GIOVANE MARINANGELO

COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ESTIRENO E ACRILATO DE BUTILA COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO EM REATOR SEMICONTÍNUO

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

SÃO PAULO

2010

GIOVANE MARINANGELO

COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO DE ESTIRENO E ACRILATO DE BUTILA COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO EM REATOR SEMICONTÍNUO

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

Àrea de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

SÃO PAULO

2010

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob				
responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.				
0~ . D I.				

São Paulo, de dezembro de 2010.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Marinangelo, Giovane Copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos: estudo experimental e modelagem matemática do processo em reator semicontínuo / G. Marinangelo. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010. 133 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. 1. Polimerização 2. Processos químicos 3. Modelos matemáticos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família e em especial à minha esposa, Raquel, pela compreensão e apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, pela orientação e pela paciência;

Aos colegas do LSCP pelo apoio durante a realização deste trabalho;

Ao colega Mauri S.A. Palma, pelo auxilio e incentivo a este trabalho;

Ao colega Wilson Hideki Hirota, pelo auxilio na realização de experimentos;

Ao Prof. Dr. José Luis de Paiva, por disponibilizar o laboratório para as análises de viscosidade;

À Cognis, à Oxiteno e à Rhodia, pela doação dos emulsificantes utilizados neste trabalho;

Ao Laboratório de Biologia Celular da Faculdade de Medicina da USP, pela realização de análises de microscopia;

À Escola Politécnica, pela oportunidade de realização do curso de doutorado e desenvolvimento deste trabalho;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo apoio financeiro concedido para a realização deste trabalho;

E a todos os outros que também contribuíram e prestaram auxílio durante a execução deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila em processo semicontínuo onde o produto final é um látex com alto teor de sólidos. Foi dado enfoque à distribuição de tamanhos de partículas do látex e seus efeitos no produto. Foi realizada uma série de experimentos de copolimerização em emulsão em um reator de vidro, empregando receitas com teores de sólidos de até 64% em massa. Durante os experimentos, amostras eram retiradas periodicamente do reator visando analisar o teor de polímeros (conversão dos monômeros) por gravimetria, a concentração de monômero residual por cromatografia gasosa "headspace", o diâmetro médio das partículas por espectroscopia de espalhamento dinâmico de luz e a distribuição de tamanhos de partículas por microscopia eletrônica de transmissão. A viscosidade do látex final era obtida em viscosímetro Brookfield. Aplicando estratégias para renucleação de novas partículas no decorrer do processo, foram obtidos látices com distribuição bimodal de tamanhos de partículas e com viscosidades reduzidas. Aplicou-se um modelo matemático para descrever o processo, incluindo a evolução no tempo da distribuição de tamanhos de partículas, calculada a partir de equações de balanço populacional para as partículas e para os radicais dentro das partículas. Para a solução das equações empregou-se discretização por método de classes e a técnica de pivô fixo. O modelo tem apenas dois parâmetros ajustáveis, referentes às eficiências de captura de radicais por micelas e por partículas. Estes parâmetros foram ajustados para os dados experimentais de um ensaio, e usados, sem reajuste, para outros ensaios em condições diferentes. Os resultados do modelo mostraram boa adequação aos resultados experimentais.

Palavras-chave: Polimerização em emulsão. Alto teor de sólidos. Distribuição de tamanhos de partículas. Modelos matemáticos.

ABSTRACT

The aim of this work was the study of the high solid contents emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in semi-batch process. In this context the particle size distribution and its effects on the product viscosity was studied. Copolymerization reactions were carried out in a glass reactor, and recipes with solid contents up to 64 wt.% were used. During each run, samples are periodically taken from the reactor, and analysis are performed to measure the polymer content (monomer conversion) by gravimetry, the concentrations of the residual monomers by head-space gas chromatography, the average particle size by dynamic light scattering, and the particle size distribution by transmission electronic microscopy. The viscosity of the final emulsion is also measured using a Brookfield viscosimeter. By applying operating strategies to nucleate new particles along the process, latexes with bimodal particle size distributions and low viscosities were obtained. A mathematical model was employed for simulating the polymerization process, including the evolution of the particle size distribution along the process, calculated from population balance equations for the particles and the radicals inside the particles. The numerical solution was obtained using the discretized population balance equations by the method of classes and the fixed pivot technique. The model has only two adjustable parameters, the efficiencies for radical capture by micelles and by particles. These two parameters were fitted to the experimental data of one run and used, without further readjustment, for other runs under different conditions. The model results presented satisfactory agreement with the experimental data.

Key-words: Emulsion polymerization. High solids contents. Particle size distribution. Mathematical modeling.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Constantes cinéticas e parâmetros usados no modelo (A- Acrilato de Butila, B-Estireno).	47
Tabela 5.1	Formulação básica para ensaio de polimerização em emulsão de Acrilato de Butila e Estireno com teor de sólidos de 62%.	53
Tabela 6.1	Composição empregada nos ensaios exploratórios.	65
Tabela 6.2	Composição empregada nos ensaios com e sem adição de <i>shot</i> .	77
Tabela 6.3	Características dos látices finais.	88
Tabela 6.4	Composição empregada nos ensaios BAS-03 (t _{shot} =190min) e BAS-05 (t _{shot} =250min).	89
Tabela 6.5	Características dos látices finais - BAS-03 (t _{shot} =190min) e BAS-05 (t _{shot} =250min).	94
Tabela B.1	Concentração micelar crítica <i>(CMC)</i> dos emulsificantes avaliados neste trabalho.	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Intervalos da polimerização em emulsão segundo a teoria da nucleação micelar de Harkins (CHERN,2006).				
Figura 2.2	Mecanismo de nucleação homogênea proposta por Priest (1952).				
Figura 2.3	Esquema integral dos processos ocorrentes em uma polimerização em emulsão típica (THICKETT e GILBERT, 2007).	19			
Figura 2.4	Evolução da viscosidade de um látex em função do teor de sólidos (BOUTTI et al., 2005).				
Figura 4.1	Fluxograma da simulação do processo.	41			
Figura 4.2	Perfis de ⊿t testados na simulação.				
Figura 4.3	Resultados da simulação para os diferentes perfis de incremento de tempo utilizados (correspondência de cores à figura 4.2).	43			
Figura 4.4	Resultados da simulação para os diferentes tamanhos de classes (Δr) utilizados (preto-20nm, verde-10nm, vermelho-4nm, azul-2nm, ciano-1nm).	45			
Figura 5.1	Esquema da aparelhagem utilizada.	49			
Figura 5.2	Fluxograma do sistema de controle de temperatura (Válvulas em preto fechadas e válvulas em branco abertas para aquecimento e o inverso para resfriamento).	50			
Figura 5.3	Foto do equipamento experimental utilizado.	51			
Figura 5.4	Coágulos de amostra de látex peneirada em peneira mesh 40.	57			
Figura 6.1	Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero e concentração de monômero nas partículas para o ensaio BAS-01.	66			
Figura 6.2	Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para o ensaio BAS-02 (Δ -experimental, []- modelo).	68			

- Figura 6.3 Fotografia de análise em microscópio TEM para amostra do látex final do ensaio BAS-02 (A barra de referência equivale a 1000 nm).
- Figura 6.4 Distribuição de partículas em volume para o látex final do ensaio BAS-02 (barras: experimental, contínuo: modelo).
- Figura 6.5 Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero, número médio de radicais nas partículas e distribuição final em volume para o ensaio BAS-02 para f_{kemic} =0,6x10⁻⁶ e diferentes valores para f_{ke} ([....]- f_{ke} =7; [....]- f_{ke} =10,5; [....]- f_{ke} =3,5; [barra ou Δ]-experimental).
- Figura 6.6 Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero, número médio de radicais nas partículas e distribuição final em volume para o ensaio BAS-02 para $f_{ke}=7$ e diferentes valores para f_{kemic} ([....]- $f_{kemic}=0.9x10^{-6}$; [....]- $f_{kemic}=0.3x10^{-6}$; [barra ou Δ]-experimental).
- Figura 6.7 Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e AS-23 (Δ-experimental BAS-03; [....]- modelo BAS-03; Δ-experimental AS-23; [....]- modelo AS-23).
- Figura 6.8 Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-04 e AS-22 (Δ-experimental BAS-04; [.....]- modelo BAS-04; Δ-experimental AS-22; [.....]- modelo AS-22).
- Figura 6.9 Fotografia de análise em microscópio TEM para amostras do látex BAS-03 em a)180 min, b)270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).
- Figura 6.10 Fotografia de análise em microscópio TEM para amostras do látex BAS-04 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).
- Figura 6.11 Fotografia de análise em microscópio TEM para amostras do látex AS-23 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).
- Figura 6.12 Distribuição de partículas em volume para os ensaios BAS-03 e AS-23 nos tempos 180min, 270min e 360min ([.....]-BAS03; [.....]-AS-23; [barra]-experimental)

70

71

72

74

78

80

82

83

84

85

Figura 6.13	Distribuição de partículas em volume para os ensaios BAS-04 e AS-22 nos tempos 180min, 270min e 360min ([]-BAS04; []-AS-22; [barra]-experimental).	86
Figura 6.14	Evolução no tempo da distribuição em volume de partículas obtida através do modelo para os ensaios a) AS-23; b) BAS-03; c) AS-22 e d) BAS-04.	87
Figura 6.15	Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e BAS-05 (Δ-experimental BAS-03; []- modelo BAS-03; Δ-experimental BAS-05; []- modelo BAS-05)	89
Figura 6.16	Fotografias de análise em microscópio TEM para amostras do látex BAS-05 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).	92
Figura 6.17	Distribuição de partículas em volume para os ensaios BAS-03 e BAS-05 nos tempos 180min, 270min e 360min ([]-BAS- 03; []-BAS-05; [barra]-experimental).	93
Figura 6.18	Evolução no tempo da distribuição de partículas em volume obtida através do modelo para os ensaios a) BAS-03 (t _{shot} =190min) e b) BAS-05 (t _{shot} =250min).	94
Figura B.1	Curva de tensão superficial versus logaritmo da concentração para os diferentes emulsificantes avaliados neste trabalho.	132

LISTA DE ABREVIATURAS E NOTAÇÕES

Notação	Significado					
[1]	Concentração de iniciador na fase aquosa (kmol/m ³)					
[l _e]	Concentração de iniciador na alimentação (kmol/m ³)					
[M _{i,e}]	Concentração do monômero <i>i</i> na alimentação (kmol/m ³)					
[M _i]	Concentração do monômero <i>i</i> no reator (kmol/m ³)					
[M _{i0}]	Concentração do monômero <i>i</i> introduzido no reator (kmol/m ³)					
[M j] _p	Concentração do monômero <i>j</i> nas partículas de látex (kmol/m ³)					
[R _{jcr-1} *] _{aq}	Concentração de radicais na fase aquosa de tamanho j_{crit} -1 (kmol/m ³)					
[R _m *] _{aq}	Concentração de radicais na fase aquosa de tamanho <i>m</i> (kmol/m ³)					
[R _T *] _{aq}	Concentração total de radicais na fase aquosa (kmol/m ³)					
[S]	Concentração de emulsificante livre na fase aquosa (kmol/m ³)					
[S ₀]	Concentração de emulsificante total na fase aquosa (kmol/m ³)					
[S _e]	Concentração de emulsificante na alimentação (kmol/m ³)					
А, В	Monômeros A (Acrilado de Butila) e B (Estireno)					
AA	Ácido acrílico					
AB	Acrilato de butila					
a _e	Área de cobrimento de uma molécula de emulsificante (m ² /molécula)					
$A_{\rho}{}^{s}$	Área superficial da soma das partículas inchadas com monômero (m ²)					
СМС	Concentração micelar crítica (kmol/m ³)					
CSTR	Reator contínuo de tanque agitado					
CTA	Agente de transferência de cadeia					
D _P	Diâmetro médio das partículas (nm)					
DTP	Distribuição de tamanhos de partículas					

Ď _{wj}	Coeficiente de difusão do monômero <i>j</i> na fase aquosa (m ² /s)							
FM _{total}	Fração de monômero na receita							
FP	Fração de polímeros no látice do instante considerado							
FS	Fração de sólidos no látice do instante considerado							
FT	Fração de sólidos não polimerizáveis adicionados ao reator até o instante considerado.							
F(r,t)	Função densidade populacional das partículas							
f	Fator de eficiência da decomposição do iniciador							
<i>f</i> _i	Fração molar do monômero <i>i</i> no reator							
f _{ke}	Eficiência da taxa de entrada dos radicais nas partículas							
f _{kemic}	Eficiência da taxa de entrada dos radicais nas micelas							
j crit	Grau de polimerização crítico onde os radicais precipitam formando nova partícula							
k _e	Coeficiente da taxa de captura de radicais pelas partículas (m ³ /s)							
<i>K_{emic}</i>	Coeficiente da taxa de captura de radicais pelas micelas (m ³ /s)							
Kď	Coeficiente de partição do monômero j entre as gotas e fase aquosa							
$\mathcal{K}_{p}^{\ j}$	Coeficiente de partição do monômero j entre as partículas e fase aquosa							
<i>k</i> _d	Coeficiente de decomposição do iniciador (s ⁻¹)							
k _{dMj}	Coeficiente da taxa de saída de radicais (s ⁻¹)							
<i>k_{pi}</i>	Coeficiente da taxa de propagação do monômero <i>i</i> (m ³ /kmol.s)							
k _{pij}	Coeficiente da taxa de propagação entre um radical terminado em i e um monômero j (m ³ /kmol.s)							
k _{p,av} ^{aq}	Coeficiente da taxa de propagação na fase aquosa para pseudo- homopolimerização (m ³ /kmol.s)							
k _{tij}	Coeficiente da taxa de terminação entre dois radicais terminados em i e j (m ³ /kmol.s)							

- k_{trij} Coeficiente da taxa de transferência de cadeia de um polímero terminado em *i* para um monômero do tipo *j* (m³/kmol.s)
- MAS Massa da placa com amostra úmida para análise gravimétrica (g).
- *MDS* Massa da placa com amostra seca para análise gravimétrica (g).
- *MPHI* Massa da placa com hidroquinona para análise gravimétrica (g).
- *MPV* Massa da placa vazia para análise gravimétrica (g).
- *M*_{total} Massa total adicionada ao reator até o instante atual (g).
- *ñ* Número médio de radicais por partícula (radicais/partícula)
- *N*_A Número de Avogadro (moléculas/kmol)
- *N_{mic}* Número de micelas (micelas)
- *N_P* Concentração de partículas (partículas/m³)
- N_T Número total de partículas no látex (partículas)
- *n*_s Número de moléculas de emulsificante necessárias para formar uma micela (moléculas)
- *p_i* Probabilidade que um radical nas partículas seja de tipo *i*
- *p_{wi}*: Probabilidade de que o radical na fase aquosa seja terminado por um mero do tipo *i*
- *PM_j* Peso molecular do monômero *j* (kg/kmol)
- Q_e Vazão total de alimentação (m³/s)
- \Re_d Taxa de decomposição térmica do iniciador (kmol/s)
- *R*_{homogenea} Taxa de nucleação homogênea (kmol/s)
- $\Re_{micelar}$ Taxa de nucleação micelar (kmol/s)
- \Re_{nuc} Taxa de formação de novas partículas de raio igual a r_{nuc}
- \Re_{coag} Taxa de coagulação das partículas
- \Re_{pi} Taxa de propagação do monômero *i* (kmol/s)
- *r_{ij}* Razão de reatividade

r _{mic}	Raio de uma micela (m)							
r _{nuc}	Raio das partículas recém nucleadas (m)							
r	Raio das partículas (m)							
r _s	Raio das partículas inchadas com monômero (m)							
S	Estireno							
shot	Carga adicionada ao reator de forma rápida							
Т	Temperatura (K)							
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão							
TS _{RECEITA}	Teor de sólidos na receita							
V ^j	Volume de monômero j (m ³)							
$V_p(r)$	Volume de uma partícula de tamanho r							
V_{aq}	Volume da fase aquosa (m ³)							
V _{aq} j	Volume de monômero j na fase aquosa (m ³)							
V _d	Volume total das gotas de monômero (m ³)							
V_d^{j}	Volume de monômero j nas gotas (m ³)							
$V_{ ho}$	Volume das partículas (m ³)							
$V_{ ho}^{\ j}$	Volume de monômero j nas partículas (m ³)							
Vr	Volume de meio reacional (m ³)							
V _w	Volume de água no reator (m ³)							
X	Conversão do monômero adicionado no reator a polímero							
X_{global}	Conversão global em relação ao monômero da receita							
Xc	Conversão crítica							
Z	Grau de polimerização a partir do qual os radicais são ativos superficialmente							
η	Viscosidade (mPa.s)							

φ	Fração volumétrica de água no rea	ator (m ³ _{H2O} /m ³ _{Látex})
---	-----------------------------------	--

- φ_e Fração volumétrica de água na alimentação (m³_{H2O}/m³_{alimentação})
- ρ_i Densidade do monômero *i* (kg/m³)
- $\rho_{látex}$ Densidade do látex no instante atual (kg/m³)
- ρ Densidade média do monômero (kg/m³)
- ρ_{pol} Densidade do polímero (kg/m³)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO		
1.1 Justificativa		
1.2 Organização da tese		
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	07	
2.1 Introdução	07	
2.2 Formulação básica do sistema	07	
2.2.1 Monômero	07	
2.2.2 Meio dispersante	08	
2.2.3 Emulsificante	09	
2.2.4 Iniciador	10	
2.2.5 Aditivos	11	
2.3 Mecanismos da polimerização em emulsão	11	
2.3.1 Mecanismos de Nucleação	13	
2.4 Cinética e reações químicas	15	
2.5 Distribuição de tamanhos de partículas na polimerização		
em emulsão com alto teor de sólidos	19	
2.6 Balanço populacional	21	
3 OBJETIVOS	24	
4 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE		
COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	25	
4.1 Modelagem	25	
4.1.1 Balanço populacional	26	
4.1.2 Balanços dos reagentes	31	
4.1.3 Partição de reagentes	35	
4.2 Simulação	38	
4.2.1 Análise da sensibilidade aos parâmetros Δt e Δr	42	

4.2.2 Parâmetros do modelo	46
5 MATERIAIS E METODOS	48
5.1 Equipamento experimental	48
5.2 Produtos químicos e formulação	52
5.3 Procedimento experimental	53
5.4 Procedimento analítico	55
5.5 Tratamento de dados	58
5.6 Planejamento dos experimentos	62
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1 Ensaios Exploratórios	64
6.1.1 Análise de sensibilidade do modelo	71
6.2 Estudo do efeito da renucleação de partículas na	
polimerização em emulsão	76
6.3 Efeito do instante de adição do <i>shot</i>	88
6.4 Comentários finais	95
7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	96
7.1 Conclusões	96
7.2 Sugestões e Recomendações	97
Referências bibliográficas	98
Apêndice A – Código fonte da simulação do processo	106
Apêndice B – Medição da concentração micelar crítica	
de emulsificantes	131

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

A polimerização em emulsão é um processo de polimerização usado para produzir dispersões aquosas de partículas de polímero de tamanhos submicrométricos. O processo envolve a dispersão em água, com a ajuda de emulsificantes, de um monômero relativamente insolúvel na água, seguida pela adição de um iniciador, solúvel em água. O produto deste processo, uma dispersão aquosa de polímero, é chamado látice ou látex.

Originalmente, látices eram exclusivamente obtidos da natureza, sendo que um dos mais importantes era a borracha natural extraída da *Hevea brasiliensis*, ou Seringueira. Embora os registros de desenvolvimento de processos de produção de látices artificiais datem do início do século XX, o seu emprego em larga escala se deu apenas por volta da Segunda Guerra, quando o suprimento de borracha natural ficou comprometido. Naquela época, em 1941, o emprego de borracha natural era da ordem de 600 000 toneladas por ano, principalmente para a produção de pneus. A primeira unidade de produção industrial foi construída em 1942 e, em 1945, a produção de borracha sintética a partir da co-polimerização de estireno-butadieno já era da ordem de 900 000 toneladas por ano (HANSEN, 2005; URBAN et al., 2005).

A polimerização em emulsão é um processo de grande importância devido à sua extensa aplicação industrial. Atualmente, o consumo mundial de polímeros obtidos por este processo situa-se por volta de 8 milhões de toneladas por ano (base seca). Os principais usos dos látices de polimerização em emulsão estão na indústria de papel e papelão (23%), em tintas e revestimentos (20%), em adesivos e selantes (25%) e em base de tapetes e carpetes (9%) (URBAN et al., 2005).

Devido a sua natureza heterogênea e compartimentalizada, a polimerização em emulsão apresenta vantagens em relação a outros processos de polimerização com radicais livres (p.ex.: em massa; em solução; em suspensão), dentre as quais podemos citar (THICKETT e GILBERT, 2007; KEMMERE et al., 1999):

- apresenta taxa de reação relativamente elevada, além de produzir polímeros de elevado peso molecular;

 - é possível obter um produto de elevado teor de sólidos com viscosidade moderada;

 - o uso de água como meio dispersante torna o aumento de viscosidade do meio mais brando (comparado com processos em massa e em solução), o que permite um bom controle da temperatura do processo, facilitando a transferência de calor entre o conteúdo do reator e a jaqueta;

- apresenta grande flexibilidade, onde, variando-se as condições do processo
 e a estratégia de adição dos reagentes, podem-se obter produtos de diferentes características e possibilidades de aplicação;

- é possível alcançar altas conversões, resultando em uma alta eficiência e minimizando problemas com monômeros residuais.

Devido a essas características, o processo de polimerização em emulsão exige menores investimentos em equipamentos para agitação, bombeamento e controle de temperatura. Em adição, as legislações ambientais caminham na substituição de polímeros com base em solventes orgânicos pelos látices em base aquosa, elevando a importância da polimerização em emulsão (ZUBITUR e ASUA, 2001).

Entre as desvantagens do processo de polimerização em emulsão podemos citar a grande quantidade de aditivos empregada que, por sua vez, podem afetar a qualidade do produto final, principalmente quando se deseja alto grau de pureza do polímero. Além disso, se o produto final desejado for constituído de polímero seco, o processo passa a ser encarecido pela necessidade de remoção do meio dispersante. Para processos com altos teores de sólidos, a dificuldade de estabilização da emulsão e o teor de coágulos passam a ser limitações importantes do processo.

Devido à grande flexibilidade deste processo, além das aplicações de larga escala já citadas para os polímeros obtidos através deste processo, pode-se ainda citar outras aplicações mais específicas como modificadores reológicos, pigmentos plásticos, padrões de calibração de instrumentos, testes de imunodiagnósticos, sistemas de liberação de fármacos, etc. (CHERN, 2006). O copolímero de acrilato de butila e estireno com 50% em massa de cada monômero apresenta muitas aplicações em produtos têxteis, na pintura e recobrimento arquitetônicos, "coatings" de papel, calafetadores e como adesivos (ARBINA et al., 1997; LESKO e SPERRY, 1997).

Industrialmente, a polimerização em emulsão é realizada usualmente em reatores em batelada e semi-batelada. Contudo, existem também processos contínuos em CSTR (GREENE et al., 1976; KIPARISSIDES et al., 1980, RAWLINGS e RAY, 1988, PENLIDIS et al., 1989; OHMURA et al., 1998) e em reatores contínuos tubulares com reciclo (reator "loop", ARAÚJO et al., 2001) e sem reciclo (PAQUET e RAY, 1994; HOEDEMAKERS, 1990; MEULDJIK et al., 1992; PALMA et al., 2001; PALMA, 2002; CARVALHO, 2008). Mas há limitações quanto à operação contínua de reatores de polimerização, relacionadas principalmente à necessidade de paradas para limpeza do reator devido a incrustações de polímeros. Adicionalmente, dificuldades de homogeneização e escoamento podem limitar o emprego de formulações com alto teor de sólidos em sistemas contínuos.

O teor de sólidos é uma característica das emulsões poliméricas que relaciona a quantidade de polímero e aditivos e a quantidade de meio dispersante. Muitas das características de um látex estão relacionadas ao teor de sólidos, como a viscosidade e a estabilidade coloidal. A produção de polímeros de elevado teor de sólidos é interessante, pois aumenta o aproveitamento do reator em termos de tempo e volume, além de ajudar a reduzir custos de armazenamento e transporte do produto. Além disso, para determinadas aplicações, como em adesivos ou veículo para tintas, a elevação do teor de sólidos pode melhorar algumas propriedades do produto, como melhor recobrimento de superfície, redução nos tempos de secagem e melhor formação do filme (GUYOT et al., 2002; BOUTTI et al., 2005). Contudo, por se aproximar do limite da estabilidade da dispersão, a polimerização com alto teor de sólidos exige um controle mais rígido, pois, nestas condições, pequenas variações no teor de sólidos podem causar grandes aumentos na viscosidade do látex, e até mesmo a desestabilização da emulsão.

Trabalhos têm sido realizados com o objetivo de maximizar o teor de sólidos em processos de polimerização em emulsão. Marinangelo et al. (2006) verificou que

a composição da receita, como a quantidade de emulsificante empregada assim como a quantidade de ácido acrílico usado como monômero funcional, tem um papel importante na estabilidade e viscosidade de emulsões poliméricas com alto teor de sólidos, da ordem de 57%. Outros trabalhos têm revelado a importância da distribuição de tamanhos de partículas na polimerização em emulsão com elevado teor de sólidos (GUYOT et al., 2002; AMARAL et al., 2004; BOUTTI et al., 2005). É possível obter látices de diferentes viscosidades através de distribuições mais complexas como distribuições bimodais ou trimodais. Várias estratégias têm sido empregadas para a obtenção de tais látices, como a mistura de látices com partículas de tamanhos médios diferentes; uso de sementes (adição de partículas já formadas) no processo de polimerização; e, mais recentemente, variações em polimerização *ab initio* (polimerização em emulsão onde as partículas são formadas a partir do início e no decorrer do processo), buscando-se controlar a formação das partículas pela forma de adição dos reagentes.

Apesar de amplamente empregada, a polimerização em emulsão é um processo de difícil modelagem, devido a sua natureza heterogênea, seu complexo mecanismo cinético e outros fenômenos de transferência de massa e de equilíbrio de fases envolvidos no processo. A modelagem de processos de polimerização tem como objetivo estudar e compreender como os mecanismos cinéticos, os fenômenos de transporte, o tipo de reator e as condições operacionais interferem no processo e na qualidade do polímero. Modelos de diferentes graus de complexidade têm sido aplicados ao processo de polimerização em emulsão, com maior ou menor validade para as diferentes situações de aplicação do processo (p. ex.: homopolimerização ou co-polimerização, polimerização com monômeros com baixa ou alta solubilidade em água, etc). A medida que se busca um modelo que possa ser aplicado a um maior número de situações, obtem-se também um modelo mais complexo. A representação da distribuição de tamanhos de partículas na polimerização em emulsão é um aspecto comparativamente menos explorado da modelagem do processo. É possível a representação de distribuições complexas para os tamanhos de partículas através do emprego de equações de balanço populacional. Contudo, a solução do modelo resultante exige elevado esforço computacional.

Entre as muitas aplicações de modelos na indústria química, podemos citar (DUBÉ et al., 1997):

-Os modelos melhoram nossa compreensão sobre o processo e podem ser usados para direcionar os experimentos.

-Os modelos constituem uma forma compacta de conhecimento do processo, facilitando a transferência de conhecimento. Desta forma, tornam-se úteis também no treinamento e atualização de conhecimento dos operadores do processo.

-Os modelos são úteis para o projeto do processo, estimação dos parâmetros, análise de sensibilidade, e simulação do processo. Permite-se assim testar desvios no processo utilizando um simulador ao invés de realizar experimentos diretamente numa planta industrial.

-Modelos são úteis para a otimização do processo, principalmente quando se trabalha com problemas não lineares. Modificações na receita e no projeto são outras aplicações possíveis de se realizar com os modelos.

-Os modelos são utilizados também para verificar as condições de segurança e permitem estudar o desempenho de técnicas de controle avançado sobre o processo.

O objetivo geral do presente trabalho foi estudar, com o uso de modelos e experimentos, o processo de copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila em processo semicontínuo visando a produção de um produto com alto teor de sólidos. Tanto o modelo como os experimentos contemplaram a obtenção de látices com distribuição multimodal de partículas. É proposta uma estratégia de adição dos componentes da receita visando uma segunda nucleação de partículas num processo de polimerização *ab initio*. Com base no conhecimento atual do processo, buscou-se aplicar um modelo bastante completo do processo, com quantidade reduzida de parâmetros ajustáveis. Boa parte dos parâmetros do modelo foi obtida de literatura, enquanto que outra parte foi obtida a partir de ensaios de laboratório. A representação da distribuição de tamanhos de partículas foi obtida através da inclusão da equação de balanço populacional no modelo.

1.2 Organização da tese

A presente tese está assim organizada. No Capítulo 2 apresentam-se as principais informações obtidas na literatura sobre os processos de polimerização em emulsão com alto teor de sólidos, abordando tanto aos aspectos de ordem prática como aqueles de caráter mais fundamental. No Capítulo 3 são enunciados formalmente os objetivos específicos do trabalho. No Capítulo 4 são apresentadas a formulação do modelo e a definição de parâmetros para a simulação. No Capítulo 5 são apresentados os equipamentos utilizados, a metodologia de realização de experimentos e de tratamento de resultados. No Capítulo 6, os resultados obtidos nos experimentos e nas simulações computacionais são apresentados, discutidos e comparados. Finalmente, no Capítulo 7 são resumidas as principais conclusões e contribuições do trabalho, e apresentadas algumas sugestões e recomendações para possíveis estudos adicionais no tema.

Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Para embasar adequadamente a metodologia empregada no trabalho e a interpretação dos resultados obtidos, neste capítulo apresentam-se as informações obtidas na literatura que foram consideradas relevantes para o trabalho.

2.2 Formulação básica do sistema

Processos comerciais de polimerização em emulsão podem ter uma formulação bastante complexa, envolvendo até mais de 20 componentes. A complexidade dessas formulações se reflete nas características do produto formado, sendo que pequenas variações podem com freqüência resultar em modificações indesejáveis na qualidade do produto (VAN HERK e GILBERT, 2005). Contudo, uma formulação básica de processo de polimerização em emulsão envolve os seguintes componentes principais: monômero, água como meio dispersante, emulsificante, iniciador e alguns aditivos como agente tampão ou tamponante, e agente de transferência de cadeia. Descreve-se a seguir, com base no conhecimento atual da técnica, a função dos componentes principais no processo (VAN HERK e GILBERT, 2005).

2.2.1 Monômero

O monômero é o componente a partir do qual se realiza a polimerização e principal responsável pelas características finais do látex. O emprego de dois ou mais co-monômeros na produção de um látex é uma estratégia usual para a obtenção de um produto com características finais intermediárias aos

homopolímeros dos monômeros originais. Geralmente, os monômeros são pouco solúveis na água. Contudo, monômeros relativamente solúveis, como o ácido metaacrílico, costumam ser adicionados à receita em pequenas quantidades, uma vez que formam cadeias relativamente hidrofílicas posicionadas na superfície das partículas auxiliando na estabilidade coloidal das partículas. Estes monômeros adicionados em pequena quantidade na receita, com alguma função específica (ex.: conferir estabilidade), são usualmente chamados "monômeros funcionais". Os monômeros utilizados no presente trabalho, estireno e acrilato de butila, apresentam baixa solubilidade em água, o que representa uma taxa de nucleação homogênea mais baixa e permitindo um melhor controle da nucleação das partículas. Foi utilizado ácido acrílico como monômero funcional com o objetivo de ajudar a conferir maior estabilidade às partículas.

2.2.2 Meio dispersante

O meio dispersante é um componente inerte, mas importante ao processo, onde ocorrem os fenômenos de transferência de monômero entre gotas e partículas, decomposição do iniciador, formação de radicais e equilíbrio dinâmico do emulsificante entre as fases. A água é usualmente utilizada, pelas seguintes características desejadas:

-Ser solvente para o gerador de micelas e para ao menos um dos componentes do sistema iniciador;

-Induzir as moléculas dissolvidas do gerador de micelas se agregarem para formarem micelas, de preferência com baixa concentração micelar crítica;

-Preferencialmente, os monômeros devem ser relativamente insolúveis neste meio;

-As moléculas do meio dispersante não devem ser reativas com os radicais livres presentes no processo;

-Deve possuir baixa viscosidade e deve permitir a transferência de calor entre o meio reacional e as paredes do reator;

-As propriedades físicas deste meio devem permitir a realização de reações de polimerização em uma ampla faixa de temperatura e pressão.

Impurezas de caráter inorgânico na água, que podem estar presentes por variações sazonais, causam efeitos indesejáveis, o que torna comum o uso de água deionizada. Por outro lado, gases dissolvidos, principalmente o O₂, podem reagir preferencialmente com os radicais livres, retardando a polimerização. Desta maneira, é comum a prática de desoxigenação da água, usualmente empregando N₂.

2.2.3 Emulsificante

Um emulsificante é uma molécula contendo tanto um segmento hidrofílico como um hidrofóbico. Na polimerização em emulsão, o emulsificante atua estabilizando as gotas de monômeros na forma de emulsão e estabilizando as partículas poliméricas formadas e durante o seu crescimento, refletindo na estabilidade do látex final. O emulsificante também possui a importante função de gerador de micelas, local de nucleação de novas partículas. Uma classificação usual dos emulsificantes diz respeito ao segmento hidrofílico das moléculas:

-Emulsificantes aniônicos: quando a parte hidrofílica é um ânion;

-Emulsificantes catiônicos: quando a parte hidrofílica é um cátion;

-Emulsificantes anfóteros: quando as propriedades da parte hidrofílica dependem do pH;

-Emulsificantes não-iônicos: quando a parte hidrofílica é um componente não iônico.

O segmento hidrofóbico das moléculas do emulsificante é responsável pela sua adsorção na superfície da partícula de polímero, enquanto que o segmento hidrofílico é o responsável pela estabilização da partícula. No caso de emulsificantes aniônicos e catiônicos, a estabilização é dita eletrostática, ou seja, ocorre através da

repulsão de cargas. Emulsificantes não-iônicos são geralmente estabilizantes poliméricos que conferem estabilidade através de repulsão entrópica. No presente trabalho, as receitas empregadas nos experimentos são baseadas em trabalho anterior (MARINANGELO, 2005), de forma que se usou uma mistura de emulsificantes, sendo um aniônico e outro não-iônico. A proporção e quantidade utilizadas conferiram ao látex boa estabilidade, tanto por repulsão de cargas como por repulsão entrópica.

2.2.4 Iniciador

O iniciador, solúvel em água, é a fonte de radicais livres para o processo de polimerização em emulsão. Do ataque dos radicais livres gerados pela decomposição do iniciador ao monômero formam-se radicais monoméricos que propagam a reação de polimerização reagindo com outras moléculas de monômeros. Os iniciadores podem ser de vários tipos, sendo os mais comuns os iniciadores térmicos e redox.

O iniciador térmico consiste numa substância que se dissocia formando radicais livres quando se fornece a energia de ativação necessária. A energia de ativação é relativamente alta, devendo o processo operar em temperaturas elevadas, da ordem de 50°C a 90°C. Os iniciadores térmicos mais comumente empregados em polimerização em emulsão são os sais persulfato de sódio, de potássio ou de amônio.

Nos sistemas de iniciação redox se utiliza um par de compostos, sendo um oxidante e o outro redutor, os quais reagem rapidamente para a produção de radicais livres a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 50°C), o que pode ser interessante em determinados processos. Em processos industriais, este tipo de iniciação pode ser especialmente vantajoso, pois, em caso de descontrole de temperatura, a reação pode ser interrompida facilmente com o corte da adição de um ou ambos compostos do sistema de iniciação.

Existem outros métodos de geração de radicais livres em processos de polimerização em emulsão como o uso de radiólise gama, o uso de luz combinada

com fotoiniciadores ou ainda o uso de feixe de elétrons (VAN HERK e GILBERT, 2005).

No presente trabalho foi utilizado o iniciador térmico persulfato de sódio, visto ser um iniciador de uso comum e não haver restrições, por parte dos reagentes, à operação com altas temperaturas.

2.2.5 Aditivos

Devido à natureza compartimentalizada do processo de polimerização em emulsão, as cadeias poliméricas geradas neste processo podem apresentar um peso molecular extremamente alto. Um aditivo bastante comum em processos de polimerização em emulsão é o agente de transferência de cadeia (chain transfer agent – CTA), que visa controlar o peso molecular das cadeias poliméricas. Estes atuam por terminar radicais poliméricos em crescimento, formando um novo radical de tamanho reduzido.

Também como aditivo, é bastante comum o uso de tampão com o objetivo de controlar o pH do meio e manter a eficiência dos iniciadores. Neste trabalho foi utilizado bicarbonato de sódio como agente tampão e n-dodecil mercaptana como agente de transferência de cadeia.

2.3 Mecanismos da polimerização em emulsão

Harkins (1947) foi o primeiro a descrever qualitativamente a polimerização em emulsão com base em dados experimentais. Sua teoria se aplica a monômeros pouco solúveis em água como, por exemplo, o estireno e em casos onde a concentração de emulsificante está acima da concentração micelar crítica - *CMC*.

Com base nesta teoria, a polimerização ocorre preferencialmente nas partículas de polímero. Para processo em batelada, a evolução no tempo da polimerização é descrita em três intervalos:

Intervalo I: O iniciador se decompõe formando radicais livres na fase aquosa. É possível ocorrer a reação dos radicais livres com o monômero na fase aquosa, até que, eventualmente, estes entrem nas micelas formando partículas de polímero. Não foi discutido por Harkins como estes radicais poliméricos poderiam entrar nas micelas neste primeiro desenvolvimento da teoria (HANSEN, 2005). A entrada do radical na micela contendo monômero propicia a ocorrência de reação de propagação, e representa a etapa de nucleação de partícula, chamada de nucleação micelar.

No intervalo I estão presentes gotas de monômero de tamanho entre 10³-10⁴ nm, micelas contendo monômero solubilizado de tamanho aproximado de 10 nm e partículas de polímero em crescimento de tamanho entre 50-100 nm.

Depois de formada, a partícula cresce devido ao consumo de monômeros pelos radicais poliméricos presentes na partícula. Os radicais podem sair das partículas (se houver transferência de cadeia a monômero, gerando radicais menores) assim como entrar em outras partículas. Os radicais também podem ser terminados pela reação com outros radicais presentes na partícula.

Com o curso da polimerização as partículas crescem, e mais emulsificante é requerido para estabilizar as partículas de polímero em crescimento até que todo o emulsificante seja consumido e as micelas desapareçam, marcando o fim do intervalo I. A partir deste ponto o número de partículas permanece constante, uma vez que não são mais geradas partículas por nucleação micelar. A velocidade de polimerização é crescente no intervalo I.

Intervalo II: As partículas continuam crescendo e consumindo o monômero, através de reações de propagação. A transferência de monômero das gotas para a fase aquosa é bastante rápida, mantendo a condição de equilíbrio termodinâmico entre as partículas e a fase aquosa. Desta forma, a concentração de monômero nas partículas é constante. Como o número de gotas de monômero é muito menor do que o de partículas de polímero na proporção aproximada de 1 para 100, a probabilidade de nucleação nas gotas é muito pequena. O fim deste intervalo é marcado pelo desaparecimento das gotas de monômero. A velocidade de polimerização é constante no intervalo II. Intervalo III: Nesta etapa o monômero restante na fase aquosa e dentro das partículas é consumido. O interior das partículas torna-se mais viscoso e, eventualmente, as reações podem vir a ser controladas pela difusão dos radicais poliméricos. A concentração de monômero na fase aquosa e dentro das partículas decresce com o tempo ao invés de permanecer aproximadamente constante como no intervalo II. O tamanho das partículas inchadas de monômero pode sofrer redução, pois a densidade do polímero formado é maior do que a do monômero consumido. A velocidade de polimerização no intervalo III pode ser decrescente. A Figura 2.1 sumariza os intervalos descritos.



Figura 2.1 – Intervalos da polimerização em emulsão segundo a teoria da nucleação micelar de Harkins (CHERN, 2006).

2.3.1 Mecanismos de Nucleação

Entre os mecanismos de nucleação tradicionalmente aceitos, o de nucleação micelar (HARKINS, 1947), já descrito anteriormente, e o de nucleação homogênea (PRIEST, 1952), são os mais importantes.

A nucleação homogênea é especialmente importante a sistemas com monômeros parcialmente solúveis em água, como o acetato de vinila ou para reações sem emulsificante ou com quantidades de emulsificante abaixo da *CMC*. Segundo este mecanismo o radical livre formado pode propagar-se na fase aquosa

até atingir um comprimento crítico, tornando-se insolúvel em água e precipitando-se para formar uma partícula primária de látex estabilizada por emulsificante. A nucleação homogênea está representada esquematicamente na Figura 2.2.



Figura 2.2 – Mecanismo de nucleação homogênea proposta por Priest (1952).

Trabalhos posteriores propuseram alterações aos mecanismos propostos, adequando-os a uma variedade maior de sistemas. Atualmente, considera-se que ambos os mecanismos de nucleação propostos ocorram concomitantemente, podendo, ou não, haver a prevalência de um deles dependendo do sistema e das condições estudados. Entre as alterações propostas para os mecanismos, as mais significativas são (THICKETT e GILBERT, 2007):

-Os radicais oligoméricos na fase aquosa propagam-se até atingir um comprimento de cadeia mínimo que lhe confira hidrofibicidade suficiente para que possam entrar numa micela ou partícula; e

-As partículas recém-formadas por nucleação homogênea ou nucleação micelar, usualmente chamadas partículas precursoras, apresentam baixa estabilidade e podem sofrer certo grau de coagulação até se tornarem estáveis.

2.4 Cinética e reações químicas

Por ser um processo heterogêneo, as reações envolvidas podem ocorrer nas diferentes fases presentes. Contudo, as constantes cinéticas de uma reação não serão necessariamente iguais para as diferentes fases e, além disso, a partição dos reagentes nas diferentes fases ditará a predominância de uma reação em uma ou outra fase. Por sua vez, a partição dos reagentes é bastante afetada pelas características dos reagentes, destacando-se a solubilidade dos monômeros na fase aquosa.

Com base no conhecimento atual do processo (VAN HERK, 2005; THICKETT e GILBERT, 2007), as reações químicas que podem ocorrer durante a copolimerização em emulsão são:

1) Decomposição do iniciador

$$I \rightarrow 2R_{in}^{*}$$
 (2.1)

A decomposição do iniciador *I* dá origem a dois radicais livres *R_{in}**

2) Desativação dos radicais livres

 $J + R_{in}^* \rightarrow Inertes$ (2.2)

O radical livre pode reagir com um inibidor de reação *J* gerando um produto desativado

3) Iniciação

 $R_{in}^{*} + M_{i} \rightarrow R_{1,i}^{*}$ (2.3)

Os radicais R_{in}^* reagem com os monômeros M_i , produzindo os radicais monoméricos $R_{1,i}^*$, nos quais os centros ativos estão localizados nos monômeros de tipo j (j = A

ou *B*). (Nas reações seguintes, o último índice, *i* ou *j*, representa o monômero terminal da cadeia e centro ativo, *A* ou *B*)

4) Propagação

$$R_{m,i}^{*} + M_{j} \rightarrow R_{m+1,i}^{*}$$
(2.4)

O radical $R_{m,i}^*$ reage com o monômero $M_{j,i}$ produzindo o radical polimérico $R_{m+1,j}^*$ (Nas reações seguintes, o primeiro índice, *m* ou *r*, representa o numero de meros do radical ou cadeia polimérica)

5) Transferência de cadeia ao monômero

$$R_{m,i}^{*} + M_{j} \rightarrow P_{m} + R_{1,j}^{*}$$
(2.5)

O radical polimérico $R_{m,i}^*$ reage com o monômero M_j , produzindo o polímero inativo P_m e o radical monomérico ativo $R_{1,j}^*$

6) Transferência de cadeia ao polímero inativo

$$R_{m,i}^{*} + P_{r} \rightarrow P_{m} + R_{r,j}^{*}$$
(2.6)

O radical polimérico $R_{m,i}^*$ reage com o polímero inativo P_r , produzindo um polímero inativo P_m e o radical polimérico $R_{r,j}^*$

 Transferência a moléculas pequenas (agentes de transferência de cadeia -CTA, solvente ou mesmo impurezas)

$$R_{m,i}^{*} + A \rightarrow P_m + A^{*}$$
(2.7)

O radical polimérico $R_{m,i}^*$ reage com a molécula A produzindo o polímero inativo P_m e a molécula ativa A^* , que reagirá (ou não) com um monômero originando um radical monomérico. Quando a molécula A for um agente de transferência de cadeia (CTA), а reação monômero com necessariamente ocorre. Quando а molécula A for um inibidor, o radical A* é estável e não reage com monômero.

8) Terminação

por combinação

$$R_{m,i}^{*} + R_{r,j}^{*} \rightarrow P_{m+r}$$
(2.8)

Os radicais poliméricos $R_{m,i}^*$ e $R_{r,j}^*$ reagem produzindo o polímero inativo P_{m+r}

por desproporcionamento

$$R_{m,i}^{*} + R_{r,j}^{*} \rightarrow P_m + P_r$$
(2.9)

Os radicais poliméricos $R_{m,i}^* \in R_{r,j}^*$ reagem produzindo os polímeros inativos $P_m \in P_r$

9) Outros fenômenos envolvendo os radicais

Nucleação Homogênea:

$$[R_{jcrit-1,i}^*]_{aq} + M_j \rightarrow [R_{jcrit,j}^*]_p + partícula$$
(2.10)

Radicais poliméricos na fase aquosa podem propagar até atingir um grau de polimerização *j*_{crit}, tornando-se insolúveis e precipitando numa nova partícula.

Captura de radicais:

[R _{m,i} *] _{aq} + micela	\rightarrow	partícula	+ [R _{m,i} *] _p	(z <i<jcrit)< th=""><th>) (2.11)</th></i<jcrit)<>) (2.11)
[R _{m,i} *] _{aq} + partícula	\rightarrow	partícula	+ [R _{m,i} *] _p	(z <i<jcrit)< td=""><td>(2.12)</td></i<jcrit)<>	(2.12)
		Radicais	polimérico	s na fase	aquosa com
		grau de p	olimerizaçã	ão <i>m</i> maio	r ou igual a <i>z</i> ,
		e menor	que j _{crit}	podem se	er capturados
		pelas par	tículas pre	esentes, ou	u então pelas
		micelas,	formand	o novas	s partículas
		(nucleaçã	o micelar).		

Saída de radicais:

 $[R_{m,i}^{*}]_{p} \rightarrow [R_{m,i}^{*}]_{aq}$ (2.13) Radicais dentro das partículas também

podem sair e tal fenômeno é mais efetivo quanto menor o radical, ocorrendo principalmente com radicais provenientes das reações de transferência de cadeia para moléculas pequenas.

Com base no conceito atual da teoria e cinética do processo, a Figura 2.3 sumariza as reações e eventos que podem ocorrer numa polimerização em emulsão (THICKETT e GILBERT, 2007).


Figura 2.3 – Esquema integral dos processos ocorrentes em uma polimerização em emulsão típica (THICKETT e GILBERT, 2007).

2.5 Distribuição de tamanhos de partículas na polimerização em emulsão com alto teor de sólidos

Aumentar o teor de sólidos de uma emulsão polimérica significa aumentar a proporção polímero/meio dispersante do sistema. A produção de polímeros de elevado teor de sólidos é interessante, pois aumenta o aproveitamento do reator em termos de tempo e espaço, além de ajudar a reduzir custos de armazenamento e transporte, podendo até melhorar algumas propriedades do produto para determinadas aplicações como, por exemplo, melhor cobrimento de superfície em veículos para tintas (BOUTTI et al., 2005). Contudo, o teor de sólidos é limitado pela estabilidade do látex e sua viscosidade.

Na condição de alto teor de sólidos, as partículas estão bastante próximas, e por isso o sistema está no limite de estabilidade. Nesta faixa de operação, pequenos acréscimos na concentração de sólidos podem ocasionar grandes aumentos na viscosidade do meio, podendo, em alguns casos, chegar à necessidade de parada do sistema e limpeza do reator. A Figura 2.4 ilustra o comportamento da viscosidade aparente do látex em função do teor de sólidos (BOUTTI et al., 2005).



Figura 2.4 – Evolução da viscosidade de um látex em função do teor de sólidos (BOUTTI et al., 2005).

Neste aspecto, resultados positivos e repetitivos podem ser obtidos através de um controle rígido da distribuição de tamanhos de partículas (*DTP*). Em uma distribuição monomodal de partículas grandes, à medida que se aumenta o teor de sólidos, ocorre uma redução significativa do espaço entre as partículas afetando a estabilidade da emulsão. Por outro lado, para o mesmo teor de sólidos, uma distribuição monomodal de partículas pequenas apresenta menor distância entre partículas, resultando em uma maior interação entre as partículas com conseqüente maior viscosidade (GUYOT et al, 2002).

Embora muitos produtos obtidos atualmente na indústria usualmente apresentem uma *DTP* monomodal, estudos revelam que produtos com maiores teores de sólidos podem ser obtidos através de uma distribuição de tamanho de partículas larga ou bimodal (CHU e GUYOT, 2001; GUYOT et al., 2002; AMARAL et al., 2004). Schneider et al. (2002), através de misturas de látices com diferentes

tamanhos de partículas e fixando a viscosidade em 1000 mPa.s (a uma taxa de cisalhamento de 20s⁻¹), obtiveram sucesso na obtenção de látices com teores de sólidos superiores a 65%. No seu estudo, os maiores teores de sólidos foram obtidos para distribuições bi ou trimodais com porcentagem em volume de partículas maiores entre 75% e 80% e o restante distribuído entre partículas médias e menores, e relação entre diâmetros das partículas maiores e menores de cerca de 10 vezes.

Estes resultados ocorrem devido à possibilidade de partículas menores poderem se acomodar nos interstícios deixados por partículas maiores, havendo um maior empacotamento com relativamente pequeno aumento na interação entre as partículas. Além disso, as partículas pequenas, preenchendo os interstícios entre as partículas grandes, facilitam o deslocamento destas partículas maiores, agindo como uma espécie de lubrificante, reduzindo a viscosidade do látex.

Em uma polimerização em emulsão típica, vários fatores afetam a *DTP*. A taxa de formação de novas partículas pode ser aumentada, por exemplo, aumentando-se a concentração de iniciador ou a temperatura do processo, o que provoca a redução do tamanho médio e aumenta a concentração de partículas (BLACKLEY, 1975; CAPEK e POTISK, 1995). Zubitur e Asua (2001) verificaram que aumentando-se a agitação dentro do reator até certo ponto reduz a formação de uma camada sobrenadante de monômero e a formação de coágulos. Aumentando-se a concentração de emulsificante, por sua vez, resulta numa distribuição de partículas mais larga, e com menor viscosidade (GUYOT et al., 2002). A forma de alimentação do reator, por exemplo batelada ou semi-batelada ou ainda variando os tempos de alimentação neste último, influencia a taxa de reação, assim como a *DTP* (MARINANGELO et al., 2001a; ZUBITUR e ASUA, 2001).

2.6 Balanço populacional

Como citado no item anterior, o emprego de estratégias para a obtenção de distribuições complexas (bimodais ou trimodais, por exemplo) pode ser uma alternativa interessante para a obtenção de um látex de alto teor de sólidos com viscosidade e estabilidade moderados. Na modelagem do processo, a distribuição

de tamanhos de partículas pode ser obtida, neste caso, empregando equações de balanço populacional, que consideram os fenômenos de formação, crescimento e consumo de partículas. No caso da polimerização em emulsão, os fenômenos envolvidos que afetarão a distribuição de tamanhos de partículas são:

-nucleação de novas partículas (formação);

-polimerização dentro das partículas (crescimento);

-coagulação entre partículas (consumo de partículas menores com a formação de partículas maiores).

Outro fenômeno típico em equações de balanço populacional, a quebra de partículas (quebra de uma partícula maior com a formação de partículas menores) é incomum na polimerização em emulsão devido aos diâmetros reduzidos e coesão das partículas.

As equações de balanço populacional, em vista dos fenômenos envolvidos, geralmente são do tipo integro-diferencial, e a solução destas equações geralmente exige um grande esforço computacional. Na literatura, diferentes métodos têm sido empregados para a solução das equações de balanço populacional, e como exemplos de métodos de boa precisão e estabilidade têm-se (ALEXOPOULOS et al., 2004):

- Método de classes;
- Método de colocação ortogonal em elementos finitos;
- Método de Garlekin;
- Método dos pivôs fixos;
- Método dos pivôs móveis.

No caso da polimerização em emulsão, onde podem estar presente no balanço populacional os mecanismos de nucleação, crescimento e coagulação entre as partículas, o método de classes com pivô fixo é bem recomendado por se apresentar bastante robusto, versátil, preciso e de simples implementação computacional (VALE e MCKENNA, 2005).

O princípio do método de classes consiste em dividir o domínio (por exemplo, o raio ou volume das partículas na polimerização em emulsão) em pequenas fatias ou classes. Em cada classe, a distribuição é considerada constante (ou seja, a distribuição contínua é aproximada por um histograma). E para cada classe é escrita uma equação de balanço populacional. O processo é simulado resolvendo-se todas as equações de balanço populacional do modelo resultantes, além das equações de balanço de massa, simultaneamente. Quanto menor o tamanho da classe, maior o número de classes resultantes, e o modelo será uma melhor aproximação do sistema. Contudo, o número de equações será proporcionalmente maior, aumentando o esforço computacional relacionado à solução do sistema.

O método dos pivôs fixos consiste em definir para cada classe um valor específico (de volume ou raio de partícula) que a represente, os pivôs. No caso da polimerização em emulsão, usualmente é atribuído o valor médio do volume ou raio das partículas dentro de cada classe. Quando partículas são formadas por fenômenos de coalescência, estas não necessariamente possuem o mesmo diâmetro que um dos pivôs, assim elas são distribuídas proporcionalmente entre os pivôs mais próximos de forma que o volume total das partículas seja preservado.

No método dos pivôs móveis, o valor do pivô dentro de cada classe é ajustado pela incorporação de novas partículas em cada iteração de forma que o volume total de partículas seja preservado. A dificuldade adicional gerada pela adição de novas equações para o ajuste dos pivôs (uma equação a mais para cada pivô, ou seja, para cada classe) é uma desvantagem deste método em relação ao método de pivôs fixos (ULIANA, 2007).

Capítulo 3

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila em processo semicontínuo para produção de emulsões com alto teor de sólidos. Para atingir este objetivo, as seguintes atividades foram realizadas:

 - o estudo dos fenômenos de nucleação do processo de polimerização em emulsão;

 - a aplicação dos conhecimentos dos fenômenos de nucleação na proposição de um processo que promova uma nucleação secundária, de forma a se obter como produto um látex multi-populacional (com distribuição de tamanhos bimodal);

- a aplicação do processo proposto em um reator semi-batelada;

 a formulação de um modelo para o processo que descreva a Distribuição de Tamanhos de Partículas como função das variáveis do processo;

- a validação do modelo proposto por comparação com os dados experimentais.

Capítulo 4 MODELO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE COPOLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

4.1 Modelagem

Neste item é apresentado o modelo matemático utilizado para simular o processo de copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila em reator semi-batelada. As principais hipóteses utilizadas neste modelo foram as seguintes:

- As concentrações dos monômeros, nas partículas poliméricas, gotas de monômero e fase aquosa se encontram em equilíbrio termodinâmico;

- As partículas podem ser formadas por nucleação micelar e homogênea;

- As constantes cinéticas independem do tamanho das cadeias;

 A reatividade dos radicais é determinada pela última unidade monomérica das cadeias (modelo terminal);

- A entrada de um radical em uma partícula ou micela é possível apenas a partir do momento que o mesmo atinge um tamanho maior que *z*.

- A nucleação homogênea ocorre a partir do momento em que um radical atinge tamanho *j*_{crit}.

 A saída de radicais pode ocorrer apenas para radicais provenientes de transferência de cadeia para monômero, sendo que estes apresentam a mesma reatividade que os radicais provenientes da etapa de iniciação;

-É utilizada a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais;

- O raio das novas partículas, quando formadas, é igual a *r_{nuc}* (constante);

 Empregou-se a hipótese de pseudo-homopolimerização (ou método das constantes pseudo-cinéticas), resultando em um conjunto de equações reduzido; - Partículas de mesmo tamanho apresentam o mesmo número médio de radicais por partícula ($\tilde{n}(r,t)$);

- Considerou-se uma taxa de coagulação desprezível em vista da quantidade de emulsificante utilizada na formulação.

- Desprezou-se o efeito gel para as reações estudadas, visto que, na composição do copolímero formado, para o caso em estudo, a fração mássica de estireno não ultrapassa 0,8 (GINSBURGER et al., 2003).

4.1.1 Balanço populacional

O balanço populacional para as partículas de polímero na polimerização em emulsão é determinado pela interação de três processos principais: a nucleação, o crescimento e a coagulação. A quebra de partículas, termo comumente encontrado em balanços populacionais, pode ser desconsiderada no caso da polimerização em emulsão, pois, devido ao tamanho reduzido e coesão das partículas, a sua quebra é incomum.

A equação (4.1) representa o balanço populacional típico para o processo de polimerização em emulsão (IMMANUEL et al.,2002), onde *r* representa o raio das partículas e F(r,t) é a função densidade populacional das partículas, definida de modo que F(r,t)dr equivale à quantidade (mols) de partículas com raio entre *r* e *r*+*dr* :

$$\frac{\partial F(r,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(F(r,t) \frac{dr}{dt} \right) = \Re_{nuc} \delta(r - r_{nuc}) + \Re_{coag}$$
(4.1)

Nesta equação, o termo *dr/dt* representa a taxa de crescimento das partículas de raio *r*, o termo \Re_{nuc} representa a taxa de formação de novas partículas de raio igual a r_{nuc} (a restrição do tamanho das novas partículas é representada pela função $\delta(r-r_{nuc}) = 0$ se $r \neq r_{nuc}$ e $\delta(r-r_{nuc}) = 1$ se $r=r_{nuc}$) e \Re_{coag} representa a taxa de coagulação das partículas.

A taxa de coagulação das partículas pode ser separada em dois termos, um para a formação e outro para o consumo das partículas devido à coagulação, $\Re_{coag} = \Re_{form} + \Re_{cons}$. A taxa de formação de partículas de tamanho *r* devido à coagulação pode ser dada pela equação (4.2) (IMMANUEL e DOYLE, 2003). Nesta equação, *r*/(2^{1/3}) limita o diâmetro máximo de partículas envolvidas na formação de uma partícula de tamanho *r*, através da coagulação:

$$\Re_{form}(r,t) = \frac{1}{V_{aq}} \int_{r'=r_{nuc}}^{\frac{r}{2^{1/3}}} B(r',r'')F(r',t)F(r'',t)\frac{r^2}{(r^3-(r')^3)^{2/3}}dr'$$
(4.2)

A taxa de consumo de partículas devido à coagulação é dada por:

$$\Re_{cons}(r,t) = \frac{1}{V_{aq}} \int_{r_{nuc}}^{r_{max}} B(r,r') F(r,t) F(r',t) dr'$$
(4.3)

onde:

B(r,r') é o coeficiente da taxa de coagulação de duas partículas de raios *r* e *r*'.

 V_{aq} é o volume da fase aquosa.

Da mesma forma, a taxa de nucleação de partículas pode ser separada em dois termos, um para a nucleação homogênea e outro para a nucleação micelar $\Re_{nuc} = \Re_{micelar} + \Re_{homogenea}$. Considerando a hipótese de que os radicais apenas podem entrar em uma micela para nuclear uma nova partícula após atingir um tamanho mínimo *z*, a taxa de nucleação micelar pode ser dada pela equação (4.4).

$$\Re_{micelar} = \sum_{m=z}^{j_{crit}-1} \sum_{i=A,B} k_{emic,i} p_{wi} [R_m^*]_{aq} N_{mic}$$
(4.4)

onde:

 $k_{emic,i}$ é o coeficiente da taxa de captura de radicais pelas micelas;

 $[R_m^*]_{aq}$ é a concentração de radicais na fase aquosa de tamanho *m* entre *z* e *j*_{crit}-1;

 p_{wi} é a probabilidade de que o radical na fase aquosa seja terminado por um mero do tipo *i*;

Considerando a hipótese de que os radicais, ao atingirem o tamanho j_{crit} , precipitam formando uma nova partícula, a taxa de formação de partículas por nucleação homogênea é obtida por:

$$\Re_{homogenea} = k_{p,av}^{aq} [R_{jcr-1}^*]_{aq} V_{aq}$$
(4.5)

onde:

 $k_{p,av}^{aq}$ é o coeficiente da taxa de propagação na fase aquosa para pseudo-homopolimerização;

 $[R_{jcr-1}^*]_{aq}$ é a concentração de radicais de tamanho j_{crit} -1 na fase aquosa

Contudo, um balanço populacional completo em um processo de polimerização em emulsão deve considerar o número de radicais ativos existentes em cada partícula, *n*, que assume valores discretos. Assim, a função densidade de partículas, para um processo de copolimerização de dois monômeros assumiria a forma $F_{n_A,n_B}(r,t)$, onde n_A e n_B , o número de radicais tipo *A* e tipo *B* presentes na partícula, podem assumir valores discretos (0,1,2...), resultando em um sistema de equações de balanço para as diferentes combinações de n_A e n_B . O modelo pode ser consideravelmente simplificado utilizando-se um número médio de radicais por partícula para cada faixa de tamanho. Em processos de copolimerização pode-se empregar ainda a hipótese de pseudo-homopolimerização, resultando em um único número médio de radicais por partícula em função do tamanho das partículas, $\tilde{n}(r,t)$. Assim, o número médio de radicais por partícula pode ser obtido também através de uma equação de balanço populacional, como mostra a equação (4.6):

$$\frac{\partial(\tilde{n}(r,t)F(r,t))}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\tilde{n}(r,t)F(r,t)\frac{dr}{dt} \right) = \Re_{ent}(r) + \Re_{des}(r) + \Re_{rer}(r) + \Re_{coag}(r)$$

$$(4.6)$$

Nesta equação, os termos do lado direito representam as contribuições da entrada, saída e terminação dos radicais e da coagulação das partículas. O segundo termo da esquerda representa o efeito do crescimento da partícula. Se negligenciadas as contribuições devido ao crescimento das partículas e coagulação, o balanço populacional para os radicais pode ser reduzido a um conjunto de equações diferenciais ordinárias (IMMANUEL et al.,2002; IMMANUEL e DOYLE, 2003). Neste caso, é possível utilizar como alternativa uma única partícula de raio *r*, como volume de controle para o cálculo do número médio de radicais por partícula de mesmo raio. Obtemos assim, a seguinte equação para o balanço de radicais nesta partícula:

$$\frac{\partial(\tilde{n}(r,t))}{\partial t} = \Re'_{ent}(r) - \Re'_{des}(r) - 2\Re'_{ter}(r)$$
(4.7)

As taxas de entrada, saída e terminação dos radicais para uma partícula de tamanho r são dadas pelas equações (4.8), (4.9) e (4.10):

$$\Re'_{ent}(r) = \sum_{m=z}^{j_{crit-1}} \sum_{i}^{A,B} k_{e,i}^{m}(r) p_{wi} [R_{m}^{*}]_{aq}$$
(4.8)

$$\Re'_{des}(r) = \sum_{j}^{A,B} k_{dMj}(r) \cdot \frac{\sum_{i}^{A,B} k_{trij} \cdot p_i \cdot \tilde{n}(r,t) [M_j]_p}{k_{dMj}(r) + \sum_{l}^{A,B} k_{pjl} \cdot [M_j]_p}$$
(4.9)

$$\Re'_{ter}(r) = \frac{k_{tav}.\tilde{n}(r,t)^2}{V_p(r).N_A}$$
(4.10)

onde:

 $k_{e,i}^{m}$ é o Coeficiente da taxa de captura de radicais de tipo *i* e tamanho *m* pelas partículas;

 k_{dMj} é o Coeficiente da taxa de saída de radicais, dado por: $k_{dMj}=3.\check{D}_{wj}/r^2$, com \check{D}_{wj} sendo o coeficiente de difusão do monômero *j* na fase aquosa.

*k*_{*pjl*} é o Coeficiente da taxa de propagação de um radical terminado em *j* com monômero do tipo *l*;

 k_{trij} é o Coeficiente da taxa de transferência de cadeia de um radical terminado em *i* para um monômero do tipo *j*;

 k_{tav} é o Coeficiente da taxa de terminação para pseudohomopolimerização, dado por $k_{tav} = \sum_{i}^{A,B} \sum_{j}^{A,B} p_i \cdot p_j \cdot k_{tij}$

 $V_p(r)$ é o Volume de uma partícula de tamanho r

Finalmente, sendo *r* o raio das partículas não inchadas de monômero, a taxa de crescimento das partículas, para o caso de processo de copolimerização e dadas as simplificações anteriores, pode ser dada por:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_{pol}} \sum_{i}^{A,B} \sum_{j}^{A,B} k_{pij} p_i \frac{\tilde{n}(r,t)}{N_A} [M_j]_p PM_j$$
(4.11)

onde:

[M_j]_p é a Concentração do monômero j nas partículas de látex;

 k_{pij} é o Coeficiente da taxa de propagação de um radical terminado em *i* com monômero do tipo *j*;

N_A é o Número de Avogadro;

PM_j é o Peso molecular do monômero *j*;

 ρ_{pol} é a Densidade do polímero;

 p_i é a Probabilidade que um radical nas partículas seja de tipo *i*.

4.1.2 Balanços dos reagentes

As equações de balanço para os reagentes e outras espécies presentes no meio reacional utilizadas neste trabalho baseiam-se nas equações usadas por Marinangelo (2005), adequando-as, se necessário, para utilização junto com o balanço populacional. Foi ainda inserido o balanço de radicais na fase aquosa utilizado por Araujo e Giudici (2003) de forma que o modelo também incluísse a nucleação homogênea.

Volume do meio reacional e fração de água

A variação do volume do meio reacional, considerando a alimentação de reagente, Q_e , e a redução de volume devido à conversão é dado por:

$$\frac{dV_r}{dt} = \sum_{i}^{A,B} \left(\frac{1}{\rho_{pol}} - \frac{1}{\rho_i}\right) \Re_{pi} P M_i + Q_e$$
(4.12)

onde *PM_i* é a massa molecular do monômero *i*,

 $\rho_{pol} e \rho_i$ são as densidades do polímero e do monômero *i*, respectivamente, e \Re_{pi} é a taxa de propagação do monômero *i* (descrita adiante - eq. 4.18).

A evolução da fração volumétrica de água no reator, φ , é dada por:

$$\frac{d(V_r\varphi)}{dt} = Q_e\varphi_e \tag{4.13}$$

Iniciador

O balanço do iniciador inclui a sua decomposição térmica na fase aquosa e a concentração de iniciador na alimentação, [*I*_e]:

$$\frac{d([I]V_r\varphi)}{dt} = -\Re_d + Q_e[I_e]$$
(4.14)

onde a taxa de decomposição do iniciador é dada por:

$$\Re_d = k_d [I] V_r \varphi \tag{4.15}$$

Monômeros

Os balanços da quantidade de monômero *i* presente no reator, M_i , e da quantidade total de monômero *i* já inserida, M_{i0} , são dados pelas equações (4.16) e (4.17), respectivamente:

$$\frac{d([M_i]V_r)}{dt} = -\Re_{Pi} + Q_e[M_{i,e}]$$
(4.16)

$$\frac{d([M_{i0}]V_r)}{dt} = Q_e[M_{i,e}]$$
(4.17)

E a taxa de propagação do monômero *i*, \Re_{pi} , é dada pela equação 4.18:

$$\Re_{Pi} = k_{pi} [M_i]_P \int_{rnuc}^{r \max} \tilde{n}(r,t) F(r,t) dr$$
(4.18)

onde k_{pi} é o coeficiente da taxa de propagação do monômero *i*, obtido por:

$$k_{pi} = \sum_{j}^{A,B} k_{pji} p_{j}$$
(4.19)

Nesta equação, p_j é a probabilidade de um radical ter uma unidade monomérica *j* como grupo terminal.

$$p_{j} = \frac{k_{p_{ij}}[M_{j}]}{k_{p_{ij}}[M_{j}] + k_{p_{ji}}[M_{i}]}$$
(4.19a)

Para o cálculo do coeficiente da taxa de propagação de um radical terminado com unidade monomérica do tipo *i* com um monômero tipo *j*, k_{pij} , foi usada a definição da razão de reatividade, r_{ij} :

$$r_{ij} = \frac{k_{pii}}{k_{pij}} \tag{4.20}$$

Emulsificante

Sendo $[S_e]$ a concentração de emulsificante na alimentação, a variação da quantidade total de emulsificante no reator, $[S_o]$, é dada pela equação (4.21):

$$\frac{d([S_0]V_r\varphi)}{dt} = Q_e[S_e]$$
(4.21)

Radicais na fase aquosa

Assumindo a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais, o balanço para os radicais na fase aquosa pode ser dado pelo conjunto de equações (4.22) a (4.25) (ARAUJO e GIUDICI, 2003; ARAUJO e GIUDICI, 2004;):

$$[R_{i}^{*}]_{aq} = \frac{2fk_{d}[I] + \frac{1}{V_{r}} \int_{rnuc}^{r\max} \tilde{n}(r,t)F(r,t)dr.\sum_{j=A,B} k_{trmj}[M_{j}]_{p}}{\sum_{j=A,B} k_{pj,aq}[M_{j}]_{aq} + k_{taq}[R_{T}^{*}]_{aq}} \quad p/i=1$$

(4.22)

$$[R_{i}^{*}]_{aq} = \frac{[R_{i-1}^{*}]_{aq}}{\sum_{j=A,B} k_{pj,aq} [M_{j}]_{aq}} + k_{taq} [R_{T}^{*}]_{aq}}$$
p/i=2,...,z-1

$$[R_{i-1}^{*}]_{aq} = \frac{[R_{i-1}^{*}]_{aq} \cdot \sum_{j=A,B} k_{pj,aq} [M_{j}]_{aq}}{\sum_{j=A,B} k_{pj,aq} [M_{j}]_{aq} + k_{taq} [R_{T}^{*}]_{aq}} + \frac{(k_{e} N_{A} \int_{rnuc}^{r \max} F(r,t) dr \cdot k_{emic} N_{mic})}{V_{r} N_{A}}$$

$$p/i=z,...,j_{crit}-1$$

$$(4.24)$$

onde, $[R_T^*]_{aq}$ é o número total de radicais na fase aquosa, dado por:

$$[R_T^*]_{aq} = \sum_{i=1}^{jcrit-1} [R_i]_{aq}$$
(4.25)

Através de procedimento iterativo utilizando as equações (4.22) a (4.25) é possível obter:

-Número total de radicais na fase aquosa;

-Número total de radicais que podem entrar numa micela ou numa partícula;

-Número de radicais que podem precipitar formando uma nova partícula (nucleação homogênea).

Os coeficientes das taxas de entrada de radicais nas micelas e nas partículas, k_e e k_{emic} , são dados por:

$$k_{e} = f_{ke} \cdot 4\pi \cdot D_{w} \cdot N_{A} \cdot r_{s}$$
(4.26)

$$k_{emic} = f_{kemic} \cdot 4\pi \cdot D_w \cdot N_A \cdot r_{mic}$$
(4.27)

onde, f_{ke} e f_{kemic} são eficiências das taxas de entrada dos radicais nas partículas e micelas, respectivamente, e r_s e r_{mic} são os raios das partículas inchadas com monômero e das micelas, respectivamente.

4.1.3 Partição de reagentes

Por ser um processo heterogêneo, os reagentes adicionados ao meio reacional se encontram particionados nas fases presentes. Os monômeros podem ser encontrados em três fases: na forma de gotas em emulsão, no interior das partículas e uma pequena quantidade dissolvida na fase aquosa. Os emulsificantes, por sua vez, podem ser achados na superfície de gotas ou partículas ou então livre na fase aquosa (formando ou não micelas dependendo da sua concentração).

Monômeros

Assim como no trabalho de Araújo e Giudici (2003), assumindo a hipótese de que determinado monômero *j* está em equilíbrio termodinâmico nas diferentes fases, é possível utilizar o coeficiente de partição do monômero *j* entre as gotas e a fase aquosa, K_d^j , e entre as partículas e a fase aquosa, K_p^j , obtendo-se uma relação entre as quantidades de monômero nas diferentes fases (eq. 4.28, eq. 4.29):

$$K_{d}^{\ j} = \frac{V_{d}^{\ j} / V_{d}}{V_{aq}^{\ j} / V_{aq}}$$
(4.28)

$$K_{p}^{\ j} = \frac{V_{p}^{\ j} / V_{p}}{V_{aq}^{\ j} / V_{aq}}$$
(4.29)

onde, V_d^j , $V_{aq}^{\ j}$ e V_p^j são os volumes de monômero *j* nas gotas de monômero, na fase aquosa e nas partículas, respectivamente e, V_d , V_{aq} e V_p são os volumes totais das

gotas, da fase aquosa e das partículas, respectivamente. Considerando uma copolimerização empregando dois monômeros, j=A e B, a composição das diferentes fases é a seguinte:

$$V_{aq} = V_w + V_{aq}^{\ A} + V_{aq}^{\ B}$$
(4.30)

$$V_{p} = V_{pol} + V_{p}^{A} + V_{p}^{B}$$
(4.31)

$$V_d = V_d^A + V_d^B \tag{4.32}$$

onde V_w é o volume de água no reator e V_{pol} é o volume de polímero formado. O volume de monômero *j*, V^j , é dado por:

$$V^{j} = V_{d}^{\ j} + V_{p}^{\ j} + V_{aq}^{\ j}$$
(4.33)

E os volumes do monômero *j* nas gotas, na fase aquosa e nas partículas podem ser dados por:

$$V_{d}^{\ j} = \frac{V_{d}}{V_{p}} \frac{K_{d}^{\ j}}{K_{p}^{\ j}} V_{p}^{\ j}$$
(4.34)

$$V_{aq}{}^{j} = \frac{V_{aq}}{V_{p}} \frac{1}{K_{p}{}^{j}} V_{p}{}^{j}$$
(4.35)

$$V_{p}^{\ j} = \frac{V^{j}}{1 + \frac{V_{aq}}{V_{p}K_{p}^{\ j}} + \frac{V_{aq}K_{d}^{\ j}}{V_{p}K_{p}^{\ j}}}$$
(4.36)

A solução em conjunto das equações (4.28) a (4.36) fornece os volumes dos monômeros nas diferentes fases, além das concentrações dos monômeros na fase polimérica e na fase aquosa.

Para a estimativa inicial da solução do sistema de equações de partição dos monômeros (equações 4.28 a 4.36), foi usada a seguinte aproximação, baseada em modelo de homopolimerização: a concentração de monômero nas partículas, $[M]_p$, permanece praticamente constante durante os intervalos I e II da polimerização, quando ainda há gotas presentes no sistema, e decresce no intervalo III. Assim, é possível definir uma conversão crítica, X_c , a partir da qual ocorre a transição entre os intervalos II e III (GAO e PENLIDIS, 2002). Assim, $[M]_p$ fica:

para X<X_c

$$[M]_{p} = [M]_{pc} = \frac{(1 - X_{c})\rho_{mon}}{[(1 - X_{c}) + X_{c}\rho_{mon} / \rho_{pol}]PM_{mon}}$$
(4.37)

e para X>X_c

$$[M]_{p} = \frac{(1-X)\rho_{mon}}{[(1-X) + X\rho_{mon} / \rho_{pol}]PM_{mon}}$$
(4.38)

A estimativa da concentração de cada um dos monômeros é aproximada usando o valor fornecido pelas equações (4.37) ou (4.38) considerando a proporção entre as quantidades totais de cada monômero presente no reator.

Emulsificante

O emulsificante total adicionado, $[S_0]$, é particionado no sistema em emulsificante adsorvido nas partículas de polímero, emulsificante adsorvido nas gotas de monômero e emulsificante livre na fase aquosa. Micelas estão presentes no meio quando o emulsificante livre na fase aquosa está acima da concentração micelar crítica, *CMC*. Devido à pequena quantidade de gotas presentes em relação à grande quantidade de partículas, é razoável desprezar o emulsificante adsorvido nas gotas de monômero. Assim, a concentração de emulsificante livre na fase aquosa, [S], é dada por:

$$[S] = [S_0] - \frac{A_p^{s}}{N_A a_e}$$
(4.39)

onde a_e é a área de cobrimento do emulsificante, e A_p^s é a área superficial da soma das partículas inchadas com monômero e pode ser obtida da seguinte forma:

$$A_{p}^{s} = \int_{r\min}^{r\max} 4\pi r_{s}^{2} N_{A} F(r,t) dr$$
(4.40)

e o raio da partícula inchada, r_s , relaciona-se com o raio da partícula da seguinte maneira:

$$r_{s}^{3} = \frac{r^{3}}{\left(1 - \sum_{j=A,B} \frac{PM_{j} \cdot [M_{j}]_{p}}{\rho_{j}}\right)}$$
(4.41)

Quando [S] estiver acima da *CMC*, o número de micelas no meio, *N_{mic}*, será dado por:

$$N_{mic} = \frac{(S - CMC)}{n_s} V_w N_A \tag{4.42}$$

onde n_s é o número de moléculas de emulsificante necessárias para formar uma micela.

4.2 Simulação

O modelo implementado computacionalmente foi formado pelas seguintes equações:

- o balanço populacional para a distribuição dos tamanhos das partículas foi calculado utilizando a equação (4.1). Foi considerada taxa de coagulação desprezível (\Re_{coag} =0), e a taxa de nucleação foi calculada a partir das equações (4.4) e (4.5). A taxa de crescimento das partículas foi calculada a partir da equação (4.11); o balanço populacional dos radicais nas partículas foi calculado a partir da equação (4.11); o balanço populacional dos radicais nas partículas foi calculado a partir da equação (4.7), com as taxas de entrada, saída e terminação dos radicais dadas pelas equações (4.8), (4.9) e (4.10) (tanto para o balanço populacional como para o balanço de radicais foi utilizado o método de classes, descrito mais adiante);

- as equações diferenciais ordinárias dos balanços para o volume total, água, iniciador, monômero *i*, monômero *i* alimentado, e emulsificante total, dados pelas equações (4.12), (4.13), (4.14), (4.16), (4.17) e (4.21);

- as equações algébricas dos balanços para os diferentes tipos de radicais na fase aquosa (equações (4.22) a (4.25)); equações para o cálculo de partição dos monômeros entre as fases presentes (equações (4.28) a (4.36)), e para partição de emulsificante entre as superfícies das diferentes interfaces (equações algébricas (4.39) a (4.42)).

A simulação do processo foi realizada através da elaboração de algoritmo em MATLAB 6.5 R13. O algoritmo de Euler explícito foi utilizado para calcular a evolução no tempo das variáveis descritas pelas equações diferenciais do modelo. Em cada passo de tempo, as equações algébricas (balanços dos radicais na fase aquosa e equações de partição dos monômeros) são resolvidas usando a função *fsolve* do Matlab.

Para a solução das equações de balanço populacional utilizou-se o método de classes com pivô fixo. Para tanto, o domínio do raio da partícula (não inchada de monômero) foi dividido em pequenos intervalos fixos, para cada qual foi atribuído um raio representativo (pivô). Todas as partículas no intervalo são representadas pelo mesmo raio representativo. Com a aplicação do método dos pivôs fixos, as equações diferenciais parciais (no tempo e tamanho das partículas) do balanço populacional ficam convertidas em um conjunto de equações diferenciais no tempo (uma equação para cada classe de tamanho de partícula). Para evitar um efeito oscilatório no balanço de radicais nas partículas (o qual apresenta uma dinâmica

muito mais rápida que a das demais equações do modelo), dividiu-se o intervalo Δt em *k* partes, calculando a evolução do número médio de radicais por partícula *k* vezes para cada cálculo do restante dos balanços.

As principais respostas avaliadas da simulação foram:

- Evolução do diâmetro médio das partículas;
- Evolução do número médio de radicais das partículas;
- Evolução da fração de polímero no látex;
- Evolução do número total de partículas;
- Evolução da distribuição de tamanho de partículas.

Na figura 4.1 é mostrado um fluxograma com os principais cálculos empregados na simulação do processo. O código fonte da simulação contendo a listagem de comandos em MATLAB se encontra no Apêndice A.



Figura 4.1 – Fluxograma da simulação do processo

4.2.1 Análise da sensibilidade aos parâmetros $\Delta t \in \Delta r$

No método de solução de equações empregado na simulação, a faixa de domínio de raio da partícula (não inchada de monômero) foi dividida em pequenas classes, cada qual com seus balanços de número de partículas e número médio de radicais por partícula. Por outro lado, a evolução no tempo foi obtida das derivadas das equações calculadas para pequenos intervalos de tempo. Desta forma, a definição do tamanho das classes de raio de partícula, Δr , e do tamanho dos incrementos de tempo, Δt , é importante para a obtenção de resultados reprodutivos e significativos.

Foram utilizados neste trabalho incrementos de tempo de tamanho reduzido no início do processo e de tamanho crescente à medida da evolução do processo, de forma a reduzir o tempo utilizado na simulação. Para a definição do parâmetro Δt foram realizadas diversas simulações com diferentes valores para este parâmetro, reduzindo progressivamente. A figura 4.2 representa os diferentes perfis de Δt testados. O perfil de Δt escolhido foi aquele a partir da qual os resultados passam a ser independentes da escolha. A figura 4.3 mostra os resultados obtidos para os diferentes perfis mostrados na figura 4.2.



Figura 4.2 – Perfis de ∆t testados na simulação



Figura 4.3 (continua) – Resultados da simulação para os diferentes perfis de incremento de tempo utilizados (correspondência de cores à figura 4.2).



Figura 4.3 (conclusão) – Resultados da simulação para os diferentes perfis de incremento de tempo utilizados (correspondência de cores à figura 4.2).

Os resultados da figura 4.3 mostram uma sobreposição de resultados ao se usar os incrementos de tempo representados pelas curvas vermelha e verde (figura 4.2), mostrando que são suficientes para a obtenção de resultados bastante reprodutivos. Para as simulações realizadas neste trabalho, o perfil de Δt empregado passa a ser aquele representado pela curva verde (figura 4.2), ou seja, Δt =0,001s para t≤10s; Δt =0,001 s para 10s<t≤150s; Δt =0,01 s para 150s<t≤10000s; e Δt =0,1s para t>10000 s. Foi testada também a reprodutibilidade variando-se o número de repetições do cálculo do balanço de radicais nas partículas para cada cálculo do restante dos balanços (*k*, figura 4.1). Foi observada boa reprodutibilidade e ausência de resultados oscilatórios para acima de 20 repetições. Esta estratégia se mostrou bastante eficaz para evitar oscilações devido às diferentes dinâmicas das equações cinéticas do modelo.

De forma similar, foram testados diversos tamanhos de classes para o domínio do raio da partícula. A figura 4.4 mostra os resultados das simulações para os diferentes Δr empregados.



Figura 4.4 (continua) – Resultados da simulação para os diferentes tamanhos de classes (Δr) utilizados (preto-20nm, verde-10nm, vermelho-4nm, azul-2nm, ciano-1nm)



Figura 4.4 (conclusão) – Resultados da simulação para os diferentes tamanhos de classes (Δr) utilizados (preto-20nm, verde-10nm, vermelho-4nm, azul-2nm, ciano-1nm)

Os resultados da figura 4.4 mostram pequena diferença para os tamanhos de classes testados, sendo que para as classes de tamanho inferior a 4nm os resultados passam a ser praticamente coincidentes. Para o restante das simulações realizadas neste trabalho, o tamanho da classe (Δr) empregado é de 2 nm.

4.2.2 Parâmetros do modelo

Dentre os parâmetros, grandezas físicas e constantes cinéticas utilizadas neste trabalho, a maior parte foi obtida a partir de informações da literatura. A concentração micelar crítica, *CMC*, foi obtida experimentalmente (APÊNDICE B), e os parâmetros de eficiência de entrada dos radicais nas partículas e nas micelas, f_{ke} e f_{kemic} , foram obtidos por ajuste aos resultados experimentais. Os parâmetros utilizados no modelo se encontram na tabela 4.1.

A *CMC* da mistura dos emulsificantes foi obtida através da média ponderada da *CMC* dos emulsificantes individuais, na proporção dos experimentos. A área específica das moléculas de emulsificante foi obtido a partir dos estudos de Calvo et al. (2009) sobre emulsificantes da mesma natureza dos utilizados nos experimentos deste trabalho. Neste caso foi utilizada interpolação dos dados para a quantidade de grupos de óxido de etileno nas moléculas dos emulsificantes empregados no presente trabalho.

Parâmetro	Valor	Unidade	Fonte
k _d	1,8x10 ¹⁷ exp[-17161,55 / T]	1/s	CARVALHO, 2008
f	exp[-0,92.f _b]	-	GINSBURGER et al., 2003
k _{paa}	1,8x10 ⁷ exp[-2074 / T]	m ³ /kmol.s	WANG e HUTCHINSON, 2010
k _{pbb}	4,57x10 ⁷ exp[-3921 / T]	m ³ /kmol.s	MANDERS et al., 1996
r _a	exp(1,3510-1034,1/T)	-	WANG e HUTCHINSON, 2010
r _b	exp(0,05919-131,6/T)	-	WANG e HUTCHINSON, 2010
k _{traa}	5x10 ⁻³ exp(7,45-2405/T)	m ³ /kmol.s	GINSBURGER et al., 2003
k _{trbb}	8,636x10 ⁻³ exp(20,8-6723/T)	m³/kmol.s	MEADOWS et al., 2003
k _{taa}	7,5x10 ¹⁴ exp(-9216/T)	m ³ /kmol.s	CASELLA, 1999
k _{tbb}	1,341x10 ¹⁰ exp(-1725/T)	m ³ /kmol.s	TAYLOR et al, 2010
z _a	1	-	ARAUJO e GIUDICI, 2003
z _b	2	-	THICKETT e GILBERT, 2007
J critA	8	-	ARAUJO e GIUDICI, 2003
j _{critB}	5	-	THICKETT e GILBERT, 2007
D _{wa}	1,1x10 ⁻⁹	m²/s	ARAUJO e GIUDICI, 2003
D_{wb}	1,5x10 ⁻⁹	m²/s	ZEAITER et al., 2002
f _{ke}	7	-	Este trabalho
f _{kemic}	0,6x10 ⁻⁶	-	Este trabalho
Kda	471	-	ARBINA et al., 1997
Кра	724	-	ARBINA et al., 1997
Kdb	2714	-	ARBINA et al., 1997
Kpb	1629	-	ARBINA et al., 1997
Xc	0,09	-	MARINANGELO, 2005
CMC	0,00026793	kmol/m ³	Este trabalho, APÊNDICE B
a _e	5,7x10 ⁻¹⁹	m²/moléculas	CALVO et al., 2009
r _{mic}	2,5x10 ⁻⁹	m	GINSBURGER et al., 2003
n _s	$4.\pi.r_{mic}^{2}/a_{e}$	-	

Tabela 4.1 – Constantes cinéticas e parâmetros usados no modelo (A-Acrilato de Butila, B-Estireno)

Capítulo 5

MATERIAIS E METODOS

5.1 Equipamento experimental

Para a realização das reações de polimerização, foi utilizado o equipamento esquematizado na Figura 5.1. A montagem do equipamento foi realizada segundo informações contidas na literatura e utilizada em trabalhos prévios do grupo (MARINANGELO et al., 2001a; MARINANGELO et al., 2001b; MARINANGELO, 2005; PALMA et al., 2001; YOKOTE et al., 2001). A Figura 5.2 destaca o sistema de controle de temperatura do reator. A Figura 5.3 é uma foto mostrando o reator utilizado nas reações de polimerização.

O equipamento utilizado, conforme esquematizado na Figura 5.1, consiste de:

 Reator de vidro encamisado de capacidade de 1 litro com válvula de fundo para retirada de amostras e cuja tampa possui entradas para alimentação e agitador (Figura 5.1 - A);

Agitador com velocidade regulável de 100 a 500 rotações por minuto e constante para o valor ajustado, independente de variações na viscosidade do meio (Figura 5.1 – B);

 Condensador para reduzir perdas de monômero por evaporação e filtro de carvão ativado para contabilizar as perdas (Figura 5.1 – C);

 Sistema de controle de temperatura através de troca térmica na camisa do reator com fluído térmico (Figura 5.1 – D);

Sistema de alimentação de pré-emulsão consistindo de (Figura 5.1 – E):

-1 Balança;

-1 Bomba Diafragma.

- Sistema de alimentação de iniciador consistindo de (Figura 5.1 – F):

-1 Bureta;

-1 Bomba Peristáltica.

- Sistema de purga do reator para remoção de O_2 dissolvido no meio, consistindo de (Figura 5.1 – G):

- -1 Cilindro de Nitrogênio;
- -1 Válvula Redutora de Pressão;
- -1 Rotâmetro.



Figura 5.1 – Esquema da aparelhagem utilizada.

Um controle eficiente da temperatura do reator é importante para garantir a reprodutibilidade dos resultados, prover o calor necessário para a realização das reações e evitar disparos de temperatura à medida que as reações, que são exotérmicas, ocorram. A temperatura do reator era controlada através de troca térmica na camisa do reator com fluído térmico composto de água e etileno glicol. O sistema de controle de temperatura empregado consiste de (Figura 5.2):

- -1 Medidor de temperatura tipo termopar;
- -1 Controlador de Temperatura;
- 1 Contator Magnético para acionamento de válvulas solenóide;
- -6 válvulas solenóide para direcionar o fluxo dos banhos para o reator;
- -2 banhos termostatizados com temperaturas distintas tais que T_{B1}
 T_{reator}
 T_{B2} (Figura 5.2 B1/B2).



Figura 5.2 – Fluxograma do sistema de controle de temperatura (Válvulas em preto fechadas e válvulas em branco abertas para aquecimento e o inverso para resfriamento).

Para o tratamento das amostras foram utilizados os seguintes equipamentos auxiliares:

-Analisador de tamanho de partículas Coulter N4+ para medição do tamanho médio de partículas (por espalhamento dinâmico de luz ou espectroscopia de correlação de fótons). A medida baseia-se no movimento Browniano das partículas e a intensidade da luz espalhada detectada pelo equipamento a um ângulo de 90°. O equipamento fornece o diâmetro médio em intensidade, o qual, para partículas menores que o comprimento de onda da luz, equivale à média z, definida por $d_z = \sum n_i d_i^7 / \sum n_i d_i^6$. Para partículas maiores que o

comprimento de onda, o diêmetro médio em intensidade de espalhamento varia com uma potência do diâmetro inferior a 6, de modo que a média em intensidade é menor que o diâmetro médio z.

-Cromatógrafo em fase gasosa modelo Shimadzu GC-17a, equipado com detector de ionização de chama (FID) e amostrador automático "head-space" modelo Shimadzu HSS-4a, para medição do monômero residual;

-Viscosímetro Brookfield RVDV-III para medições de viscosidade do látex final;

-Peneiras (Mesh 40, 80 e 100) para medição do teor de coágulos por filtração;

-Balanças Analíticas para análises gravimétricas e pesagens de amostra em geral;

-Microscópio eletrônico de transmissão para análises de distribuição de tamanhos de partículas;

-Estufa a 70°C para secagem de amostras para análise gravimétrica.



Figura 5.3 – Foto do equipamento experimental utilizado.

5.2 Produtos químicos e formulação

Os produtos químicos utilizados neste trabalho são de grau comercial e foram usados como fornecidos, sem qualquer purificação. Em todos os ensaios e formulações foi usada água deionizada de forma a garantir a reprodutibilidade dos resultados. Nas amostragens foi utilizada uma solução de hidroquinona 1% em peso para interromper a reação. Os reagentes usados na formulação das receitas de polimerização foram:

Monômeros:

-Acrilato de butila (*AB* – monômero contendo 50 ppm de inibidor metiletil-hidroquinona);

-Estireno (S – monômero contendo 50 ppm de inibidor p-t-butilcatecol);

-Ácido acrílico (AA - monômero funcional, protetor coloidal).

Os monômeros foram cedidos pela Rhodia S.A de Paulínia e utilizados sem purificação;

Emulsificantes:

 Ultrawet 230 (Nonil-fenol etoxilado com 23 mols de óxido de etileno, teor de sólidos de 70% em peso), emulsificante não iônico fornecido pela Oxiteno S.A.;

 Disponil 25 S (Nonil-fenol etoxilado com 25 mols de óxido de etileno sulfato de sódio, teor de sólidos de 35% em peso), emulsificante iônico fornecido pela Cognis S.A;

Iniciador:

Persulfato de sódio (Na₂S₂O₈);

Aditivos:

Bicarbonato de sódio (NaHCO₃, regulador de pH);

-N-dodecilmercaptana (NDDM – agente de transferência de cadeia);

As formulações dos ensaios foram obtidas de trabalhos anteriores onde foram desenvolvidas receitas de látices de estireno e acrilato de butila de alto teor de sólidos e viscosidade moderada (MARINANGELO, 2005). A Tabela 5.1 apresenta uma formulação básica para a polimerização de acrilato de butila e estireno com teor de sólidos de 60%. Contudo, neste trabalho são investigadas diferentes formas de divisão dos reagentes nas cargas adicionadas ao reator de forma a se obter látices com distribuição multipopulacional de partículas.

Reagente	Quantidade (% em peso)
Água	37,8
Estireno	28,9
Acrilato de Butila	28,9
Ácido Acrílico	1,43
Emulsificante Ultrawet 230	2,05
Emulsificante Disponil 25S	0,41
N-Dodecilmercaptana	0,06
Bicarbonato de Sódio (Tampão)	0,29
Iniciador Persulfato de Sódio	0,19

Tabela 5.1 – Formulação básica para ensaio de polimerização em emulsão de Acrilato de Butila e Estireno com teor de sólidos de 62%.

Como proposta de formulação das cargas visando a obtenção de látices de *DTP* multimodal, procurou-se dividir a formulação em 4 cargas: carga inicial do reator, corrente de adição contínua de pré-emulsão de monômeros, corrente de adição contínua de solução de iniciador, e um "*shot*" de uma solução de emulsificantes e iniciador adicionado cerca de 3 a 4 horas após o início da reação.

5.3 Procedimento experimental

Preparação do ensaio:

-Prepara-se 50ml de solução de hidroquinona 1% em peso;

-Prepara-se 50ml de solução de emulsificante 10% em peso na proporção em massa de 5 partes de Ultrawet 230 para 1 parte de Disponil 25S;

-Pesam-se em balança analítica os reagentes referentes à carga inicial do reator, além dos reagentes componentes da pré-emulsão de monômeros, solução de iniciador e *"shot"* de emulsificantes/iniciador a serem adicionados no decorrer da reação;

-Dissolvem-se os reagentes da carga inicial e adicionam-se ao reator com auxílio de funil;

-Injeta-se nitrogênio no reator para purga por cerca de 1 hora numa vazão de aproximadamente 2,7 L/h;

-Dissolvem-se os reagentes do shot de emulsificantes/iniciador e purga-se a solução com nitrogênio por cerca de 1 hora (vazão de 2,7 L/h aprox.), reservando em recipiente fechado;

-Misturam-se os reagentes da pré-emulsão em um béquer de 2 litros e agitase com agitador em rotação alta (cerca de 2500 rotações por minuto) até formar uma mistura homogênea (pré-emulsão);

-Transfere-se a pré-emulsão para um béquer de 1 litro e coloca-se sobre a balança de adição;

-Dissolve-se o iniciador que em seguida é colocado na bureta;

-No final da purga do reator, fecha-se a válvula do cilindro de nitrogênio, ligam-se os banhos termostatizados, e são ajustados os "set-points" dos banhos e do controlador. O controlador é ajustado para a temperatura do ensaio, o banho termostatizado do circuito de aquecimento é ajustado para 10°C acima da temperatura do ensaio e o banho termostatizado do circuito de resfriamento é ajustado para 10°C abaixo da temperatura do ensaio. Aguarda-se até o reator atingir a temperatura do ensaio (85°C);

-Retira-se uma amostra para gravimetria previamente ao início da reação para determinar o teor de sólidos não polimerizáveis.
Reação:

-Liga-se o agitador, ajustando para uma velocidade constante de 200 rotações por minuto.

-Quando o reator atinge a temperatura do "set-point", são ligadas as bombas peristáltica e de diafragma para iniciar adição de iniciador e pré-emulsão respectivamente, e imediatamente é disparado o cronômetro;

-Retiram-se amostragens para gravimetria, determinação de tamanho de partículas e cromatografia em intervalos pré-definidos, curtos no início do ensaio (5 em 5 minutos) e mais espaçados (30 em 30 minutos) a partir da primeira hora de ensaio até o final do ensaio (cerca de 6 horas de reação);

-Periodicamente, com base nos valores indicados pela balança e pela bureta, são corrigidas, se necessário, as vazões das bombas de adição da préemulsão e do iniciador;

-A verificação e controle das adições de pré-emulsão e iniciador deve se repetir até o término da adição da pré-emulsão (3 horas após o inicio da reação) e da adição de iniciador (3,5 horas de adição), após o que são desligadas as bombas de adição;

-Nos ensaios onde este é realizado, o "shot" de uma solução de iniciador e emulsificantes é adicionado de forma rápida em tempo pré-determinado (3 a 4 horas após o início da reação);

-Aos 360 minutos termina-se o tempo da reação, após o que são desligados os equipamentos e retiradas as amostras finais. São preparadas amostras do produto final para análise de viscosidade e teor de coágulos;

-Procede-se a limpeza do equipamento e tratamento das amostras.

5.4 Procedimento analítico

Análise gravimétrica para cálculo do teor de sólidos:

-Pesa-se uma placa de alumínio anotando o valor (*MPV*), adiciona-se 5 gotas da solução de hidroquinona a 1%, pesando novamente e anotando a massa

(*MPHI*). Coleta-se 3 a 4g de amostra na placa, pesando novamente e anotando-se a massa (*MAS*). As placas de alumínio das amostras são colocadas na estufa a 70°C. As placas devem ficar cerca de 8 horas na estufa, secando todo o monômero e água (testes preliminares mostraram que este tempo é suficiente para que, nas condições utilizadas, as placas atinjam a condição de "massa constante", ou seja, sem quantidades significativas de componentes voláteis). Após este tempo as placas devem ser pesadas novamente e a massa anotada para análise gravimétrica (*MDS*);

Análise de tamanho médio de partículas e distribuição de tamanhos de partículas:

-Em um frasco âmbar de 10mL colocam-se 2mL de água, 5 gotas de solução de hidroquinona 1%, 5 gotas da solução de emulsificantes a 10%, e retira-se cerca de 0,5g de amostra do reator logo após a amostragem para gravimetria. Fecha-se o frasco, conservando em caixa de isopor com água fria até análise. O tamanho médio das partículas é obtido com o analisador Coulter N4+ pela técnica conhecida por "espalhamento dinâmico de luz" ou "espectroscopia de correlação de fótons". Parte das amostras foi analisada em microscópio eletrônico de transmissão no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da USP. Neste caso foi possível avaliar a distribuição de tamanhos de partículas destas amostras por contagem de partículas. A quantidade de partículas usadas na construção da distribuição é superior a 350 partículas por amostra.

Análise de monômero residual por cromatografia:

-Em frasco específico, coloca-se 2 mL de água e 2 gotas de solução de hidroquinona 1% e medindo tal massa adicionada. Coloca-se uma gota de amostra do reator e mede-se a massa. Lacra-se o frasco conservando em água fria até análise no cromatógrafo a gás com Head Space. Através da análise obtém-se a quantidade (e composição) de monômero residual (ainda não reagido). A composição do copolímero já reagido é obtida através de balanço de massa incluindo os resultados da composição do monômero residual.

Análise de viscosidade:

-Após agitação, retira-se uma amostra do látex (produto final). A amostra é passada em peneira mesh 40 para retirada de coágulos maiores. A medida de viscosidade é realizada em reômetro Brookfield RVDV-III com as hastes SC4-21 e SC4-27 a 20°C para toda faixa de taxas de cisalhamento do equipamento.

Análise de teor de coágulos:

-Após agitação, pesa-se uma amostra de cerca de 50 g do látex, e anota-se a massa. A amostra é diluída em cerca de 300 ml de água. Pesam-se as peneiras mesh limpas e secas e a massa é anotada. Peneira-se a amostra nas peneiras mesh 40, 80 e 100, sucessivamente. Secam-se as peneiras em estufa a 70°C por cerca de 8 horas. As peneiras são novamente pesadas com o polímero seco e anota-se a massa. Na Figura 5.4 são mostrados os coágulos de uma amostra peneirada em peneira mesh 40 previamente à secagem.



Figura 5.4 – Coágulos de amostra de látex peneirada em peneira mesh 40.

5.5 Tratamento de dados

O tratamento dos dados experimentais foi realizado com base nas seguintes equações:

Fração de sólidos da amostra:

Obtida a partir da análise gravimétrica da amostra, contabiliza a razão entre a massa do látex após a secagem e a massa do látex previamente à secagem. A forma de cálculo é mostrada na equação 5.1.

$$FS = \frac{MDS - MPV}{MAS - MPHI}$$
(5.1)

onde:

MAS é a massa da placa com amostra úmida (g).
MDS é a massa da placa com amostra seca (g).
MPHI é a massa da placa com hidroquinona (g).
MPV é a massa da placa vazia (g).

Fração de polímeros:

A fração de polímero na amostra é obtida subtraindo-se da fração de sólidos a parcela correspondente aos sólidos contidos nos aditivos, emulsificantes e iniciador (equação 5.2 e 5.3)

$$FP = FS - FT \tag{5.2}$$

onde:

$$FT = \frac{Massa \ de \ solidos \ não \ poIimerizáveis \ adicionados}{Massa \ total \ adicionada}$$
(5.3)

Conversão de monômero a polímero em %:

A conversão de monômero a polímero foi, neste trabalho, calculada de duas formas: global e instantânea. A conversão global foi calculada através da razão entre a fração de polímero na amostra e a fração de monômero total da receita, esta última corrigida para eventuais perdas em amostragens e por evaporação. No caso da conversão instantânea, usou-se a razão entre a fração de polímero na amostra e a fração de monômero adicionado até o instante da amostra, sendo este a soma entre o polímero formado e o monômero residual obtido por cromatografia. As conversões global e instantânea são obtidas pelas equações 5.4 e 5.5, respectivamente.

$$X_{Global}(\%) = \frac{FP}{FM_{total}}.100$$
(5.4)

$$X_{Ins \tan t \hat{a} nea}(\%) = \frac{FP}{FP + FM_{residual}}.100$$
(5.5)

onde:

$$FM_{total} = \frac{Massa \ de \ monômero \ da \ receita}{Massa \ total \ da \ receita}$$
(5.6)

Concentração de Partículas, Np (partículas/L látex):

Através dos resultados de diâmetro médio das partículas obtidos no analisador Coulter N4+ calculou-se a concentração média de partículas no látex. A forma de cálculo encontra-se na equação 5.7.

$$N_{p} = \frac{FP}{\frac{\rho_{pol}}{\rho_{látex}} \left(\frac{\pi}{6} D_{p}^{3}\right)}$$
(5.7)

onde:

 ρ_{pol} = Densidade do polímero (em g/L);

 $\rho_{látex}$ = Densidade do látice (em g/L) para a composição no instante considerado;

 D_p = Diâmetro médio das partículas em dm.

Taxa de Polimerização (g/min):

A taxa de polimerização entre dois instantes, *t* e $t+\Delta t$, é dada por:

$$R_{p} = \frac{FP_{(t+\Delta t)} [M_{total}]_{(t+\Delta t)} - FP_{(t)} [M_{total}]_{(t)}}{\Delta t}$$
(5.8)

onde:

 $[M_{total}]_t$ =Massa total adicionada ao reator até o instante t.

Número médio de radicais por partícula:

Calculou-se o número médio de radicais por partícula para os dados experimentais com base no diâmetro médio das partículas obtido através do analisador Coulter N4+. Primeiramente, obteve-se V_P^m pela seguinte equação (ARAÚJO, 1999):

$$(K_{P}^{m}-1)(V_{P}^{m})^{2} + (K_{P}^{m}(V_{P}^{P}-V_{m})+V_{W}+V_{m})V_{P}^{m} - K_{P}^{m}V_{m}V_{P}^{P} = 0$$
(5.9)

onde:

$$V_P^m$$
 = volume de monômero nas partículas;

 K_P^m = coeficiente de partição do monômero *m* entre partícula e fase aquosa;

- V_P^P = volume de polímero na fase polimérica;
- V_m = volume de monômero livre no reator;
- V_W = volume de água no reator.

Os valores de K_P^m utilizados foram obtidos da literatura (K_P^S = 1629 mol/mol e K_P^{BA} = 471 mol/mol; ARBINA et al., 1997) e são os mesmo usados na simulação do processo (Tabela 4.1). Os valores para V_p^P , V_m e V_W são obtidos por balanço de massa. A concentração de monômero dentro das partículas é dada por:

$$[M]_{P} = \left(\frac{V_{P}^{m}}{V_{P}^{m} + V_{p}^{P}}\right) \frac{\rho_{mon}}{\overline{PM}_{mon}}$$
(5.10)

onde:

 ρ_{mon} = densidade média dos monômeros;

PM_{mon} = peso molecular médio dos monômeros.

A constante de propagação, k_p , foi obtida pela seguinte equação (KONG; PICHOT; GUILLOT, 1988):

$$k_{P} = \frac{\frac{k_{pAA}k_{pBB}}{r_{A}r_{B}}}{\frac{k_{pAA}}{r_{A}}(1 - f_{A}) + \frac{k_{pBB}}{r_{B}}f_{A}} \left\{ r_{A}f_{A}^{2} + 2f_{A}(1 - f_{A}) + r_{B}(1 - f_{A}) \right\}$$
(5.11)

Os valores das razões de reatividade, r_A e r_B , e constantes de homopolimerização (k_{pAA} e k_{pBB}) foram obtidos da literatura (MANDERS et al., 1996; MCKENNA et al., 1995; GINSBURGER et al., 2003). Utilizou-se valor de fração

molar do monômero A em relação ao total de monômeros, f_A , baseado na composição da alimentação. Visto ser um processo semibatelada em que as razões de reatividade dos monômeros são relativamente próximas, este valor de f_A utilizado deve representar razoavelmente a composição dos monômeros, podendo-se esperar desvios principalmente após o fim da alimentação. O número médio de radicais por partícula, *ñ*, é obtido, então, da expressão de taxa de polimerização:

$$R_{p} = k_{p} \cdot M_{p} \cdot \frac{N_{T}}{N_{A}} \cdot \tilde{n} \cdot PM_{mon}$$
(5.12)

onde:

 N_T = número total de partículas no látex;

 N_A = número de Avogadro.

5.6 Planejamento dos experimentos

O planejamento dos ensaios realizados foi o seguinte:

-Ensaios exploratórios (Ensaios BAS-01, BAS-02);

-Estudo da influência da renucleação com $TS_{RECEITA}$ variando entre 62 e 64% (Ensaios BAS-03 e BAS-04);

-Estudo da influência do tempo de adição do shot de emulsificante/iniciador, com $TS_{RECEITA}$ = 60% (Ensaios BAS-03, BAS-05).

Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por Marinangelo (2005), onde não foram utilizadas estratégias de promoção de renucleação de partículas (Ensaios AS-22 e AS-23)

A caracterização do processo deu-se através de análises de conversão, diâmetro médio das partículas, concentração das partículas e número médio de radicais por partícula. A caracterização do produto final deu-se através de análises de diâmetro médio das partículas, concentração das partículas, viscosidade, teor de coágulos e conversão final.

Capítulo 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Ensaios Exploratórios

Foram realizados ensaios exploratórios com o objetivo de se consolidar a estratégia proposta para a obtenção de látices com distribuição bimodal de partículas através de polimerização em emulsão *ab initio*, ou seja, sem o uso de sementes. Para o ensaio BAS-02, especificamente, os resultados também foram utilizados para verificar o modelo e ajustar os parâmetros f_{ke} e f_{kemic} utilizados na simulação.

A formulação utilizada nos ensaios de polimerização foi baseada no trabalho de Marinangelo (2005). A receita foi dividida em quatro partes distintas: uma carga inicial do reator, uma pré-emulsão com os monômeros, uma solução com o iniciador e uma carga (a ser adicionada de forma rápida – *"shot"*) contendo iniciador e emulsificantes.

Usando os valores de *CMC* obtidos experimentalmente para os emulsificantes empregados (ver Apêndice B), dividiu-se o emulsificante da receita entre as cargas (inicial, pré-emulsão e *shot*) visando limitar a quantidade de partículas formadas no início do processo. Do total de emulsificante e iniciador da receita, reservou-se uma quantidade suficiente para promover uma renucleação de partículas para formar a carga *shot*. As formulações empregadas nos ensaios exploratórios BAS-01 e BAS-02 encontram-se na tabela 6.1.

No ensaio BAS-01, a temperatura do ensaio foi controlada em 70°C. Os tempos de adição da pré-emulsão e do iniciador foram fixados em 300 minutos. O *shot* de iniciador e emulsificantes foi adicionado aos 300 minutos de reação.

No ensaio BAS-02, a temperatura do ensaio foi controlada em 85°C. O tempo de adição da pré-emulsão foi fixado em 180 minutos e o tempo de adição do iniciador foi fixado em 210 minutos. O *shot* de iniciador e emulsificantes foi adicionado aos 190 minutos de reação.

Os resultados para o ensaio de polimerização em emulsão para os ensaios BAS-01 e BAS-02 são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2, respectivamente. Nas figuras relativas ao ensaio BAS-02, também são apresentados os resultados obtidos da simulação com o modelo descrito no Capítulo 4.

	% mássica	
REAGENTE	BAS-01	BAS-02
Reator		
Água	30,06	31,77
Ultrawet 230	0,040	0,104
Disponil 25S	0,012	0,021
Ácido Acrílico	0,382	0,375
NaHCO ₃	0,204	0,199
Iniciador		
Persulfato de Sódio	0,088	0,126
Água	4,127	4,107
Pré-emulsão		
Estireno	22,11	19,88
Acrilato de Butila	22,07	19,89
Ácido Acrílico	0,693	0,621
Ultrawet 230	0,994	0,892
Disponil 25S	0,198	0,174
Água	9,232	12,44
N-Dodecilmercaptana	0,045	0,039
SHOT		
Água	9,104	8,716
Persulfato de Sódio	0,045	0,062
Ultrawet 230	0,504	0,493
Disponil 25S	0,104	0,095
TS RECEITA	0,47	0,43

Tabela 6.1 – Composição empregada nos ensaios exploratórios



Figura 6.1 (continua) – Resultados experimentais de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero e concentração de monômero nas partículas para o ensaio BAS-01.



Figura 6.1 (conclusão) – Resultados experimentais de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero e concentração de monômero nas partículas para o ensaio BAS-01.

Os resultados da figura 6.1 mostram baixo crescimento das partículas, acompanhado de baixa conversão de monômero a polímero para o ensaio BAS-01 durante todo o tempo do experimento. Consequentemente foi observada baixa conversão final. A concentração de monômeros dentro das partículas permaneceu praticamente constante no decorrer do ensaio, mesmo após o término da adição da pré-emulsão, evidenciando que durante todo o tempo havia no meio a presença de gotas de monômero. A baixa conversão obtida neste ensaio foi resultado da baixa temperatura de reação aliada à baixa concentração de iniciador adicionada.

Os resultados da figura 6.2 mostraram conversão e crescimento de partículas superiores para o ensaio BAS-02 em relação ao ensaio BAS-01, como resultado de maior temperatura e maior quantidade de iniciador empregados. A adição do *shot* de iniciador e emulsificantes aos 190 minutos de reação resultou, como desejado, na formação de uma segunda população de partículas. Este resultado é corroborado pela queda no diâmetro médio das partículas e no número médio de radicais por partícula observados. É observada uma redução na concentração de partículas após a primeira nucleação para o ensaio BAS-02 para os resultados da simulação. Visto que é desconsiderada a coagulação no modelo, esta redução é meramente efeito da diluição provocada pela continuação da adição dos reagentes, e também foi observada em experimentos posteriores.



Figura 6.2 (continua) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para o ensaio BAS-02 (Δ-experimental, [....]- modelo).



Figura 6.2 (conclusão) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para o ensaio BAS-02 (Δ-experimental, [....]- modelo).

As previsões do modelo apresentaram boa adequação aos dados experimentais em relação ao ensaio BAS-02 (Figura 6.2). Uma vez ajustados os parâmetros f_{ke} e f_{kemic} , estes valores foram mantidos constantes, não sendo reajustados quando o modelo foi aplicado aos demais ensaios. A análise de sensibilidade para estes parâmetros é considerada a seguir.

Para o ensaio BAS-02 foi obtida a distribuição final de tamanho de partículas através de microscopia eletrônica de transmissão. A figura 6.3 mostra uma imagem típica da amostra do látex final do ensaio BAS-02, e a figura 6.4 mostra a distribuição

final em volume de partículas para o látex, medida experimentalmente (histograma) e a distribuição calculada pelo modelo (curva contínua).



Figura 6.3 – Fotografia de análise em microscópio *TEM* para amostra do látex final do ensaio BAS-02 (A barra de referência equivale a 1000 nm).

A fotografia na figura 6.3 mostra claramente duas classes de partículas, com tamanhos médios aproximados de 200 nm e 1000 nm, respectivamente. Na distribuição apresentada na figura 6.4 é possível observar esta segunda população de partículas com diâmetro na faixa de 200 nm. A quantidade de partículas pequenas representa, contudo, apenas cerca de 2% em volume do total de partículas. A curva calculada pelo modelo representou razoavelmente bem a distribuição experimentalmente medida, inclusive a moda correspondente à segunda população de partículas.



Figura 6.4 – Distribuição de partículas em volume para o látex final do ensaio BAS-02 (barras: experimental, contínuo: modelo).

6.1.1 Análise de sensibilidade do modelo

Entre os parâmetros e constantes empregados no modelo, os parâmetros f_{ke} e f_{kemic} foram ajustados para adequar os resultados do modelo aos resultados experimentais. Foram utilizados os resultados do ensaio BAS-02 para ajuste destes parâmetros, o que explica o bom ajuste apresentado na Figura 6.2. As Figuras 6.5 e 6.6 mostram a resposta do modelo para diferentes valores de f_{ke} e f_{kemic} .

O parâmetro f_{ke} está relacionado à eficiência de entrada dos radicais nas partículas (eq. 4.26) e o parâmetro f_{kemic} está relacionado à eficiência de entrada dos radicais nas micelas (eq. 4.27). As figuras 6.5 e 6.6 mostram que estes fenômenos são concorrentes entre si. Os resultados da figura 6.5 mostram que para valores maiores de f_{ke} obtêm-se uma quantidade inferior de partículas no início do experimento, sendo que estas apresentam uma quantidade maior de radicais por partícula. Estas partículas da primeira nucleação apresentam por sua vez maior diâmetro médio, como se observa na distribuição final.



Figura 6.5 (continua) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero, número médio de radicais nas partículas e distribuição final em volume para o ensaio BAS-02 para f_{kemic} =0,6x10⁻⁶ e diferentes valores para f_{ke} ([....]- f_{ke} =7; [....]- f_{ke} =10,5; [....]- f_{ke} =3,5; [barra ou Δ]-experimental).



Figura 6.5 (conclusão) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero, número médio de radicais nas partículas e distribuição final em volume para o ensaio BAS-02 para f_{kemic} =0,6x10⁻⁶ e diferentes valores para f_{ke} ([....]- f_{ke} =7; [....]- f_{ke} =10,5; [....]- f_{ke} =3,5; [barra ou Δ]-experimental).



Figura 6.6 (continua) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero, número médio de radicais nas partículas e distribuição final em volume para o ensaio BAS-02 para f_{ke} =7 e diferentes valores para f_{kemic} ([....]- f_{kemic} =0,6x10⁻⁶; [....]- f_{kemic} =0,9x10⁻⁶; [....]- f_{kemic} =0,3x10⁻⁶; [barra ou Δ]-experimental).



Figura 6.6 (conclusão) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero, número médio de radicais nas partículas e distribuição final em volume para o ensaio BAS-02 para f_{ke} =7 e diferentes valores para f_{kemic} ([....]- f_{kemic} =0,6x10⁻⁶; [....]- f_{kemic} =0,9x10⁻⁶; [....]- f_{kemic} =0,3x10⁻⁶; [barra ou Δ]-experimental).

Contudo, é interessante notar que para o caso onde f_{ke} é menor, devido à quantidade maior de partículas formadas no primeiro momento obteve-se uma redução das partículas formadas na renucleação.

Os resultados da figura 6.6 mostram que, para valores maiores de f_{kemic} é obtido um número maior de partículas na primeira nucleação, sendo que estas apresentam menor diâmetro médio e menor número médio de radicais por partículas. Para o menor valor de f_{kemic} (f_{kemic} =0,3x10⁻⁶), foram obtidos números menores de partículas tanto na primeira como na segunda nucleação. Contudo, para os valores maiores de f_{kemic} (f_{kemic} =0,6x10⁻⁶ e f_{kemic} =0,9x10⁻⁶) é observada uma inversão na segunda nucleação, assim como no caso anterior, onde variou-se f_{ke} . Nesta faixa de valores existe, portanto, uma concorrência entre a formação de partículas na primeira e na segunda nucleação causada pela limitação de micelas na fase aquosa: valores maiores de f_{kemic} causam uma maior nucleação de partículas inicialmente; após o shot de emulsificante, parte deste é requerido para estabilizar as partículas crescidas da primeira nucleação, restando menos emulsificante para gerar a segunda população.

6.2 Estudo do efeito da renucleação de partículas na polimerização em emulsão

Com base na estratégia empregada no ensaio BAS-02, foram realizados 2 ensaios de polimerização em emulsão, com teores de sólidos altos, entre 62% e 64%. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos por Marinangelo (2005) onde, utilizando composições totais semelhantes da receita, porém, sem adições *shot*, foram obtidos látices de elevada viscosidade. A composição dos ensaios realizados, BAS-03 e BAS-04, e daqueles realizados por Marinangelo (2005), AS-23 e AS-22, estão apresentados na tabela 6.2. A temperatura dos ensaios BAS-02 e BAS-04 foi de 85°C, e os tempos totais de adição foram 180 minutos para a préemulsão e 210 minutos para o iniciador, e o *shot* foi adicionado aos 190 minutos de reação.

Os resultados comparativos de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de

radicais nas partículas entre os ensaios BAS-03 e AS-23 (TS=62%) são mostrados na figura 6.7. Os mesmos resultados para os ensaios BAS-04 e AS-22 (TS=64%) são mostrados na figura 6.8.

	% mássica			
REAGENTE	BAS-03	AS-23	BAS-04	AS-22
Reator				
Água	19,68	19,48	18,36	16,86
Ultrawet 230	0,145	1,648	0,150	1,704
Disponil 25S	0,033	0,325	0,035	0,333
Ácido Acrílico	0,539	0,578	0,558	0,599
NaHCO ₃	0,288	0,289	0,298	0,299
Iniciador				
Persulfato de Sódio	0,130	0,182	0,134	0,196
Água	4,125	4,012	4,086	3,994
Pré-emulsão				
Estireno	28,85	28,80	29,86	29,83
Acrilato de Butila	28,85	28,87	29,88	29,81
Ácido Acrílico	0,895	0,867	0,924	0,895
Ultrawet 230	1,289	0,415	1,272	0,427
Disponil 25S	0,244	0,050	0,248	0,085
Água	8,250	14,43	7,771	14,92
N-Dodecilmercaptana	0,061	0,058	0,060	0,060
SHOT				
Água	5,797	-	5,459	-
Persulfato de Sódio	0,063	-	0,066	-
Ultrawet 230	0,681	-	0,709	-
Disponil 25S	0,134	-	0,140	
TS RECEITA	0,62	0,62	0,64	0,64

Tabela 6.2 – Composição empregada nos ensaios com e sem adição de shot



Figura 6.7 (continua) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e AS-23 (Δ -experimental BAS-03; [....]- modelo BAS-03; Δ -experimental AS-23; [....]- modelo AS-23).



Figura 6.7 (conclusão) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e AS-23 (Δ -experimental BAS-03; [....]- modelo BAS-03; Δ -experimental AS-23; [....]- modelo AS-23).



Figura 6.8 (continua) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-04 e AS-22 (Δ -experimental BAS-04; [....]- modelo BAS-04; Δ -experimental AS-22; [....]- modelo AS-22).



Figura 6.8 (conclusão) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-04 e AS-22 (Δ-experimental BAS-04; [.....]- modelo BAS-04; Δ-experimental AS-22; [.....]- modelo AS-22).

Os resultados das figuras 6.7 e 6.8 mostram boa adequação dos resultados do modelo com os resultados experimentais. Nos ensaios em que foi empregada a adição de *shot* de iniciador e emulsificante é observada a formação de uma nova população de partículas, tanto no modelo como nos resultados experimentais. Para os ensaios BAS-03 e BAS-04 foram realizadas análises em microscopia TEM para a medição da distribuição de tamanhos de partículas do látex final. As figuras 6.9, 6.10 e 6.11 contem fotografias típicas das análises de microscopia das partículas obtidas nos ensaios BAS-03, BAS-04 e AS-23, respectivamente.



Figura 6.9 - Fotografia de análise em microscópio TEM para amostras do látex BAS-03 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).



Figura 6.10 - Fotografia de análise em microscópio TEM para amostras do látex BAS-04 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).



Figura 6.11 - Fotografia de análise em microscópio TEM para amostras do látex AS-23 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).

Nas figuras 6.9 e 6.10 é possível observar a existência de populações de partículas com tamanhos médios distintos, com exceção das figuras 6.9a e 6.10a, que são amostras do látex antes da adição do *shot*. Estes resultados comprovam a validade da estratégia empregada na obtenção de látices multipopulacionais. Na figura 6.11, referente ao ensaio AS-23, sem *shot*, as partículas apresentam distribuição essencialmente monomodal.

As figuras 6.12 e 6.13 comparam as distribuições experimentais obtidas através das análises de microscopia e as correspondentes distribuições calculadas pelo modelo para os ensaios BAS-03 e AS-23, e BAS-04 e AS-22, respectivamente. Para o ensaio AS-22 não estavam disponíveis informações de microscopia.



Figura 6.12 – Distribuição de partículas em volume para os ensaios BAS-03 e AS-23 nos tempos 180min, 270min e 360min ([.....]-BAS03; [.....]-AS-23; [barra]-experimental)



Figura 6.13 – Distribuição de partículas em volume para os ensaios BAS-04 e AS-22 nos tempos 180min, 270min e 360min ([.....]-BAS04; [.....]-AS-22; [barra]-experimental).

As distribuições das figuras 6.12 e 6.13 mostram boa adequação dos resultados do modelo para os resultados experimentais. Nos ensaios em que foi empregada a renucleação, a primeira população de partículas apresenta maior diâmetro médio quando comparado com os ensaios onde a distribuição é monomodal. Isto ocorre devido ao reduzido número de partículas formadas na primeira nucleação, favorecendo o seu crescimento. Estes resultados são mais bem ilustrados na figura 6.14, que apresenta a evolução no tempo das distribuições de tamanhos de partículas, obtidas pelo modelo, para os ensaios BAS-03 e AS-23, e BAS-04 e AS-22.



Figura 6.14 – Evolução no tempo da distribuição em volume de partículas obtida através do modelo para os ensaios a) AS-23; b) BAS-03; c) AS-22 e d) BAS-04.

As características dos látices finais com respeito à viscosidade e teor de coágulos são apresentadas na Tabela 6.3. Estes resultados mostram uma drástica redução na viscosidade do látex obtido através deste método. Este resultado é mais expressivo nos ensaios onde foi empregado teor de sólidos da ordem de 64%,

reduzindo de 4273 mPa.s para 244 mPa.s (20°C e taxa de cisalhamento de 46,5 s⁻¹). Contudo, os látices obtidos apresentaram maior teor de coágulos como resultado da menor quantidade de emulsificante disponível no meio durante boa parte do processo e assim reduzindo a sua ação estabilizante das partículas. De modo geral, os teores de coágulos obtidos nos ensaios foram razoavelmente pequenos, chegando, no pior caso, a cerca de 40 000 ppm (4% m/m) no ensaio com teor de sólidos na receita de 64% e aplicação de *shot* (ensaio BAS-4). Desta forma, a hipótese adotada no modelo desconsiderando a taxa de coagulação é uma aproximação razoável. Para teores de sólidos acima dos valores estudados, um possível aprimoramento do modelo poderia ser o afrouxamento desta hipótese, ou seja, a inclusão, no modelo, dos fenômenos de coagulação das partículas.

Tabela 6.3 –	Características	dos látices	finais
--------------	-----------------	-------------	--------

Ensaio	TS _{RECEITA}	Viscosidade*	Teor de coágulos
	(%)	η,mPa.s	ppm
BAS-03	62	104,0	21909
AS-23	02	267,3	6406
BAS-04	64	244,0	41226
AS-22	04	4273	8118

*a T=20oC e taxa de cisalhamento de 46,5 s-1

6.3 Efeito do instante de adição do shot

Neste trabalho também foi avaliada a influência do instante de tempo no qual ocorreu a adição do *shot* de emulsificantes e iniciador sobre o processo de polimerização e sobre as características do látex final. Para este fim podem ser comparados os ensaios BAS-03 e BAS-05, ambos com teor de sólidos na receita de 62%, sendo que os tempos de ocorrência do *shot* foram aos 190 minutos e aos 250 minutos, respectivamente.

As composições empregadas nestes ensaios se encontram na Tabela 6.4. Os resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas entre os ensaios BAS-03 e BAS-05 são comparados na figura 6.15, bem como as correspondentes simulações.

	% mássica	
REAGENTE	BAS-03	BAS-05
Reator		
Água	19,68	19,67
Ultrawet 230	0,145	0,143
Disponil 25S	0,033	0,030
Ácido Acrílico	0,539	0,549
NaHCO ₃	0,288	0,289
Iniciador		
Persulfato de Sódio	0,130	0,128
Água	4,125	4,127
Pré-emulsão		
Estireno	28,85	28,89
Acrilato de Butila	28,85	28,86
Ácido Acrílico	0,895	0,892
Ultrawet 230	1,289	1,231
Disponil 25S	0,244	0,246
Água	8,250	8,219
N-Dodecilmercaptana	0,061	0,059
SHOT		
Água	5,797	5,777
Persulfato de Sódio	0,063	0,078
Ultrawet 230	0,681	0,679
Disponil 25S	0,134	0,136
TS RECEITA	0,62	0,62

Tabela 6.4 – Composição empregada nos ensaios BAS-03 (t_{shot}=190min) e BAS-05 (t_{shot}=250min)



Figura 6.15 (continua) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e BAS-05 (Δ -experimental BAS-03; [....]- modelo BAS-03; Δ -experimental BAS-05; [....]- modelo BAS-05).



Figura 6.15 (continuação) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e BAS-05 (Δ -experimental BAS-03; [.....]- modelo BAS-03; Δ -experimental BAS-05; [.....]- modelo BAS-05).


Figura 6.15 (conclusão) – Resultados de diâmetro médio das partículas, concentração de partículas, fração de polímero, concentração de monômero e número médio de radicais nas partículas para os ensaios BAS-03 e BAS-05 (Δ -experimental BAS-03; [....]- modelo BAS-03; Δ -experimental BAS-05; [....]- modelo BAS-05).

Os resultados da figura 6.15 mostram a formação da segunda população de partículas apenas após a adição do *shot*. Desta forma, o diâmetro médio das partículas para o látex BAS-05 continua crescendo até os 250 min, a partir de então é observada a redução neste diâmetro médio pela formação de novas partículas. Para o látex BAS-03 esta inflexão na curva de diâmetros médios ocorre próximo aos 190 min, ou seja, em ambos os casos logo após a adição do *shot*. Tanto para os dados experimentais como para o modelo, observa-se nas curvas de fração de polímero uma quebra e ligeira redução nos momentos de adição do shot, devendo-se, essencialmente a efeito de diluição do meio reacional. Para o ensaio BAS-05 também foi realizada análise em microscopia TEM, sendo que a figura 6.16 apresenta fotografias típicas destas análises. A figura 6.17 apresenta os resultados comparativos das distribuições para os ensaios BAS-03 e BAS-05 para os tempos 180 minutos, 270 minutos e 360 minutos, enquanto que na figura 6.18 são apresentadas as evoluções no tempo das distribuições de tamanhos de partículas obtidas pelo modelo para estes ensaios.



Figura 6.16 - Fotografias de análise em microscópio TEM para amostras do látex BAS-05 em a) 180 min, b) 270 min e c) 360 min (A barra de referência equivale a 2000 nm).



Figura 6.17 – Distribuição de partículas em volume para os ensaios BAS-03 e BAS-05 nos tempos 180min, 270min e 360min ([.....]-BAS-03; [.....]-BAS-05; [barra]-experimental)



Figura 6.18 – Evolução no tempo da distribuição de partículas em volume obtida através do modelo para os ensaios a) BAS-03 (t_{shot} =190min) e b) BAS-05 (t_{shot} =250min).

Assim como nos resultados anteriores, as fotografias TEM mostram a existência de látices multipopulacionais apenas após a adição do shot de emulsificantes e iniciador. Os resultados das figuras 6.17 e 6.18 mostram que as primeiras populações de partículas dos ensaios BAS-03 e BAS-05 apresentam mesmo diâmetro médio final, apesar do comportamento diferente apresentado na curva de diâmetro médio da figura 6.15. Isto mostra que, devido à reduzida quantidade em volume de partículas da segunda população, ocorreu pouca interferência sobre o crescimento das partículas já existentes.

A tabela 6.5 apresenta os resultados finais de viscosidade e teor de coágulos para os ensaios BAS-03 e BAS-05. Os resultados mostram uma leve redução na viscosidade e razoável redução no teor de coágulos para o ensaio BAS-05, para o qual o tempo de adição do *shot* foi aos 250 minutos. Estes resultados ocorreram devido à menor quantidade (em volume) de partículas formadas nesta segunda renucleação reduzindo a interação entre as partículas.

Ensaio	TS _{RECEITA} (%)	Viscosidade* η,mPa.s	Teor de coágulos ppm
BAS-03	62	104,0	21909
BAS-05		89,0	11024

Tabela 6.5 – Características dos látices finais - BAS-03 (t_{shot}=190min) e BAS-05 (t_{shot}=250min)

*a T=20oC e taxa de cisalhamento de 46,5 s-1

6.4 Comentários finais

Os resultados experimentais apresentados neste Capítulo permitem observar que a estratégia de adição *shot* de emulsificante durante o processo de polimerização permite obter uma segunda população de partículas, e que o teor desta segunda população pode ser manipulado através da adequada escolha do instante de adição.

Outras variáveis passíveis de serem manipuladas para afetar a distribuição de tamanhos de partículas final do látex incluem a quantidade do *shot* relativa ao restante da receita, o tempo de duração da alimentação (ou seja, *shots* com durações diferentes ou mesmo adição semicontínua de maior duração). Estas outras possibilidades não foram objeto do presente trabalho, mas podem ser também exploradas de maneira similar ao que foi aqui apresentado.

Da mesma forma, o modelo matemático descrito no Capítulo 4 foi ajustado obtidos aos dados experimentais е mostrou-se capaz de representar adequadamente as variações observadas na evolução da conversão de monômero, número de partículas, número médio de radicais por partícula, tamanho médio e distribuição de tamanhos de partículas durante o ensaio. Este modelo, portanto, pode ser de grande utilidade no teste e seleção de estratégias de operação visando obter uma distribuição de tamanhos desejada, como instrumento de planejamento de experimentos e de otimização do processo.

Capítulo 7 CONCLUSÕES e RECOMENDAÇÕES

7.1. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a polimerização em emulsão com alto teor de sólidos usando estratégia de formação de látices multipopulacionais. Para tanto foram realizados ensaios experimentais e foi elaborado um modelo considerando o balanço populacional para as partículas

A estratégia experimental proposta foi a divisão da formulação em quatro cargas: uma carga inicial do reator contendo água, parte dos emulsificantes e tampão; uma carga contendo os monômeros, água e emulsificantes formando uma pré-emulsão; uma carga de iniciador em solução aquosa; e uma carga contendo iniciador e emulsificantes em solução aquosa a ser adicionada de forma rápida após 3 a 4 horas de ensaio, denominada *shot*.

Os resultados experimentais mostraram bastante eficácia da estratégia empregada, sendo obtidos látices multipopulacionais com razão de tamanhos entre as partículas grandes e pequenas de aproximadamente 4 vezes. Os látices finais apresentaram redução significativa de viscosidade com relação aos látices obtidos em ensaios onde a adição de *shot* não era empregada. Estes resultados comprovam que nos látices multipopulacionais as partículas pequenas ocupam os espaços entre as partículas grandes, podendo agir como efeito lubrificante. A existência de partículas pequenas entre as grandes também acarreta um melhor empacotamento, possibilitando a obtenção de maiores teores de sólidos com menores viscosidades.

Por outro lado, a redução na quantidade de emulsificante presente nos primeiros momentos da polimerização também resultou na maior formação de coágulos, visto que o emulsificante também atua no meio estabilizando as partículas.

O modelo proposto apresentou boa adequação para os resultados experimentais, possibilitando a obtenção da distribuição de tamanhos de partículas no decorrer do processo com razoável acurácia, bem como a previsão da evolução

de diversas variáveis, tais como, a conversão do monômero (global e instantânea), número de partículas, número médio de radicais por partícula, e tamanho médio das partículas. O modelo pode ser usado para testar e otimizar estratégias operacionais do processo.

7.2 Sugestões e Recomendações

Como sugestões para continuação deste trabalho, propõe-se o uso de estratégias de otimização aplicadas ao modelo para se obter látices com distribuições pré-definidas. A razão de tamanhos entre as partículas grandes e pequenas assim como a divisão do volume de látex entre partículas grandes e pequenas apresentam efeito significativo sobre a viscosidade e estabilidade do meio.

Outras variáveis não estudadas no presente trabalho, mas passíveis de serem manipuladas para afetar a distribuição de tamanhos de partículas final do látex, incluem a quantidade do *shot* relativa ao restante da receita, o tempo de duração da alimentação (ou seja, *shots* com durações diferentes ou mesmo adição semicontínua de maior duração).

Também se apresenta como sugestão de continuação o estudo dos fenômenos de coagulação e quebra de partículas na polimerização em emulsão e sua inserção ao modelo, de forma que o mesmo possa ser aplicado a um maior número de situações.

Referências bibliográficas

ALEXOPOULOS, A.H.; ROUSSOS, A.I.; KIPARISSIDES C. Part I: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate process undergoing combine particle growth and aggregation, Chemical Engineering Science 50 (2004) pp.5751-5769.

AMARAL, M.; VAN ES, S.; ASUA, J. M. Effect of the particle size distribution on the low shear viscosity of high-solid-content latexes, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 42 (2004) pp.3936–3946.

ARAÚJO, P.H.H. **Distribuição de tamanhos de partícula em sistemas heterogêneos de polimerização**, Tese (Doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.

ARAÚJO, P. H. H.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M.; PINTO, J. C. Modeling Particle Size Distribution (PSD) in Emulsion Copolymerization Reactions in a continuous Loop Reactor, Macromolecular Theory and Simulations 10 (2001), pp. 769-779.

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

ARAUJO, P.H.H.; GIUDICI, R. Corrigendum to "Optimization of semicontinuous emulsion polymerization reactions by IDP procedure with variable time intervals" [Comput. Chem. Eng. 27 (2003) 1345-1360], Computers and Chemical Engineering 28 (2004) pp.575-578. ARBINA, L. L.; BARANDIARAN, M. J.; GUGLIOTTA, L. M.; ASUA, J. M. **Kinetics of the emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate**, Polymer 38 (1997) pp.143-148

BLACKLEY, D.C. Emulsion polymerization – Theory and Practice, London, Applied Science Publishers Ltd., 1975.

BOUTTI, S.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T.F. High solids content emulsion polymerisation without intermediate seeds. Part I. Concentrated monomodal lattices, Polymer 46, (2005) pp.1189–1210.

CALVO, E.; BRAVO, R.; AMIGO, A; GRACIA-FADRIQUE, J. Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates, Fluid Phase Equilibria 282,(2009) pp.14-19.

CAPEK, I.; POTISK, P. Microemulsion and emulsion polymerization of butyl acrylate – I. Effect of the initiator type and temperature, European Polymer Journal 31, N°.12 (1995) pp 1269-1277.

CASELLA, E. L. Modelagem Matemática e Estudo Experimental de Sistemas de Polimerização em Emulsão, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1999.

CARVALHO, A. C. S. M. **Desenvolvimento de processo contínuo de copolimerização em emulsão em reator tubular**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2008.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, Progress in Polymer Science 31 (2006)pp.443-486.

CHU, F. ; GUYOT, A. **High solids content latexes with low viscosity**, Colloid Polymer Science 279 (2001) pp 361–367.

DUBÉ, M. A.; SOARES, J. B. P.; PENLIDIS, A.; HAMIELEC, A. E. Mathematical modeling of multicomponent chain-growth polymerizations in batch, semibatch, and continuous reactors: a review, Industrial & Engineering Chemistry Research 36 n.4 (1997) pp.966-1015.

GINSBURGER, E.; PLA, F.; FONTEIX, C.; HOPPE, S.; MASSEBEUF, S.; HOBBES, P.; SWAELS, P. Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate, Chemical Engineering Science 58 (2003) pp 4493-4514.

GREENE, R. K.; GONZALES, R. A.; POEHLEIN, G. W. Continuous Emulsion PolymerizationsSteady State and Transient Experiments with Vinyl Acetate and Methyl Methacrylate. In *Emulsion Polymerization*; Piirma, I., Gardon, J. L., Eds.; Washington, DC, 1976.

GUYOT, A.; CHU, F.; SCHNEIDER, M.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T.F. **High solid content latexes**, Progress in Polymer Science 27 (2002) pp.1573–1615.

HANSEN, F. K. **Historic overview**, in: Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, ed. VAN HERK, A., Blackwell Publishing Ltd. (2005) pp. 3-24.

HARKINS, W.D. **A general theory of the mechanism of emulsion polymerization**, Journal of American Chemical Society 69 (1947) pp. 1428-1444 (Apud. CHERN, 2006).

101

HOEDEMAKERS, G.F.M. Continuous Emulsion Polymerization in a Pulsed **Packed Column**. Tese (Doutorado). Eindhoven University of Technology, 1990.

IMMANUEL, C. D.; CORDEIRO, C. F.; SUNDARAM, S. S.; MEADOWS, E. S.; CROWLEY, T. J.; DOYLE III, F. J. Modeling of particle size distribution in emulsion co-polymerization: comparison with experimental data and parametric sensitivity studies, Computers and Chemical Engineering 26 (2002) pp.1133–1152.

IMMANUEL, C. D.; DOYLE III, F. J. Computationally efficient solution of population balance models incorporating nucleation, growth and coagulation: application to emulsion polymerization, Chemical Engineering Science 58 (2003) pp.3681–3698.

KEMMERE, M. F.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A. A. H.; GERMAN, A. L. Colloidal Stability of High-Solids Polystyrene and Polyvinyl Acetate Latices, Journal of Applied Polymer Science 74 (1999) pp. 1780–1791.

KIPARISSIDES, C.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. Part I: Experimental Studies, Canadian Journal of Chemical Engineering 58 (1980) 48-55.

KONG, X. Z.; PICHOT, C.; GUILLOT, J. **Kinetics of emulsion copolymerization of vinyl acetate with butyl acrylate**, European Polymer Journal 24 (1988), pp.485-492.

LESKO, M.L.; SPERRY, P.R. **Acrylic and styerene-acrylic polymers**, in: Emulsion polymerization and emulsion polymers, eds. LOVELL, P.A.; EL-AASSER, M.S., John Wiley and Sons, Chichester (1997) p. 619-655.

MANDERS, B. G.; CHAMBARD, G.; KINGMA, W. J.; KLUMPERMAN, B.; HERK, A. M.; GERMAN, A. L. Estimation of activation parameters for the propagation rate constant of styrene, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 34, (1996), pp. 2473-2479.

MARINANGELO, G.; PALMA, M.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Efeito da alimentação discreta de emulsificante nas reações de polimerização de acetato de vinila em emulsão, Anais do 60. Congresso Brasileiro de Polímeros (2001a) pp. 1650-1653.

MARINANGELO, G.; PALMA, M.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Efeito do oxigênio nas reações de polimerização em emulsão de acetato de vinila com alimentações discretas, Anais do 60. Congresso Brasileiro de Polímeros (2001b) pp. 1658-1661.

MARINANGELO, G. Estudo da copolimerização em emulsão de estireno e acrilato de butila com alto teor de sólidos em reator semicontínuo, Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2005.

MARINANGELO, G; PALMA, M.; GIUDICI, R. Estudo da influência do emulsificante e do ácido acrílico sobre a copolimerização de acrilato de butila/estireno em emulsão em processo semibatelada com alto teor de sólidos, Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, (2006), em CD-ROM.

MEADOWS, E. S.; CROWLEY, T. J.; IMMANUEL, C. D.; DOYLE III, F. J. Nonisothermal Modeling and Sensitivity Studies for Batch and Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene, Industrial & Engineering Chemistry Research 42, (2003), pp. 555-567.

MEULDIJK, J.; VAN STREIN, C. J. G.; VAN DOORMALEN, F. A. H. C.; THOENES, D. **A Novel Reactor for Continuous Emulsion Polymerisation**. Chemical Engineering Science, 47 (1992) 2603.

OHMURA, N.; KATAOKA, K.; WATANABE, S.; OKUBO, M. Controlling Particle Size by Self-Sustained Oscillations in Continuous Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate, Chemical Engineering Science 53(1998), 2129-2135.

PALMA, M. S. A. Polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em coluna pulsada de pratos perfurados, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2002.

PALMA, M.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Comparação entre reações contínuas de polimerização em emulsão em uma coluna pulsada com pratos perfurados com reações em batelada, Anais do 60. Congresso Brasileiro de Polímeros (2001) pp. 1628-1631.

PALMA, M.; SAYER, C.; GIUDICI, R. A New Continuous Reactor for Emulsion Polymerization: Effect of Operational Conditions on Conversion and Particle Number, Dechema Monograph 37(2001), 625

PAQUET Jr., D.A.; RAY, W.H. Tubular Reactor for Emulsion Polymerization: I. Experimental Investigation. AIChE Journal, 40 (1994), 73

PENLIDIS, A.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. Continuous Emulsion Polymerization: Design and Control of CSTR Trains, Chemical Engineering Science, 44(1989) 273-281.

PRIEST, W.J. **Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate**, Journal of Physical Chemistry 56 (1952) pp. 1077-1083 (Apud. CHERN, 2006).

RAWLINGS, J. B.; RAY, W. R. The Modelling of Batch and Continuous Emulsion Polymerization Reactors: II. Comparison with Experimental Data from Continuous Stirred Tank Reactors. Polymer Engineering & Science 28 (1988) 257-274.

SCHNEIDER, M.; CLAVERIE, J.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T.F. **High solids content emulsions. Part I: A study of the influence of the particle size distribution and polymer concentration on viscosity**, Journal of Applied Polymer Science 84 (2002) pp. 1878-1896.

TAYLOR, D. R.; van BERKEL, K. Y.; ALGHAMDI, M. M.; RUSSELL, G. T. **Termination rate coefficients for radical homopolymerization of methyl metacrylate and styrene at low conversion**, Macromolecular Chemistry and Physics 211, (2010) p.563-579.

THICKETT, S. C.; GILBERT, R. G. Emulsion Polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms, Polymer 48 (2007) pp.6965-6991.

ULIANA, M. Soluções de equação de balance populacional pelo método de classes com aplicação a processo de polimerização em suspensão, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.

URBAN, D.; SCHULER, B.; SCHMIDT-THÜMMES, J. Large-volume applications of latex polymers, in: Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, , ed. VAN HERK, A., Blackwell Publishing Ltd. (2005) pp. 226-256.

VALE, H. M.; MCKENNA, T. F. Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors, Progress in Polymer Science 30 (2005) pp.1019–1048.

VAN HERK, A.; Introduction to radical (co)polymerisation, in: Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, ed. VAN HERK, A., Blackwell Publishing Ltd. (2005) pp. 25-45.

VAN HERK, A.; GILBERT, B.; **Emulsion Polymerisation**, in: Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, ed. VAN HERK, A., Blackwell Publishing Ltd. (2005) pp. 46-77.

WANG, W.; HUTCHINSON, R. A. **High Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate**, Macromolecular Symposia 289 (2010) pp. 33-42.

YOKOTE, A.; PALMA, M.; GIUDICI, R. Polimerização em emulsão do acetato de vinila em batelada: Estudo da influência da temperatura e do tipo de iniciação, Anais do 60. Congresso Brasileiro de Polímeros (2001) pp 1724-1727.

ZEAITER, J.; ROMAGNOLI, J.A.; BARTON, G.W.; GOMES, V.G; HAWKETT, B.S.; GILBERT, R.G. **Operation of semi-batch emulsion polymerization reactors: Modelling, validation and effect of operating conditions**, Chemical Engineering Science 57 (2002) pp.2955-2969

ZUBITUR, M.; ASUA, J. M. – Factors affecting kinetics and coagulum formation during the emulsion copolymerization of styrene/butyl acrylate, Polymer 42 (2001) pp.5979-5985

Apêndice A

Código fonte da simulação do processo

Para a simulação do processo foi escrito um programa em MATLAB 6.5 R13 constando dos seguintes arquivos:

principal.m inicializa.m dadosensaios.m balancos.m constantes.m particao.m radaqua.m balancopopulacional.m balancomassa.m balancoradics.m

A rotina da simulação é iniciada pela execução, através do MATLAB, do arquivo **principal.m**. Logo em seguida é solicitado ao usuário o ensaio cujas condições serão simuladas. Após a simulação são exibidos os resultados na forma de gráficos, além de ser gerado um arquivo (**resultados.txt**) com os principais resultados gerados.

Nas páginas seguintes são exibidos os códigos dos arquivos elaborados para a simulação.

Arquivo: principal.m

```
*****
%- Simulação de processo de polimerização em emulsão com balanço
%- populacional para as particulas
%- Programas: principal.m
8-
             inicializa.m
8 -
             dadosensaios.m
8-
            balancos.m
8-
             constantes.m
8-
            particao.m
8-
             radaqua.m
8-
             balancopopulacional.m
8-
             balancomassa.m
8-
             balancoradics.m
2_
%- Giovane Marinangelo, 2010
function []=principal()
clear all
global VOLUMES RAD
                                     %Mantem soluçao de fsolve p prox chute inicial
global T tlast rp r fb
global ENSAIO
global deltar
[tlast,fb,VOLUMES,RAD]=inicializa(1); %Inicializaçao destas variaveis
texto= ['(a)BAS01';
       '(b)BAS02';
      '(c)BAS03';
      '(d)BAS04';
       '(e)BAS05';
      '(f) AS23';
      '(g) AS22']
ENSAIO=input('Simula qual ensaio? Digite a letra correspondente entre aspas:')
[Np,nmedio,Vr,Vw,Ni,Nmona,Nmonb,Ns0,tinicial,tfinal]=dadosensaios('condinicial');
condicaoinicial=[Np nmedio Vr Vw Ni Nmona Nmonb Nmonb Ns0]; %Condiçao Inicial do Balanço
balancos(tinicial,tfinal,condicaoinicial);
%final da função
```

Arquivo: inicializa.m

```
%- Simulação de processo de polimerização em emulsão com balanço
%- populacional para as particulas
%- Inicialização de algumas variaveis para o programa
%- Nao e necessario alterar
function [tlast,fb,VOLUMES,RAD]=inicializa(a)
tlast=-1000.2;
                           %tempo da ultima curva plotada
fb=0.5;
                           %fracao de estireno/acrilato no reator
VOLUMES=ones(1,9)*le-1;
                           %chute inicial partiçao de volumes
RAD=[0.1 0.1];
                           %chute inicial radicais [tamanhol total]
%final da função
```

Arquivo: dadosensaios.m

```
%-Setpoints e Condiçoes de Operaçao
%-Simulaçao de modelo de polimerizaçao em emulsao com BP
%-Giovane,2010
****
function [varargout]=dadosensaios(saida,varargin)
global T rp r
global ENSAIO
global deltar
switch lower(ENSAIO)
                    %BAS01
   case 'a'
      % dados experimentais do Ensaio BAS01
      time=[0 5 10 20 30 50 80 110 140 180 240 300 310 320 340 360];
      diameter=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 247.3 285.9 314.0 303.9 335.3 335.3];
      NP=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 7.3e15 6.1e15 0 0 4.3e15 4.9e15];
      FP=[0 0.007 0.008 0.007 0.006 0.005 0.008 0.017 0.029 ...
         0.044 0.062 0.079 0.083 0.087 0.101 0.114];
      nmed=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];
      Cp=[0 0 6.31 6.86 7.09 7.20 7.18 7.02 6.86 6.69 6.51 0 0 0 7.37 0];
                                   %monomero nas particulas mol/L
      diamdist=[0 0];
      DistT21V=[0 0];
      DistT21N=[0 0];
      DistT30V=[0 0];
      DistT30N=[0 0];
      DistfinalV=[0 0];
      DistfinalN=[0 0];
      Composiçao do Ensaio BAS01
      %Massas Iniciais (Reator)
         Mi0 =0;
                                            % Iniciador (kg)
         Ms0 =0.7*0.000314+0.3*0.000092;
                                           % Emulsificante (kg)
         Ma0 =0.0;
                                                              %BuA
                                           % Monomero A (kq)
         Mb0 = 0.0;
                                                              %Stv
                                           % Monomero B (kq)
         Mc0 =0.0;
                                           % Monomero C (kg)
                                                              %?
         Mw0 =0.2357+0.3*0.000314+0.7*0.000092;
                                           % Agua
                                                    (kq)
         Maa0=0.002997;
                                           % Ac Acrilico (kg)
      %Corrente 1 - Preemulsao
         Mw1 = (0.100298+0.3*0.010804+0.7*0.002154)*0.72202;
         Mal =(0.24397)*0.72202;
         Mb1
             =(0.2402)*0.72202;
         Mc1
             =0.0i
             =(0.7*0.010804+0.3*0.002154)*0.72202;
         Mg1
         Mddm1 =(0.000484)*0.72202;
         Maa1 =(0.007525)*0.72202;
      %Corrente 2 - Iniciador
         Mw2 = (0.06569)*0.49257;
         Mi2 = (0.001404)*0.49257;
      %Corrente 3 - Shot de Emulsificante
         Ms3 = (0.7*0.003956+0.3*0.000816);
         Mw3 =0.07139+(0.3*0.003956+0.7*0.000816);
         Mi3 =0.000351;
      %Perfil de adicao do Ensaio BAS01
      ****
         tinicial=0;
                        %Tempo Inicial da reaçao em segundos
         tfinal=21600;
                        8
                             Final da reaçao em segundos (6h)
         ti1=0.0;
                        %Tempo Inicial da adiçao da Pre-Emulsao
         +f1=18000;
                        %Tempo Final
         ti2=0.0;
                         %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador
         tf2=18000;
                        %Tempo Final da adiçao de Iniciador
         ti3=18000;
                         %Tempo Inicial da adiçao de shot Emulsificante
         tf3=18020;
                         %Tempo Final Shot
```

%Perfil de temperatura do Ensaio BAS01 *** T=343; %constante 70oC case 'b' %BAS02 **** % dados experimentais do Ensaio BAS02 time=[0 5 10 20 30 50 80 140 180 210 240 270 300 330 360]; diameter=[0 112.1 117.3 151.3 176.2 229.8 303.4 467.6 ... 514.3 513.5 457.1 446.4 453.4 434.6 433.9]; NP=[0 0 2.7e15 0 1.3e15 1.4e15 1.6e15 1.4e15 1.9e15 ... 2.7e15 5.1e15 6.1e15 6.2e15 7.0e15 7.2e15]; FP=[0 0 0.008 0 0.011 0.023 0.051 0.123 0.186 0.248 0.328 0.371 0.393 0.399 0.407]; nmed=[1 1 1 11 3.8 2.2 3.7 8.7 12.3 14.0 10.9 6.5 6.8 0.6 1.7]; Cp=[0 0 7.23 6.86 6.55 6.25 5.78 5.31 4.70 3.65 2.60 1.81 1.57 1.38 1.35]; %monomero nas particulas mol/L diamdist=[0 100 100 200 200 300 300 400 400 500 500 600 600 700 700 800 800 900 .. 900 1000 1000 1100 1200 1200 1300 1300 1400 1400 1500 1500 1600]; %nm DistfinalV=[0.0 0.0 0.2 0.2 0.5 0.5 0.4 0.4 0.1 0.1 0.2 0.2 0.3 0.3 4.3 4.3 17.7 ... 17.7 50.0 50.0 9.7 9.7 0 0 4.7 4.7 3.0 3.0 0 0 8.9 8.9]]; % %v/v DistfinalN=[7 7 108 108 49 49 14 14 2 2 2 2 2 2 17 17 40 40 ... 97 97 14 14 0 0 4 4 2 2 0 0 4 4]/370*7.2e15; % part/L %Composiçao do Ensaio BAS02 %Massas Iniciais (Reator) Mi0 = 0;% Iniciador (kg) Ms0 =0.7*0.000839+0.3*0.000169; % Emulsificante (kq) Ma0 =0.0; % Monomero A (kg) %B11A Mb0 = 0.0;% Monomero B (kg) %Stv Mc0 = 0.0;% Monomero C (kg) 82 Mw0 =0.255599+0.3*0.000839+0.7*0.000169; % Agua (kg) Maa0=0.003016; % Ac Acrilico (kg) %Corrente 1 - Preemulsao Mw1 = (0.150448+0.3*0.010791+0.7*0.002102)*0.66515; =(0.2406)*0.66515; Ma1 Mb1 =(0.2404)*0.66515;=0.0; Mc1 =(0.7*0.010791+0.3*0.002102)*0.66515;Ms1 Mddm1 = (0.000476) * 0.66515;Maal =(0.007517)*0.66515; %Corrente 2 - Iniciador Mw2 = (0.068408) * 0.48339;Mi2 = (0.002032)*0.48339; %Corrente 3 - Shot de Emulsificante Ms3 =(0.7*0.003963+0.3*0.000763); Mw3 =0.070121+(0.3*0.003963+0.7*0.000763); Mi3 =0.000502; %Perfil de adiçao do Ensaio BAS02 **** tinicial=0; %Tempo Inicial da reação em segundos tfinal=21600; Final da reaçao em segundos (6h) 8 ti1=0.0; %Tempo Inicial da adicao da Pre-Emulsao +f1=10800;%Tempo Final ti2=0.0; %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador tf2=12600; %Tempo Final da adiçao de Iniciador ti3=11400; %Tempo Inicial da adiçao de shot emulsificante %Tempo Final Shot tf3=11420; %Perfil de temperatura do Ensaio BAS02 T=358; %constante 85oC

```
case 'c'
                 %BAS03
  % dados experimentais do Ensaio BAS03
  time=[0 5 10 20 30 50 80 140 180 210 240 270 300 330 360];
   diameter=[0 102.6 109.8 134.0 176.4 214.7 306.4 474.1 ...
           581.0 529.3 484.7 446.1 430.7 412.3 421.5];
   NP=[0 0 2.3e15 3.1e15 3.4e15 4.8e15 3.7e15 2.5e15 ...
      2.4e15 3.5e15 6.5e15 10e15 13e15 15e15 15e15];
   FP=[0 0 0.002 0.004 0.010 0.026 0.059 0.147 ...
      0.259 0.281 0.396 0.484 0.539 0.561 0.568];
   nmed=[1 1 1 0.9 2.1 2.0 3.9 9.3 22.5 7.0 14.8 9.9 10.7 3.6 0.9];
   Cp=[0 0 7.15 7.13 7.02 6.83 6.49 5.70 4.69 4.25 3.03 2.08 1.51 1.28 1.21];
                                       %monomero nas particulas mol/L
   diamdist=[0 100 100 200 200 300 300 400 400 500 500 600 600 700 700 800 800 900 ...
           900 1000 1000 1100 1200 1200 1300 1300 1400 1400 1500 1500 1600]; %nm
   DistT21V=[0.0 0.0 0.0 0.0 0.1 0.1 2.9 2.9 23.9 23.9 61.1 61.1 4.1 4.1 3.2 3.2 ...
           DistT21N=[0 0 1 1 1 1 9 9 35 35 49 49 2 2 1 1 1 1 ...
            0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/99*2.4e15; % part/L 180min
   DistT30V=[0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 2.0 1.1 1.1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 31.7 31.7 ...
           30.8 30.8 34.4 34.4 0.0 0.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0 0 0]; % v/v 270min
   DistT30N=[0 0 1 1 12 12 13 13 3 3 2 2 1 1 0 0 52 52 ...
             49 49 3 3 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0]/64*10e15; % part/L 270min
   Distfinalv=[0.0 0.0 0.0 0.0 0.2 0.2 0.7 0.7 0.3 0.3 0.4 0.4 0.3 0.3 0.0 0.0 39.6 ...
             39.6 52.1 52.1 4.3 4.3 1.9 1.9 0 0 0 0 0 0 0 0]; % porcentagem em volume
   DistfinalN=[0 0 1 1 12 12 13 13 3 3 2 2 1 1 0 0 52 52 ...
            49 49 3 3 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0]/137*15e15; % part/L
   %Composiçao do Ensaio BAS03
   %Massas Iniciais (Reator)
      Mi0 = 0;
                                          % Iniciador (kq)
      Ms0 =0.7*0.00117+0.3*0.00027;
                                          % Emulsificante (kg)
      Ma0 =0.0;
                                                             %BuA
                                          % Monomero A (kq)
      Mb0 =0.0;
                                          % Monomero B (kg)
                                                             %Sty
      M = 0.0;
                                          % Monomero C (kg)
                                                             %?
      Mw0 = 0.1591 + 0.3 \times 0.00117 + 0.7 \times 0.00027;
                                          % Agua
                                                   (kg)
      Maa0=0.00436;
                                          % Ac Acrilico (kg)
   %Corrente 1 - Preemulsao
      Mw1 = (0.100078+0.3*0.014906+0.7*0.0029602)*0.666666;
          =(0.35004)*0.66666;
      Ma1
      Mb1
          =(0.35004)*0.66666;
      Mc1
          =0.0;
          =(0.7*0.014906+0.3*0.0029602)*0.66666;
      Ms1
      Mddm1 = (0.0007376) * 0.66666;
      Maal =(0.01086)*0.66666;
   %Corrente 2 - Iniciador
      Mw2 = (0.068408)*0.5041059;
      Mi2 = (0.002032)*0.5041059;
   %Corrente 3 - Shot de Emulsificante
      Ms3 =(0.7*0.005503+0.3*0.0010844);
      Mw3 =0.0468677+(0.3*0.005503+0.7*0.0010844);
      Mi3 =0.000508;
   %Perfil de adiçao do Ensaio BAS03
   tinicial=0;
                      %Tempo Inicial da reação em segundos
      tfinal=21600;
                      8
                           Final da reaçao em segundos (6h)
      ti1=0.0;
                      %Tempo Inicial da adiçao da Pre-Emulsao
      tf1=10800;
                      %Tempo Final
      ti2=0.0;
                      %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador
      tf2=12600;
                      %Tempo Final da adiçao de Iniciador
                      %Tempo Inicial da adiçao de Emulsificante
      ti3=11400;
      tf3=11420;
                      %Tempo Final Shot
   &Perfil de temperatura do Ensaio BASO3
   T=358;
                      %constante 85oC
```

```
case 'd'
                 %BAS04
  % dados experimentais do Ensaio BAS04
  time=[0 5 10 20 30 50 80 140 180 210 240 270 300 330 360];
   diameter=[0 156.7 146.9 166.7 165.4 243.0 350.0 515.3 ...
          632.6 545.3 395.9 365.8 380.3 387.4 389.8];
   NP=[0 0 3.7e15 11.0e15 3.6e15 5.1e15 3.1e15 2.1e15 ...
      1.5e15 3.1e15 11e15 18e15 19e15 19e15 19e15];
   FP=[0 0 0.006 0.027 0.009 0.040 0.075 0.160 0.217 0.274 ...
      0.370 0.466 0.532 0.573 0.586];
   nmed=[1 1 1 2.3 1 3.5 5.5 11.4 19.2 12.9 6.3 5.4 7.6 5.7 1.3];
   Cp=[0 0 6.97 6.54 7.06 6.64 6.33 5.61 5.15 4.42 3.43 2.45 1.77 1.36 1.23];
                                      %monomero nas particulas mol/L
   diamdist=[0 100 100 200 200 300 300 400 400 500 500 600 600 700 700 800 800 900 ...
           900 1000 1000 1100 1200 1200 1300 1300 1400 1400 1500 1500 1600]; %nm
   DistT21V=[0.0 0.0 0.2 0.2 0.0 0.0 0.9 0.9 3.3 3.3 32.5 32.5 31.8 31.8 ..
           DistT21N=[12 12 8 8 0 0 3 3 5 5 27 27 16 16 3 3 5 5 ...
            0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/79*1.5e15; % part/L 180 min
   DistT30V=[0.0 0.0 0.0 0.0 3.3 3.3 0.4 0.4 3.0 3.0 2.7 2.7 0.0 0.0 6.9 6.9 ...
           25.1 25.1 49.1 49.1 9.5 9.5 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0 0]; % %v/v 270min
   DistT30N=[0 0 1 1 26 26 1 1 4 4 2 2 0 0 2 2 5 5 ...
            7 7 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/49*18e15; % part/L 270min
   Distfinalv=[0.0 0.0 0.0 0.0 0.4 0.4 12.4 12.4 20.3 20.3 14.8 14.8 13.9 13.9 11.3 ...
            11.3 5.5 5.5 7.7 7.7 13.8 13.8 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]; % %v/v
   DistfinalN=[0 0 0 0 8 8 97 97 75 75 30 30 17 17 9 9 3 3 ...
            3 3 4 4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/246*19e15; % part/L
   %Composiçao do Ensaio BAS04
   %Massas Iniciais (Reator)
      Mi0 = 0;
                                         % Iniciador (kq)
                                         % Emulsificante (kg)
      Ms0 =0.7*0.00121+0.3*0.00028;
                                                             %BuA
      Ma0 =0.0;
                                         % Monomero A (kq)
      Mb0 =0.0;
                                         % Monomero B (kg)
                                                             %Sty
      M = 0 = 0.0;
                                         % Monomero C (kg)
                                                             %?
      Mw0 =0.14837+0.3*0.00121+0.7*0.00028;
                                         % Agua
                                                   (kg)
      Maa0=0.00451;
                                         % Ac Acrilico (kg)
   %Corrente 1 - Preemulsao
      Mw1 = (0.0942526+0.3*0.0154253+0.7*0.0030036)*0.66622;
          =(0.36233)*0.66622;
      Ma1
      Mb1
         =(0.36211)*0.66622;
      Mc1
          =0.0;
         =(0.7*0.0154253+0.3*0.0030036)*0.66622;
      Ms1
      Mddm1 = (0.0007263) * 0.66622;
      Maal =(0.01121)*0.66622;
   %Corrente 2 - Iniciador
      Mw2 = (0.0665340) * 0.49629;
      Mi2 =(0.0021758)*0.49629;
   %Corrente 3 - Shot de Emulsificante
      Ms3 =(0.7*0.0057302+0.3*0.0011322);
      Mw3 =0.0441158+(0.3*0.0057302+0.7*0.0011322);
      Mi3 =0.0005325;
   %Perfil de adiçao do Ensaio BAS04
   tinicial=0;
                      %Tempo Inicial da reação em segundos
      tfinal=21600;
                     % Final da reaçao em segundos (6h)
      ti1=0.0;
                      %Tempo Inicial da adiçao da Pre-Emulsao
      tf1=10800;
                      %Tempo Final
      ti2=0.0;
                      %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador
      tf2=12600;
                      %Tempo Final da adiçao de Iniciador
                      %Tempo Inicial da adiçao de Emulsificante
      ti3=11400;
      tf3=11420;
                      %Tempo Final Shot
   &Perfil de temperatura do Ensaio BASO4
   T=358;
                      %constante 85oC
```

```
case 'e'
               %BAS05
  % dados experimentais do Ensaio BASO5
  time=[0 5 10 20 30 50 80 140 180 210 240 270 300 330 360];
  diameter=[0 225.6 153.4 150.8 156.1 215.1 298.0 449.6 ...
          512.9 562.3 594.2 578.9 499.4 481.0 443.2];
  NP=[0 0 0 0 0.3e15 3.5e15 3.8e15 2.8e15 3.0e15 3.1e15 ...
     3.4e15 3.5e15 6.8e15 8.9e15 12e15];
  FP=[0 0 0 0 0.001 0.019 0.056 0.140 0.228 0.303 0.384 0.364 0.450 0.519 0.545];
  nmed=[1 1 1 0.5 16.7 2.9 4.0 7.8 13.7 14.2 17.5 0.9 291.0 100.0 19.2];
  Cp=[0 0 7.42 7.36 7.22 6.93 6.53 5.77 4.99 4.23 3.42 3.36 2.46 1.73 1.45];
                                  %monomero nas particulas mol/L
  diamdist=[0 100 100 200 200 300 300 400 400 500 500 600 600 700 700 800 800 900
           DistT21V=[0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 17.6 17.6 8.5 8.5 36.4 36.4 29.1 29.1 ...
          DistT21N=[0 0 0 0 0 0 62 62 14 14 33 33 16 16 3 3 0 0 ...
           0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/128*3.0e15; % part/L 180 min
  DistT30N=[0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 5 5 17 17 6 6 3 3 ..
           1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/32*3.5e15; % part/L 270min
  Distfinalv=[0.0 0.0 2.1 2.1 7.8 7.8 1.8 1.8 0.0 0.0 0.0 0.0 4.6 4.6 14.0 14.0 5.1 ...
           5.1 7.1 7.1 57.6 57.6 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]; % porcentagem em volume
  DistfinalN=[1 1 74 74 60 60 5 5 0 0 0 0 2 2 4 4 1 1 ...
           1 1 6 6 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/154*12e15; % part/L
  Composiçao do Ensaio BAS05
   %Massas Iniciais (Reator)
     Mi0 = 0;
                                      % Iniciador (kq)
     Ms0 =0.7*0.00116+0.3*0.00024;
                                      % Emulsificante (kq)
     Ma0 =0.0;
                                                        %BuA
                                      % Monomero A (kq)
     Mb0 =0.0;
                                      % Monomero B (kg)
                                                        %Sty
     M = 0 = 0.0;
                                      % Monomero C (kg)
                                                        %?
     Mw0 =0.15901+0.3*0.00116+0.7*0.00024;
                                      % Agua
                                              (kg)
     Maa0=0.00444;
                                      % Ac Acrilico (kg)
   %Corrente 1 - Preemulsao
     Mw1
         =(0.09978+0.3*0.01494+0.7*0.00299)*0.66578;
         =(0.35034)*0.66578i
     Ma1
     Mb1 = (0.35074)*0.66578;
     Mc1
         =0.0;
         =(0.7*0.01494+0.3*0.00299)*0.66578;
     Ms1
     Mddm1 = (0.00072) * 0.66578;
     Maa1 =(0.01083)*0.66578;
   %Corrente 2 - Iniciador
     Mw2 = (0.06612) * 0.50462;
     Mi2 = (0.002050)*0.50462;
   %Corrente 3 - Shot de Emulsificante
     Ms3 = (0.7*0.00549+0.3*0.00110);
     Mw3 =0.04670+(0.3*0.00549+0.7*0.00110);
     Mi3 =0.0006314;
  %Perfil de adiçao do Ensaio BAS05
   tinicial=0;
                    %Tempo Inicial da reação em segundos
     tfinal=21600;
                   % Final da reaçao em segundos (6h)
     ti1=0.0;
                    %Tempo Inicial da adiçao da Pre-Emulsao
     tf1=10800;
                    %Tempo Final
     ti2=0.0;
                    %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador
     tf2=12600;
                    %Tempo Final da adiçao de Iniciador
                    %Tempo Inicial da adiçao de Emulsificante
     ti3=15000;
     tf3=15020;
                    %Tempo Final Shot
  &Perfil de temperatura do Ensaio BASO5
  T=358;
                    %constante 85oC
```

```
112
```

```
case 'f'
                %AS23
  % dados experimentais do Ensaio AS23
   time=[0 5 10 20 30 50 80 110 140 180 210 240 270 300 330 360];
   diameter=[0 0 198.6 174.3 193.1 228.1 292.3 376.3 465.7 ...
          576.3 594.9 586.6 634.5 634.6 635.8 655.3];
  NP=[0 0 0 1.13e15 2.24e15 3.30e15 3.72e15 3.19e15 2.80e15 .
      2.70e15 3.16e15 3.85e15 3.18e15 3.26e15 3.26e15 2.93e15];
   FP=[0 0 0 0.013 0.030 0.059 0.107 0.159 0.224 0.337 ...
     0.435 0.509 0.531 0.549 0.552 0.548];
   nmed=[1 1 1 3.2 2.8 2.3 3.4 6.2 11.2 22.4 25.4 21.7 7.4 5.6 0.6 0];
   Cp=[0 0 7.23 6.86 6.55 6.25 5.78 5.31 4.70 3.65 2.60 1.81 1.57 1.38 1.35 1.40];
                                            %monomero nas particulas
   diamdist=[0 100 100 200 200 300 300 400 400 500 500 600 600 700 700 800 800 900 ...
           900 1000 1000 1100 1200 1200 1300 1300 1400 1400 1500 1500 1600]; %nm
   DistT21V=[0.0 0.0 0.2 0.2 0.8 0.8 0.0 0.0 13.9 13.9 46.6 46.6 38.5 38.5 ..
          DistT21N=[0 0 4 4 4 4 0 0 12 12 22 22 11 11 0 0 0 0 ...
            0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/53*2.7e15; % part/L 180 min
   DistT30V=[0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.4 2.4 53.8 53.8 33.3 33.3 0.0 0.0 ...
          8.7 8.7 1.7 1.7 0.0 0.0 0.0 0.0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]; % %v/v 270 min
   DistT30N=[0 0 0 0 1 1 0 0 13 13 160 160 60 60 0 0 7 7 ...
            1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/242*3.18e15; % part/L 270 min
   6.6 6.6 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]; % porcentagem em volume
   DistfinalN=[0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 28 28 13 13 1 1 1 1
            0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0]/44*3.26e15; % part/L
   %Composiçao do Ensaio AS23
   %Massas Iniciais (Reator)
     Mi0 = 0;
                                        % Iniciador (kq)
     Ms0 =0.7*0.013263+0.3*0.002614;
                                        % Emulsificante (kg)
                                                          %BuA
      Ma0 =0.0;
                                        % Monomero A (kq)
     Mb0 =0.0;
                                        % Monomero B (kg)
                                                          %Sty
     M = 0 = 0.0;
                                        % Monomero C (kg)
                                                          %?
     Mw0 =0.156726+0.3*0.013263+0.7*0.002614;
                                       % Agua
                                                (kg)
     Maa0=0.004649;
                                        % Ac Acrilico (kg)
   %Corrente 1 - Preemulsao
     Mw1 =0.116096+0.3*0.003336+0.7*0.000402;
     Ma1
         =0.232331;
     Mb1 =0.231798;
      Mc1
          =0.0;
         =0.7*0.003336+0.3*0.000402;
     Ms1
     Mddm1 =0.000464;
     Maa1 =0.006973;
   %Corrente 2 - Iniciador
     Mw2 =0.032285;
     Mi2 =0.001465;
   %Corrente 3 - Shot de Emulsificante
     Ms3 =0.1e-10;
     Mw3 =0.1e-10;
     Mi3 =0.1e-10;
   %Perfil de adiçao do Ensaio AS23
   tinicial=0;
                     %Tempo Inicial da reação em segundos
      tfinal=21600;
                    %
                          Final da reaçao em segundos (6h)
      ti1=0.0;
                     %Tempo Inicial da adiçao da Pre-Emulsao
     tf1=10800;
                     %Tempo Final
      ti2=0.0;
                     %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador
     tf2=12600;
                     %Tempo Final da adiçao de Iniciador
                     %Tempo Inicial da adiçao de Emulsificante
      ti3=16320;
     tf3=16330;
                     %Tempo Final Shot
   &Perfil de temperatura do Ensaio AS23
   T=358;
                     %constante 85oC
```

```
case 'g'
                %AS22
   % dados experimentais do Ensaio AS22
   time=[0 5 10 20 30 50 80 110 140 180 210 240 270 300 330 360];
   diameter=[0 0 274.3 770.3 435.2 419.8 484.7 668.4 635.3 737.1 ...
          747.9 812.3 796.7 967.0 739.7 791.9];
   NP=[0 0 0.47e15 0.05e15 0.65e15 1.2e15 1.5e15 0.9e15 .
      1.6e15 1.7e15 2.1e15 1.9e15 2.2e15 1.2e15 2.7e15 2.1e15];
   FP=[0 0.001 0.005 0.011 0.029 0.048 0.091 0.147 0.222 ...
      0.358 0.460 0.530 0.574 0.553 0.563 0.553];
   nmed=[1 1 21.3 167.6 33.0 12.3 15.5 36.4 30.4 56.5 49.6 51.5 34.8 0 5.5 0];
   Cp=[0 18.0 7.00 6.92 6.64 6.48 6.07 5.53 4.82 3.56 2.49 1.77 1.31 1.53 1.43 1.54];
                                               %monomero nas particulas
   diamdist=[0 0];
   diamdist=[0 0];
   DistT21V=[0 0];
   DistT21N=[0 0];
   DistT30V=[0 0];
   DistT30N=[0 0];
   DistfinalV=[0 0];
   DistfinalN=[0 0];
   &Composicao do Ensaio AS22
   %Massas Iniciais (Reator)
      Mi0 =0;
                                        % Iniciador (kg)
      Ms0 =0.7*0.01372+0.3*0.002684;
                                        % Emulsificante (kg)
      Ma0 = 0.0;
                                        % Monomero A (kg)
                                                           %B11A
      Mb0 =0.0;
                                        % Monomero B (kg)
                                                           %Sty
      Mc0 = 0.0;
                                        % Monomero C (kg)
                                                           %?
      Mw0 =0.135763+0.3*0.01372+0.7*0.002684;
                                        % Aqua
                                                 (kq)
                                        % Ac Acrilico (kg)
      Maa0=0.00482;
   %Corrente 1 - Preemulsao
      Mw1 =(0.156076+0.3*0.004468+0.7*0.000888)*0.76982;
          =(0.3118)*0.76982;
      Ma1
         =(0.3120)*0.76982;
      Mb1
      Mc1 =0.0;
      Ms1
          =(0.7*0.004468+0.3*0.000888)*0.76982;
      Mddm1 =(0.000626)*0.76982;
     Maa1 =(0.00936)*0.76982;
   %Corrente 2 - Iniciador
      Mw2 = (0.06434)*0.500;
Mi2 = (0.003164)*0.500;
   %Corrente 3 - Shot de Emulsificante
      Ms3 = 0.1e - 10i
      Mw3 = 0.1e - 10;
      Mi3 =0.1e-10;
   %Perfil de adicao do Ensaio AS22
   tinicial=0;
                     %Tempo Inicial da reação em segundos
      tfinal=21600;
                         Final da reaçao em segundos (6h)
                     8
      ti1=0.0;
                     %Tempo Inicial da adiçao da Pre-Emulsao
      tf1=10800;
                     %Tempo Final
      ti2=0.0;
                     %Tempo Inicial da adiçao de Iniciador
      tf2=12600;
                     %Tempo Final da adiçao de Iniciador
      ti3=16320;
                     %Tempo Inicial da adiçao de Emulsificante
                     %Tempo Final Shot
      tf3=16330;
   %Perfil de temperatura do Ensaio AS22
   T = 358i
                     %constante 85oC
otherwise
   disp('Wrong Input.');
   exit;
```

end

114

[ROa, ROb, ROc, ROpa, ROpb, ROs, ROi, ROddm, ROaa, ROw, PMa, PMb, PMc, PMi, PMs, ... PMddm,PMaa]=constantes('densidade'); Vr0 = (Ma0/ROa) + (Mb0/ROb) + (Mc0/ROc) + (Ms0/ROs) + (Mi0/ROi) + (Mw0/ROw) + (Maa0/ROaa);%Vreator ini (m3) Vrl=(Mal/ROa)+(Mbl/ROb)+(Mcl/ROc)+(Msl/ROs)+(Mdml/ROdm)+(Mwl/ROw)+(Maal/ROaa);%//Vcorrentel (preemulsao) %//Vcorrente2 (iniciador) Vr2=(Mi2/ROi)+(Mw2/ROw); Vr3=(Ms3/ROs)+(Mw3/ROw)+(Mi3/ROi); %//Vcorrente3 (shot) O1=Vr1/(tf1-ti1);%Vazao (m3/s) O2=Vr2/(tf2-ti2); %Vazao (m3/s) Q3=Vr3/(tf3-ti3); %Concentraçoes Iniciais (Reator) CiO= (MiO/PMi)/VrO; % Iniciador (conc kmol/m3) CsO= (MsO/PMs)/VrO; % Emulsificante (conc kmol/m3) CaO= (MaO/PMa)/VrO; % Monomero A (conc kmol/m3) CbO= (MbO/PMb)/VrO; % Monomero B (conc kmol/m3) CcO= (McO/PMc)/VrO; % Monomero C (conc kmol/m3) Caa0=(Maa0/PMaa)/Vr0; % Ac Ac (conc kmol/m3) Fi0= (Mw0/ROw)/Vr0; % Fraçao de agua Vw =Vr0*Fi0; Ni0 =0; Nmona0 =Vr0*Ca0+1e-25; Nmonb0 =Vr0*Cb0+1e-25; Ns0 =Cs0*Vr0; %Concentrações Corrente 1 Cal= (Mal/PMa)/Vrl; % Monomero A (conc kmol/m3) Cbl= (Mbl/PMb)/Vrl; % Monomero B (conc kmol/m3) % Monomero B (conc kmol/m3) Ccl= (Mcl/PMc)/Vrl; % Monomero C (conc kmol/m3) Csl= (Msl/PMs)/Vrl; % Emulsificante (conc kmol/m3) Cddml= (Mddml/PMddm)/Vrl; % ddm (conc kmol/m3) Caal=(Maal/PMaa)/Vrl; % Ac Ac (conc kmol/m3) Fil= (Mwl/ROw)/Vrl; % Fraçao de agua %Concentracoes Corrente 2 Ci2= (Mi2/PMi)/Vr2; % Ini (conc kmol/m3) Fi2= (Mw2/ROw)/Vr2; % Fraçao de agua %Concentrações Corrente 3 Cs3= (Ms3/PMs)/Vr3; % Emul (conc kmol/m3) Ci3= (Mi3/PMi)/Vr3; % Ini (conc kmol/m3) Fi3= (Mw3/ROw)/Vr3; % Fraçao de agua %%%%%%%Aproximaçoes Iniciais%%%%%%%%% rnuc=10; %menor raio de particula(nm) rmax=810; %maior raio de particula(nm) deltar=2; %intervalos(nm) rnuc=rnuc*1e-9; %metros rmax=rmax*1e-9; %metros deltar=deltar*1e-9; %metros r=[rnuc:deltar:rmax]; %metros imax=length(r)-1; r(imax+1)=r(imax)+deltar; %%%%%%%definicao pivots e inicializaçao distribuicao%%%%%%%%% for i=1:imax rp(i)=(r(i)+r(i+1))/2;nmedio(i)=1; Np(i)=0;%particulas end; Np(1) = 10;

```
switch lower(saida)
   case 'condinicial'
                       %retorna condiçao inicial e imprime graficos experimentais @principal
       varargout={Np nmedio Vr0 Vw Ni0 Nmona0 Nmonb0 Ns0 tinicial tfinal};
       figure(1)
       hold on
       plot(time,diameter,'rx');
       xlabel('tempo (min)')
       ylabel('dpmedio(nm)')
       figure(2)
       hold on
       plot(time,NP,'rx');
       xlabel('tempo (min)')
       ylabel('Particulas/L latex')
       figure(3)
       hold on
       plot(time,FP,'rx');
       xlabel('tempo (min)')
       ylabel('Fraçao de Polimero')
       figure(4)
       hold on
       plot(time,nmed,'rx');
       xlabel('tempo (min)')
       ylabel('Nmedio (rad/part)')
       figure(5)
       hold on
       plot(time,Cp,'rx');
       xlabel('tempo (min)')
       ylabel('Monomero particulas (kmol/m3)')
       figure(6)
       hold on
       fracaofinal=(DistfinalN/(diamdist(2)-diamdist(1)));
       plot(diamdist,fracaofinal,'k-');
       xlabel('Diam(nm)')
       ylabel('F(r,t) Particulas/L latex/d(r) t=360min') %Particulas/L/nm
       figure(7)
       hold on
       fracaovfinal=(DistfinalV/(100*(diamdist(2)-diamdist(1))));
       plot(diamdist,fracaovfinal,'k-');
       xlabel('Diam(nm)')
ylabel('Fvol(r) t=360min')
                                    %VolPart(r)/VolPart(total)/nm
       figure(8)
       hold on
       fracaofinal2=(DistT21N/(diamdist(2)-diamdist(1)));
       plot(diamdist,fracaofinal2,'k-');
       xlabel('Diam(nm)')
       ylabel('F(r,t) Particulas/L latex/d(r) t=180min') %Particulas/L/nm
       figure(9)
       hold on
       fracaovfinal2=(DistT21V/(100*(diamdist(2)-diamdist(1))));
       plot(diamdist,fracaovfinal2,'k-');
       xlabel('Diam(nm)')
       ylabel('Fvol(r) t=180min') %VolPart(r)/VolPart(total)/nm
       figure(10)
       hold on
       fracaofinal3=(DistT30N/(diamdist(2)-diamdist(1)));
       plot(diamdist,fracaofinal3,'k-');
       xlabel('Diam(nm)')
       ylabel('F(r,t) Particulas/L latex/d(r) t=270min')
                                                        %Particulas/L/nm
       figure(11)
       hold on
       fracaovfinal3=(DistT30V/(100*(diamdist(2)-diamdist(1))));
       plot(diamdist,fracaovfinal3,'k-');
       xlabel('Diam(nm)')
       ylabel('Fvol(r) t=270min')
                                  %VolPart(r)/VolPart(total)/nm
```

```
figure(12)
hold on
plot(diamdist,fracaovfinal,'k-');
plot(diamdist,fracaovfinal2,'g-');
plot(diamdist,fracaovfinal3,'r-');
xlabel('Diam(nm)')
ylabel('Fvol(r)') %VolPart(r)/VolPart(total)/nm
case 'balanco' %balancomassa
varargout={Ql Q2 Q3 til ti2 ti3 tfl tf2 tf3 Fil Fi2 Fi3 Ci2 Cal Cbl Csl Cs3 Ci3};
otherwise
disp('Wrong Input.');
varargout={ };
end
```

%final da função

Arquivo: balancos.m

```
%-Realiza os balanços de acordo com as taxas
%-Simulação de modelo de polimerização em emulsão com BP
%-Giovane,2010
function [derivada]=balancos(tinicial,tfinal,condini);
global VOLUMES RAD Rnuc Nmic
                                  %Mantem a soluçao de fsolve armazenada como chute inicial
global tlast rp r fb Rpa Rpb ap Areae
fid = fopen('resultados.txt','w');
t=tinicial;
deltat=0.0001;
imax=(size(condini',1)-8)/2
                            %condini=Np,nmedio,Y
for i=1:imax
   Np(i,1)=condini(i);
end;
for i=imax+1:2*imax
   nmedio(i-imax,1)=condini(i);
end;
for i=(2*imax+1):(2*imax+8)
   Y(i-2*imax,1)=condini(i); %Y = Vr,Vw,Ni,Nmona,Nmona0,Nmonb0,Ns0
end;
while t <= tfinal,</pre>
if t<=10
   deltat=0.0001;
end
if t>10 & t<=150
   deltat=0.001;
end
if t>150 & t<=10000
   deltat=0.01;
end
if t>10000
   deltat=0.1;
end
[PMa, PMb, ROa, ROb, ROpa, ROpb, kd, kpaa, kpbb, kpab, kpba, ....
 Pi,Na,Dwa,Dwb,ktraa,ktrab,ktrba,ktrbb,ktaa,ktab, ...
     ktbb,ktba,z,jcrit,ae,CMC,fke,fmic,rmic,ns,f]=constantes('balanco');
Vr=Y(1);
                      %Y = Vr, Vw, Ni, Nmona, Nmona0, Nmonb, Nmonb0, Ns0
Xa = (Y(5) - Y(4)) / Y(5);
Xb = (Y(7) - Y(6)) / Y(7);
Nmona0=Y(5);
Nmonb0=Y(7);
Vr=Y(1);
Fi=Y(2)/Y(1);
Ns0=Y(8);
Vw=Y(2);
Ci=Y(3)/Vr;
fb=Y(7)/(Y(7)+Y(5));
Ma0=Y(5)*PMa;
Mb0=Y(7)*PMb;
Ma=Y(4)*PMa;
Mb=Y(6)*PMb;
RAD=[1e20 1e20]; %chute inicial
[Cpa,Cpb,Caqa,Caqb]=particao(Xa,Xb,Ma0,Mb0,Vr,Fi);
pa=kpba*Cpa/(kpba*Cpa+kpab*Cpb);
pb=kpab*Cpb/(kpab*Cpb+kpba*Cpa);
pwa=kpba*Caqa/(kpba*Caqa+kpab*Caqb);
pwb=kpab*Caqb/(kpab*Caqb+kpba*Caqa);
```

```
[RTent,Rjcritmenos,RTag,Nmic,kam, ...
                 keN, RTaq2, Rlaq]=radaqua(Caqa, Caqb, Cpa, Cpb, kpaa, kpbb, kpba, kpab, pwa, pwb, ....
                                         ktaa, ktbb, ktba, ktab, fke, Pi, Dwa, Dwb, Na, rp, Np, PMa, PMb, ...
                                         ROa, ROb, fmic, rmic, Ns0, CMC, Vw, ae, ns, Vr, z, jcrit, f, kd, ...
                                         Ci,nmedio,ktraa,ktrbb,ktba,ktrab,pa,pb,imax,t,Ma0, ...
                                         Mb0,Ma,Mb);
derivadaN=balancopopulacional(t,Np,r,Xa,Xb,Nmona0,Nmonb0,Vr,Fi,kpaa,kpbb,kpab,kpba,PMa,PMb,...
                                ROpa, ROpb, Pi, Na, Cpa, Cpb, pa, pb, nmedio, pwa, pwb, Caqa, Caqb, kam, ...
                                Nmic, RTent, Rjcritmenos);
derivadaM=balancomassa(t,Y,PMa,PMb,ROa,ROb,ROpa,ROpb,kd,kpaa,kpab,kpbb,kpba,pa,pb,pwa,pwb,...
                        nmedio,Np,Cpa,Cpb,Caqa,Caqb,RTaq,Na);
tempr=0;
deltatempr=deltat/20;
while tempr<=(deltat)</pre>
       derivadaR=balancoradics(t,nmedio,Pi,rp,Na,Dwa,Dwb,pwa,pwb,pa,pb,RTent,Cpa,Cpb,ktraa,...
                                 ktrab, ktrba, ktrbb, kpaa, kpab, kpba, kpbb, ktaa, ktab, ktba, ktbb, z, ...
                                 jcrit,fke,PMa,PMb,ROa,ROb);
       nmedio(1)=max(1,nmedio(1)+derivadaR(1)*deltatempr);
       for i=2:imax
          nmedio(i)=max(0,nmedio(i)+derivadaR(i)*deltatempr);
       end
       tempr=tempr+deltatempr;
end
for i=1:8
    Y(i)=max(0,Y(i)+derivadaM(i)*deltat);
end
for i=1:imax
    Np(i)=max(0,Np(i)+derivadaN(i)*deltat);
end
Nptotal=0;
Vptotal=0;
dp=0;
dp2=0;
dp3=0;
dp4=0;
dp6=0;
dp7=0;
nmedioT=0;
for i=1:imax
    Np(i) = max(0, Np(i));
    Nptotal=Nptotal+Np(i);
    dp=dp+rp(i)*2*Np(i);
    dp2=dp2+((rp(i)*2)^2)*Np(i);
    dp3=dp3+((rp(i)*2)^3)*Np(i);
    dp4=dp4+((rp(i)*2)^4)*Np(i);
    dp6=dp6+((rp(i)*2)^6)*Np(i);
    dp7=dp7+((rp(i)*2)^7)*Np(i);
    nmedioT=nmedioT+nmedio(i)*Np(i);
    Vp(i)=4/3*Pi*(rp(i)^3)*Np(i);
    Vptotal=Vptotal+Vp(i);
end;
dpmedio=dp/Nptotal;
                               %-Numérico
ds=dp3/dp2;
                               %-Sauter
dw=dp4/dp3;
                               %-Em peso
dv=(dp3/Nptotal)^{(1/3)};
                               %-Volumétrico
dz=(dp7/dp6);
                               %-d76
nmedioTf=nmedioT/Nptotal;
```

```
if t-tlast>=400
tlast=t;
%%Y = Vr,Vw,Ni,Nmona,Nmona0,Nmonb,Nmonb0,Ns0
Fpol=((Ma0-Ma)+(Mb0-Mb))/(Ma0+Mb0+Vw*988);
saida=[t/60; dpmedio/le-9; dv/le-9; Nptotal/(Y(1)*1000); nmedioTf; (Cpa+Cpb); Fpol];
fprintf(fid,'%4.1f %6.2f %6.2f %6.2f %6.2f %6.2f %6.5f\n',saida); %t em min, dpmedio em nm
figure(1)
hold on
plot(t/60,dv/1e-9,'k.-');
xlabel('tempo (min)')
ylabel('dpmedio(nm)')
figure(2)
hold on
plot(t/60,Nptotal/(Y(1)*1000),'k.-');
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Particulas/L latex')
figure(3)
hold on
plot(t/60,Fpol,'k.-');
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Fraçao de Polimero')
figure(4)
hold on
plot(t/60,nmedioTf,'k.-');
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Nmedio')
figure(5)
hold on
plot(t/60,Cpa+Cpb,'k.-');
xlabel('tempo (min)')
ylabel('Monomero particulas (kmol/m3)')
if t>=21000
   deltax=(rp(2)-rp(1))*2;
   figure(6)
   hold on
   plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Np/(Y(1)*1000)/(deltax*le9),'k-');
   figure(7)
   hold on
   plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Vp/Vptotal/(deltax*le9),'k-');
   figure(12)
   hold on
   plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Vp/Vptotal/(deltax*le9),'k-');
end
if t>10550 & t<=11050
   deltax=(rp(2)-rp(1))*2;
   figure(8)
   hold on
   plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Np/(Y(1)*1000)/(deltax*le9),'k-');
   figure(9)
   hold on
   plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Vp/Vptotal/(deltax*le9),'k-');
   figure(12)
   hold on
  plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Vp/Vptotal/(deltax*le9),'g-');
end
```

```
if t>15950 & t<=16450
  deltax=(rp(2)-rp(1))*2;
  figure(10)
  hold on
  plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Np/(Y(1)*1000)/(deltax*le9),'k-');
  figure(11)
  hold on
```

```
plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Vp/Vptotal/(deltax*le9),'k-');
 figure(12)
   hold on
  plot(2*rp(1:length(rp))*le9,Vp/Vptotal/(deltax*le9),'r-');
end
figure(13)
hold on
\texttt{plot3(2*rp(1:length(rp))*le9,(t/60)*ones(size(rp(1:length(rp)))),Np);}
xlabel('Diametro de partícula (nm)')
ylabel('tempo (min)')
zlabel('Npartics')
figure(14)
hold on
plot3(2*rp(1:length(rp))*1e9,(t/60)*ones(size(rp(1:length(rp)))),Vp*1000);
xlabel('Diametro de partícula (nm)')
ylabel('tempo (min)')
zlabel('Dist partics vol (L)')
end
t=t+deltat;
t
end
fclose(fid);
```

%final da função

Arquivo: constantes.m

```
%-Constantes cineticas e parametros
%-Simulação de modelo de polimerização em emulsão com BP
%-Giovane,2010
function [varargout]=constantes(saida)
global T fb
%A=Acrilato, B=Estireno
**------Sonstantes Universais------*/
R=8.314510;% Constante em J/molK-Lange`s Handbook of Chemistry 15ed, 1999Na=6.0221367e26;% Avogadro (molecs/kmol)-Lange`s Handbook of Chemistry 15ed, 1999
Pi=3.14159;
ROa=895.0;% A de Butila @ 25oC - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6ed,2002ROb=870.2;% Estireno @ 60oC - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6ed,2002ROaa=1018;% Ac Acril @ 50oC - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6ed,2002ROw=988.03;% Agua @50oC - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6ed,2002
              % AB polimero - Ullmann's
ROpa=1060;
ROpb=1050;
              % S polímero – Ullmann's
ROc = 1000;
              % Inibidor aprox
ROs=1000;
              % Surfac aprox
ROi=2500;
              % Ini aprox
ROddm=1000;
             % CTA aprox
**-----Pesos Moleculares (kg/kmol) ------
PMa=128.17; % Acrilato de Butila
PMb=104.153; % Estireno
PMaa=72; % Acido Acrilico
PMi=225; % Iniciador
PMi=225;
              % Iniciador
PMs=1350;
              % Emulsificante (medio ponderado)
PMc=120;
              ୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡୡ
PMddm=120;
             ୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫୫
%/*-----Ponstantes Partiçao------*/
%Acrilato
Kda=471; % arbina et al 1997
Kpa=724; % arbina et al 1997
%Estireno
Kdb=2714; % arbina et al 1997
Kpb=1629; % arbina et al 1997
%/*-----Decomposicao Iniciador-----*/
kd=1.8e17*exp(-34100/(1.987*T)); %[1/s] persulfato de sodio antonio carlos
f=exp(-0.92*fb); %Ginsburger, 2003
%------%%
kpbb=4.57e7*exp(-3921/T);
rab=exp(1.3510-1034.1/T); %Wang e Hutchinson, 2010
rba=exp(0.05919-131.6/T); %Wang e Hutchinson, 2010
kpab=kpaa/rab;
kpba=kpbb/rba;
%------%
zA=1;
                     %Araujo&Giudici,2003-Gilbert,1995
                      %Thickett&Gilbert,2007
zB=2i
z=floor((zA+zB)/2);
                      %Araujo&Giudici,2003-Gilbert,1995
jcritA=8;
icritB=5;
                      %Thickett&Gilbert,2007
jcrit=floor((jcritA+jcritB)/2);
Dwa=1.1e-9;
                      %m2/s Araujo&Giudici,Reinaldo,2003
Dwb=1.5e-9;
                      %m2/s Zeaiter etal.,2002
```

```
fmic=(0.06e-5);
fke=7;
%-----%
adicais transferencia-----%
ktraa=5e-3*exp(7.45 -2405/T); %m3/kmol.s Ginsburger etal,2003
ktrbb=8.636e-3*exp(20.8 -6723/T); %m3/kmol.s Meadows 2003
ktrba=(ktraa*ktrbb)^0.5;
ktrab=(ktraa*ktrbb)^0.5;
   ------Radicais terminaçao-----%
8---
ktaa=7.5e14*exp(-9216/T); %Casella,1999
ktbb=1.341e10*exp(-1725/T); %Taylor et al,2010
ktba=(ktaa*ktbb)^0.5;
ktab=(ktaa*ktbb)^0.5;
%-----Emulsificante-----%
cmc=0.00026793; %kmol/m3 medido tensiometro ponderado
rmic=2.5e-9;
               %ginsburger,2003 Gilbert,1995
ae=5.7e-19;
ns= 4*Pi*(rmic^2)/ae;
%------SAIDAS-----%
switch lower(saida)
                            %setps
   case 'densidade'
      varargout={ROa ROb ROc ROpa ROpb ROs ROi ROddm ...
                ROaa ROw PMa PMb PMc PMi PMs PMddm PMaa};
   case 'particao' %particao
      varargout={PMa PMb ROa ROb ROpa ROpb Kpa Kpb Kda Kdb};
   case 'balanco'
                          %balancos
      varargout={PMa PMb ROa ROb ROpa ROpb kd kpaa kpbb kpab kpba Pi Na Dwa Dwb ktraa ..
                 ktrab ktrba ktrbb ktaa ktab ktbb ktba z j<br/>crit ae cmc fke fmic rmic n<br/>s f};
   otherwise
      disp('Wrong Input.')
end
```

%final da função

Arquivo: particao.m

function [Cpa,Cpb,Caqa,Caqb]=particao(Xa,Xb,Ma0,Mb0,Vr,Fi)

global VOLUMES T

[PMa, PMb, ROa, ROb, ROpa, ROpb, Kpa, Kpb, Kda, Kdb] = constantes('particao');

```
Vw=Vr*Fi;
   Va=(1-Xa)*Ma0/ROa;
                                          &Conhecidos
   Vb=(1-Xb)*Mb0/ROb;
   Vpol=(Xa*Ma0/ROpa)+(Xb*Mb0/ROpb);
                                          °
Ma=max(1e-30,(1-Xa)*Ma0);
Mb=max(le-30,(l-Xb)*Mb0);
ROm = (Ma/(Ma+Mb)) * ROa + (Mb/(Ma+Mb)) * ROb;
ROp=(Ma0/(Ma0+Mb0))*ROpa+(Mb0/(Ma0+Mb0))*ROpb;
PM=(Ma/(Ma+Mb))*PMa+(Mb/(Ma+Mb))*PMb;
X = (PMa*(Ma0-Ma)+PMb*(Mb0-Mb)) / (PMa*Ma0+PMb*Mb0);
Xc=0.09;
if (X<=Xc)
   Mp1=(1-Xc)*ROm/(((1-Xc)+(Xc*ROm/ROp))*PM);
else
   Mpl=(1-X)*ROm/(((1-X)+(X*ROm/ROp))*PM);
end
Mp=max(0,Mp1);
Cpa=max(0,real((Ma/(Ma+Mb))*Mp));
Cpb=max(0,real((Mb/(Ma+Mb))*Mp));
Vp=max(le-25,real(Vpol/(l-(Cpa*(PMa/ROa)+Cpb*(PMb/ROb)))));
Vpa=max(le-25,real(Cpa*(PMa/ROa)*Vp));
Vpb=max(le-25,real(Cpb*(PMb/ROb)*Vp));
Vaq=max(le-25,real(Vw/(l-Vpa/(Vp*Kpa)-Vpb/(Vp*Kpb))));
Vaqa=max(1e-25,real(Vaq*Vpa/(Vp*Kpa)));
Vaqb=max(1e-25,real(Vaq*Vpb/(Vp*Kpb)));
Vda=max(1e-25,real(Va-Vpa-Vaqa));
Vdb=max(le-25,real(Vb-Vpb-Vaqb));
Vd=max(le-25,real(Vda+Vdb));
VOLUMES(1)=Vaq;
VOLUMES(2)=Vp;
VOLUMES(3)=Vd;
VOLUMES(4)=Vpa;
VOLUMES(5)=Vpb;
VOLUMES(6)=Vda;
VOLUMES(7)=Vdb;
VOLUMES(8)=Vaga;
VOLUMES(9)=Vaqb;
%VOLUMES = fsolve(@expressoes,VOLUMES,optimset('Display','off'),Kda,Kdb,...
                  Kpa,Kpb,Vw,Va,Vb,Vpol);
        Vaq=VOLUMES(1);
        Vp=VOLUMES(2);
        Vd=VOLUMES(3);
        Vpa=VOLUMES(4);
        Vpb=VOLUMES(5);
        Vda=VOLUMES(6);
        Vdb=VOLUMES(7);
        Vaga=VOLUMES(8);
        Vaqb=VOLUMES(9);
        Cpa=max(1E-25,real((Vpa/Vp)/(PMa/ROa)));
        Cpb=max(1E-25,real((Vpb/Vp)/(PMb/ROb)));
        Caqa=max(1E-25,real((Vaqa/Vaq)/(PMa/ROa)));
        Caqb=max(1E-25,real((Vaqb/Vaq)/(PMb/ROb)));
```

function F = expressoes(Vol,Kda,Kdb,Kpa,Kpb,Vw,Va,Vb,Vpol)

```
F(1)=Va/(1+(Vol(1)/(Vol(2)*Kpa))+(Vol(1)*Kda/(Vol(2)*Kpa)))-Vol(4);
F(2)=Vb/(1+(Vol(1)/(Vol(2)*Kpb))+(Vol(1)*Kdb/(Vol(2)*Kpb)))-Vol(5);
F(3)=Vol(3)*Vol(4)*Kda/(Vol(2)*Kpa)-Vol(6);
F(4)=Vol(3)*Vol(5)*Kdb/(Vol(2)*Kpb)-Vol(7);
F(5)=Vol(1)*Vol(4)/(Vol(2)*Kpa)-Vol(8);
F(6)=Vol(1)*Vol(5)/(Vol(2)*Kpb)-Vol(9);
F(7)=Vw+Vol(8)+Vol(9)-Vol(1);
F(8)=Vpol+Vol(4)+Vol(5)-Vol(2);
F(9)=Vol(6)+Vol(7)-Vol(3);
```

%final da função

Arquivo: radaqua.m

%Calculo da concentraçao de radicais na fase aquosa %Equaçoes de Araujo e Giudici,2003/2004 %%%calculado para jcrit de sty/bua function [RTent,Rjcritmenos,RTaq,Nmic, ... =radaqua(Caqa,Caqb,Cpa,Cpb,kpaa,kpbb,kpba,kpab,pwa, ... kam, keN, RTag2, R1ag] pwb, ktaa, ktbb, ktba, ktab, fke, Pi, Dwa, Dwb, Na, ... rp,Np,PMa,PMb,ROa,ROb,fmic,rmic,Ns0,CMC, ... Vw,ae,ns,Vr,z,jcrit,f,kd,Ci,nmedio,ktraa, ... ktrbb,ktrba,ktrab,pa,pb,imax,t,Ma0,Mb0,Ma,Mb) global RAD T RTent Rjcritmenos Nmic ap Areae Dw=Dwa*pwa+Dwb*pwb; kpa=kpaa*pwa+kpba*pwb; kpb=kpab*pwa+kpbb*pwb; ktaq=ktaa*pwa*pwa+ktab*pwa*pwb+ktba*pwb*pwa+ktbb*pwb*pwb; %m3/kmol.s kfma=ktraa*pa+ktrba*pb; %m3/kmol.s kfmb=ktrab*pa+ktrbb*pb; %m3/kmol.s ntotal=0; keN=0; ap=0; Nptotal=0; Temp=0; for i=1:imax rs(i)=rp(i)/(max(1e-3,(1-(PMa*Cpa/ROa)-(PMb*Cpb/ROb)))))^(1/3); % Immanuel 2002 ntotal=ntotal+nmedio(i)*Np(i); keN=keN+fke*4*Pi*Dw*Na*rs(i)*Np(i); ap=ap+4*Pi*(rs(i)^2)*Np(i); Nptotal=Nptotal+Np(i); end Nmic=max(0,real((Ns0*Na-CMC*Vw*Na-ap/ae)/ns)); kam=fmic*4*Pi*Dw*Na*rmic; RTaq2=(((kd*Ci)/ktaq)^0.5)*Vr; %chute inicial RAD(2)=RTaq2; RAD(1)=RTaq2; Raqs = fsolve(@expressoes,RAD,optimset('Display','off'),Caqa,Caqb,Cpa,Cpb,... kpa,kpb,ktaq,keN,kam,Nmic,Vr,Na,z,jcrit,f,kd,Ci,ntotal,kfma,kfmb); RTaq=max(0,real(Raqs(2)))*Vr; Rlaq=max(0,real(Raqs(1)))*Vr;

```
function F = expressoes(RAD,Caqa,Caqb,Cpa,Cpb,kpa,kpb,ktaq,keN,kam, ...
                        Nmic,Vr,Na,z,jcrit,f,kd,Ci,ntotal,kfma,kfmb)
global RTent Rjcritmenos
alfa=(kpa*Caqa+kpb*Caqb)/((kpa*Caqa)+(kpb*Caqb)+ktaq*RAD(2));
beta=(kpa*Caqa+kpb*Caqb)/((kpa*Caqa)+(kpb*Caqb)+ktaq*RAD(2)+(keN+kam*Nmic)/(Vr*Na));
if z==1
      \texttt{F(1)=((2*f*kd*Ci)+(ntotal/Na*Vr)*(kfma*Cpa+kfmb*Cpb))/((kpa*Caqa)+(kpb*Caqb)+ \ldots)}
            ktaq*RAD(2)+(keN+kam*Nmic)/(Vr*Na))-RAD(1); %Rlaq
      F(2)=RAD(1)*(1+((kpa*Caqa+kpb*Caqb)/((kpa*Caqa)+(kpb*Caqb)+ktaq*RAD(2)+ \ldots))
           (keN+kam*Nmic)/(Vr*Na)))+beta^2+beta^3+beta^4)-RAD(2); %RTaq
      RTent=max(0,real((RAD(2))*Vr));
end
if z>1
      F(1)=((2*f*kd*Ci)+(ntotal/Na*Vr)*(kfma*Cpa+kfmb*Cpb))/((kpa*Caqa)+(kpb*Caqb)+ ...
            ktaq*RAD(2))-RAD(1); %Rlaq
      F(2)=RAD(1)*(1+((kpa*Caqa+kpb*Caqb)/((kpa*Caqa)+(kpb*Caqb)+ktaq*RAD(2)+ \ldots)
            (keN+kam*Nmic)/(Vr*Na)))+beta^2+beta^3+beta^4)-RAD(2);
      RTent=max(0,real((RAD(2)-RAD(1))*Vr));
end
Rjcritmenos=max(0,real(RAD(1)*(beta^4)*Vr));
                                                              %kmol
```

Arquivo: balancopopulacional.m

```
%-Calculo do balanco populacional
8-Simulação de modelo de polimerização em emulsão com BP
%-Giovane,2010
function [derivadaN]=Balancopopulacional(t,condini,r,Xa,Xb,Nmona0,Nmonb0,Vr,Fi,kpaa, ...
                                      kpbb, kpab, kpba, PMa, PMb, ROpa, ROpb, Pi, Na, Cpa, ...
Cpb, pa, pb, nmedio, pwa, pwb, Caqa, Caqb, kam, Nmic, ...
                                      RTent,Rjcritmenos);
global VOLUMES Rnuc
global deltar
N=condini;
imax=size(N,1);
kpaw=kpaa*pwa+kpba*pwb;
kpbw=kpab*pwa+kpbb*pwb;
Rnuc=max(0,kam*Nmic*RTent+Na*Rjcritmenos*(kpaw*Caqa+kpbw*Caqb));
i=1;
derivadaN(1,1)=-(N(i)/deltar)*(nmedio(i)/(4*Pi*(r(i+1)^2)*Na))*(((kpaa*pa+kpba*pb)* ...
               Cpa*PMa/ROpa)+((kpab*pa+kpbb*pb)*Cpb*PMb/ROpb))+Rnuc;
for i=2:imax
   derivadaN(i,1)=(N(i-1)/deltar)*(nmedio(i-1)/(4*Pi*(r(i)^2)*Na))* ...
                 (((kpaa*pa+kpba*pb)*Cpa*PMa/ROpa)+((kpab*pa+kpbb*pb)*Cpb*PMb/ROpb))- ...
                 (N(i)/deltar)*(nmedio(i)/(4*Pi*(r(i+1)^2)*Na))*(((kpaa*pa+kpba*pb)* ...
                 Cpa*PMa/ROpa)+((kpab*pa+kpbb*pb)*Cpb*PMb/ROpb));
end
```

Arquivo: balancomassa.m

```
%-Calculo do balanco dos reagentes
%-Simulação de modelo de polimerização em emulsão com BP
%-Giovane,2010
function [derivadaM]=balancomassa(t,Y,PMa,PMb,ROa,ROb,ROpa,ROpb,kd,kpaa,kpab,kpbb,kpba,...
                              pa, pb, pwa, pwb, nmedio, Np, Cpa, Cpb, Caqa, Caqb, RTaq, Na)
%Y = Vr, Vw, Ni, Nmona, Nmona0, Nmonb, Nmonb0, Ns0
global VOLUMES Rpa Rpb
imax=size(Np,1);
kpa=kpaa*pa+kpba*pb;
kpb=kpab*pa+kpbb*pb;
kpaw=kpaa*pwa+kpba*pwb;
kpbw=kpab*pwa+kpbb*pwb;
ntotal=0;
for i=1:imax
   ntotal=ntotal+nmedio(i)*Np(i);
end
Rpa=max(0,kpa*Cpa*ntotal/Na+kpaw*Caqa*RTaq/Na);
Rpb=max(0,kpb*Cpb*ntotal/Na+kpbw*Caqb*RTaq/Na);
[Q1,Q2,Q3,ti1,ti2,ti3,tf1,tf2,tf3,Fi1,
      Fi2,Fi3,Ci2,Ca1,Cb1,Cs1,Cs3,Ci3]=dadosensaios('balanco');
if (t<ti1 | t>tf1)
   Q1=0;
end
if (t<ti2 | t>tf2)
   Q2=0;
end
if (t<ti3 | t>tf3)
  Q3=0;
end
derivadaM(1,1) = (1/ROpa-1/ROa)*Rpa*PMa + ...
              (1/ROpb-1/ROb)*Rpb*PMb +Q1 +Q2 +Q3;
                                                        %dVr/dt
derivadaM(2,1)= Q1*Fi1 + Q2*Fi2 + Q3*Fi3;
                                                        %dVw/dt ou d(VrFi)/dt
derivadaM(3,1)=-kd*Y(3) + Q2*Ci2 + Q3*Ci3;
                                                        %dNi/dt ou d(IVrFi)/dt
                                                        %dNmona/dt ou d(CaVr)/dt
derivadaM(4,1)=-Rpa
                     +
                         Q1*Cal;
derivadaM(5,1)=
                         Q1*Cal;
                                                        %dNmona0/dt ou d(Ca0Vr)/dt
                     +
derivadaM(6,1) = -Rpb
                     + 01*Cb1;
                                                        %dNmonb/dt ou d(CbVr)/dt
derivadaM(7,1) =
                     + Q1*Cb1;
                                                        %dNmonb0/dt ou d(Cb0Vr)/dt
derivadaM(8,1)=
                     + Q1*Cs1 + Q3*Cs3;
                                                        %dNs0/dt ou d(S0VrFi)/dt
```

Arquivo: balancoradics.m

```
%-Calculo do balanco dos radicais nas partículas
%-Simulação de modelo de polimerização em emulsão com BP
%-Giovane,2010
function [derivadaR]=balancoradics(t,nmedio,Pi,r,Na,Dwa,Dwb,pwa,pwb,pa,pb,RTent, ...
                              Cpa,Cpb,ktraa,ktrab,ktrba,ktrbb,kpaa,kpab, ...
                              kpba,kpbb,ktaa,ktab,ktba,ktbb,z,jcrit,fke,...
                              PMa, PMb, ROa, ROb)
global VOLUMES
imax=size(nmedio,1);
for i=1:imax
   rs(i)=r(i)/(max(le-3,(l-(PMa*Cpa/ROa)-(PMb*Cpb/ROb))))^(1/3);
end
n=1; % Immanuel,2002
for i=1:imax
   derivadaR(i,1)=(fke*4*Pi*(rs(i)^n)*Na*(Dwa*pwa+Dwb*pwb)*RTent)-...
                (3*Dwa/(rs(i)^2)*(ktraa*pa*nmedio(i)*Cpa+ktrba*pb*nmedio(i)*Cpa)/ ...
                (3*Dwa/(rs(i)^2)+(kpaa*Cpa+kpab*Cpb))+3*Dwb/(rs(i)^2)* ...
                (ktrab*pa*nmedio(i)*Cpb+ktrbb*pb*nmedio(i)*Cpb)/(3*Dwb/ ...
                (rs(i)^2)+(kpba*Cpa+kpbb*Cpb)))-2*(ktaa*pa*pa+ktba*pa*pb+ ...
                 ktab*pa*pb+ktbb*pb*pb)*(nmedio(i)^2)/((4/3)*Pi*(rs(i)^3)*Na);
end
```

Apêndice B

Medição da concentração micelar crítica de emulsificantes

As moléculas situadas no interior de um líquido estão, em média, sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, enquanto que as moléculas situadas na superfície são submetidas a forças de atração não balanceadas, com uma resultante dirigida para o interior da fase líquida. O módulo dessa força atuando perpendicularmente a uma unidade de comprimento de uma linha na superfície é chamado de tensão superficial do líquido. Ao adicionar um emulsificante tensoativo, este se distribui em toda extensão do líquido, sendo que uma parte se concentra na interface, quebrando a estrutura formada pela atração das moléculas e diminuindo a tensão superficial.

Aumentando-se a concentração de emulsificante resulta em correspondente diminuição da tensão superficial, até a saturação da solução. Neste momento, aumentos na concentração de emulsificante resultarão na formação de micelas, sem a correspondente diminuição da tensão superficial. Esta concentração de saturação é chamada de concentração micelar crítica (*CMC*).

Neste trabalho foram realizadas medições de *CMC* para diversos emulsificantes. O método utilizado foi o do anel de Du Nouy, utilizando tensiômetro digital Lauda-TD1. O princípio do método é a medição da tensão superficial de uma solução de emulsificante em ampla faixa de concentrações. As medições foram realizadas a uma temperatura ambiente de 26°C. A *CMC* é dada pela inflexão da curva de tensão superficial versus ln(concentração). Foram medidas as *CMC*s dos seguintes emulsificantes:

-Disponil 25S: Sal de sódio de sulfato de nonilfenol etoxilado contendo 25 mols de óxido de etileno, fornecido pela Cognis, em solução contendo 30% em massa de sólidos.

-Ultrawet 230: Nonilfenol etoxilado com 23 mols de óxido de etileno fornecido pela Oxiteno, em solução contendo 70% em massa de sólidos.

-Igepal CO-850: Nonilfenol etoxilado com 20 mols de óxido de etileno, fornecido pela Rhodia.

-Igepal CO880: Nonilfenol etoxilado com 30 mols de óxido de etileno, fornecido pela Rhodia.

-Abex EP-120: Sal de amônia de sulfato de nonilfenol etoxilado com 30 mols de óxido de etileno fornecido pela Rhodia, em solução contendo 30% em massa de sólidos.

A figura B.1 contém as curvas de tensão superficial versus ln(concentração) para os diferentes emulsificantes avaliados. A tabela B.1 sumariza os resultados da concentração micelar crítica obtidos.



Figura B.1 (continua) – Curva de tensão superficial versus logaritmo da concentração para os diferentes emulsificantes avaliados neste trabalho.



Figura B.1 (conclusão) – Curva de tensão superficial versus logaritmo da concentração para os diferentes emulsificantes avaliados neste trabalho.

Tabela B.1 – Concentra	ição micelar crítica	(<i>CMC</i>) dos	emulsificantes	avaliados neste trabalho
------------------------	----------------------	--------------------	----------------	--------------------------

Emulsificante	CMC _{medido} (g/l)	CMC _{base ativa} (g/l)	PM (g/mol)	CMC _{base ativa} (mol/l)
Disponil 25S	0,7215	0,2165	1440	1,503E-04
Ultrawet 230	0,5236	0,3665	1233	2,973E-04
Igepal CO 850	0,2301	0,2301	1101	2,090E-04
Igepal CO 880	0,1944	0,1944	1541	1,262E-04
ABEX EP 120	1,0289	0,3087	1638	1,885E-04