

Com o agrupamento das reações de acordo com a relação entre os co-mônômeros, obteve-se um melhor ajuste dos parâmetros. Na Tabela 3-3 pode-se notar que os resíduos do modelo e dos parâmetros são maiores no G3, onde não é feita a distinção de acordo com a composição de monômeros. Quando é considerada a composição na estimação paramétrica, os resíduos dos parâmetros e do modelo são menores (G0, G1 e G2).

Tabela 3-3. Resultados dos resíduos fornecidos pelo algoritmo de Marquardt.

Grupo	Modelo (%)	Log (k_{am})	Log (k_e)	k_{homo}
G0	0,058	0,0226	0,0232	0,0002
G1	0,156	0,0226	0,0232	0,0002
G2	1,111	0,0621	0,0357	0,0021
G3	5,660	0,0654	0,0476	0,0033

Nos resultados apresentados na Tabela 3-3 nota-se uma pequena tendência de aumento do resíduo do modelo a medida que aumenta-se a relação Butadieno/Estireno, indicando o aumento do desvio no modelo.

A Figura 3-5 apresenta os resultados experimentais e as simulações da conversão em função do tempo (a) e da evolução do diâmetro de partícula ao longo da conversão (b) na reação a 70°C contendo 70% de estireno e 30% de butadieno. Estes resultados comprovam um melhor ajuste do modelo ao considerar a composição de monômeros no sistema.

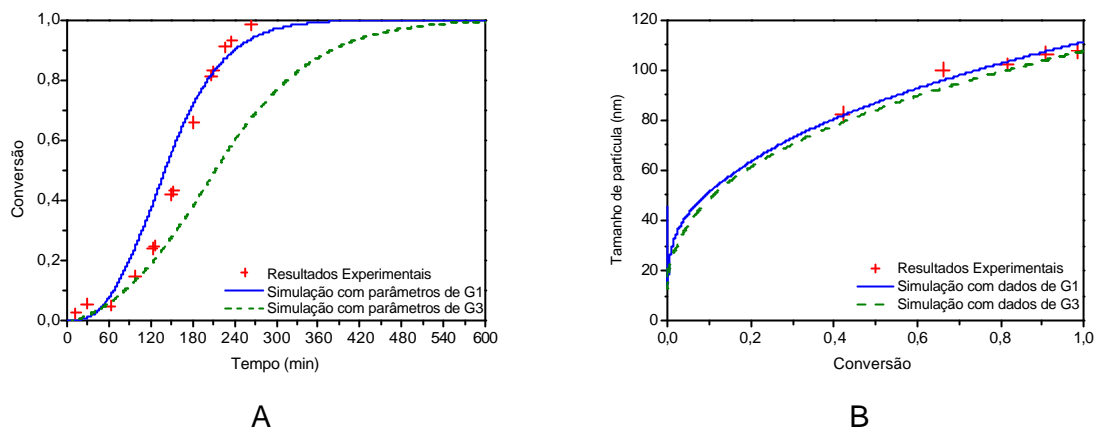


Figura 3-5 Comparação entre as simulações utilizando o algoritmo de Marquardt para estimação paramétrica.

3.3.2 Simulação do processo em Batelada

Os resultados das reações de copolimerização de estireno e butadieno apresentados por ARAÚJO (1997) e posteriormente por SALDIVAR et al. (2000) foram utilizados para adaptar o modelo ao processo de copolimerização, auxiliando na implementação de modificações para o processo semicontínuo.

A Tabela 3-4 apresenta os ensaios realizados por ARAÚJO (1997) utilizados nas simulações com o modelo proposto e para a estimação dos parâmetros do modelo, citada no item 3.3.1.

Tabela 3-4. Condições das simulações para o sistema de copolimerização SB.

	T	S/B (mol/mol)	S (g)	B(g)	I(g)	E(g)
BBS1	70°C	70/30	361,53	80,47	0,594	5.157
BBS2	70°C	30/70	199,84	242,16	0,594	5.157
BBS5	70°C	70/30	361,53	80,47	1,187	9.846
BBS6	70°C	30/70	199,84	242,16	1,187	5.157
BBS14	70°C	30/70	199,84	242,16	1,187	10,10
BBS15	70°C	70/30	361,53	80,74	0,594	9.846

O primeiro conjunto de reações agrupa as bateladas SSB1, SSB5 e SSB15, todas a 70°C e com relação S/B igual a 70/30 (em mol). Nestas reações foram alteradas apenas as massas de iniciador (I) e emulsificante (E), como apresentado na Tabela 3-4. As demais reações também foram realizadas a 70°C, no entanto a relação S/B foi igual a 30/70 (em mol).

A Figura 3-6 apresenta a evolução da conversão ao longo do tempo da reação para as reações realizadas com teor de 70% (a) e 30% (b) de butadieno. No primeiro grupo (a) é notada uma boa concordância entre os resultados experimentais e as simulações com o modelo (linha contínua). Por outro lado, no sistema contendo 70% de butadieno (b) as simulações indicam um processo com uma taxa de polimerização ligeiramente menor que as obtidas experimentalmente.

A Figura 3-7 apresenta os resultados experimentais e das simulações da evolução do diâmetro médio de partícula em função da conversão para as reações realizadas com teores de 70% (a) e 30% (b) de butadieno.

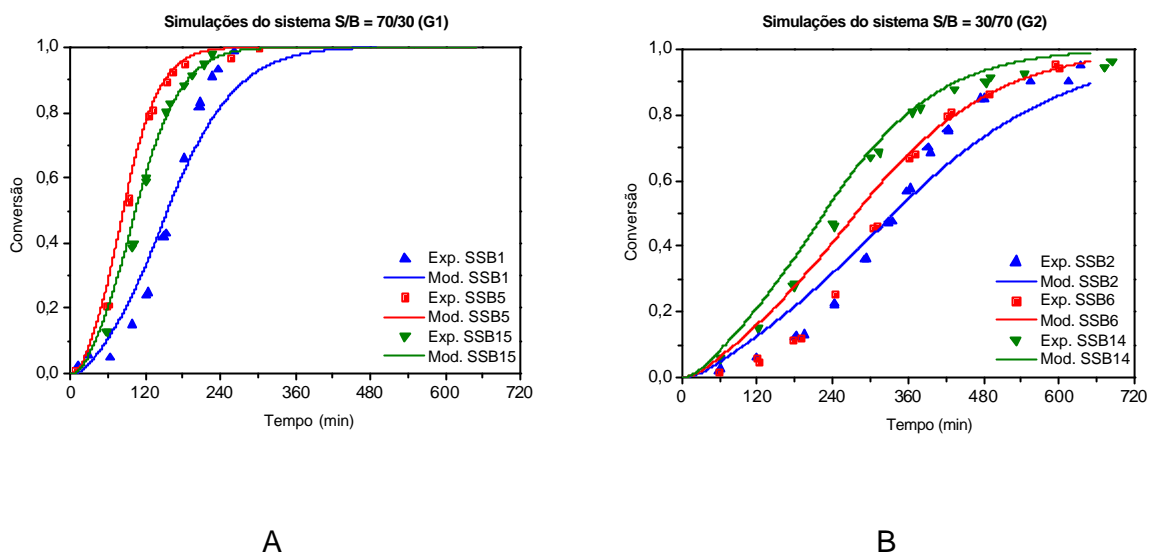


Figura 3-6 Resultados experimentais e das simulações de conversão em sistemas com relações S/B iguais a 70/30 e 30/70.

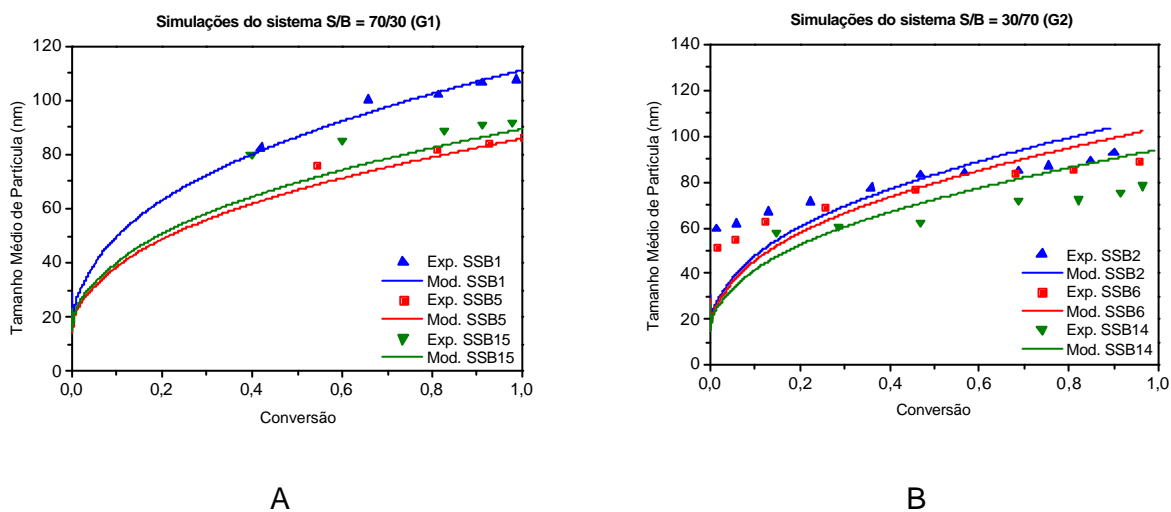


Figura 3-7. Resultados experimentais e das simulações de tamanho de partícula em sistemas com relações S/B iguais a 70/30 e 30/70.

O segundo conjunto de reações, composto pelas bateladas SSB2, SSB6 e SSB14, apresentou desvios maiores. Isto pode estar relacionado a uma deficiência do modelo em descrever as limitações difusionais dos radicais monoméricos nas partículas.

Analisando-se os principais parâmetros envolvidos neste processo, especialmente a concentração micelar crítica e a área coberta por um mol de emulsificante, taxas de entrada de radicais nas partículas e micelas e os coeficientes de difusão, verifica-se que estes podem depender da composição do meio presente.

Por fim, são apresentados na Figura 3-8 os resultados experimentais comparados aos resultados das simulações dos perfis de pressão de todas as reações em batelada avaliadas. Os resultados experimentais de pressão apresentados por ARAUJO (1999) apresentam somente as reações SSB1 e SSB2

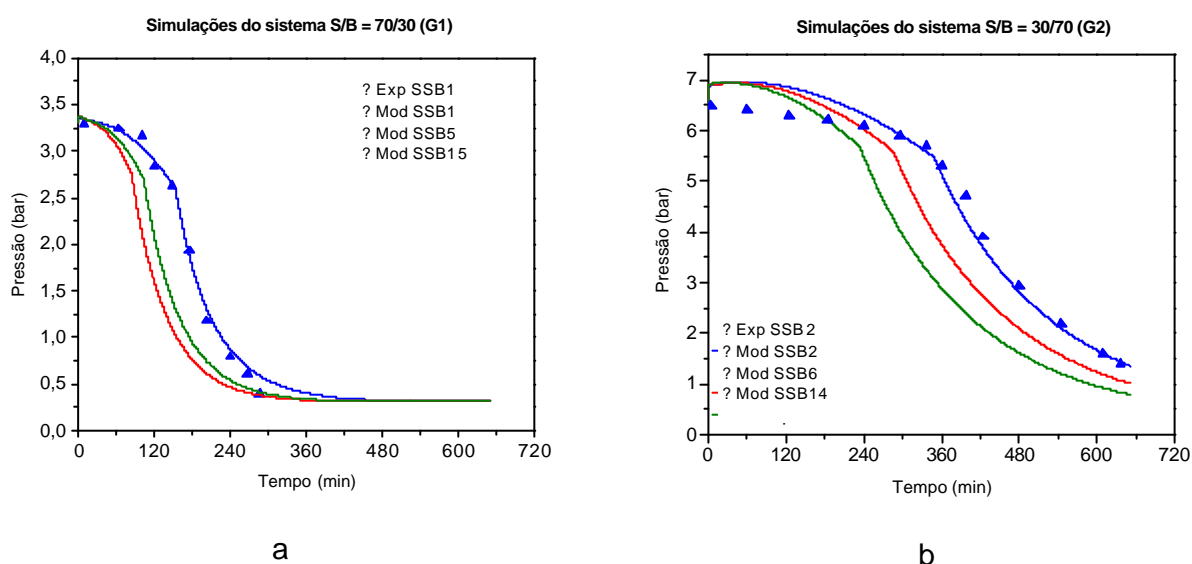


Figura 3-8. Resultados experimentais e das simulações da evolução da pressão em sistemas com relações S/B iguais a 70/30 e 30/70.

O perfil de pressão das simulações mostrou concordância com os resultados experimentais. O aumento do teor de butadieno eleva a pressão inicial do sistema e a manutenção desta pressão por um tempo maior, conforme apresentado na Figura 3-8. A estabilidade da pressão neste período coincide com a existência da fase monomérica no reator. Além disso, a reação contendo 70% de butadieno apresentou uma pressão final maior, indicando uma quantidade elevada de butadieno sem reagir.

As equações de equilíbrio utilizadas e o ajuste dos coeficientes de atividade mostraram um bom ajuste do comportamento da pressão interna do reator nas reações em batelada.

3.3.3 Simulação do processo semicontínuo

Após a estimação de parâmetros e simulação do processo em batelada, foi realizada a simulação do processo semicontínuo de acordo com as reações apresentadas no Capítulo 4.

A Figura 3-9 apresenta os perfis das simulações e dos resultados experimentais de conversão e do tamanho de partícula das reações semicontínuas.

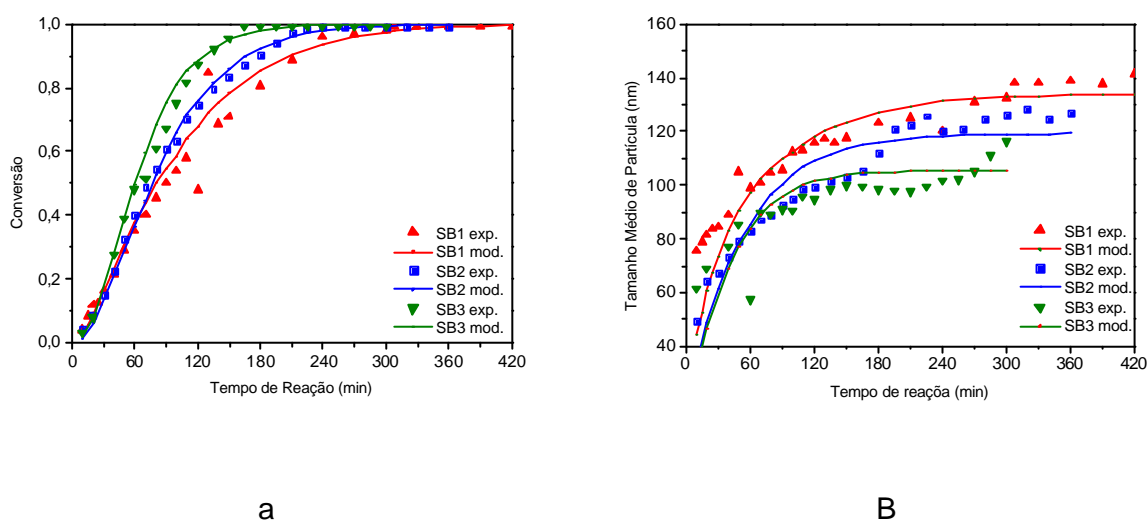


Figura 3-9. Simulações do processo semicontínuo de copolimerização SB em emulsão.

O modelo proposto mostrou uma boa concordância com os resultados experimentais de conversão e diâmetro de partícula.

3.4 Conclusões

Nesta etapa, os resultados das simulações com o modelo de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão proposto foram comparados aos resultados experimentais de ARAUJO (1997) de reações em batelada e aos resultados experimentais do presente projeto de reações em semicontínuo.

O ajuste paramétrico das taxas de entrada de radicais nas partículas e nas micelas e da constante de nucleação homogênea utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt (MARQUARDT, 1963) indicou considerável dependência da relação entre os monômeros no meio. Os parâmetros ajustados foram capazes de reproduzir razoavelmente todos os resultados experimentais apresentados, mesmo para o processo semicontínuo.

As simulações do processo em batelada mostraram uma boa concordância com os experimentos, indicando assim a possibilidade de se utilizar o modelo em otimizações do processo. Em conjunto, o modelo proposto para simulação do equilíbrio líquido-vapor mostrou-se capaz de prever com uma boa precisão o processo em batelada de estireno e butadieno, podendo ser utilizado para inferência da conversão.

O processo semicontínuo também apresentou boa concordância entre os resultados das simulações e os experimentais. No entanto, o modelo do equilíbrio líquido-vapor não apresentou um bom ajuste para este processo.

Capítulo 4

Estudo Experimental

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais das reações de copolimerização com Estireno e Butadieno, além de todas as adaptações realizadas no aparato experimental para se utilizar o butadieno no Laboratório de Simulação e Controle de Processos (LSCP) do DEQ-EPUSP.

Toda metodologia na qual foram realizados os experimentos, as técnicas de medição de conversão e tamanho de partícula, os cálculos efetuados na preparação das reações e análise dos resultados finais, são encontrados neste capítulo. É feita ainda uma descrição detalhada de equipamentos e componentes químicos utilizados no processo.

4.1 Descrição do equipamento experimental

4.1.1 Reator

As polimerizações em emulsão foram realizadas em batelada e semicontínuo em reator de aço inox de 3 litros – *a* – da marca BüchiGlassUster, composto por 7 aberturas no topo do reator, onde estão acoplados:

- *b* – agitador mecânico tipo hélice de 6 pás (BüchiGlassUster, modelo bmd800) para mistura do meio reacional e velocidade ajustável em 200 rpm;
- *c* – alimentação de monômero e iniciador;
- *d* – termoresistência;
- *e* – sistema de controle da pressão – composto por manômetro de Bourdon e disco de ruptura (calibrado para abertura em 12 Bar);
- *f* – sistema de alimentação e purga da atmosfera do reator;
- *g* - Pressostato para aquisição das informações de pressão durante o processo;

O reator possui uma camisa de aquecimento, onde se utilizou água de caldeira (h) a $1,5\text{kgf/cm}^2$ e água a temperatura ambiente da rede interna de utilidades do Laboratório Semi-Industrial. O controle da temperatura de operação foi feito através de um controlador PID e a ação de controle realizada por válvulas solenóides instaladas nas linhas de água quente e fria que alimentam a camisa do reator.

Para retirada de amostras de látex durante a reação, utilizou-se uma válvula de amostragem existente no fundo do reator. As amostras de látex coletadas foram utilizadas para análises de conversão e tamanho de partícula.

A Figura 4-1 apresenta a tela de controle do sistema de aquisição de dados ajustada para apresentar o esquema do sistema utilizado nas reações.

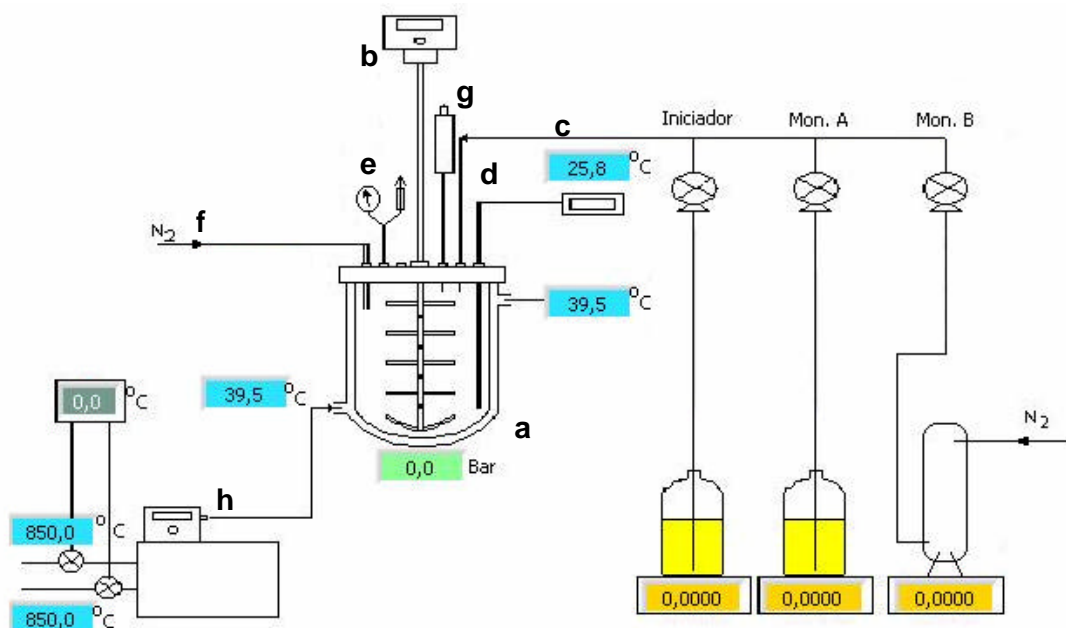


Figura 4-1: Ilustração da unidade experimental.

Com o sistema de aquisição de dados acoplado ao equipamento, foram feitas aquisições de dados de processo, como leituras em tempos pré-estabelecidos de temperaturas da massa, entrada e saída da camisa do reator, pressão, pesos nas balanças e tempo de operação.

4.1.2 Computador

Os dados recebidos pelo sistema de aquisição de dados foram armazenados e processados pelo computador que faz o controle operacional do processo. A temperatura do meio reacional e as massas dos reagentes nas balanças foram controladas atuando-se, respectivamente, sobre a vazão de água quente ou fria na camisa e sobre as vazões dos reagentes, através da frequência dos pulsos das bombas dosadoras, a partir de valores dos *set-points* estabelecidos.

4.1.3 Balança

Foram utilizadas três balanças no sistema de controle de alimentação dos reagentes. Duas balanças para alimentações de monômeros e iniciador de marca Marte e modelo AS 5500 de precisão numérica de uma e duas casas decimais, respectivamente e uma balança para medidas de massa do cilindro de butadieno da marca Bel modelo k16 com precisão na primeira casa decimal.

4.1.4 Tacômetro

Para medir a velocidade de rotação do agitador foi utilizado um tacômetro ótico (Instrutherm Instrumentos de Medição Ltda., modelo TD-704) com precisão de $\pm 0,05\%$ + 1 dígito, com resolução de 0,5 a 999,9 rpm.

4.1.5 Cilindro de transferência de Butadieno

Para o butadieno, foi construído um reservatório específico que permitisse a sua transferência. Trata-se de um cilindro de 1,5L em aço inox utilizado para a transferência do butadieno contido no cilindro de armazenagem para o reator. Este cilindro é composto por válvulas na parte superior (para a fase gás) e na parte inferior (fase líquida), característicos em reagentes em 2 fases, além de manômetro e válvula de alívio. A Figura 4-2 apresenta este cilindro de transferência.



Figura 4-2. Reservatório para transferência de butadieno em aço inox.

A parte inferior do cilindro de transferência foi utilizada para alimentação de butadieno no reator, enquanto a parte superior do cilindro foi utilizada na pressurização com nitrogênio para facilitar o bombeamento. Para maior facilidade e segurança na conexão, evitando também maiores contatos com o monômero, foi instalado um sistema de engates rápidos nas conexões das linhas de transferência do butadieno.

4.1.6 Medidor de Pressão

O monitoramento da pressão interna do reator pôde ser acompanhado com maior precisão através da instalação de um pressostato (marca Sitron SPC98) capaz de fornecer dados ao sistema de aquisição de dados e posteriormente permitir o relacionamento da pressão com a conversão instantânea da reação. Além disso, o reator também contou com um manômetro de Bourdon da marca Büchi.

4.2 Reagentes e componentes químicos utilizados

- Lauril sulfato de Sódio: emulsificante de formula química $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$, peso molecular 288,38 g/mol, pureza de grau técnico.
- Água Deionizada: obtida no Laboratório de Polimerização para composição do meio.
- Nitrogênio: gás inerte para inertizar da atmosfera do reator e pressurizar o cilindro de butadieno, pureza elevada (99,999%).
- Persulfato de Sódio: iniciador de formula química $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, peso molecular 238,1g/mol e pureza de grau técnico.
- Estireno: monômero de formula química $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$ e peso molecular 104,15g/mol e qualidade industrial, fornecido pela CIBA Especialidades Químicas (Paulínia-SP).
- Butadieno: Monômero de fórmula química C_4H_6 e peso molecular 54,09 g/mol e qualidade industrial fornecido pela CIBA Especialidades Químicas (Paulínia-SP).
- Ácido Acrílico: Monômero de fórmula química $\text{H}_2\text{C=CH-COOH}$ e peso molecular 72g/mol e qualidade industrial fornecido pela CIBA Especialidades Químicas (Paulínia-SP).
- t-Dodecil Mercaptana: Agente de transferência de cadeia de fórmula química $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ e peso molecular 70g/mol e qualidade industrial fornecido pela CIBA Especialidades Químicas (Paulínia-SP)
- Hidroquinona: inibidor da reação é usado para interromper a polimerização das amostras coletadas durante a operação.

4.3 Adaptações no aparato experimental

Para a utilização de butadieno, foram necessárias algumas modificações no equipamento experimental e adaptação da metodologia de manipulação deste reagente.

A linha de bombeamento do butadieno é diferenciada. A baixa densidade e viscosidade dificultam o bombeamento do fluido para o reator. Assim, utilizou-se uma válvula de contra-pressão no recalque da bomba, permitindo maior pressurização da linha e facilitando o bombeamento para o reator. Um sistema de purga de reagente também foi instalado próximo ao reator, permitindo o preenchimento de butadieno em toda linha de alimentação, antes do início da reação.

Por motivos de segurança, a tubulação de polipropileno (pressão de ruptura: 100 psi) foi substituída por nylon (pressão de ruptura de 400psi), garantindo maior resistência à pressão e ataque químico.

Também foram instalados discos de rupturas calibrados para pressão de ruptura de 12 bar, acompanhados por manômetros de Bourdon e pressostato, aumentando a segurança e proteção durante a operação.

4.4 Procedimento de transferência de Butadieno

A fim de se manter o menor contato possível e pela dificuldade de manipulação deste reagente, o cilindro de butadieno foi mantido protegido em um abrigo na parte externa do laboratório. Antes das reações, uma pequena massa de butadieno foi adicionada ao cilindro de transferência (descrito no item 4.1.5) e transportado até o laboratório onde foram feitas as reações.

O cilindro de armazenagem é composto por duas válvulas de butadieno, um manômetro e uma válvula de alívio. A linha que sai do cilindro na posição vertical caracteriza a fase líquida enquanto a linha que sai do cilindro na posição horizontal caracteriza a fase gasosa. Assim como no cilindro de transferência, a pressurização com N_2 algumas vezes foi

necessária para a transferência entre os cilindros. Nela, utilizou-se uma pressão máxima de 5 bar. O cilindro de armazenagem é mostrado na Figura 4-3.



Figura 4-3. Cilindro de armazenagem do butadieno

Para transferência de butadieno foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Para pressurização do cilindro de armazenagem, conectou-se a linha de nitrogênio na entrada da fase gás do cilindro.
2. Primeiro a válvula da linha de N_2 é aberta e posteriormente a entrada de gás no cilindro.
3. Com a abertura alimentação de nitrogênio, o cilindro é pressurizado até uma pressão máxima de 5 bar.
4. A válvula da fase gás é fechada e posteriormente a da linha de N_2 .
5. Desconecta-se então a linha de nitrogênio do cilindro.

6. A fase líquida do cilindro de armazenagem é conectada a fase líquida do cilindro de transferência.
7. A válvula da fase líquida do cilindro de armazenagem é aberta e posteriormente a válvula do cilindro de transferência.
8. Apenas uma quantidade de butadieno um pouco superior àquela utilizada no experimento é alimentada ao reservatório.
9. A leitura do manômetro do cilindro menor é acompanhada.
10. Após o término da transferência, fecham-se as válvulas da fase líquida.
11. Desconecta-se a linha de transferência e eliminação do conteúdo interior.

Em todas as conexões foi utilizado o sistema de engate-rápido. Após as transferências, a linha de transferência se mantém sob pressão. Para evitar acidentes em transferências posteriores, após o uso é feita a despressurização dos tubos de transferência através do desbloqueio da trava no engate macho.

4.5 Procedimento Experimental

Em seguida, serão apresentados os procedimentos experimentais adotados nas operações de copolimerização em emulsão no Laboratório de Polimerização do LSCP/DEQ-EPUSP.

4.5.1 Preparação do reator

Para a realização das reações de polimerização em semicontínuo, foram usadas 3 correntes de alimentação: uma corrente para o iniciador e o emulsificante, uma corrente para a alimentação de estireno e ácido acrílico e uma para butadieno. Em todas as reações, são preparadas *cargas iniciais*, compostas por água, monômero e emulsificante. A agitação do reator foi estabelecida em 200rpm e o aquecimento do sistema iniciado para ser obter uma temperatura constante desejada antes do início do processo. O carregamento do

butadieno deve ser feito após realizados os procedimentos 4.5.2, 4.5.4 e 4.5.4, descritos a seguir. Em reações em semicontínuo, as massas a serem alimentadas foram separadas em balões de vidro sobre balanças que registram as massas alimentadas ao reator. O reator e as conexões do topo do reator são mostradas na Figura 4-4.

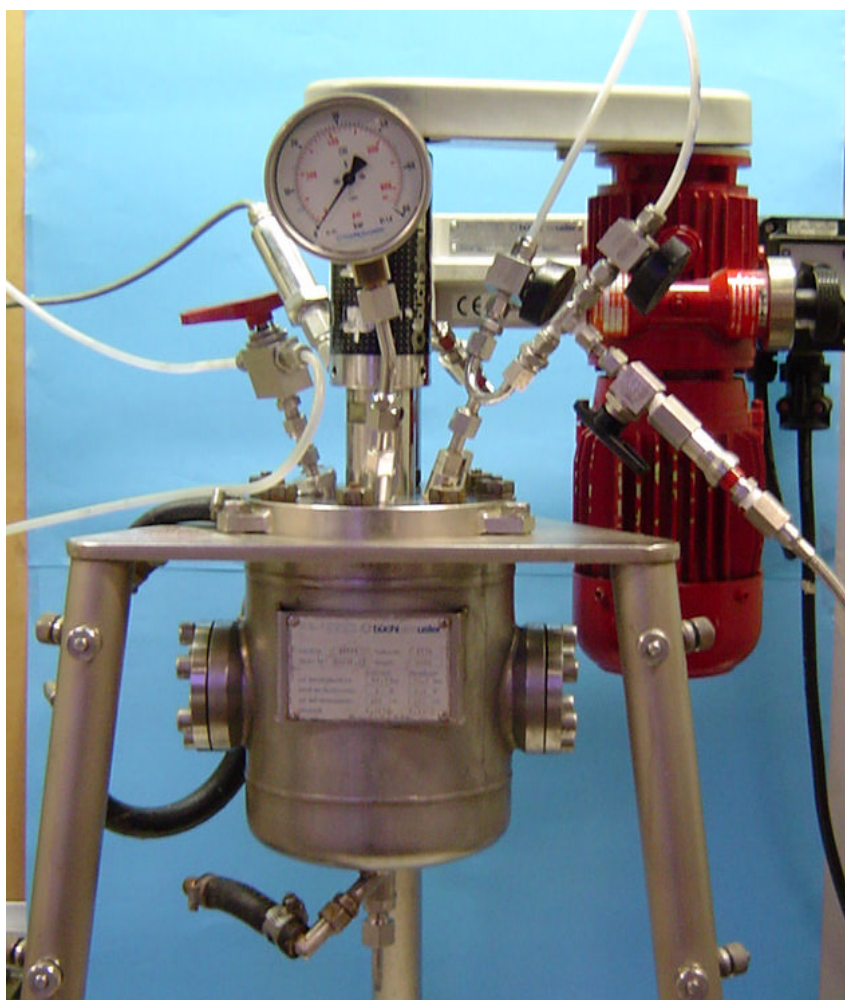


Figura 4-4. Equipamento experimental para realização das polimerizações

4.5.2 Teste de estanqueidade

A utilização de reagentes gasosos (como o butadieno) exige que sejam feitos testes para se garantir que a não haverá o descontrole da concentração dos reagentes no interior do reator.

Concluída a montagem do reator, a verificação da estanqueidade do reator foi feita através da pressurização do sistema em 6 bar utilizando nitrogênio. A escolha deste valor depende da pressão de operação máxima alcançada nas reações. É importante lembrar da existência do disco de ruptura instalado e calibrado para uma pressão limite de 12 bar, sendo exigida a escolha de um valor abaixo da ruptura do dispositivo.

Com a entrada de nitrogênio fechada, durante 15 minutos foi feito um acompanhamento de seu valor. Reduções inferiores a 0,01 bar na pressão foram desprezadas. Nos demais casos as conexões e acoplagens foram verificadas utilizando detergente para localização de vazamentos. Sanados os vazamentos, o procedimento de alimentação de nitrogênio foi repetido até que a estanqueidade do reator fosse garantida.

4.5.3 Alimentação dos reagentes menos voláteis

Em todas as operações, depois de realizado o teste de estanqueidade e o reator na pressão atmosférica, uma abertura do topo do reator foi usada para adição da água, emulsificante e demais reagentes para se iniciar a reação. Somente o butadieno não foi adicionado por se tratar de um gás e ainda ser necessária a realização da purga do ar na atmosfera do reator. A partir daí, reator é novamente fechado e o aquecimento do sistema é iniciado.

4.5.4 Purga do ar na atmosfera do reator

O oxigênio atua como inibidor e retardador das reações de polimerização via radicais livres (MARINANGELO et al 2001, LÓPEZ de ARBINA et al 2000, CUNNINGHAM e GERAMITA 1998). Adicionalmente, a presença do oxigênio na atmosfera do reator que

contém butadieno pode ocasionar a iniciação de reações de polimerização para formar uma variedade de polímeros de cadeias longas (ALDEEB et al 2004), interferindo na taxa de polimerização.

Neste sentido, o ar presente na atmosfera do reator deve ser eliminado. Para isso, foram realizadas purgas de nitrogênio no reator a fim de se eliminar a maior parte do ar existente, antes que se iniciasse a reação. A Figura 4-5 ilustra a adaptação de um sistema de purga do reator para a realização deste procedimento.

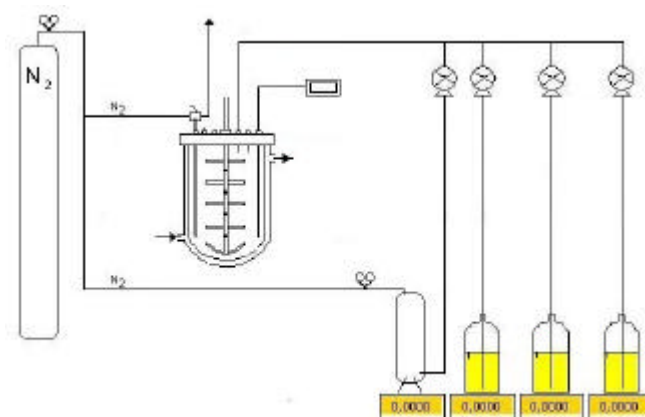


Figura 4-5. Adaptação do sistema de purga com nitrogênio

Na Figura 4-5 pode-se notar que o nitrogênio pode ser alimentado simultaneamente ao cilindro de transferência de butadieno a fim de auxiliar no bombeamento do reagente ao reator.

Com a instalação de uma válvula três-vias no topo do reator, garantiu-se maior segurança na realização das purgas do ar existente na atmosfera do reator, já que com ela foi permitida a ação independente da alimentação, descarga ou bloqueio.

O procedimento de purga deve ser realizado quando todos os reagentes necessários ao início da reação foram alimentados (com exceção do iniciador e do butadieno por ser um gás). Satisfeita esta condição e com o reator fechado, o nitrogênio foi alimentado pela válvula três-vias até a pressurização do reator a uma pressão próxima de 6

bar. Em seguida, foi feita a despressurização através da eliminação para a atmosfera até uma pressão próxima da atmosférica. Essa eliminação deve ser feita de maneira lenta para se evitar o arraste dos reagentes existentes no interior do reator. Nesta etapa foi comum a formação de espuma pela presença do emulsificante. Este procedimento foi repetido três vezes, para garantir a remoção da maior parte do oxigênio presente no interior do reator.

4.5.5 Alimentação de Butadieno ao reator

Atenção especial deve ser tomada durante a adição do butadieno para garantir que este esteja sendo transferido ao reator com segurança e precisão.

Inicialmente, foi feita a conexão entre a saída da fase líquida do cilindro de transferência e a sucção da bomba, utilizando uma tubulação transparente de nylon, onde foi acoplado um engate rápido. No recalque da bomba foi conectada a válvula de contra-pressão e em seguida a tubulação de nylon contendo outro engate rápido, conectado ao reator. Na extremidade desta tubulação, próxima a válvula de entrada no reator, foi montado um sistema de purga de butadieno. Este componente foi instalado para uma dupla finalidade: enchimento total da tubulação, evitando a existência de ar na tubulação, e também o esgotamento da linha após a realização das reações. Ambas as funções evitam maiores contatos com o reagente durante sua manipulação.

Somente após a conexão desta linha de carregamento pode ser feita a leitura da massa do cilindro pelo reator e ajuste do programa para alimentação da massa de butadieno. O programa deve ser iniciado depois de garantidas as condições de alimentação: válvulas de alimentação alinhadas e tubulação de butadieno preenchida pelo reagente.

Na parte superior do cilindro de transferência foram feitas a conexão da entrada da fase gasosa e a linha de nitrogênio apenas quando existiu a necessidade de se pressurizar o cilindro para facilitar a transferência do butadieno para o reator. Esta conexão interferiu muito na pesagem do cilindro, assim tomou-se o cuidado para que a pressurização do cilindro fosse feita anteriormente ao início da reação. Com o cilindro pressurizado, muitas

vezes não foi necessário o bombeamento de butadieno para o reator. Assim, manter uma atenção especial neste momento foi fundamental garantir a reprodutibilidade dos ensaios.

4.5.6 Início e Acompanhamento da Reação

Após o término da purga do ar presente na atmosfera do reator, o butadieno foi alimentado para compor a solução inicial exigida.

Em reações em Batelada, o início da reação ocorre com a alimentação de toda a massa de iniciador no menor tempo possível, utilizando uma bomba. Para as reações em semicontínuo, as alimentações são programadas em vazões pré-estabelecidas de acordo com o software de controle, para dar início a reação. Neste ponto foram escolhidos dois tipos de vazões: a alimentação contínua (onde o bombeamento é constante ao longo do tempo de alimentação escolhido) e a alimentação pulsada (onde a massa a ser alimentada é dividida em períodos de alimentação). Na alimentação pulsada, massas iguais são alimentadas em períodos de tempos determinados. No caso dos monômeros, foram escolhidos 8 pulsos de alimentação (com períodos de alimentação de 2 minutos e tempo de espera de 20 minutos – tempo de alimentação de 180 minutos). Já o iniciador, foi particionado em 11 pulsos, alimentados nos mesmos períodos de tempo dos monômeros. O número de pulsos de iniciador é maior porque a alimentação de iniciador permanece uma hora a mais que a de monômero.

Seguindo a escala de tempo programada previamente, inicia-se a coleta das amostras para análises de conversão por gravimetria, concentração dos monômeros e outros compostos orgânicos voláteis (VOCs) no reator por Cromatografia Gasosa com “*head-space*” e Tamanho de Partículas por espalhamento de luz.

4.5.7 Amostragem de látex

Para análise de conversão e tamanho de partícula, foram feitas coletas de amostras do reator em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Amostras de aproximadamente 15 gramas de látex foram tiradas pela válvula de amostragem, sendo que 10 gramas

correspondem ao látex presente na válvula de amostragem, descartada para que a amostra do látex presente no reator seja analisada. Os 5 gramas restantes foram divididas de acordo com o procedimento de cada análise.

Para o cálculo da conversão dos monômeros a partir de dados de gravimetria em torno de 3g de amostra forma destinadas à medidas por gravimetria em uma placa redonda de alumínio de 10cm de diâmetro, contendo aproximadamente 0,3g de solução aquosa de hidroquinona (1% em peso) para interromper a reação.

Para a obtenção das concentrações de monômero residual através da cromatografia gasosa com “*head-space*”, foi adicionado em torno de 0,05g de látex em um frasco de 22ml (“*vial*”), contendo 2g de água e 0,05g de hidroquinona (1% em solução), que logo em seguida foi lacrado com septos de teflon e borracha e anel de alumínio.

A amostra destinada a análise de tamanho de partícula foi realizada coletando-se aproximadamente 2g de látex em um frasco de vidro âmbar de 10 ml contendo 5 gotas de hidroquinona (1% em solução).

4.5.8 Término da Reação

Encerrado o programa da reação, o sistema foi colocado em resfriamento pela adição de água fria na camisa do reator. Atingida uma temperatura inferior a 40°C e sob pressão atmosférica, o látex foi descarregado e reator e periféricos limpos.

A limpeza realizada posteriormente a reação foi importante para se evitar a polimerização do monômero remanescente nas linhas de alimentação. No caso do reator, o látex pode formar coágulos que danificam conexões e válvulas, além de incrustações em orifícios, na haste de agitação e superfície interna do reator, influenciando inclusive na troca térmica com a camisa de aquecimento. A limpeza foi realizada com água, podendo ser facilitada pela utilização de cetona.

4.6 Técnicas Analíticas empregadas para Caracterização do Látex.

4.6.1 Gravimetria para obtenção da Conversão Instantânea e Global

A gravimetria é uma técnica utilizada para inferir a conversão em processos de polimerização através de medidas de sólidos coletados do reator. Como as concentrações dos reagentes alimentados no reator são conhecidas, é possível determinar a fração de polímero formado no reator.

Os resultados gravimétricos permitem o cálculo de duas conversões: a conversão instantânea e a conversão global. A primeira indica a conversão de acordo com a massa de monômeros alimentada até o instante analisado. Já a segunda, representa a conversão dos monômeros referente à massa total que será alimentada ao longo de todo o processo. Em sistemas em batelada, estas conversões são iguais.

Para obtenção destes resultados, o látex presente no reator foi coletado e adicionado em uma placa de alumínio de massa C_V contendo hidroquinona previamente pesada (C_H). A placa foi seca em estufa a uma temperatura constante de 100°C por 24 horas. Após a evaporação da fase líquida (monômero e água) e resfriamento em temperatura ambiente. A massa da placa após secagem foi definida por C_S . Os cálculos das conversões globais e instantâneos foram feitos através das equações descritas a seguir. O valor 0,01 corresponde à concentração mássica da solução aquosa de hidroquinona.

Conversão Instantânea:

$$X_{inst}^{grav} = \left(\frac{C_S - C_V - (C_H - C_V) * 0,01 - (C_L - C_H) \times \left(\frac{msnp_R}{m_R(t)} \right)}{(C_L - C_H) \times \left(\frac{m_M(t)}{m_R(t)} \right)} \right) \quad (4-1)$$

Conversão Global:

$$X_g^{grav} = \left(\frac{C_S - C_V - (C_H - C_V) * 0,01 - (C_L - C_H) \times \left(\frac{msnp_R}{m_R(t)} \right)}{(C_L - C_H) \times \left(\frac{m_M}{m_R} \right)} \right) \quad (4-2)$$

A massa de sólidos não poliméricos é descrita pela soma das massas de iniciador e emulsificante inicial e total alimentados, de acordo com a equação a seguir.

$$msnp_R = m_I + m_{I_e} + m_E \quad (4-3)$$

A massa total de compostos no reator (m_R) pode ser composta por $msnp_R$, a massa total de monômeros (m_M) e a massa de água (m_{H_2O}), representado pela soma da massa de água presente no início do processo (m_{i,H_2O}) e a massa de água total alimentada (m_{e,H_2O}):

$$m_R = msnp_R + m_M + m_{H_2O} \quad (4-4)$$

$$m_{H_2O} = m_{i,H_2O} + m_{e,H_2O} \quad (4-5)$$

4.6.2 Concentração de monômeros no látex por Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa (GC) com “*head-space*” (HS) foi utilizada para a determinação das concentrações de monômero residual nas amostras retiradas ao longo das reações. Através desta análise, pode-se obter a composição do meio reacional e inferir a composição do copolímero, além de obter a conversão mássica.

As análises cromatográficas foram realizadas através de um amostrador automático Headspace (HSS 4A – Shimadzu) acoplado a um cromatógrafo gasoso (GC – 17A – Shimadzu) e detector de ionização de chamas (FID).

Os frascos contendo as amostras foram adicionados ao headspace, onde foram aquecido por 20 minutos a 70°C. Uma alíquota 1µL da fase gasosa foi injetada na coluna cromatográfica, onde foram adotadas 3 etapas de aquecimento, conforme descrição na Tabela 4-1.

O cromatograma é caracterizado por uma série de picos cujas áreas se relacionam linearmente com a massa do componente. A curva de calibração de onde se obteve a relação entre a massa de monômero e as áreas dos picos são mostrados em anexo. Combinando resultados das medidas em GC e conversão gravimétrica, pode-se calcular a composição molar acumulada do polímero.

Tabela 4-1 Condições das análises cromatográficas utilizadas pelo método SB.met.

Temperatura	Vial: 30 minutos a 70°C Injector: 220°C Detector: 250°C Coluna: 1º Período: Temperatura inicial = 35°C Velocidade de aquecimento = 0,5°C/min Temperatura final = 45°C 2º Período: Temperatura inicial = 45°C Velocidade de aquecimento = 40°C/min Temperatura final = 245°C 3º Período: Temperatura = 245°C por 5 minutos
Fluxo de gases	Razão de split: 1:10 Vazão de He na coluna: 0,95ml/min Pressão na entrada da coluna: 80kPa Pressão de H2 da chama: 50kPa Pressão de ar sintético da chama: 30kPa

Através de uma curva de calibração (Capítulo 5), se obteve as concentrações dos monômeros livres no meio reacional naquele instante – $[M_i]^{GC}(t)$. Assim como na análise por gravimetria, podemos calcular conversões instantâneas e globais dos monômeros. No caso do butadieno, as conversões foram calculadas considerando-se tanto a massa de monômero na fase líquida obtida por GC – $[M_B]^{GC}(t)$ – como a massa de monômero na fase gás – $[M_B]^{gas}(t)$ – no mesmo instante. Para isso, considerou-se que toda a fase gás presente no reator era composta unicamente por butadieno. Como a pressão de vapor do butadieno é muito elevada em comparação com as dos demais componentes, o erro resultante desta consideração torna-se muito pequeno (ver item de modelagem). As equações a seguir descrevem o cálculo das conversões mássicas utilizando os resultados de cromatografia gasosa. Os resultados obtidos a partir destas equações são apresentados no Capítulo 5.

$$X_{inst}^{GC}(t) = \frac{[m_M](t) - [m_M]^{GC}(t)}{[m_M](t)}$$

$$\text{p/ Estireno} \Rightarrow X_{S,inst}^{GC}(t) = \frac{[m_S](t) - [m_S]^{GC}(t)}{[m_S](t)} \quad (4-6)$$

$$\text{p/ Butadieno} \Rightarrow X_{B,inst}^{GC}(t) = \frac{[m_B](t) - ([m_B]^{GC}(t) + [m_B]^{gas}(t))}{[m_B](t)}$$

$$X_g^{GC}(t) = \frac{[m_M](t) - [m_M]^{GC}(t)}{[m_M]}$$

$$\text{p/ Estireno} \Rightarrow X_{S,g}^{GC}(t) = \frac{[m_S](t) - [m_S]^{GC}(t)}{[m_S]} \quad (4-7)$$

$$\text{p/ Butadieno} \Rightarrow X_{B,g}^{GC}(t) = \frac{[m_B](t) - ([m_B]^{GC}(t) + [m_B]^{gas}(t))}{[m_B]}$$

Os resultados das conversões podem ser utilizados para obtenção da fração mássica de cada monômero no copolímero – y_i . A relação entre a conversão instantânea do monômero ($X_{i,inst}^{GC}$) e a conversão instantânea do sistema (X_{inst}^{GC}), multiplicada pela fração mássica de i na mistura de monômeros (f_i).

$$y_i = f_i \cdot \frac{X_{i,inst}^{GC}}{X_{inst}^{GC}}$$

$$\begin{aligned} \text{p/ Estireno} &\Rightarrow y_S = f_S \cdot \frac{X_{S,inst}^{GC}}{X_{inst}^{GC}} \\ \text{p/ Butadieno} &\Rightarrow y_B = f_B \cdot \frac{X_{B,inst}^{GC}}{X_{inst}^{GC}} \end{aligned} \quad (4-8)$$

4.6.3 Tamanho Médio de Partícula por Espalhamento Dinâmico da Luz

O equipamento (Coulter N4 Plus) utiliza a difração dinâmica da luz para medição do tamanho de partícula através da velocidade de difusão das partículas em um fluido. Esta velocidade de difusão sofre influência principalmente de 3 fatores: viscosidade e temperatura do fluido e tamanho da partícula.

O equipamento utiliza com princípio o movimento Browniano das partículas em um fluido. Este movimento é representado por colisões aleatórias perfeitamente elásticas de partículas com as moléculas de um fluido. A temperatura do fluido relaciona-se à intensidade das colisões, pois aumenta a energia cinética das partículas. A Equação de Einstein relaciona os 3 principais fatores com o coeficiente de difusão destas partículas: T a temperatura do fluido, η a viscosidade e d o diâmetro equivalente.

O conceito baseia-se na incidência de um feixe de luz sobre uma amostra. Esta luz pode ser espalhada e captada em diversos detectores em ângulos estabelecidos.

4.6.4 Cálculo do Número de partículas

O número de partículas do polímero pode ser calculado a partir dos dados de conversão (por dados gravimétricos ou por dados cromatográficos) e tamanho médio de partícula.

$$N_p = \frac{6 \cdot (m_M(t) / PMM) \cdot X_{inst}}{\rho \cdot (D_p \times 10^{-7})^3 \cdot r_{pol}} \quad (4-9)$$

Definidos por X_{inst} a conversão instantânea, $m_M(t)$ as massas de monômeros alimentado no reator (g), D_p o diâmetro de partícula não inchada (nm), PMM o peso molecular da mistura de monômeros e r_{pol} é a densidade do copolímero (g/cm^3).

4.6.5 Taxa de Polimerização

A taxa de reação foi obtida através da tangente da curva de conversão global pelo tempo (dX_g/dt), multiplicada pela concentração mássica total de monômero $[m_M](t)$. Essa tangente acaba sendo a maior fonte de erro para se avaliar a taxa da reação, pois são usados dados discretizados em intervalos não tão pequenos de tempo.

$$\frac{dX_g}{dt} = \frac{R_{pi}}{[m_M](t)} \Rightarrow R_{pi} = [m_M](t) \cdot \frac{dX_g}{dt} \quad (4-10)$$

A velocidade máxima de polimerização deve ser obtida durante o intervalo II da polimerização em emulsão, durante o qual apresentará um valor constante, uma vez que o número de partículas, concentração de monômero e número de radicais por partícula são mantidas aproximadamente constantes. Se o efeito gel for significativo, mesmo durante o intervalo III da polimerização pode-se notar elevada velocidade de polimerização. O valor da tangente da curva de conversão pelo tempo (dX_g/dt) e a concentração mássica total de monômeros $[m_M(t)]$, fornecem a velocidade máxima de polimerização (R_p):

$$R_p = [m_M(t)] \frac{dX_G}{dt} \quad (4-11)$$

Para melhorar o cálculo da derivada da conversão, os pontos discretos da conversão pelo tempo foram ajustados a um polinômio e posteriormente derivados na região onde se encontram os valores máximos.

4.6.6 Número médio de radicais por partícula.

O número médio de radicais por partícula (\bar{n}) pode ser determinado experimentalmente a partir da equação da taxa de polimerização de radicais livres. Neste caso, a taxa de polimerização deve ser obtida através da conversão molar instantânea.

$$R_p' = \frac{N_p \cdot \bar{n}}{N_a} \cdot \overline{k_p} \cdot [M_i]_p \quad (4-12)$$

Onde R_p' é a taxa de polimerização em mol/cm³.s, N_a o número de Avogadro e $\overline{k_p}$ a constante de propagação média da copolimerização.

$$P_A = \frac{k_{pBA} \cdot [M_A]_p}{k_{pBA} \cdot [M_A]_p + k_{pAB} \cdot [M_B]_p} \quad (4-13)$$

$$P_B = 1 - P_A$$

Define-se concentração de monômeros na partícula – $[M]_p$ – em mol/cm³ de acordo com a fase da polimerização. A presença de gotas de monômeros influencia no volume de partículas de polímero, por isso é calculada em dois momentos: na presença de gotas (quando $X_{inst} < X_c$) e na ausência de gotas ($X_c < X_{inst} < 1$). A equação a seguir descreve a variação da concentração de monômero no interior das partículas ao longo da conversão instantânea. Na presença de gotas, o valor de $X_{inst} < X_c$:

$$[M_i]_p = \frac{(1 - X_{inst})}{1 - X_{inst} (1 - r_M / r_P) (f_1 \cdot MWA + f_2 \cdot MWB)} \quad (4-14)$$

Sendo X_c a concentração crítica (conversão na qual as gotas de monômeros desaparecem). Os valores de X_c foram obtidos nas simulações com o modelo matemático e podem ser verificados no capítulo de modelagem. A constante de propagação da copolimerização $\overline{k_p}$ (em cm³/mol.s) é definida:

$$\overline{k_p} = (k_{p11} \cdot f_1 + k_{p12} \cdot f_2) \mathbf{j}_1 + (k_{p22} \cdot f_2 + k_{p21} \cdot f_1) \mathbf{j}_2 \quad (4-15)$$

Definindo φ_i a fração molar de radical i na partícula e f_1 a fração molar de monômero i na mistura não reagida.

$$j_1 = \frac{k_{p21} \cdot f_1}{k_{p21} \cdot f_1 + k_{p12} \cdot f_2} \quad (4-16)$$

$$j_2 = 1 - j_1$$

4.6.7 Composição mássica da fase gasosa.

A composição mássica da fase gasosa foi estimada através da equação dos gases ideais. A estimativa é importante para o cálculo da conversão instantânea e global utilizando as análises de CG. Foram assumidas as seguintes hipóteses: somente o butadieno compõe a fase gasosa e o gás é ideal. A equação utilizada nos cálculos é apresentada a seguir:

$$m_B^{\text{gas}} = \frac{P \cdot (V_T - V)}{R \cdot T} \cdot pmB \quad (4-17)$$

Nos cálculos de conversão, utiliza-se o valor da concentração de monômero (gramas de monômero por grama de látex). Assim, o valor de m_B^{gas} é dividido pela massa de látex para se obter o valor utilizado nas equações de conversão do item 4.6.2.

4.6.8 Determinação do teor de insolúveis – Teor de Gel.

O gel é o produto das reações de reticulação das cadeias de polímero, resultando em cadeias não lineares e interligadas com peso molecular extremamente elevado. Este fenômeno é característico em conversões elevadas de polimerizações via radicais livres, quando a concentração do monômero é mais baixa.

O procedimento resumido para medida do teor de gel é descrito a seguir:

Pesou-se uma amostra de papel filtro (2x5cm) previamente seco (P1). Mergulhou-se o papel filtro citado em uma solução contendo 2 partes de látex e 1 parte de água, até total impregnação. A massa destas amostras secas em estufa a 50°C por 2 horas é definida por P2.

Inseriu-se o papel filtro no extrator Soxhlet e iniciou-se a extração com clorofórmio. Após 9 horas de extração, o papel filtro foi seco em estufa a 100°C por 1 hora. Pesou-se a amostra, definindo-se P3. As amostras foram feitas em duplicata, e o cálculo do teor de insolúveis é realizado através da equação a seguir.

$$T = \frac{P3 - P1}{P2 - P1} \times 100\% \quad (4-18)$$

4.6.9 Determinação do teor de resíduos – Teor de Grãos

Tem como objetivo determinar o teor de resíduos agregados de partículas poliméricas, formadas durante a polimerização. O procedimento de realização desta análise é descrito resumidamente a seguir:

Em um filtro de 54µm previamente limpo com acetona e pesado (peso P1), filtrou-se uma solução contendo 1 parte de látex (massa conhecida - L) para 2 de água. Em seguida o filtro foi secado em estufa por 2 horas e pesado novamente, definindo P2. O teor de resíduo formado nas reações é calculado pela equação a seguir:

$$R = \frac{P2 - P1}{L} \times 10^6 \quad (4-19)$$

4.7 Planejamento Experimental

Com o objetivo de se conhecer a influência do teor de butadieno nas reações de polimerização com estireno, bem como obter a conhecimento prático, desenvolver uma metodologia analítica e operacional, verificar as condições do aparato experimental e reprodutibilidade dos resultados fornecidos pela literatura, foram realizados dois ensaios em batelada, nos quais apenas a relação entre estireno e butadieno foi alterada. A reação nomeada SB7030 foi realizada com 70% (mol/mol) de estireno e 30% em butadieno. Já a

SB3070 foi realizada com 30% de estireno e 70% de butadieno. As reações foram escolhidas como reproduções do trabalho de ARAUJO (1997).

Tabela 4-2. Formulação das reações em batelada.

Quantidades (g)	SB7030	SB3070
Estireno	362.75	200.40
Butadieno	83.91	240.30
Água	1300.50	1300.00
Emulsificante	10.506	10.540
Iniciador	1,240	1,240

A Tabela 4-2 descreve as massas utilizadas nos experimentos em batelada.

As reações semicontínuas tiveram suas alimentações moduladas de acordo com o momento da reação. Em uma primeira etapa, em uma temperatura estabelecida, iniciador, monômero, agente de transferência de cadeia e emulsificante são alimentados. Atingido o tempo estabelecido, a alimentação de monômeros é interrompida, a temperatura é aumentada para 100°C e somente iniciador e emulsificante são alimentados por mais uma hora. Ao término da alimentação, a etapa final se inicia, onde não são feitas alimentações e a temperatura é mantida constante, finalizando após mais uma hora de reação.

As reações semicontínuas de copolimerização Estireno/butadieno em emulsão realizadas na unidade experimental descrita anteriormente são descritas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3 Nomenclatura e condições das reações semicontínuas de copolimerização.

Reação	Temperatura (oC)	Sementes poliméricas	Tempo de alimentação de monômeros (min)	Tipo de alimentação
SB1	85	Sim	420	Contínua
SB2	85	Sim	300	Contínua
SB3	85	Sim	180	Contínua
SB4	95	Sim	420	Contínua
SB5	95	Sim	300	Contínua
SB6	95	Sim	180	Contínua
SB7	85	Sim	180	Pulsada
SB8	95	Sim	180	Pulsada

4.8 Reações em Batelada

4.8.1 Estudos iniciais

A Figura 4-6 apresenta os resultados de conversão ao longo do tempo da copolimerizações Estireno/Butadieno realizadas em batelada. Os resultados das reações equivalentes apresentados por ARAÚJO(1997) também são apresentados.

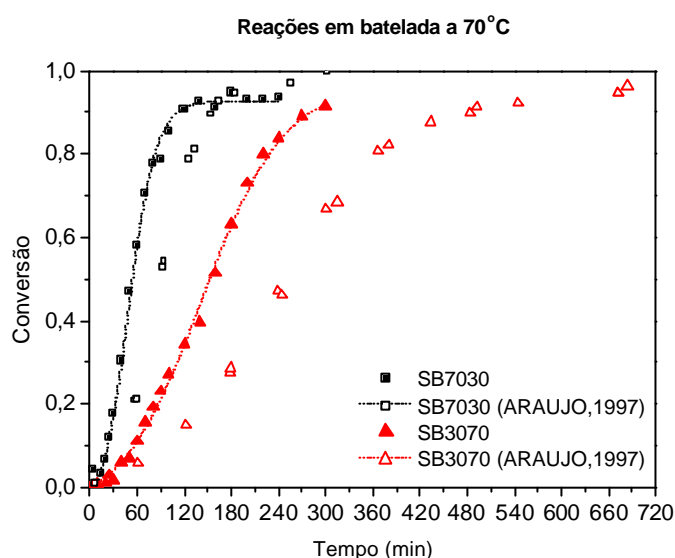


Figura 4-6 Evolução da conversão ao longo do tempo do sistema SB em batelada.

As reações SB7030 e SB3070 apresentaram maiores taxas de polimerização em comparação às reações correspondentes previamente apresentadas por ARAÚJO (1997). Esta diferença pode ser atribuída pelo tipo ou concentração mais elevada de inibidor presente nas reações de referência e/ou ao uso de reagentes e aditivos de diferentes fornecedores.

O sistema contendo 70% de butadieno (SSB3070) apresentou menor velocidade de polimerização comparada ao sistema contendo 30%. Este fato pode ser explicado pela cinética de propagação de cadeias. No sistema contendo maior concentração de butadieno é esperada a propagação preferencial de cadeias contendo butadieno na extremidade

durante boa parte da reação. Como a constante de homopolimerização do butadieno é menor que a do estireno a taxa da reação é reduzida. A adição de estireno em cadeias onde existe o butadieno terminal é ainda mais lenta. Assim, é esperado um polímero contendo uma composição elevada de butadieno em blocos durante boa parte da polimerização.

A Tabela 4-4 apresenta os valores das constantes de propagação da copolimerização SB à 70°C, calculadas a partir das constantes de Arrhenius e das energias de ativação apresentadas no trabalho de SALDIVAR et al (2000).

Tabela 4-4 Constantes de propagação do sistema SB a 70°C (SALDIVAR et al, 2000)

k_p SS (cm ³ /mol.s)	k_p BS (cm ³ /mol.s)	k_p SB (cm ³ /mol.s)	k_p BB (cm ³ /mol.s)
4,8x10 ⁵	2,3 x10 ⁵	6,2 x10 ⁵	3,2 x10 ⁵

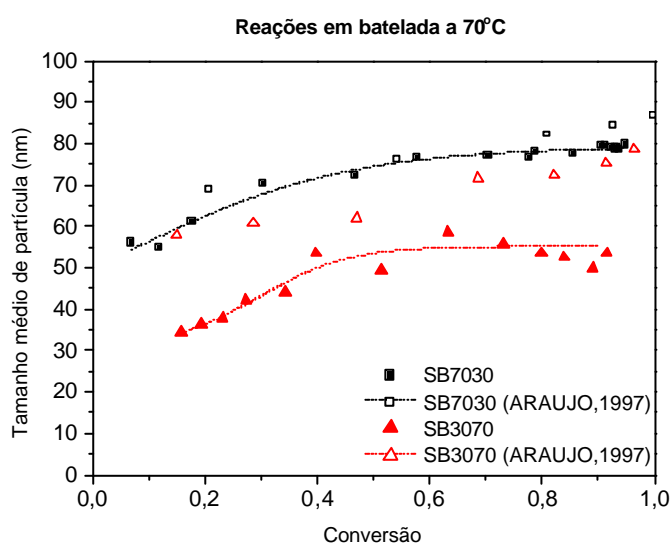


Figura 4-7 Evolução do tamanho médio de partícula em função da conversão no sistema SB em batelada

A Figura 4-7 apresenta o comportamento da variação do tamanho médio de partícula frente a conversão. No processo contendo 70% de butadieno são verificados

tamanhos médios de partículas menores que em sistemas contendo 30%, indicando maiores concentrações de partículas de polímero.

Comparado às reações de referência, é observada uma redução no tamanho de partícula que pode ser uma consequência do aumento na concentração de partículas, justificando assim as maiores taxas de polimerização nas reações SB3070. Alguns autores (De BRUYN et al., 2000; LÓPEZ DE ARBINA et al., 2000) atribuem a redução na taxa de reação como uma consequência das reações de inibição que podem afetar a nucleação das partículas e consequentemente o tamanho e a concentração.

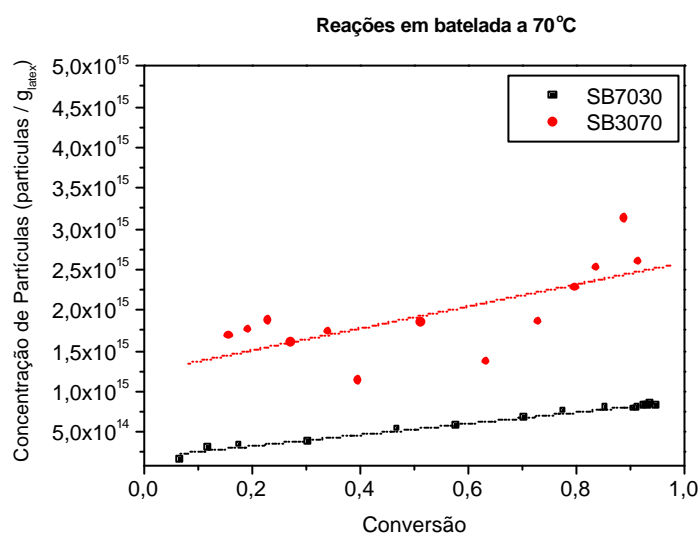


Figura 4-8 Variação da concentração de partículas durante as reações em batelada.

As variações das concentrações de partículas podem ser observadas na Figura 4-8. Na reação com elevada concentração de butadieno foi notado um aumento maior na concentração média de partículas. Nas reações onde a concentração de partículas é mais elevada é comum esperar que os tamanhos médios de partícula sejam menores, uma vez que existe uma relação inversa entre o número e o tamanho médio de partículas, como justificado anteriormente.

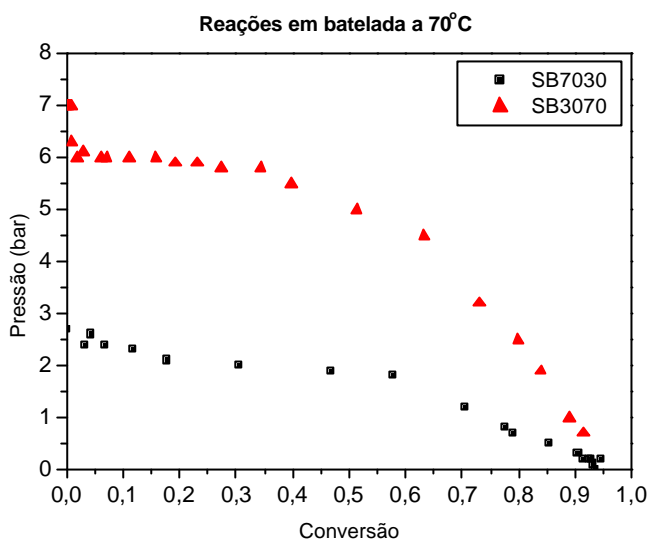


Figura 4-9 Variação da Pressão interna do reator durante as reações em batelada.

A Figura 4-9 apresenta os perfis de pressão versus conversão ao longo das reações em batelada realizadas a uma temperatura constante de 70°C. Podem ser verificadas diferentes etapas de queda de pressão: na primeira etapa (em baixas conversões) a pressão decresce rapidamente, principalmente na reação contendo elevado teor de butadieno. Esta queda é causada pela demora da equalização das fugacidades entre as fases líquida e gasosa do reator. A quantidade de butadieno influencia diretamente neste tempo de equalização para se atingir o equilíbrio entre as fases.

Numa segunda etapa, iniciada após a queda brusca inicial da pressão, a pressão decresce muito lentamente até um valor limite. Como observado no modelo (tem 3.3.2), este valor limite caracteriza-se pelo término da fase gota no reator, caracterizando esta etapa como o segundo intervalo da polimerização em emulsão de acordo com a teoria de Harkins.

Na última etapa, compreendida entre a conversão crítica – X_c – e o término da reação, a pressão decresce rapidamente devida a baixa concentração de butadieno na fase líquida, o que aumenta a transferência de butadieno da fase vapor para a fase líquida.

No sistema contendo 30% em butadieno, verificou-se uma conversão limite em torno de 90%, a partir da qual o butadieno deixa de ser consumido e a pressão final do processo é mantida aproximadamente constante. Araújo (1997) também verificou esta característica nestas reações.

4.8.2 Influência do volume da fase gasosa.

Para avaliar se do volume do espaço vapor influencia a estas reações de polimerização, foram realizadas reações em batelada, com base na mesma formulação da reação SB7030, nas quais somente o volume de líquido foi alterado. Para este estudo foram escolhidas as reações em batelada, já que as reações em batelada envolvem todas as etapas de uma polimerização em emulsão descritas no Capítulo 2.

O volume interno total do reator descrito na Figura 4-4 é de 3400cm^3 . A reação definida por SB7030LV possui volume de líquido inicial de 1300cm^3 (38% do volume útil) enquanto que a reação definida por SB7030HV possui volume de líquido inicial de 2670cm^3 (78% do volume útil).

Os resultados experimentais das evoluções de conversão (a) e tamanho médio das partículas (b) são mostrados na Figura 4-10. A Figura 4-11 apresenta os resultados de pressão ao longo do tempo de reação (a) e ao longo da conversão (b).

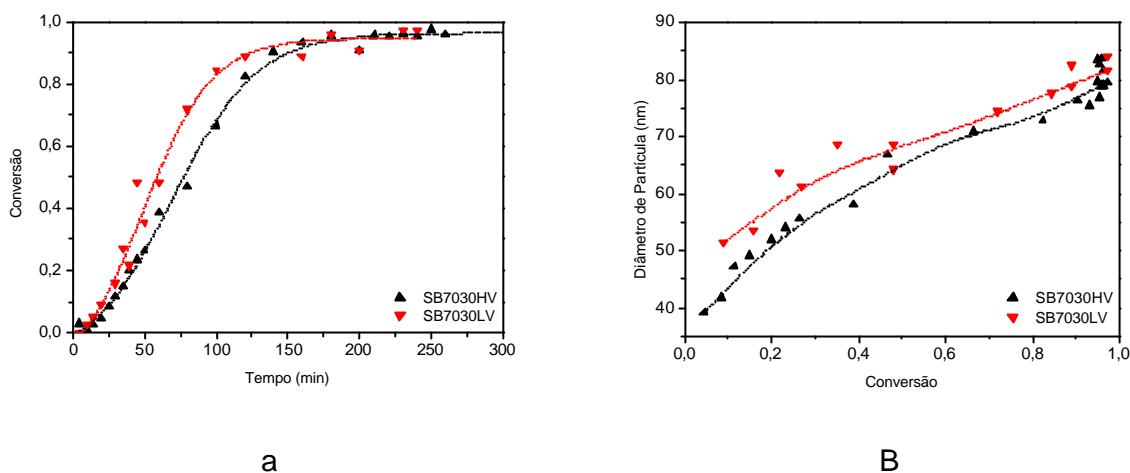


Figura 4-10. Conversão e tamanhos médios de partícula ao longo do tempo na reação SB7030 realizada em diferentes volumes de gás.

A Figura 4-10 apresenta claramente uma influência do volume do espaço vapor do reator sobre o processo e o látex formado. Apesar do volume de líquido ter sido variado em ambas as reações, a hélice de agitação não acompanhou esta variação do volume. Como ela estava fixa, na reação realizada com baixo volume de líquido, SB7030LV, a hélice ficou mais próxima da superfície do líquido, facilitando a transferência de monômeros da fase gás para a fase líquida. O contrário aconteceu na reação realizada com maior volume de líquido, SB7030HV, na qual a hélice localizou-se mais abaixo da interface líquido-vapor.

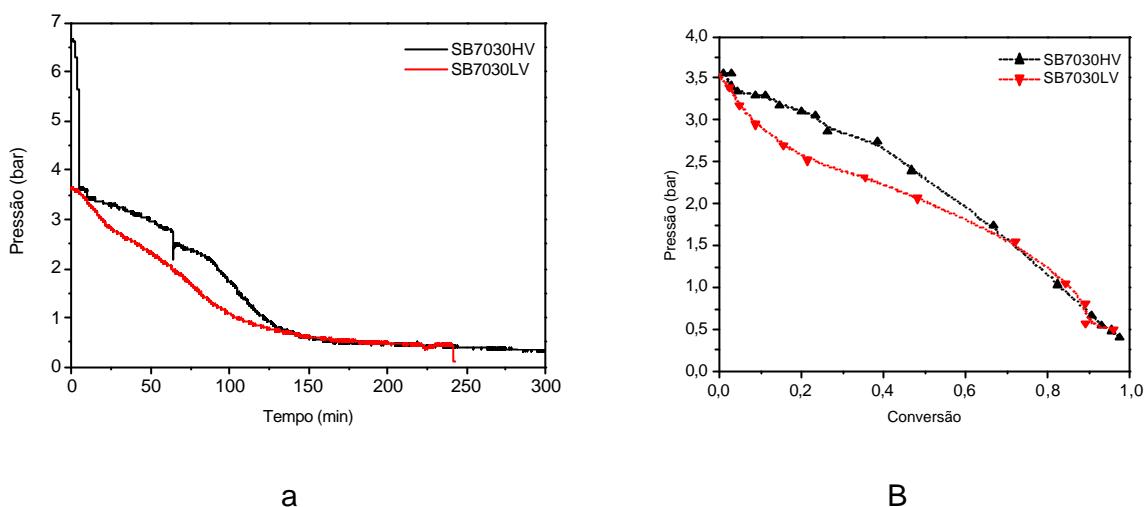


Figura 4-11. Perfil de pressão ao longo do tempo (a) e conversão (b) para as reações realizadas em diferentes volumes de gás.

O efeito do volume da fase gás sobre o processo também pode ser percebido na Figura 4-11 que apresenta a evolução da pressão ao longo destas duas reações. Na reação com menor volume de líquido, SB7030LV, a pressão manteve-se abaixo da observada na reação de maior volume de líquido. Os resultados de pressão em função da conversão indicam o mesmo comportamento, sendo que a partir da conversão de 60% o perfil de pressão em ambas as reações se iguala e a taxa de redução de pressão se eleva.

4.9 Reações Semicontínuas

Os resultados das reações SB1 a SB8, descritas na Tabela 4-4, são apresentados a seguir. Nestas reações foram avaliados diferentes tempos ($t_{\text{ali}} = 240, 300$ e 360 minutos), temperaturas ($T = 85$ e 95°C) e formas de alimentação dos monômeros e da fase aquosa (alimentação contínua e pulsada).

4.9.1 Efeito do tempo de alimentação dos reagentes

Na Figura 4-12 são mostrados os efeitos dos diferentes tempos de alimentação de monômeros na conversão durante as reações realizadas a 85°C (a) e 95°C (b).

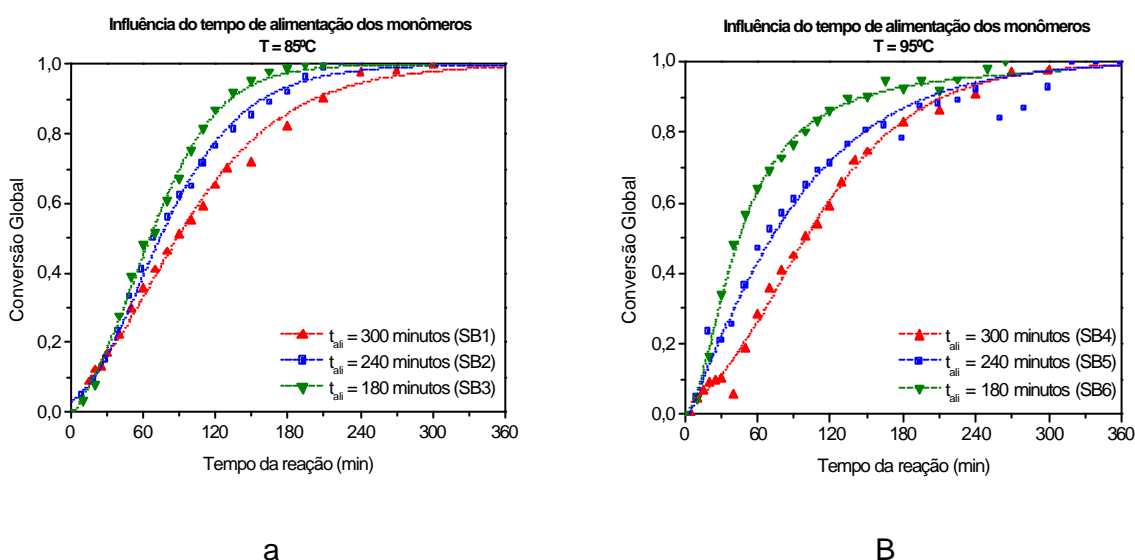


Figura 4-12. Conversão mássica global em função do tempo.

Nas reações realizadas a uma mesma temperatura, o aumento da taxa de reação pode ser atribuído ao aumento da concentração de monômeros ocasionado pela redução do tempo de alimentação dos reagentes. Além disso, como nas reações com menor tempo de alimentação dos monômeros o iniciador também é alimentado de forma mais rápida, conseqüentemente a concentração de radicais eventualmente também pode ser mais elevada.

No período onde a conversão é mais elevada (>90%) o efeito da elevação da temperatura para 100°C após o término da alimentação de monômeros é difícil de ser notado pela precisão das análises, erros causados pela presença de coágulos nas medidas de gravimetria e proximidade de valores.

A Figura 4-13 apresenta os efeitos das reduções dos tempos de alimentação sobre o número de partículas das reações realizadas a 85 (a) e 95°C (b).

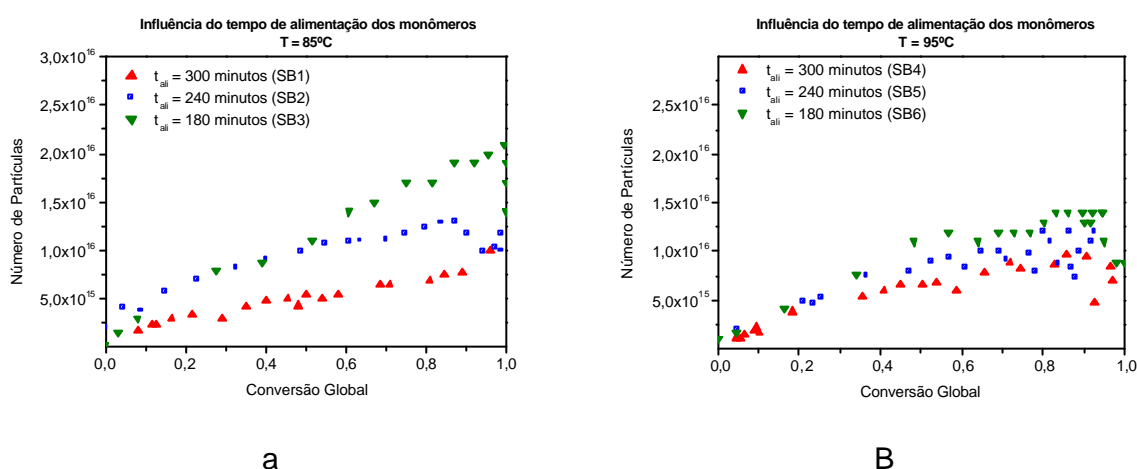


Figura 4-13. Evolução do número de partículas em função da conversão mássica.

Como as reações foram realizadas na presença de sementes, o efeito esperado sobre o número de partículas era muito pequeno. Por outro lado o aumento do número de partículas indicou uma situação em que ocorreram nucleações de novas partículas, o que pode ser justificado pela pequena quantidade de sementes usada. O aumento da concentração de partículas com a redução do tempo de alimentação de monômeros em ambas as temperaturas, indica a dependência da taxa de nucleação de novas partículas com a concentração de monômeros, iniciador e emulsificante. Em consequência ao aumento da concentração de partículas, é notada uma redução do tamanho médio de partícula, como mostrado na Figura 4-14.

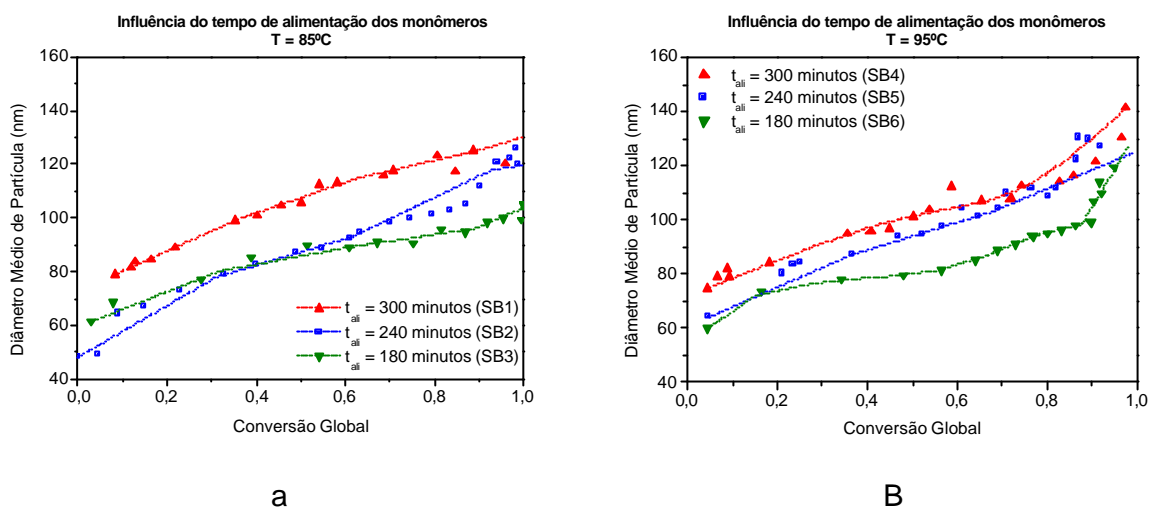


Figura 4-14. Tamanhos médios de partícula em função da conversão mássica.

A elevação do tamanho médio das partículas ao longo do tempo em conversões elevadas, quando já não é mais alimentado monômero ao reator e não existem gotas de monômero, é um indicativo da coalescência entre as partículas. Esta elevação no tamanho de partículas foi mais significativa na etapa final das reações realizadas a 95°C .

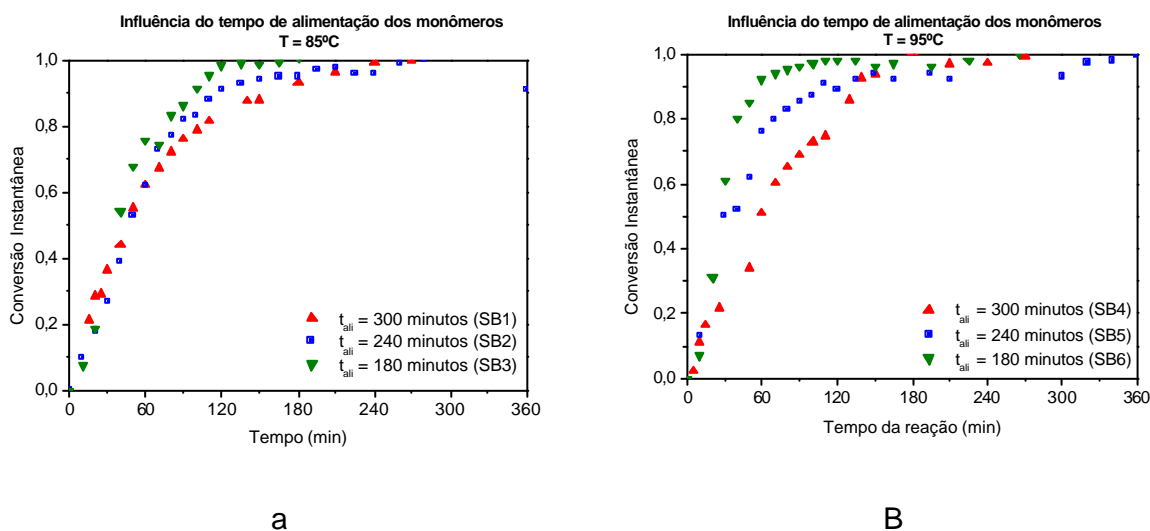


Figura 4-15 Conversão mássica instantânea em função do tempo.

Na Figura 4-15 é mostrada os efeitos dos diferentes tempos de alimentação de monômeros na conversão instantânea durante as reações realizadas a 85°C (a) e 95°C (b).

Comparativamente ao comportamento da conversão global ao longo do tempo, a conversão mássica instantânea também é maior a medida que se reduz o tempo de alimentação dos reagentes. É importante notar que quanto mais rápida a adição de iniciador, emulsificante e monômero no reator, maior a taxa de formação de partículas. Pode-se notar que as taxas de nucleação são maiores em tempos menores de alimentação de monômeros (Figura 4-13), onde as concentrações dos componentes são maiores.

Através dos resultados das análises cromatográficas, calculou-se de acordo com a descrição apresentada no item 4.8.2, a composição mássica do copolímero. Os resultados são mostrados na Figura 4-16, de acordo com a temperatura da reação.

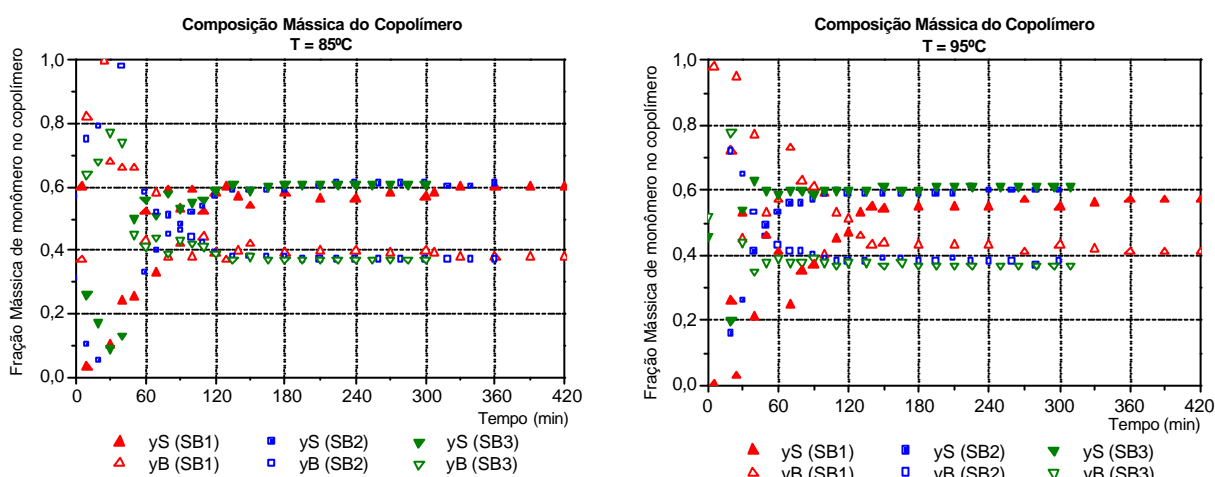


Figura 4-16 Fração mássica dos monômeros no copolímero em função do tempo.

De uma maneira geral pode-se notar que no início de todas as reações, o copolímero é formado preferencialmente por butadieno. Em ambas as temperaturas, nota-se que a medida que o tempo de alimentação é reduzido um copolímero de composição constante é formado aproximadamente por 60% em estireno e 38% em butadieno.

4.9.2 Efeito da Temperatura de reação.

A Figura 4-17 apresenta a influência da temperatura sobre as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros: $T_{ali} = 300$ minutos, $T_{ali} = 240$ minutos e $T_{ali} = 180$ minutos.

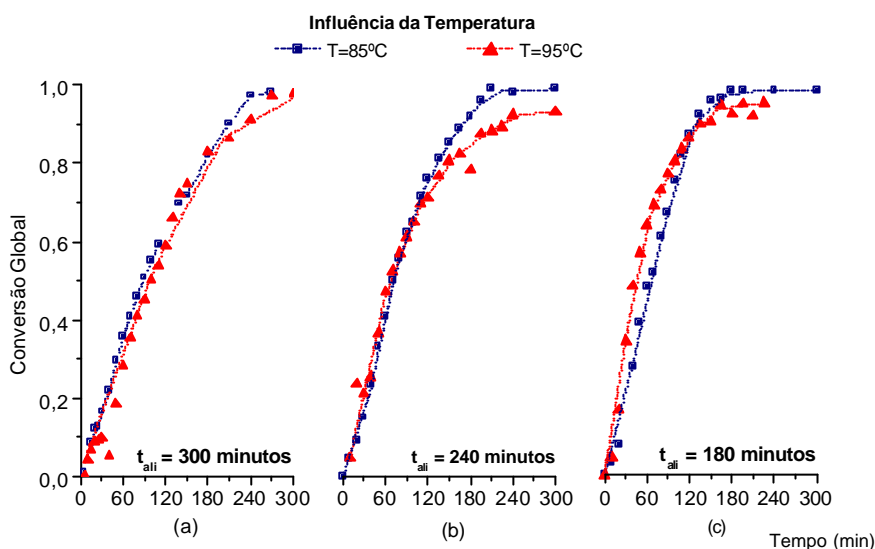


Figura 4-17. Evolução da Conversão Mássica Global em função do tempo para as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros.

Comparativamente, em processos realizados nas mesmas condições de alimentação não foram observadas influências significativas da temperatura sobre as taxas de reação.

Nas reações realizadas com o maior tempo de alimentação dos monômeros (5 horas), Figura 4-17 a, a taxa de reação foi controlada por esta alimentação e, conseqüentemente, a temperatura de reação praticamente não afetou a taxa de reação. Quando foram usados tempos menores de alimentação dos monômeros, Figura 4-17 b e c, inicialmente as reações realizadas a temperaturas mais elevadas apresentam taxas de reações maiores. No entanto, as reações realizadas a 95°C apresentaram uma redução mais significativa da taxa de polimerização na etapa final das reações e, conseqüentemente,

as conversões finais atingidas foram inferiores as do processo realizado a 85°C. Isto pode ser um efeito da coagulação observada nesta temperatura mais elevada (Figura 4-19). Outra possível explicação para este efeito pode ser o aumento mais acentuado das reações que levam a formação de ramificações nas reações realizadas a temperaturas mais elevadas, já que cadeias mais ramificadas podem apresentar taxas de propagação menores (PLESSIS ET AL., 2000).

As Figura 4-18 e 4-19 apresentam a influência da temperatura sobre a evolução do tamanho médio e número de partículas em função da conversão, para diversos tempos de alimentação de monômeros: $T_{ali} = 300$ minutos, $T_{ali} = 240$ minutos e $T_{ali} = 180$ minutos. Entretanto, nota-se que o efeito da temperatura sobre o tamanho médio e o número das partículas foi muito pequeno.

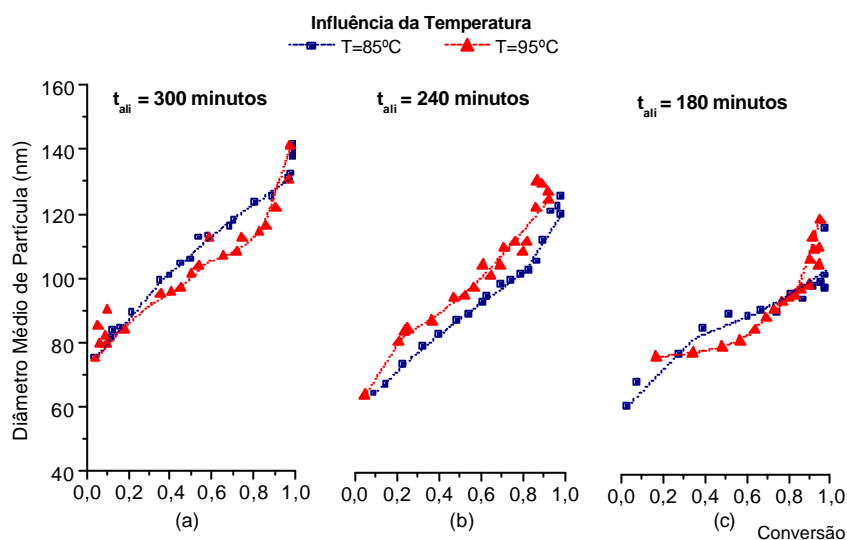


Figura 4-18. Variação do tamanho médio de partícula em função da conversão para as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros.

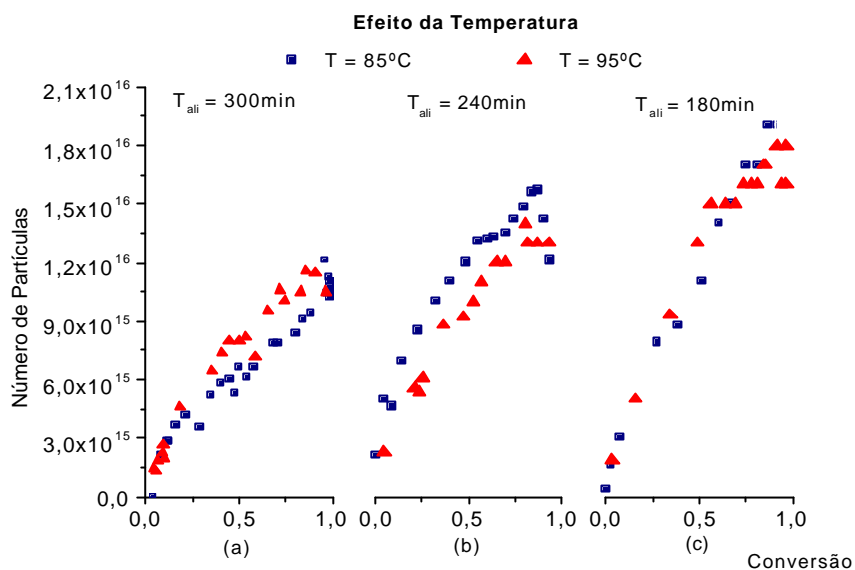


Figura 4-19. Número de partículas em função da conversão para as reações realizadas em diversos tempos de alimentação de monômeros.

4.9.3 Efeito do Tipo de alimentação

A seguir são apresentados os resultados das reações semicontínuas realizadas com alimentação contínua e com alimentação pulsada de monômero e fase aquosa.

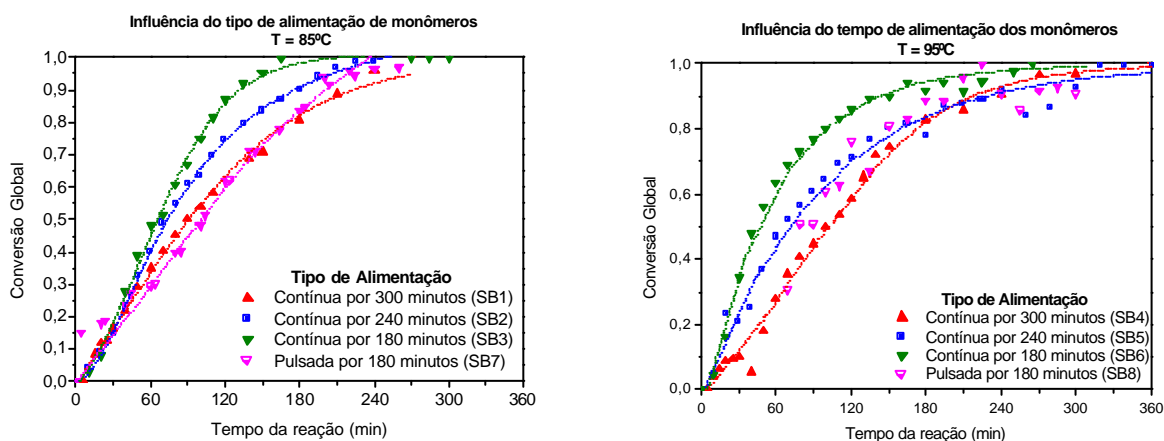


Figura 4-20. Conversão mássica global em função do tempo em alimentações contínuas e pulsadas.

A Figura 4-20 apresenta os resultados de conversão gravimétrica global destas reações realizadas a 85 e 95°C.

Em ambas as temperaturas, apesar das reações realizadas com alimentação pulsada (SB7 e SB8) apresentarem o mesmo tempo de alimentação das reações SB3 e SB6, suas taxas de polimerização são menores. Este fato pode ser explicado pela redução da concentração de reagentes até que uma nova adição de reagentes seja feita no pulso seguinte, elevando a concentração dos reagentes no reator.

A evolução do número e do tamanho das partículas pode ser acompanhada nas Figura 4-21 e Figura 4-22, respectivamente.

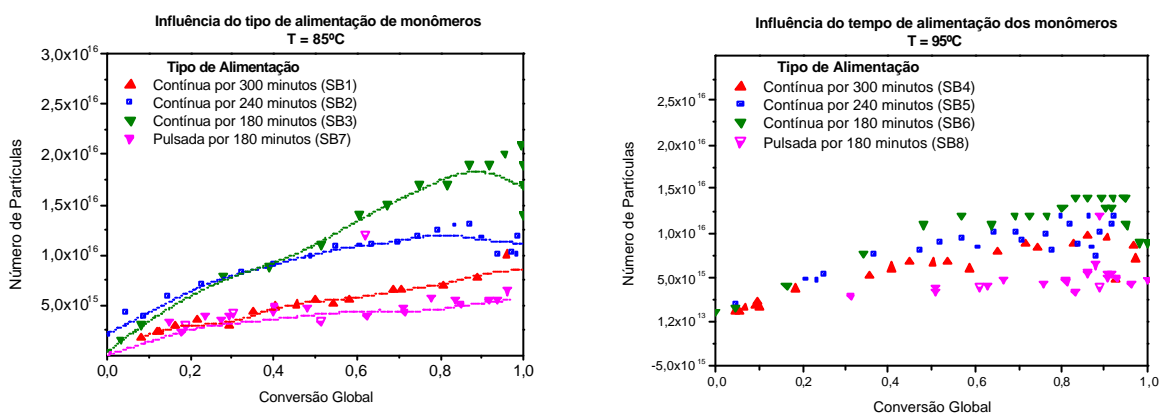


Figura 4-21. Número de partículas em função da conversão em alimentações contínuas ou pulsadas.

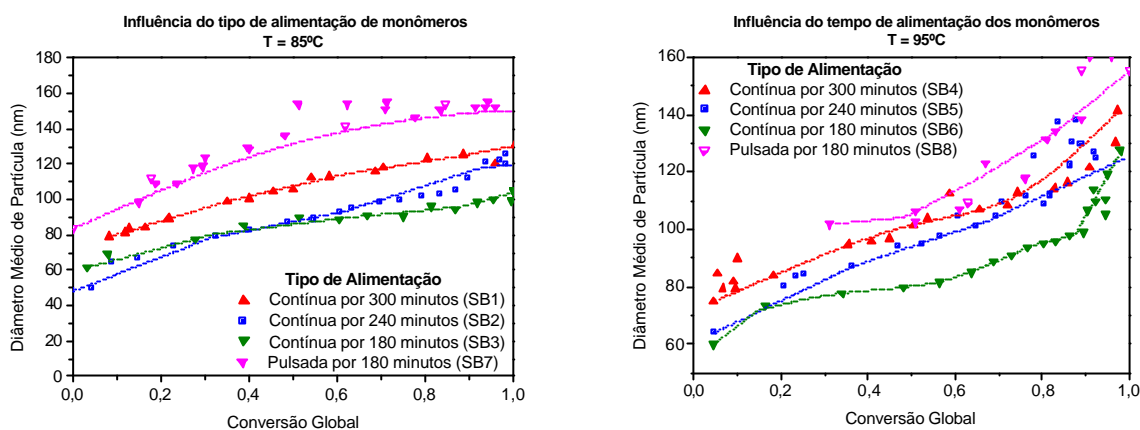


Figura 4-22. Tamanho de partícula ao longo da conversão das reações realizadas com alimentação contínuas ou pulsadas.

Na alimentação pulsada são realizadas 8 alimentações (pulsos) da mistura de monômeros e 12 da mistura de iniciador e emulsificante. Ambas são alimentadas no mesmo instante, sendo que ao término da alimentação do oitavo pulso de monômero, ainda restam quatro pulsos da mistura de iniciador e emulsificante a serem alimentados. Todo pulso seguinte possui a mesma massa do anterior. Com isso, comparada ao processo que possui alimentação constante de reagentes, na alimentação pulsada a concentração interna do reator não é mantida constante e na maior parte do tempo é inferior à da reação de mesmo tempo de alimentação contínua, já que a alimentação contínua garante por um maior período de tempo o reator com uma concentração de reagentes constante.

Comparando as reações de mesmo tempo de alimentação (para as reações realizadas a 85°C SB3 e SB7 e para as reações realizadas a 95°C SB6 e SB8), na alimentação pulsada o reator é mantido a uma menor concentração de reagentes. Desta forma a concentração de radicais e a nucleação de novas partículas tornam-se bem reduzida, proporcionando assim um meio com concentrações de partículas menores e conseqüentemente maiores tamanhos de partículas.

A Figura 4-23 apresenta os resultados de temperatura do reator nas reações realizadas com alimentação pulsada.

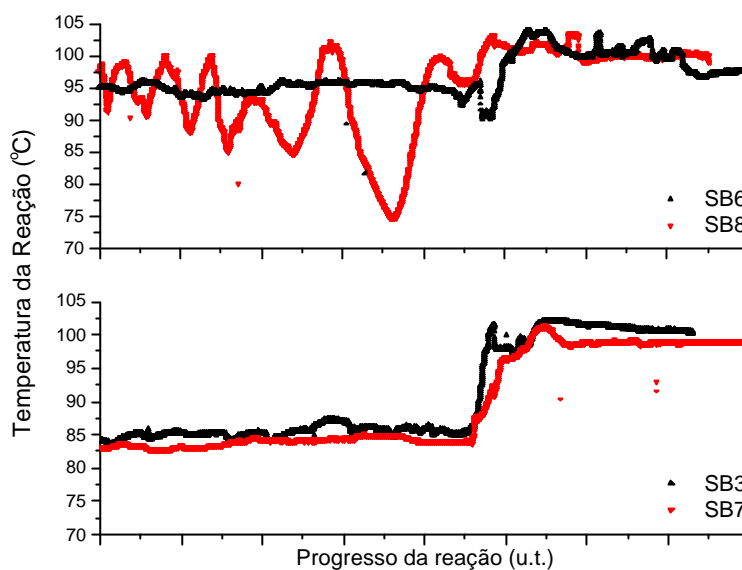


Figura 4-23. Oscilações de temperatura das reações pulsadas.

A alimentação de uma elevada massa de reagente à temperatura ambiente (pulso) em um pequeno intervalo de tempo gerou uma queda significativa na temperatura do reator. Como este comportamento foi caracterizado principalmente à esta temperatura de 95°C, suspeita-se que a caldeira não teve capacidade térmica suficiente para suprir o requisitado pelo controlador. Após a elevação da temperatura para 100°C, somente a alimentação de iniciador e emulsificante permanece por mais uma hora. Neste período, não foram notadas oscilações significativas na temperatura.

Oscilações desta amplitude reduzem as constantes de iniciação e propagação de cadeia, prejudicando a formação de novos radicais e o crescimento das cadeias, podendo justificar as variações das conversões e no número de partículas apresentadas anteriormente.

Como principal dificuldade neste tipo de processo, se destaca o controle da temperatura. Como a reação recebe uma grande massa de reagentes num período curto de tempo e essa massa possui temperatura ambiente, quando entra no reator ocorre uma queda na temperatura da reação. No caso da reação realizada a 95°C, esta queda é ainda maior em decorrência da baixa capacidade do aquecimento da água da camisa.

4.9.4 Teor de Monômero Residual

Uma quantificação dos principais compostos orgânicos voláteis residuais presentes no látex é apresentada a seguir.

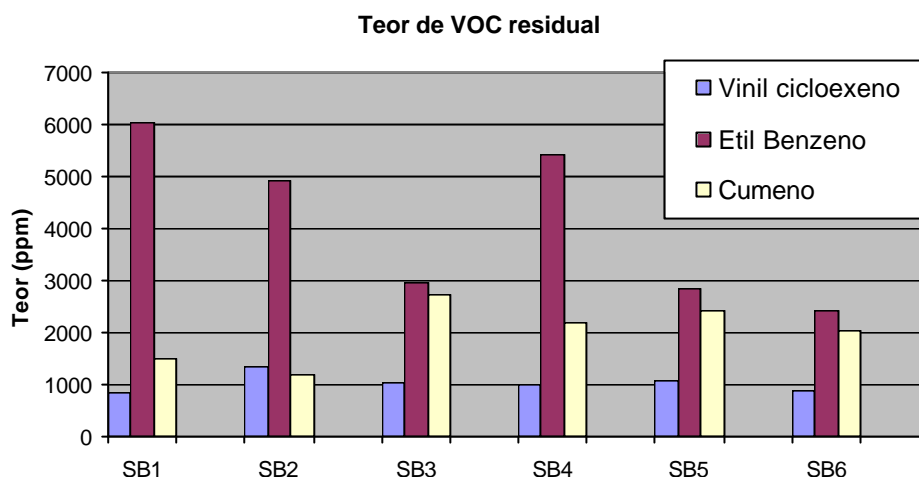


Figura 4-24. Teor dos Compostos Orgânicos voláteis presentes nas reações.

No caso do cumeno (presente nas amostras de estireno) e do vinil cicloexeno (presente nas amostras de butadieno) não foram notadas relações com as variáveis estudadas neste trabalho.

No caso do etil benzeno (presente no estireno) é notado uma curiosa dependência com o tempo de alimentação dos monômeros. Em todas as reações, os lotes e a massa de monômero alimentado foram as mesmas (considerando que a relação entre estireno e etil benzeno mantida constante durante a armazenagem). Por não apresentarem os mesmos teores de etil benzeno ao término da reação podemos concluir que o tempo de reação interfere na cinética de formação do composto de maneira proporcional, ou seja, quanto menor é o tempo de reação, menor será o teor do composto no látex.

4.9.5 Teor de gel no látex residual

A Figura 4-25 apresenta os resultados obtidos do teor de resíduo das amostras de látex analisados pelo método sohxlet.

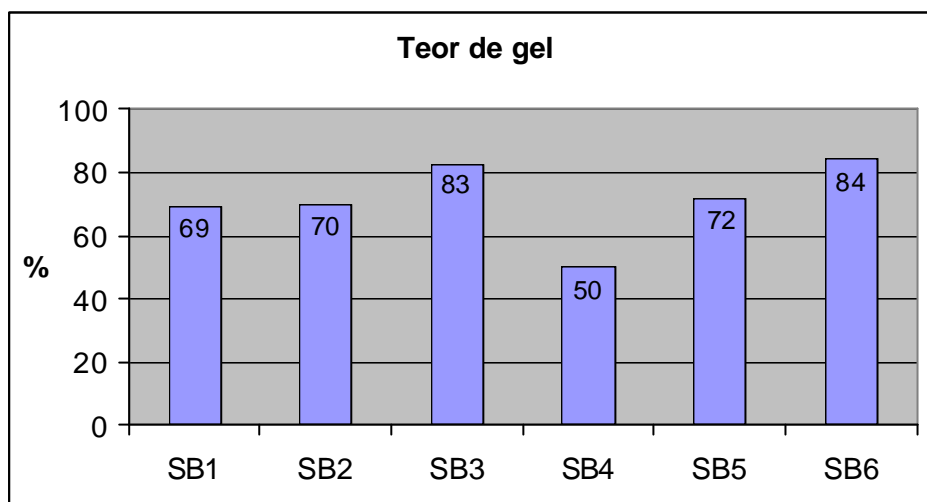


Figura 4-25. Resultados do teor de gel dos látex obtidos.

Os resultados não permitem inferir sobre o efeito da temperatura sobre a formação de gel nas reações, no entanto é notado que o tempo de alimentação é inversamente proporcional ao teor de gel no látex. Este resultado é coerente com os resultados de conversão instantânea apresentados na Figura 4-15. Quanto menor foi o tempo de alimentação, maior foi a conversão instantânea, logo, maiores foram as taxas de reações que levam a formação de ramificações (reações de transferência de cadeia ao polímero e reações com duplas ligações internas do butadieno) e, conseqüentemente, de gel.

4.10 Conclusões

As reações de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão realizadas em batelada foram muito importantes para verificar que o aparato experimental encontrava-se em condições de realizar reações com butadieno de forma segura e reprodutível.

Além disso, estes experimentos em batelada também permitiram acrescentar conhecimentos com respeito a utilização de butadieno nas reações de copolimerização com estireno. Foi verificado que a elevação do teor de butadieno pode ocasionar alterações nas propriedades do polímero (tamanho médio de partículas, teor de insolúveis) e no processo devido a baixa solubilidade e propagação no meio. Adicionalmente, o aumento da quantidade de butadieno no meio pode impedir a obtenção de conversões elevadas.

A cromatografia gasosa com headspace pode ser amplamente aplicada para se estudar o processo de polimerização em emulsão de estireno e butadieno. As maiores dificuldades envolvem apenas a manipulação do butadieno e na obtenção de parâmetros confiáveis para as análises.

Adicionalmente, conclui-se que os dados de pressão colaboram muito para a compreensão dos fenômenos termodinâmicos envolvidos no processo de transferência de massa entre as fases e no espaço vapor do reator, podendo influenciar na reação de polimerização. No entanto, mais investigações relacionadas a partição dos componentes entre as diferentes fases que compõem o meio ainda são necessárias para auxiliar na orientação do processo de fabricação do polímero.

Finalmente, verificou-se que a metodologia empregada, embora simples, reproduz plenamente os resultados disponíveis na literatura.

Nas reações de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão em semicontínuo foram estudados os efeitos da temperatura e do tempo de alimentação dos reagentes sobre o processo e as propriedades do copolímero.

O aumento da temperatura da reação resultou em um aumento da taxa da reação, ocasionado pelo aumento da cinética de propagação das cadeias. Acompanhado a este fenômeno, está o aumento da concentração de radicais que por sua vez deram origem a mais e menores partículas, mesmo que fossem utilizadas sementes poliméricas. Por outro lado, o aumento da temperatura também favorece a formação de coágulos, notada pela redução do número de partículas em altas conversões.

O tempo de alimentação dos monômeros apresentou uma pequena influência sobre a cinética de propagação de cadeia. Foi observado que em conversões elevadas, a conversão das reações realizadas a 95°C é menor que em reações realizadas a 85°C. Em ambas as temperaturas, o efeito observado da redução no tempo de alimentação foi a redução no número de partículas.

Finalmente, a alimentação contínua dos reagentes foi comparada a alimentação discreta destes. Foi observado que apesar de não afetar significativamente as propriedades do polímero, a alimentação discreta dos reagentes resultou em taxas de reação menores. Outro fator a ser levado em consideração na escolha da forma de alimentação é a capacidade de troca térmica do reator, já que nas reações com alimentações intermitentes a exigência é superior a das reações com alimentação contínua.

Quanto ao teor de compostos orgânicos voláteis presentes no látex após a reação verificou-se que a pureza do monômero utilizado nas reações tem papel fundamental no teor de monômero residual e que a medida que o tempo de reação aumenta, maior será o teor de etil benzeno no látex formado. Um efeito inverso pôde ser notado a medida que aumentou-se a temperatura da reação de 85°C para 95°C, ou seja, o teor de etil benzeno no látex formado diminuiu.

Quanto ao teor de gel formado, notou-se que quanto menor foi o tempo de alimentação, maiores foram os teores de gel, não sendo notadas também diferenças significativas nas reações realizadas a temperaturas de 85 e 95°C.

Capítulo 5

Cromatografia Gasosa com Headspace em sistemas de copolimerização de estireno e butadieno em emulsão SB.

Este capítulo tem o objetivo de apresentar de forma mais detalhada a técnica de cromatografia gasosa aplicada ao processo de copolimerização em emulsão de estireno e butadieno.

A técnica foi empregada em três situações diferentes: na determinação das condições de análise e elaboração das curvas de calibração que relacionam as áreas dos cromatogramas com as concentrações dos analitos, na determinação dos teores de monômeros e de outros compostos orgânicos voláteis existentes no meio reacional ao longo da reação, sendo os primeiros também usados na determinação da composição do copolímero e na determinação do coeficiente de atividade dos monômeros presentes no meio reacional.

5.1 Introdução

Em todos os processos industriais onde existem reações químicas, a combinação de fatores como conversão e taxas de reação são necessários para se viabilizar processos sob custos reduzidos. Uma boa combinação destes fatores é responsável pela elevação da produtividade do processo. De maneira geral, as conseqüências de um processo de elevada produtividade podem refletir na redução com gastos na compra de matérias prima e nos custos da extração dos compostos residuais.

A indústria de polímeros é um exemplo de setor que avalia constantemente seu processo. Como em vários outros processos industriais, a conversão menor que 100% e a

existências de fenômenos característicos do processo (ver Capítulo 2 – pág 13) são responsáveis pela manutenção de quantidades significativas de reagentes e que não são facilmente extraídos. Desta forma, reduzir estas quantidades a valores seguros torna-se necessária, o que elevam os custos do processo.

No processo de copolimerização em emulsão de estireno e butadieno não é diferente. Não apenas a presença dos reagentes residuais estireno e butadieno são muito comuns, mas também a presença de impurezas que acompanham os reagentes e de produtos indesejáveis formados em reações secundárias. Estes produtos são conhecidos como Componentes Orgânicos Voláteis (VOCs).

Os mercados de tintas, adesivos e revestimentos que utilizam este produto vêm exigindo cada vez mais a redução dos índices de VOC e de monômero residual em concentrações próximas de ppm no látex manipulado.

Dentre as técnicas que se destacam nesta finalidade, atuações no processo podem ser mais simples e menos onerosas. O aumento da taxa de conversão no processo, por exemplo, reduzem os custos do processo de extração de monômeros residuais e demais componentes orgânicos voláteis.

Desta maneira, estipular um método capaz de quantificar esses compostos é o primeiro passo para se obter um ganho no processo. De maneira geral, a conversão pode ser usada para se quantificar estes compostos. Diversos métodos podem ser empregados para se estimar a conversão: densimetria, calorimetria, gravimetria e cromatografia (CHAI et al, 2004). Mais recentemente, técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia Raman e a espectroscopia nas regiões do infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR) têm se destacado como técnicas simples e rápidas, principalmente por realizarem um monitoramento em-linha da composição evitando a amostragem extrativa.

Todas estas técnicas vêm se consagrando na medição da conversão e eventualmente também da composição, entretanto, com exceção da cromatografia gasosa, são muito pouco precisas quando se pretende quantificar o monômero residual presente em baixas concentrações nas amostras. A cromatografia gasosa (GC) é a técnica mais

empregada para quantificar estes compostos, atingindo inclusive elevada sensibilidade. Acessórios adicionados ao GC, como o amostrador headspace e a determinação e utilização de condições e análise otimizadas ampliam a reprodutibilidade e precisão das análises.

Comparada a técnica por injeção direta, a técnica de cromatografia gasosa com headspace (HS-GC) apresenta uma série de vantagens. Segundo KOLB (1999), a análise headspace protege as colunas cromatográficas de compostos não voláteis ou pouco voláteis, presentes nas amostras a serem analisadas, além de ser uma forma de pré-concentrar as amostras. Outra vantagem da utilização do headspace é a reprodutibilidade das condições de análises e opção de escolha das condições de equilíbrio para análise, como tempo e temperatura de equilíbrio e volume, exato e reprodutível, de injeção.

KOLB (1999) relatou que para a determinação das condições de análise devem ser levados em conta três fatores principais: a sensibilidade, relacionada ao diâmetro da coluna, o tempo de análise, relacionado a vazão de gás de arraste ajustado de acordo com o valor ótimo e que depende do comprimento da coluna, e por fim, a resolução, relacionada a ambos os fatores. A condição ideal pode ser obtida quando atendidas as condições ótimas dos parâmetros da análise, como temperatura de equilíbrio, tempo de equilíbrio, volume injetado, vazão do gás de arraste, razão de split (que determina a fração de amostra injetada, temperatura do injetor, do detector e da coluna, perfil de temperatura da coluna, etc...). Neste trabalho, foram ajustadas apenas as condições de vazão de arraste e perfil de temperatura, os demais parâmetros foram usados conforme determinados em um estudo anterior envolvendo outro par de monômeros (acetato de vinila e acrilato de butila, SAYER et al. (2002)).

Para a determinação dos teores dos compostos orgânicos voláteis presentes, as análises foram realizadas utilizando um látex padrão de estireno e butadieno submetido a extração dos monômeros e compostos voláteis existentes para minimizar a sua interferência nas análises. Este látex foi então submetido a análise em GC para determinação dos monômeros e demais compostos residuais presente. Estes resultados forneceram uma

“linha base” para a análise do látex contendo os padrões. Quantidades conhecidas de padrões destes compostos foram adicionadas ao látex nas concentrações em que são encontradas normalmente no látex. As áreas dos picos característicos são relacionadas com as concentrações conhecidas de cada padrão adicionado e com isso fornecem uma relação para ser utilizada na determinação das concentrações destes compostos nas amostras coletadas do reator durante e/ou ao final do processo de polimerização.

Determinar o coeficiente de atividade de amostras líquidas em equilíbrio é uma aplicação já conhecida do GC (SHAW e ANDERSON, 1983; ALONSO et al, 1987). As amostras contendo diferentes frações mássicas dos componentes fornecem diversos estados de equilíbrios que contém informações suficientes para o cálculo do coeficiente de atividade. Através destes parâmetros foi possível calcular a composição instantânea do copolímero em qualquer reação de copolimerização de estireno e butadieno.

5.2 Aplicação da Cromatografia Gasosa com Headspace

5.2.1 Análises dos VOCs presentes no látex.

Para determinar o teor de compostos orgânicos voláteis presentes no látex, foram realizadas análises dos monômeros utilizados, através de injeções diretas no GC, para identificar de forma qualitativa cada um deles.

Nestas análises, foram identificados três picos característicos no cromatograma do estireno e dois picos no cromatograma do butadieno. Através de estudos das reações secundárias de cada composto foram identificados alguns compostos que podem ser formados de acordo com as condições de armazenagem e temperatura nas quais os monômeros são mantidos. Dentre os compostos sugeridos como contaminantes estão: etil-benzeno e cumeno, n-propil benzeno e vinil ciclo-hexano.

A análise preliminar do látex padrão de SB por GC indicou a presença de 5 picos de intensidades variáveis e muitas vezes sobrepostos. Como o cromatograma apresentava sobreposição de picos, o primeiro passo incluiu a obtenção de melhores condições de

análise para viabilizar a correta integração das áreas sob o cromatograma. As condições de temperatura e vazão de arraste que melhor distribuíram os picos no cromatograma são apresentados na Figura 5-1.

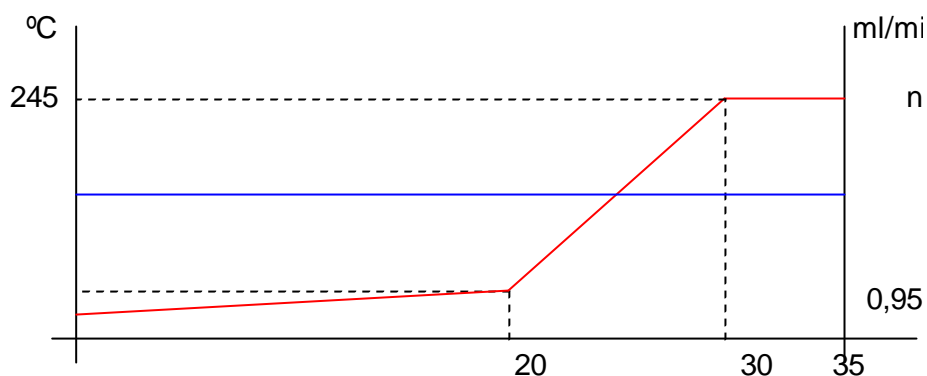


Figura 5-1. Perfil de temperatura e vazão de arraste das análises em GC.

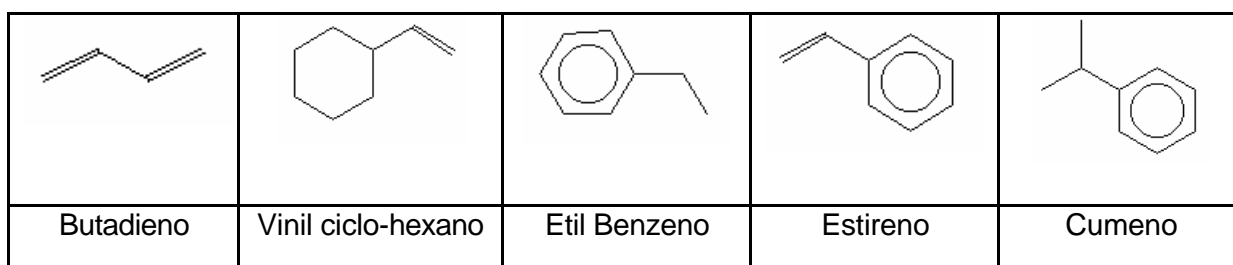
A primeira rampa de aquecimento inicia-se em uma temperatura relativamente baixa para que haja um pequeno tempo de retenção do butadieno, que é eliminado rapidamente. A rampa de aquecimento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ é suficiente para separar os picos identificados no látex SB. Atendida a temperatura de 45°C , a velocidade de aquecimento passa para $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (rampa máxima permitida pelo equipamento) para que seja atingida uma temperatura elevada o suficiente para potencializar a limpeza da coluna. Durante todo o período de análise o fluxo de gás de arraste foi mantido constante em $0,95\text{ml}/\text{min}$.

Com a condição de análise devidamente definida, a identificação dos picos foi a próxima etapa do processo. O tempo de retenção de cada composto depende de características físicas e químicas dos compostos analisados. Pressão de vapor, temperatura de ebulição, tamanho da molécula, interação molecular, são algumas destas características. A Tabela 5-1 apresenta as temperaturas de ebulição e pressão de vapor dos compostos analisados neste trabalho (PERRY, 1999).

Tabela 5-1. Propriedades físico-químicas dos compostos utilizados.

Componente	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de Vapor a 70°C (bar)
Butadieno (B)	-4	9,27
Vinil ciclohexano (VCH)	128	-
Etil Benzeno (EB)	136	-
Estireno (S)	146	0,08
Cumeno (Cu)	152	-

Quando se manipula butadieno em reações é típica a presença de outros compostos como o vinil ciclo-hexano (formado através da reação entre duas moléculas de butadieno). Neste caso, deve haver excesso de butadieno e temperatura apropriada, conforme avaliado por ALDEEB et al. (2004). O estireno, por sua vez, pode apresentar alguns contaminantes, como cumeno e etil-benzeno. A Figura 5-2 apresenta a fórmula estrutural destes compostos presentes no sistema SB.

**Figura 5-2. Formula estrutural dos compostos orgânicos voláteis do sistema SB.**

Através da adição de pequenas quantidades dos padrões destes VOCs ao látex SB de referência, pôde-se identificar os tempos de retenção de cada composto nas condições analíticas adotadas. Os cromatogramas obtidos destas amostras são apresentados na Figura 5-3.

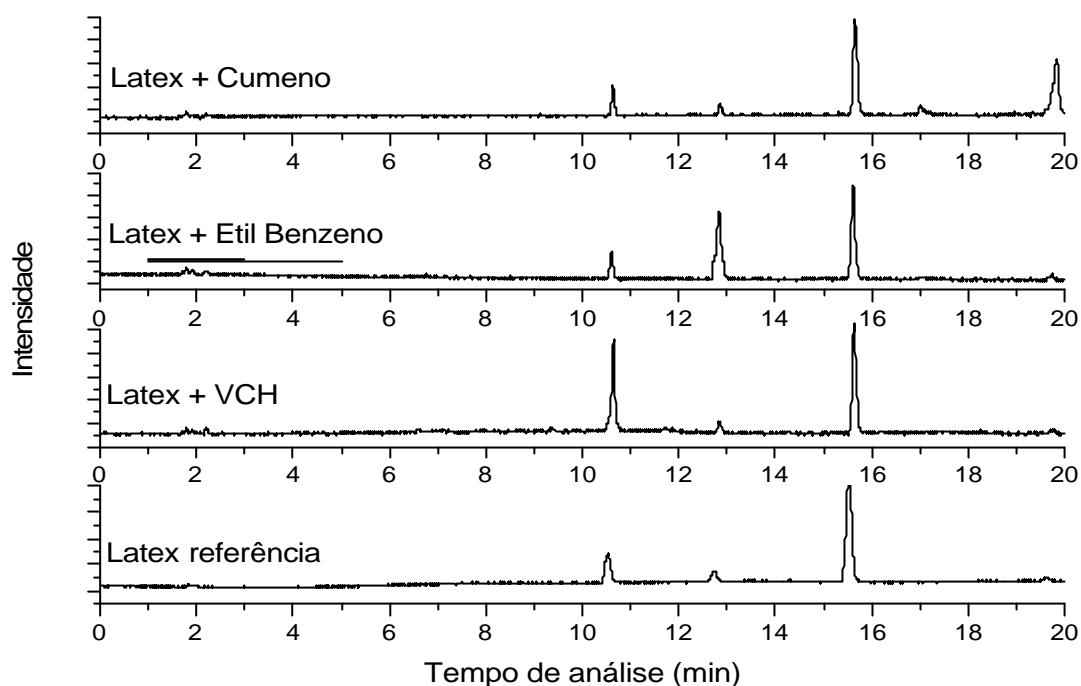


Figura 5-3. HS-GC cromatograma do latex SB com diferentes VOCs.

Como a faixa de concentrações dos VOCs nas amostras é muito estreita é comum aproximar a curva de calibração a um valor único. Este valor é chamado Fator de Resposta e foi definido como a relação entre a área do pico (em unidades de área) e a concentração do componente na amostra.

Ao se obter um Fator de Resposta, diversos fenômenos estão implícitos. Em baixas concentrações, por exemplo, o erro não é muito significativo quando se considera que a concentração varia linearmente com a área do cromatograma. O composto analisado deve estar submetido às mesmas condições de equilíbrio presentes no látex. Como os compostos se encontram distribuídos nas fases aquosa, partícula polimérica e monomérica, utilizar concentrações comuns das reações é essencial para o bom ajuste dos fatores. Como são feitas poucas análises, as concentrações dos VOCs utilizadas devem ser próximas das esperadas nas amostras.

Na metodologia do Fator de Resposta, o látex SB padrão, foi usado como um látex base para se preparar quatro soluções-mãe, três delas contendo quantidades conhecidas dos VOCs e uma contendo apenas este látex. Neste caso, a solução foi denominada “branco”. O látex padrão que serviu como base para a preparação das soluções, caracterizou-se por um látex proveniente do SB, submetido a extração por aquecimento e agitação do monômero residual presente. Cada solução-mãe é analisada em triplicata na mesma concentração que o látex analisado durante a reação. Assim, cada amostra foi preparada em frasco de 22 ml contendo 0,1g de látex com o VOC analisado, 2g de água e 0,1g de hidroquinona em solução (1%).

A Tabela 5-2 apresenta os resultados dos fatores de resposta e dos tempos de retenção obtidos a partir dos resultados das análises e da Figura 5-3.

Tabela 5-2. Fatores de resposta dos VOCs no látex de SB.

Componente M	Tempo de retenção min	Fator de resposta [M] / u.a.
Vinil Cicloexano	10,6	$1,49 \times 10^{-7}$
Etil Benzeno	12,8	$2,31 \times 10^{-7}$
Cumeno	19,9	$2,25 \times 10^{-7}$

No caso dos monômeros, estireno e butadieno, assumir as mesmas condições e utilizar Fatores de Resposta pode proporcionar um erro considerável na obtenção das concentrações nas amostras coletadas ao longo das reações devido a ampla faixa de concentrações dos monômeros nestas amostras.

Desta forma, a obtenção de curvas de calibração para estes monômeros foi essencial para determinar as concentrações dos monômeros no reator. As curvas de calibração deste sistema foram obtidas através da variação da concentração de estireno e butadieno no látex SB de referência em diferentes amostras. Este látex de referência foi

obtido a partir de um látex de SB submetido a extração por aquecimento e agitação do monômero residual presente (procedimento semelhante ao utilizado na obtenção dos fatores de resposta). Massas de 0,2g e 0,1g de hidroquina foram adicionadas ao látex. Pela dificuldade de manipulação do butadieno, o estireno foi adicionado inicialmente nas quantidades pré-estabelecidas. Em uma capela, o butadieno foi manipulado com os devidos cuidados para que a sua alta pressão de vapor não interferisse na medição. Desta forma as massas de butadieno adicionadas nas soluções para calibração foram obtidas através das diferenças entre as massas antes e depois da adição do monômero. As adições foram feitas através de uma amostra de butadieno recém coletada do reservatório de transferência. Ao ser retirado do reservatório, o butadieno entra instantaneamente em ebulição e a adição deve ser feita com muita cautela. Após a adição, o frasco para análise cromatográfica é lacrado e pesado fechado para cálculo da massa retida de butadieno. As curvas de calibração do sistema SB obtidas nas mesmas condições das reações são mostradas na Figura 5-4.

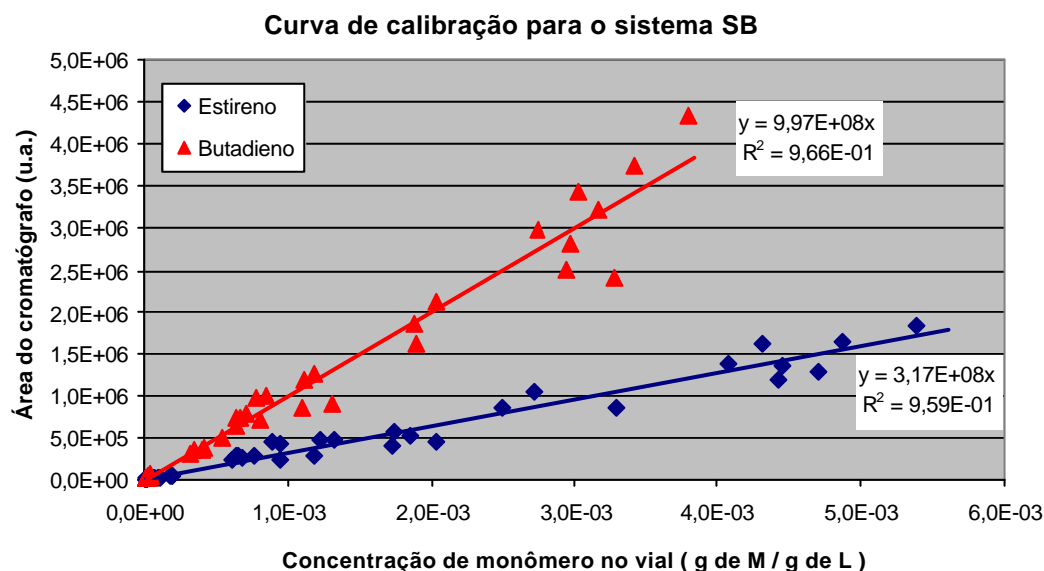


Figura 5-4. Curva de calibração do sistema SB.

Apesar da dificuldade de manipulação do butadieno, as curvas de calibração mostraram-se em boa equivalência com os dados experimentais, em uma faixa de concentração a partir de uma concentração máxima de monômeros (onde as gotas desaparecem) até uma concentração mínima de 60ppm no reator.

5.2.2 Determinação da Conversão por Cromatografia Gasosa.

Validar uma metodologia para o cálculo da conversão utilizando análises por cromatografia gasosa, além de agilizar a obtenção de resultados, fornece condições para se estimar as conversões parciais de cada monômero e a composição do polímero formado na reação.

Para isso, as condições de análise por GC devem estar bem ajustadas. Os cálculos realizados para a obtenção destes resultados estão descritos no item 4.6.2 do Capítulo 4.

A Figura 5-5 e a Figura 5-6 apresentam os resultados de conversão instantânea e global obtidos através das análises gravimétricas e cromatográficas das reações SB1 e SB4, respectivamente.

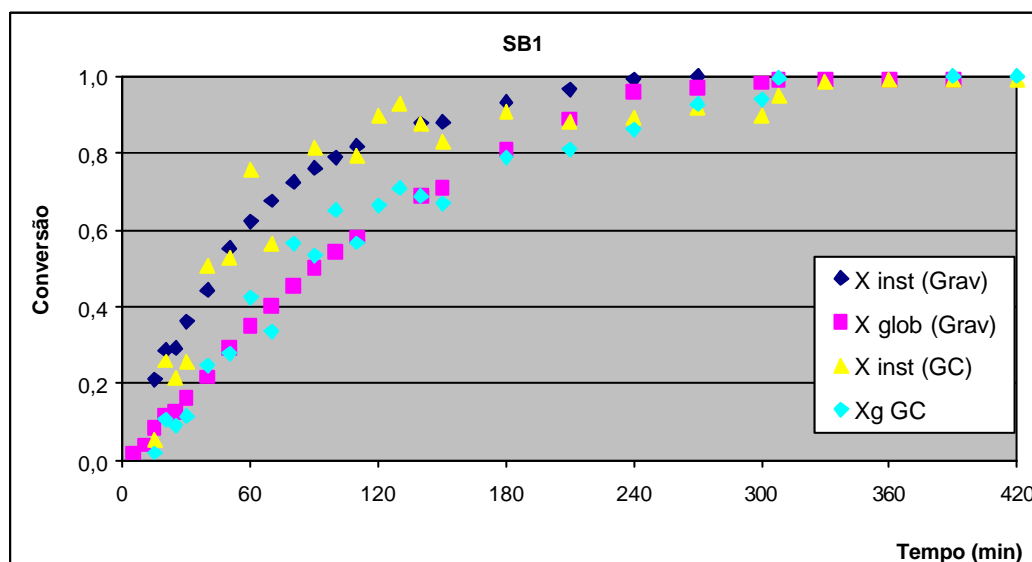


Figura 5-5. Conversões instantânea e global da reação SB1 obtidas por gravimetria e cromatografia gasosa.

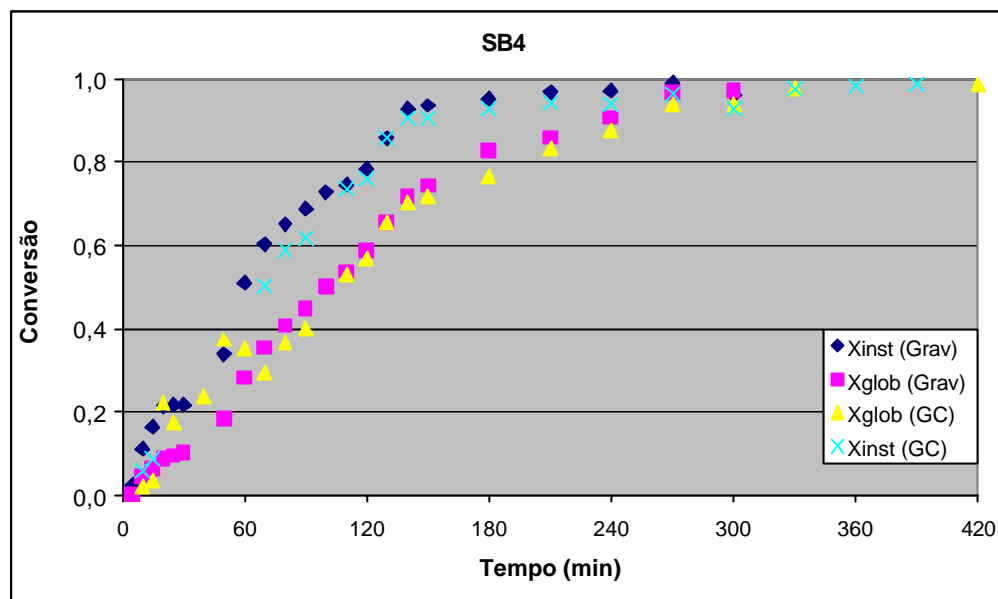


Figura 5-6. Conversões instantânea e global da reação SB4 obtidas por gravimetria e cromatografia gasosa.

Em ambos os casos, apesar da existência de algumas oscilações nos resultados de conversão pelo método de cromatografia, nota-se uma boa equivalência no perfil de conversão. As menores oscilações das análises da reação SB4 se devem a uma melhora prática no procedimento de amostragem.

5.2.3 Determinação do Equilíbrio Líquido-Vapor

Com a utilização do amostrador headspace pode ser uma ferramenta diferencial na obtenção de diferentes equilíbrios líquido-vapor através da adição de diferentes frações mássicas dos compostos no frasco. O headspace cria condições termodinâmicas e possui uma elevada reprodutibilidade de coleta para realizar um número maior de análises em condições de injeção praticamente idênticas.

De uma maneira resumida, ao ser injetada no cromatógrafo a amostra passa pelo injetor, pela pré-coluna que contém lã de vidro e entra na coluna cromatográfica capilar. A medida que percorre e sai da coluna o composto é identificado em um detector (FID). O sinal de saída do cromatógrafo é um conjunto de pontos que definem picos característicos

de cada componente. A área sob cada pico é proporcional a quantidade mássica ou molar total deste componente na amostra (n_i). Desta forma, pode-se definir:

$$A_i = K_i \cdot n_i \quad (5-1)$$

A constante de proporcionalidade K_i é obtida através da curva de calibração de cada componente.

Nas condições de equilíbrio, podemos igualar as fugacidades de cada componente nas fases líquida e vapor:

$$f_i^V = f_i^L \quad (5-2)$$

Para cada espécie presente na fase vapor, a sua fugacidade na fase vapor pode ser calculada através de uma equação de estado, por exemplo, pela equação do Virial truncada após o segundo coeficiente, e o número de mol pode ser obtido pela equação 5.1.

$$f_i^V = \frac{n_i RT}{V} \exp \left[\frac{2}{v} \sum_j y_i B_{ij} \right] \quad (5-3)$$

Desta forma, é possível reescrever a equação 5-3 de forma adaptada para reconhecer os resultados de GC:

$$f_i^V = \frac{A_i RT}{K_i \cdot V} \exp \left[\frac{2}{v} \sum_j y_i B_{ij} \right] \quad (5-4)$$

Por definição, o coeficiente de atividade γ_i pode ser representado por:

$$g_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^o} \quad (5-5)$$

SHAW e ANDERSON (1983) obtiveram uma relação entre o coeficiente de atividade e os resultados das análises de GC substituindo a equação de fugacidade adaptada na equação do coeficiente de atividade, obtendo a equação 5-6.

$$g_i = \frac{\frac{A_i RT}{K_i \cdot V} \exp\left[\frac{2}{v} \sum_j y_i B_{ij}\right]}{x_i \cdot \frac{A'_i RT}{K_i \cdot V} \exp\left[\frac{2}{v} \sum_j y_i B_{ij}\right]} \quad (5-6)$$

Onde A'_i é a área do cromatograma correspondente ao monômero i na fase vapor em equilíbrio com o monômero puro. Simplificando a equação anterior, a nova equação fornece o valor do coeficiente de atividade através dos valores das áreas sob os picos característicos obtidos de análises do monômero puro e do monômero na amostra contendo látex.

$$g_i = \frac{A_i}{x_i \cdot A'_i} \quad (5-7)$$

Para obter um conjunto de pontos suficiente para representar a variação dos coeficientes de atividade com a fração mássica do composto, foram necessárias análises nas quais a fração mássica de butadieno variou de 0% a 100% em relação ao estireno. As análises dos monômeros puros foram utilizadas para a determinação do valor de A'_i . As demais definem os valores de A_i e x_i .

A Figura 5-7 apresenta os resultados dos coeficientes de atividade obtidos através da equação 5.7 em função da fração mássica de butadieno.

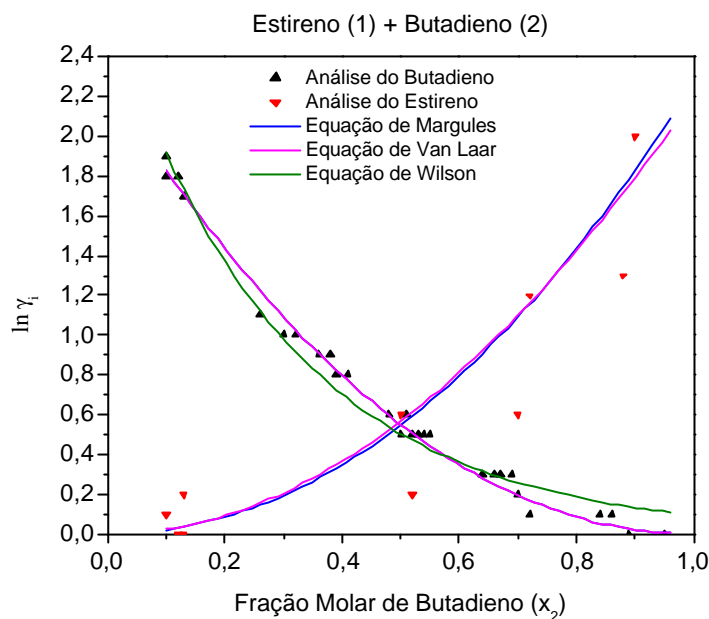


Figura 5-7. Comparação entre os resultados experimentais e aqueles obtidos através das equações de coeficiente de atividade.

Pode-se notar que os resultados dos coeficientes de atividade do butadieno descrevem uma tendência clara de redução a medida que se aumenta a fração mássica de butadieno no sistema. Já os resultados dos coeficientes de atividade para o estireno apresentaram maiores desvios. Este fato pode ser explicado pela diferença significativa das pressões de vapor dos componentes no sistema (Tabela 5-1). Como o butadieno possui uma pressão de vapor muito superior que a do estireno, o vapor em equilíbrio será composto principalmente por butadieno, além de oxigênio e nitrogênio. Desta forma, mesmo variando a concentração de butadieno e estireno na fase líquida, a quantidade de estireno na fase vapor é bastante reduzida, dificultando as análises do estireno no GC.

A partir dos resultados experimentais apresentados na Figura 5-7, as expressões dos coeficientes de atividade puderam ser ajustadas. Para isso, as equações foram escritas no programa Microcal Origin e ajustadas a partir dos resultados experimentais. Os parâmetros das equações de Wilson, Margules e Van Laar, apresentadas no Capítulo 2, são

mostrados na Tabela 5-3. Todas as equações se ajustaram perfeitamente aos resultados experimentais.

Tabela 5-3. Parâmetros ajustados a partir das equações.

Equação de ajuste	A12	A21
Margulles	2,27231	2,19738
Van Laar	2,27373	2,19694
Wilson	2,67108	0,03559

5.3 Conclusões

A cromatografia gasosa demonstrou-se uma técnica diferencial em análises do látex de estireno e butadieno. A captação de amostras durante a reação, a obtenção das condições ótimas de análise e a manipulação do butadieno destacam-se como as principais dificuldades da utilização deste método.

Os valores experimentais dos coeficientes de atividades puderam ser obtidos pelo uso da cromatografia gasosa com headspace. Para o sistema estireno-butadieno, a baixa pressão de vapor do estireno na amostra pode dificultar nas análises. Apesar da técnica ter sido empregada em sistemas com relativamente baixa volatilidade dos componentes, ela demonstrou uma eficiência satisfatória para representar o comportamento do butadieno.

Na utilização da cromatografia para obtenção da conversão do sistema, os resultados mostraram-se equivalentes ao método por gravimetria, com destaque em elevadas conversões quando a presença de coágulos pode atrapalhar a análise dos resultados, fato que não ocorre quando o método adotado para medir a conversão é a cromatografia gasosa. Baixos teores de monômeros também puderam ser medidos por cromatografia gasosa, indicando ser uma ferramenta interessante para a obtenção do teor de monômero residual no látex.

Na obtenção do teor de compostos orgânicos voláteis, a técnica se destacou na precisão e eficiência, exigindo apenas o conhecimento prévio dos possíveis impurezas e os que potencialmente podem ser formados na reação.

Capítulo 6

Conclusões

No trabalho desenvolvido, em conjunto com as conclusões parciais apresentadas nos capítulos pode-se destacar como conclusões deste projeto que:

o modelo matemático de copolimerização em emulsão de estireno e butadieno fornece condições para representar os dados experimentais nas condições em que foram avaliados. Dentre as variáveis simuladas, destacam-se: conversão, tamanho de partícula e pressão interna do sistema. Outras variáveis, como por exemplo os pesos moleculares, podem ser fornecidos pelo modelo, no entanto requerem a obtenção de dados experimentais que comprovem sua validade. O modelo do processo semicontínuo, apesar de prever corretamente variáveis como conversão e diâmetro de partícula, ainda requer o ajuste dos parâmetros das equações que descrevem o equilíbrio líquido-vapor.

o modelo proposto para o equilíbrio líquido-vapor no processo de polimerização de estireno e butadieno em batelada fornece condições de prever a pressão interna do sistema e a composição do meio líquido. Para o processo semicontínuo em temperaturas mais elevadas, alguns parâmetros devem ser revistos, destacando-se: coeficiente de transferência de massa, coeficiente de atividade e composição da fase vapor;

o algoritmo de MARQUARDT é uma ferramenta poderosa para a estimação de parâmetros do modelo que não estão disponíveis em um primeiro momento;

com respeito aos procedimentos experimentais adotados é possível notar que o equipamento mostrou-se em adequado às condições de segurança, operação e reprodutibilidade de ensaios. A metodologia analítica empregada também se mostrou em adequação ao procedimento experimental adotado;

os ensaios experimentais permitiram avaliar o efeito da redução do tempo de polimerização e aumento da temperatura e suas principais conseqüências ao processo e ao látex formado.

A partir deste trabalho, podem ser abertos diversos temas de pesquisa relacionados a seguir, assim como sugestões de continuidade do trabalho no que envolve a polimerização de estireno e butadieno em emulsão:

inferir a conversão e a composição do copolímero a partir dos dados de pressão através do modelo que estabelece o equilíbrio líquido e vapor;

avaliar o efeito das reações com a dupla ligação interna do butadieno comparando os resultados dos pesos moleculares calculados nas simulações aos experimentais ;

desenvolver um modelo para o qual não seja necessária a estimação de parâmetros;

realizar experimentos testando novos tempos de alimentação de reagentes: 60min e 120min e verificar os efeitos desta reação sobre o processo e o látex formado,

Referências Bibliográficas

ALDEEB, A. A., ROGERS, W. J., MANNAN, M. S., Evaluation of 1,3-butadiene dimerization and secondary reaction in the presence and absence of oxygen, **J. Hazardous Materials** 115, pp 51-56, 2004.

ALONSO, M.; OLIVERES, M.; PUIGJANER, L.; REACASENS, F.; *Estimating Copolymer Compositions from on-line headspace analysis in emulsion polymerization*; **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, pp. 65-72, 1987.

AMUNDSON, N.R., LUSS, D., *Polymer Molecular Weight Distributions*, **J. Macromol. Sci.** 2,1, pp. 145-151, 1968.

ARAUJO, O.; Copolimerização e Terpolimerização em emulsão: trabalho experimental e estudo de aspectos relacionados à Modelagem Matemática do Processo. **D.Sc. Thesis**, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1997.

ARAUJO, O.; Giudici, R.; Saldivar, E.; Harmon Ray, W. *Modeling and experimental studies of Emulsion Copolymerization Systems. I. Experimental Results*. **J. App. Pol. Sc.**, v. 79, pp. 2360-2379, 2001.

ARAUJO, P.H.H., *Distribuição dos tamanhos de partícula em sistemas heterogêneos de polimerização*. Dr. Thesis, Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

ARAUJO, P.H.H., GIUDICI, R., Optimization of semicontinuous emulsion polymerization reactions by IDP procedure with variable time intervals, **Computers & Chemical Engineering** 27, pp 1345-1360, 2003.

ARZAMENDI, G.; SAYER, C.; ZOCO, N.; ASUA, J.M.; *Modeling of MWD in Emulsion Polymerization: Partial Distinction Approach*, **Pol. React. Engng**, v. 6, pp. 193-223, 1998.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, M.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley, New York, 1989.

BROADHEAD, T.O., HAMIELEC, A.E.; MacGREGOR, J.F.; Dynamic Modelling of the Batch, Semi-batch and continuous production of styrene e butadiene copolymers by emulsion polymerization, **Makromol. Chem. Suppl.**, v.10/11, pp. 105-128, 1985.

DUBÉ, M.A.; PENDELIS, A., Emulsion Terpolymerization of Butyl Acrylate/ Methyl methacrylate/ Vinyl Acetate: Experimental results, **J. Polym. Sci A**, v.35, pp. 1659-1679, 1997.

DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A., MUTHA, R. K., CLUETT, W. R., *Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile/Butadiene*, **ind. Eng. Chem. Res.** 35, pp 4434-4448, 1996.

DUCHESNE, C., MacGREGOR, J.F.; *Multivariate analysis and optimization of process variable trajectories for batch processes*, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 51, pp.125-137, 2000.

CHARMOT, D., GUILLOT, J., Kinetic modeling of network formation in styrene-butadiene emulsion copolymer: a comparative study with the generalized form of Flory's theory of gelation

ECHEVARRIA, A.; LEIZA, J.R.; DE LA CAL, J.C.; ASUA, J.M.; *Molecular Weight Distribution Control in Emulsion Polymerization*, **AIChE J.**, v. 44, pp. 1667-1679, 1998.

GAO, J., PENLIDIS, A, Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations, **Progress in Polymer Science** 27, pp 403-535, 2002.

GILBERT, R.G., *Emulsion Polymerization*, 1st ed. London, Academic Press, 1995.

GINSBURGER, E.; PLA, F.; FONTEIX, C.; HOPPE, S.; MASSEBEUF, S.; HOBBS, P.; SWAELS, P., *Modelling and Simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate*, Chem. Eng. Sci., v. 58, pp. 4493-4514, 2003.

GUBUIOTTA, L.M.; BRANDOLINI, M.C.; CAMPELLA, E.A.; MEIRA, G.R.; *Copolimerización en Emulsión de Estireno Y Butadieno. I. Nuevos Desarrollos Teóricos*, XIV Congreso Internacional Iberoamericano de Ing. Química, B. Aires, pp 1-18, 1991.

GUILMENT, J., BOKOBZA, L., Determination of polybutadiene microstructure and styrene-butadiene copolymers composition by vibrational techniques combined with chemometric treatment, **Vibrational Spectroscopy** 26, pp 133-149, 2001

HARKINS, W.D., A general theory of the Reaction Loci in emulsion polymerization, **J. Chem. Phys.**, v. 13, pp. 381, 1945.

JABBARI, E., Monte Carlo simulation of tri-functional branching and tetra-functional crosslinking in emulsion polymerization of butadiene, **Polymer** 42, 4873-4884, 2001.

KANETAKIS, J., WONG, F.Y.C., HAMIELEC, A.E., MACGREGOR, J.F., *Steady-State Modelling of a Latex reactor train for the production of styrene-butadiene rubber*, **Chem. Eng. Commun.** 35, pp 123-140, 1985.

KIPARISSIDES, C., MORRIS, J., *Intelligent Manufacturing of polymers*, **Computers Chem. Eng** 20, pp 1113-1118, 1996.

KOLB, B., Headspace Sampling with Capillary Columns, *J. Chrom. A* **842**, 163-205, 1999.

LARA, D.C.; Monitoramento em linha de reações de copolimerização de estireno e acrilato de butila em emulsão utilizando a técnica de infravermelho próximo (NIR); Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MAHDAVIAN, A., ABDOLLAHI, M., Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene-butadiene-acrylic acid, **Polymer** 4, pp 3233-3229, 2004.

MARTINEZ-BARRERA, G., LÓPEZ, H., CASTAÑO, V. M., RODRÍGUEZ, R., *Studies on the rubber phase stability in gamma irradiated polystyrene-SBR blends by using FT-IR and Raman spectroscopy*, **Radiation Physics and Chemistry** 69, pp 155-162, 2004.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H.; Manual de Engenharia Química, 3a edição, Guanabara Dois, 1999.

GIUDICI, R., Polymerization reaction engineering: A personal overview of the state-of-art, 30, pp 351-356, 2000.

REIS, M. M., ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., GIUDICI, R., Evidences of correlation between polymer particle size and Raman Scattering, **Polymer** 44, pp. 6123-6128, 2003.

SALDIVAR, E.; ARAUJO, O.; GIUDICI, R.; LÓPEZ-BARRÓN, C.; *Modeling and experimental studies of Emulsion Copolymerization Systems. II. Styrenics. J. App. Pol. Sc.*, v. 79, pp. 2360-2379, 2001.

SAYER, C.; *Modelagem e Controle de Sistemas de Copolimerização em Emulsão*, Dr. Thesis, Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SAYER, C., ARAÚJO, P.H.H., GIUDICI, R., "Determination of Analysis Conditions for the Headspace GC-MS Measurement of Residual Monomer Contents in Latexes", anais do SLAP 2002, México, 10 a 15 de novembro de 2002.

SCHUMAN, T., WIKSTRÖM, M., RIGDAHL, M., Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene lattices. 1. Effect of some polymer characteristics on film properties, **Progress in Organic Coatings** 51, pp. 220-227, 2004.

SCHUMAN, T., WIKSTRÖM, M., RIGDAHL, M., Dispersion coating with carboxylated and cross-linked styrene-butadiene lattices. 2. Effect of substrate and polymer characteristics on the properties of coated paperboard, **Progress in Organic Coatings** 51, pp. 228-237, 2004.

SHAW, D.A.; ANDERSON, T.F.; Use of Gas Chromatographic Headspace Analysis in Vapor-Liquid equilibrium data collection, **Ind. Eng. Chem. Fundam.** v. **22**, pp. 79-83, 1983.

SIEGMÜLLER, C.; VELO, E.; RECASENS, F.; *Runaway Potential and Pressure rise in the Polymerization of styrene-butadiene*; **Chem. Eng. Comm.** v. 117, pp. 455-476, 1992.

SLOANE, H.J., BRAMSTON-COOK, R., Raman Spectroscopy of some copolymers of styrene, Butadiene and methylmethacrylate, **Applied Spectroscopy** 27, 3 (1973) 217-224.

SMITH, W. V., EWART, R. H., Kinetics of Emulsion Polymerization, **Journal of Chemical Physics** 16, 6 (1948) 592-599.

STEFFI, H.; ARLT, W.; MOKRUSHINA, V.; Partition Coefficients in Latex Systems: Experimental Determination and Modeling, **Macrom.**, v.36, pp. 6607-66-12, 2003.

VICENTE, M, LEIZA, J. R., ASUA, J. M., Maximizing production and polymer quality (MWD and composition) in emulsion polymerization reactors with limited capacity of heat removal, **Chemical Engineering Science** 58 (2003) 215-222.

WANCHECK, P. L., WOLFRAM L.E., Quantitative Analysis of Styrene Monomer in Styrene/Butadiene Latexes using Raman Spectroscopy, **Applied Spectroscopy** 30, 5 (1976) 542-544.

YUAN, X.; Towards an understanding of the role of water-soluble oligomers in styrene-butadiene-acrylic acid emulsion polymerization; Dr. Thesis, Lehigh University, 1997.

ZARAND, S. M. G., et al, Modeling of Styrene/Butadiene copolymerization in emulsion with Monte-carlo simulation, **Chem. Eng. Technol.** 26 (2003) 969-974.

ZEAITER J. et al, Operation of semi-batch emulsion polymerization reactors: Modelling, validation and effect of operating conditions, **Chemical Engineering Science** v. 57, pp. 2955-2969, 2002.

ZOELLNER, K., REICHERT, K., Gas Phase polymerization of butadiene kinetics, particle size distribution, modeling, **Chemical Engineering Science** v 56, pp. 4099-4106, 2001.

ZUBITUR, M., et al, Multimonomer emulsion copolymerization in presence of inhibitors, **Chem. Eng. J.**, v. 98, pp 183-198, 2004.