

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**A UTILIZAÇÃO DE INICIADORES MULTIFUNCIONAIS NA
POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química
como requisito parcial para obtenção de
grau de **Mestre em Engenharia Química**

RAFAEL ARIOLI

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2004.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RAFAEL ARIOLI

**A UTILIZAÇÃO DE INICIADORES MULTIFUNCIONAIS NA
POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO**

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2004.

**“A UTILIZAÇÃO DE INICIADORES MULTIFUNCIONAIS NA
POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO”**

por

Rafael Arioli

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de

Mestre em Engenharia

Especialidade **Engenharia Química**

Área de Concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**

e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, D. Sc.
Orientador

Prof. Agenor Furigo, D. Sc.
Coord. Do Curso de Pós-Graduação em Eng. Química

Banca Examinadora:

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, D. Sc.

Prof. Ariovaldo Bolzan, D. Sc.

Prof. Marcos Marcelino Mazzucco, D. Sc.

Florianópolis SC, 27 de fevereiro de 2004.

Agradecimentos

Ao professor Ricardo Antonio Francisco Machado, pela orientação, ajuda e conhecimentos transmitidos, além de toda a amizade.

Ao Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade oferecida.

Ao Laboratório de Controle de Processos (LCP/EQA/UFSC) por fornecer um excelente suporte físico para o desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

A meus pais Flavio Ademar Arioli e Nilva Maria Faggion Arioli por todo o incentivo e suporte, além é claro de todo o amor.

A meus irmãos Paola Faggion Arioli e Flavio Ademar Arioli Filho.

À futura socióloga Marcia Ventura, pela companhia, amor e carinho demonstrados nos últimos anos.

À futura engenheira química Fernanda Ernandes Corradi por todo o companheirismo e a colaboração na parte experimental.

Ao futuro doutor André Lourenço Nogueira por toda a ajuda, ensinamentos e amizade.

Às futuras doutoras Ana Paula Meneguelo e Cintia Marangoni pela amizade e enormes contribuições na parte computacional.

Aos demais companheiros do LCP, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, seja na forma de informações, ensinamentos, discussões ou pela amizade demonstrada.

E finalmente uma lembrança especial ao nosso saudoso amigo Carlos Henrique Neves.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO _____	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	21
2.1	Modelagem Matemática da Reação de Polimerização Via Radicais Livres com Iniciadores Mono e Multifuncionais _____	21
2.2	Estratégias para Controle das Propriedades do Polímero Final _____	29
3	MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES _____	36
3.1	Modelagem Matemática para Iniciador Monofuncional _____	36
3.1.1	Modelagem Matemática para Polimerização do Estireno via Radicais Livres com Iniciador Monofuncional _____	37
3.1.1.1	Mecanismo Cinético _____	37
3.1.2	Modelagem Matemática para Iniciador Bifuncional _____	45
3.1.3	Modelagem para Coquetel de Iniciadores _____	59
4	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO _____	60
4.1	O Método de Powell _____	60
5	MATERIAIS E MÉTODOS _____	67
5.1	Reações de Polimerização para Validação dos Modelos Cinéticos Propostos ____	67
5.1.1	Reações de Polimerização em Ampolas _____	68
5.1.2	Definição dos Iniciadores Utilizados e Condições Reacionais para Validação da Modelagem Matemática _____	69
5.1.3	Procedimento para Análise Gravimétrica _____	73
5.1.4	Procedimento para Determinação do Peso Molecular do Polímero _____	74
5.2	Unidade Experimental de Polimerização em Suspensão _____	78
5.3	Parâmetros Cinéticos Utilizados na Modelagem _____	79
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	83
6.1	Validação dos Modelos Cinéticos Propostos _____	83
6.1.1	Modelagem Matemática para um Único Iniciador _____	83
6.1.1.1	Iniciador Monofuncional _____	83
6.1.1.2	Iniciador Bifuncional _____	86

6.1.2	Validação dos Modelos para Coquetel de Iniciadores	88
6.1.2.1	Coquetel de Iniciadores Monofuncionais	88
6.1.2.2	Coquetel de Iniciador Bifuncional com Iniciador Monofuncional	91
6.1.3	Validação do Modelo quanto ao Peso Molecular	94
6.2	Resultados do Algoritmo de Otimização	97
6.2.1	Reação com Iniciador Monofuncional	97
6.2.2	Reação com Iniciador Bifuncional	99
6.2.3	Reação com Coquetel de Iniciadores Monofuncionais	100
6.2.4	Reação com Coquetel de Iniciador Monofuncional com Bifuncional	102
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	106
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
9	APÊNDICE A	121
9.1	Introdução a Polímeros e Processos de Polimerização	122
9.1.1	Histórico	122
9.1.2	Classificação dos Polímeros	123
9.1.2.1	Plásticos	123
9.1.2.2	Elastômeros ou Borrachas	123
9.1.2.3	Fibras	124
9.1.2.4	Resinas	124
9.1.3	Mecanismos de Polimerização	124
9.1.4	Processos de Polimerização	125
9.1.4.1	Polimerização em Massa	125
9.1.4.2	Polimerização em Solução	125
9.1.4.3	Polimerização em Emulsão	125
9.1.4.4	Polimerização em Suspensão	126
9.1.4.5	Polimerização Interfacial	126
9.2	Poliestireno e Poliestireno Expansível (EPS)	127
9.2.1	Polimerização do Estireno	127
9.2.2	Tipos e Aplicações do Poliestireno	127
9.3	Polimerização do Estireno em Suspensão	129
9.4	Etapas da Reação de Polimerização do Estireno	131

9.4.1	Reações de Polimerização em Cadeia _____	132
9.4.1.1	Etapa de Iniciação _____	132
9.4.1.2	Etapa de Propagação _____	133
9.4.1.3	Etapa de Terminação _____	133
9.4.2	Fenômenos Cinéticos das Reações de Polimerização Relacionados à Difusão _____	134
9.4.2.1	Efeito Gaiola (<i>Cage Effect</i>) _____	134
9.4.2.2	Efeito Gel (<i>Gel Effect</i>) _____	135
9.4.2.3	Efeito Vítreo (<i>Glass Effect</i>) _____	136
10	APÊNDICE B _____	137
10.1	Identificação do Sistema Reacional para Fins de Controle da Reação de Polimerização _____	138
10.2	Identificação do Sistema em Malha Aberta _____	139
10.2.1	Cálculo do Tempo Morto _____	140
10.2.2	Definição do Modelo do Processo _____	141
10.3	Ajuste dos Parâmetros do Controlador _____	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Fluxograma lógico do algoritmo de otimização de Powell.	63
Figura 4.2 - Fluxograma da estratégia de otimização	66
Figura 5.1 – Ampola utilizada para conduzir as reações de polimerização em massa	68
Figura 5.2 – Esquema experimental utilizado nas polimerizações em massa	69
Figura 5.3 - Viscosímetro Ubbelohde	76
Figura 5.4 – Reator utilizado para reações em suspensão (Mazzucco, 2003).	79
Figura 6.1 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO]_0 = 0,0075$ gmol/L a diferentes temperaturas	84
Figura 6.2 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas	84
Figura 6.3 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256]_0 = 0,0075$ gmol/L a diferentes temperaturas	86
Figura 6.4 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas	87
Figura 6.5 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO + TBP]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.	89
Figura 6.6 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO + TAEC]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.	89
Figura 6.7 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO + TBEC]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.	90
Figura 6.8 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256 + TBP]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.	92
Figura 6.9 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256 + TAEC]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.	92
Figura 6.10 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256 + TBEC]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.	93
Figura 10.1 - Diagrama de blocos do sistema de controle	138
Figura 10.2 - Curva de resposta do sistema para reator apenas com água	139

Figura 10.3 – Gráfico da temperatura versus tempo para ajuste dos parâmetros do controlador pelo método ITAE _____	144
Figura 10.4 – Gráfico da abertura das válvulas para ajuste do controlador pelo método ITAE _____	144
Figura 10.5 – Gráfico da temperatura versus tempo para ajuste dos parâmetros do controlador pelo método <i>Cohen & Coon</i> _____	147
Figura 10.6 – Gráfico da abertura das válvulas para ajuste do controlador pelo método <i>Cohen & Coon</i> _____	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Principais informações sobre os iniciadores utilizados _____	70
Tabela 5.2 – Iniciadores, temperaturas e concentrações utilizadas nas reações _____	72
Tabela 5.3 – Iniciadores, temperaturas e concentrações utilizadas para coquetéis de iniciadores _____	73
Tabela 5.4 – Relações e expressões para cálculo das viscosidades relativas e peso molecular viscosimétrico _____	76
Tabela 5.5 – Medidas de tempo para amostra L-256 + TAEC a 100°C e 0,01 gmol/l ____	77
Tabela 5.6 – Viscosidades para amostra L-256 + TAEC a 100°C e 0,01 gmol/l _____	77
Tabela 5.7 – Constantes, viscosidade intrínseca e peso molecular para amostra L-256 + TAEC a 100°C e 0,01 gmol/L _____	78
Tabela 6.1 - Pesos moleculares médios viscosimétricos, ponderais simulados e erros médios quadráticos. _____	96
Tabela 6.2 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador monofuncional BPO _____	97
Tabela 6.3 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador monofuncional BPO _____	98
Tabela 6.4 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador monofuncional BPO _____	98
Tabela 6.5 - Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador bifuncional L-256 _____	99
Tabela 6.6 - Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador bifuncional L-256 _____	99
Tabela 6.7 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBP) _____	100
Tabela 6.8 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBP) _____	100
Tabela 6.9 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBP) _____	101

Tabela 6.10 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TAEC) _____	101
Tabela 6.11 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBEC) _____	101
Tabela 6.12 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBP) _____	102
Tabela 6.13 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBP) _____	103
Tabela 6.14 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TAEC) _____	103
Tabela 6.15 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TAEC) _____	103
Tabela 6.16 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBEC) _____	104
Tabela 6.17 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBEC) _____	104
Tabela 10.1 – Dados utilizados para o cálculo do tempo morto do sistema. _____	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$[I]$	concentração de iniciador em um instante qualquer
$[I_0]$	concentração inicial de iniciador
$[M]$	concentração de monômero em um instante qualquer
$[M_0]$	concentração de monômero inicial
a	constante para o par polímero-solvente a temperatura determinada
AIBN	2,2'-azobisisobutironitrila
BPO	peróxido de di-benzoila
c	concentração da solução
CSTR	reator contínuo do tipo tanque agitado
D-162	peróxido de 1,4-bis(terc-butil peroxicarbo) ciclohexano
D_i	polímero 'morto' de tamanho i
D_p	coeficiente de difusão
D_{pcr}	coeficiente de difusão crítico
F	função objetivo a ser minimizada
f	fator de eficiência do iniciador em um instante qualquer
f_0	fator de eficiência inicial do iniciador
G	função de transferência do processo
G_c	função de transferência do controlador
I	molécula de iniciador
<i>ITAE</i>	<i>integral of the absolute time-weight absolute error</i>
K	constante para o par polímero-solvente a temperatura determinada
K_c	ganho do controlador (°C/%)
K_d	constante cinética da reação de decomposição do iniciador
K_{d_A}, K_{d_B}	constantes cinéticas de decomposição do iniciador bifuncional;
K_i	constante cinética da reação de iniciação química
K_{it}	constante cinética da reação de iniciação térmica
K_p	ganho do processo (°C/%)
K_p	constante cinética da reação de propagação
K_{tc}	constante cinética da reação de terminação por combinação
K_{tm}	constante cinética da reação de transferência de cadeia para o monômero
L-118	peróxido de 2,5-dimetil-2,5-bis(benzoil) hexano
L-256	peróxido de 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoil) hexano
L-331-80B	peróxido de 1,1 di(t-butil) ciclohexano
LCH	hipótese da cadeia longa
M	monômero
MWD	distribuição de peso molecular
n, m	comprimento da cadeia polimérica ou grau de polimerização
P_i	radical polimérico 'vivo' com i unidades méricas ao longo de sua estrutura
P_n	polímero 'vivo' sem peróxido não-decomposto

PD	índice de polidispersão
PI	controlador proporcional integrativo
PID	controlador proporcional integral derivativo
PM	peso molecular do monômero.
Q_n	polímero ‘vivo’ com peróxido não-decomposto (A)
QSSA	hipótese do estado quase-estacionário
R_A, R_B, R', \tilde{R} e R	radicais ativos que iniciam cadeias poliméricas
S_n	polímero ‘vivo’ com peróxido não-decomposto (B)
t	tempo de escoamento da solução de polímero
T	temperatura (K)
t_0	tempo de escoamento do solvente
T_n	polímero ‘vivo’ com dois radicais
TBP	peróxido de terc-butila
TAEC	peróxido amílico de carbonato de 2-etilexila
TBEC	peróxido butílico de carbonato de 2-etilexila
U_n	polímero ‘inativo’ com peróxido não-decomposto (A)
U'_n	polímero ‘inativo’ com dois peróxidos não-decompostos (A)
V	abertura da válvula
V_0	volume inicial da fase orgânica
V_l	volume da fase orgânica em um instante qualquer
V_n	polímero ‘inativo’ com peróxido não-decomposto (B)
V'_n	polímero ‘inativo’ com dois peróxidos não-decompostos (B)
W_n	polímero ‘inativo’ com dois peróxidos não-decompostos (A) e (B)
X_M	conversão de monômero

Letras gregas

ε	fator de contração do volume
$\rho_m(T)$	densidade do monômero
$\rho_p(T)$	densidade do polímero
μ_n	peso molecular médio numérico do polímero
μ_w	peso molecular médio ponderal do polímero
λ_k	k-ésimo momento do polímero ‘vivo’
μ_k	k-ésimo momento do polímero ‘morto’
η_r	viscosidade relativa
η_{sp}	viscosidade específica
η_{red}	viscosidade reduzida
$[\eta]$	viscosidade intrínseca
θ	tempo morto (s)
τ	constante de tempo (s)

RESUMO

Os estudos a cerca de todos os aspectos que envolvem materiais termoplásticos tem recebido uma singular atenção a partir da metade final do último século. Entre estes diversos materiais pode-se destacar o poliestireno, com aplicações nas mais diversas áreas, desde brinquedos e utensílios descartáveis, até componentes da industria eletroeletrônica, passando ainda pelo setor de embalagens para alimentos. Apesar do grande número de trabalhos científicos a cerca deste polímero, muitos aspectos, desde sua obtenção, passando pelo seu processamento, ainda não estão claramente elucidados, sendo que a manufatura deste material, em geral, ainda depende muito de conhecimentos empíricos e de longa experiência das instituições envolvidas em todo o processo. Este trabalho apresenta um estudo sobre alguns peróxidos orgânicos que, quando adicionados ao meio reacional, fornecem, devido a sua baixa estabilidade, radicais livres ao sistema, que por sua vez darão início à polimerização propriamente dita. Atualmente alguns destes grupos peróxidos já são empregados, porém, os tradicionalmente utilizados pertencem ao grupo dos iniciadores monofuncionais, ou seja, que apresentam apenas um grupo peróxido que irá sofrer cisão. Neste estudo apresentam-se algumas alternativas, que compreendem a utilização de iniciadores monofuncionais pouco estudados, iniciadores bifuncionais, coquetel de iniciadores monofuncionais e de um iniciador mono com outro bifuncional, na tentativa de conduzir-se a reação de polimerização, via radicais livres, sem alterar significativamente as propriedades do produto final. Para executar esse objetivo, foi realizada a modelagem matemática para as reações iniciadas pelos diferentes iniciadores e efetuada a validação destes modelos com dados experimentais. Após a validação dos modelos, foi proposta a utilização de um algoritmo de otimização para a polimerização do estireno, algoritmo este capaz de fornecer, com base na conversão e peso molecular médio ponderal desejados do polímero, as condições reacionais mais adequadas em termos de temperatura e concentração de iniciador(es). Esta ferramenta pode trazer inúmeras vantagens, tanto industrialmente quanto em novos estudos em escala laboratorial, principalmente em ganhos de tempo e economia de reagentes, podendo rapidamente fornecer as condições mais apropriadas para diferentes situações reacionais.

ABSTRACT

The 20th Century saw a great deal of research and hypothetical studies regarding all aspects of thermoplastic materials. Polystyrene is a prime example. It showed great promise in applications in many areas. These included toys and disposable utensils, intense components of the electronics industries as well as the area of packing for foods. Despite the great number of scientific studies involving polymers, many aspects, since its attainment, passing for its processing, clearly they are still not elucidated. The manufacture of this material, in general, still depends on empirical knowledge and experience of the involved institutions. This research presents a study on some organic peroxides that, when added to the reaction, they supply, that it will give the start to the polymerization properly said. This is because of the low stability and the free radicals to the system, Nowadays some of these peroxides groups already are used, however, the traditionally used belongs to the group of the monofunctional initiators, that they present only one group peroxide that will go to suffer split. In this study some alternatives are presented, that comprehend the use of monofunctional initiators little studied, bifunctional initiators, mixture of monofunctional initiators and a initiator mono with another bifunctional, in the attempt to conduct the polymerization reaction through free radicals, without significantly modifying the properties of the final product. To execute this objective, the mathematical modeling for the reactions initiated for the different initiators was carried through as did the validation of these models with experimental data. After the validation process, a proposal for the use of an optimization algorithm for the polymerization of the styrene, algorithm this able to supply, on the basis of the conversion and desired molecular weight average of polymer, the reaction conditions more adjusted in temperature and concentration of initiators. This tool can brings innumerable advantages, in such a way industrially how much in new studies in laboratory scale, mainly in profits of time and economy of reagents, being able quickly to supply the conditions most appropriate different reactions situations.

1 INTRODUÇÃO

A grande evolução por que passa toda a humanidade, desde a segunda metade do século passado, aplica-se a praticamente todos os campos do conhecimento e desenvolvimento da sociedade. Embora em alguns termos sociais, como por exemplo a distribuição de alimentos igualmente a toda a população, esta evolução ainda não tenha sido alcançada, na área científica e tecnológica esse avanço se apresenta de uma forma espantosa.

No campo dos produtos descartáveis, esse crescimento pode ser claramente detectado. Muito do desenvolvimento da sociedade pode ser atribuído aos incansáveis esforços dedicados ao estudo, obtenção e aplicação destes materiais. Facilmente pode-se destacar algum material de origem polimérica em qualquer atividade que uma pessoa esteja executando, desde a mais simples, como uma caminhada, até avançados estudos em áreas muito específicas.

Entre os inúmeros produtos e materiais descobertos e estudados, pode-se destacar o poliestireno, termoplástico obtido a partir da polimerização do estireno (divinil benzeno). Com algumas propriedades que o tornam único, o poliestireno expansível encontra aplicações nas mais diversas áreas, desde o campo da eletrônica, passando pela construção civil, até na indústria de embalagens, tanto para alimentos quanto para produtos eletroeletrônicos.

Baseado nestas características, e com a possibilidade de inúmeras aplicações, muitos pesquisadores dedicaram-se ao estudo deste termoplástico, passando pelas várias etapas que compreendem o seu processo produtivo, desde a obtenção, processamento e aplicação do material. Os esforços destes pesquisadores conseguiram elucidar diversos aspectos, porém não foram capazes de responder a todas as questões que cercam o poliestireno devido, principalmente, a complexidade de todo o processo, além de muitas particularidades que envolvem as reações de polimerização, quando comparadas a reações químicas mais simples.

Em torno de todo esse quadro, a idéia da execução deste trabalho surgiu visando oferecer a possibilidade de se compreender as etapas que cercam a polimerização do estireno, tentando fornecer novas rotas de obtenção deste polímero, no que diz respeito à utilização de diferentes compostos químicos na etapa de iniciação da reação. Uma reação de polimerização pode ser iniciada de diferentes formas. Entre elas a mais utilizada é a iniciação via radicais livres, onde compostos com baixa estabilidade são adicionados ao meio reacional, para fornecerem radicais livres ao sistema, radicais esses que efetivamente darão início a polimerização. Os compostos freqüentemente utilizados pertencem aos grupos peróxidos ou de azo-compostos.

Industrialmente, as reações de polimerização do estireno são conduzidas em reatores do tipo batelada. Os ciclos de reação, considerando-se o carregamento do reator, a reação propriamente dita, o descarregamento e a limpeza dos equipamentos, podem levar até 16 horas, acarretando em baixa produtividade do reator. Como não se podem obter grandes ganhos de tempo nas etapas de carregamento, descarregamento e limpeza do reator, uma alternativa interessante para a diminuição nos ciclos de polimerização seria a redução do tempo reacional. Evidentemente esta redução não pode alterar as propriedades finais do produto.

Com este objetivo, decidiu-se estudar a utilização de diferentes tipos de iniciadores, e também de iniciadores bifuncionais, pois é sabido da literatura que esta classe de iniciadores pode reduzir significativamente os tempos reacionais, sem alterar significativamente as propriedades dos produtos (VILLALOBOS 1989, CHOI e LEI 1987, CAVIN *et al.* 2000, KIM e CHOI 1988).

Tendo isto em mente, partiu-se para as etapas que proporcionaram a execução do presente estudo. Dentre estas etapas, pode-se destacar, primeiramente, a escolha dos iniciadores a serem estudados. Esta escolha levou em conta dados da literatura sobre o desempenho dos iniciadores, como tempo de meia-vida, bem como disponibilidade de aquisição, tempo de entrega por parte dos fornecedores, condições de segurança, principalmente no que diz respeito ao transporte, pois estas classes de compostos químicos

apresentam sérios problemas devido à baixa estabilidade e alta toxicidade, acarretando na necessidade de condições especiais de transporte e armazenamento. Outro incentivador para o trabalho foram os pouquíssimos estudos com iniciadores, excetuando-se o peróxido de Di-benzoíla (BPO) e o 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN). No que diz respeito aos iniciadores bifuncionais, uma quantidade maior de estudos pode ser encontrada, porém as divergências entre os dados cinéticos encontrados de um estudo para outro são muito grandes, dificultando a utilização destes dados.

Os iniciadores escolhidos para o estudo foram:

- 1- Peróxido de Di-benzoíla (BPO);
- 2- Peróxido de Terc-Butila (TBP);
- 3- Peróxido Amílico de Carbonato de 2-Etilhexila (TAEC);
- 4- Peróxido Butílico de Carbonato de 2-Etilhexila (TBEC);
- 5- Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano (L-256);

Os dois primeiros, principalmente o BPO, já são tradicionalmente utilizados em processos de polimerização. Os demais se apresentam como alternativas no emprego da polimerização do estireno via radicais livres.

Posteriormente, foi realizada a modelagem matemática da reação de polimerização via radicais livres do estireno, para reações iniciadas por um único iniciador monofuncional, por um único bifuncional, para um coquetel de iniciadores monofuncionais e para um coquetel de um iniciador monofuncional com outro bifuncional. Em seguida, esta modelagem foi validada através de corridas experimentais para diferentes condições reacionais.

Por fim, foi estudada uma forma de otimização do processo de polimerização do estireno. Partindo-se dos modelos devidamente validados, escolheu-se uma ferramenta de otimização que pudesse fornecer a temperatura e a concentração inicial de iniciador(es) ótimas, visando-se a obtenção de uma ferramenta computacional capaz de proporcionar um

expressivo ganho de tempo nos estudos de diferentes condições reacionais, tendo em vista que a potencialidade dos recursos computacionais já se configura como uma imposição nos mais variados campos de pesquisas.

O presente trabalho apresenta-se dividido em capítulos, por uma questão organizacional, que indicam os diferentes passos que se fizeram necessários para a completa elaboração do estudo. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, que inclui informações sobre os diferentes tipos de iniciadores utilizados, processos de polimerização de maneira geral, processos de polimerização do estireno e modelagem matemática da reação de polimerização do estireno iniciada por iniciadores monofuncionais, bifuncionais e coquetel de iniciadores. Ao final, esse capítulo também traz uma revisão sobre algumas estratégias empregadas para o controle das propriedades do polímero final.

O capítulo 3 apresenta a modelagem matemática da reação de polimerização do estireno via radicais livres, para reações iniciadas por um iniciador monofuncional, e também para reações iniciadas por um iniciador bifuncional. O referido capítulo apresenta, de forma bem minuciosa, todo desenvolvimento e descrição de todas as equações que compreendem estas duas modelagens, além de descrever todas as hipóteses e simplificações aplicadas.

No quarto capítulo temos a descrição do método de otimização escolhido para aplicação neste caso, apresentando informações sobre a lógica de funcionamento da referida ferramenta.

O capítulo 5, materiais e métodos, apresenta toda a metodologia utilizada nas reações para validação dos modelos, para validação dos dados do otimizador, bem como as técnicas empregadas para as determinações experimentais da conversão e do peso molecular dos polímeros obtidos. Além disso, apresenta uma descrição acerca dos equipamentos utilizados para condução destas reações.

No capítulo de resultados estão descritos todos os dados que foram obtidos, desde a validação dos modelos propostos, até os resultados do algoritmo de otimização. Também ao longo deste capítulo, estão alguns comentários, observações e conclusões tiradas da análise destes resultados. No capítulo 7 estão algumas conclusões que puderam ser observadas ao final dos trabalhos. Também são apresentadas algumas sugestões para a continuidade dos estudos, ou mesmo para estudos futuros que tenham essa área de interesse.

O apêndice A traz uma revisão básica sobre polímeros e processos de polimerização, que pode ser bastante útil àqueles que ainda não dominam alguns conceitos básicos da área polimérica, ou ainda para os que estão iniciando-se nesta importante e interessantíssima área de pesquisa.

Por fim, o apêndice B apresenta a identificação das variáveis do sistema utilizado nas reações, do ponto de vista do controle destas reações. Este item se fez necessário, para que se pudessem conduzir as reações no reator em escala piloto presente nas instalações do laboratório onde este estudo foi realizado. O objetivo foi apenas de demonstrar o que foi realizado, e que se fez necessário, sem a intenção de se discutir o método utilizado, mas apenas de apresentá-lo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será discorrido sobre alguns dos principais trabalhos que relatam a modelagem de reações de polimerização em suspensão do estireno via radicais livres, bem como sobre principais peróxidos mono e multifuncionais utilizados como iniciadores, disponíveis na literatura.

2.1 Modelagem Matemática da Reação de Polimerização Via Radicais Livres com Iniciadores Mono e Multifuncionais

Inúmeros trabalhos podem ser encontrados na literatura científica descrevendo a modelagem de reações de polimerização via radicais livres. Pode-se perceber também, talvez em virtude dessa variedade, que algumas contradições podem ser observadas nos parâmetros cinéticos apresentados.

VILLALOBOS *et al.* (1991) estudaram a modelagem matemática de um sistema de polimerização do estireno através de iniciadores bifuncionais. Com este estudo, eles demonstraram que é possível se conseguir altos pesos moleculares, altas taxas de conversão e estreita faixa de distribuição de peso molecular simultaneamente. Em comparação com um sistema iniciado com iniciadores monofuncionais, os sistemas iniciados com iniciadores bifuncionais podem apresentar reduções no tempo de polimerização de até 75%, sem reduzir significativamente o peso molecular do produto final.

YOON e CHOI (1992) estudaram a utilização de dois iniciadores bifuncionais simétricos, ou seja, iniciadores que tem energias iguais de ativação dos dois grupos ativos presentes na molécula. O estudo foi realizado em polimerizações em massa em ampolas. Foram estudados os iniciadores bifuncionais 2,5-dimetil-2,5-bis(benzoil peróxido) hexano e

2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peróxido) hexano, comercialmente conhecidos por L-118 e L-256 respectivamente. Foi assumido que cada grupo peróxido apresenta idêntica energia de decomposição, e que esta é constante ao longo do processo de polimerização. Como conclusão, foi apresentado que o L-256 sozinho apresenta altas taxas de polimerização e baixo peso molecular. O L-118 apresenta lenta taxa de polimerização e altos pesos moleculares. Por fim a mistura destes dois iniciadores mostrou-se uma boa combinação, pois o L-256 atua na primeira parte da reação, e à medida que a conversão aumenta, o L-118 passa a comandar a reação, impedindo a ocorrência de *dead-end* (esgotamento de iniciador). Outra conclusão foi que um sistema de polimerização com dois iniciadores bifuncionais simétricos tem comportamento análogo a um sistema iniciado por um iniciador bifuncional assimétrico.

CHOI e LEI (1987) apresentaram um estudo sobre iniciadores bifuncionais com características de decomposição térmica desiguais. Com isso, foram obtidos polímeros com pesos moleculares maiores quando em comparação com sistemas compostos por iniciadores monofuncionais. Também concluíram que o efeito do iniciador bifuncional é mais pronunciado a altas temperaturas. Por fim, esses autores demonstraram, por simulação, que é possível alterar a distribuição de peso molecular pela indução da decomposição seqüencial de dois grupos de um iniciador bifuncional.

Um ano mais tarde, CHOI *et al.* (1988) estudaram a cinética da polimerização em massa do estireno, iniciada pelo iniciador bifuncional simétrico 2,5-dimetil-2,5-bis(benzoil peroxi)hexano (L-118). Esse sistema com iniciador bifuncional apresenta um complexo conjunto de reações de iniciação, propagação e terminação. O modelo cinético desenvolvido foi comparado com dados experimentais, apresentando concordâncias satisfatórias na descrição da conversão e da distribuição do peso molecular.

VILLALOBOS (1989) apresentou um completo trabalho sobre a utilização de iniciadores bifuncionais em sistemas de polimerização do estireno em suspensão. Seus estudos compreenderam reações de polimerização em massa para validação do modelo cinético apresentado, com estudo de três iniciadores bifuncionais: 1,4-bis(terc-butil

peroxicarbo) ciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil hexanoil peróxido) hexano e 1,1 di(t-butil peróxido) ciclohexano, com denominações comerciais D-162, L-256 e L-331-80B respectivamente, sozinhos e combinados, com comparações com o peróxido de di-benzoíla (BPO), iniciador monofuncional comumente utilizado na polimerização do estireno. Seus experimentos cobriram larga faixa de concentração de iniciador e temperaturas, além de uma revisão sobre sistemas em suspensão. Deste estudo, foi concluído que os iniciadores bifuncionais L-256 e D-162 têm melhor desempenho a baixas temperaturas (80 - 90°C), caracterizando-se como iniciadores para parte inicial da reação. Já o iniciador L-331-80B mostrou melhor desempenho a altas temperaturas, indicando sua melhor aplicação como iniciador para segunda etapa da reação. Também se pôde concluir que a melhor combinação para substituição do BPO na polimerização do estireno seria um sistema com um iniciador de primeira etapa (L-256 ou D-162) juntamente com outro iniciador para a segunda etapa (L-331-80B). Isto seria especialmente vantajoso por não exigir trocas significativas em configurações industriais já instaladas, que operem com BPO, pois a troca para iniciadores bifuncionais não exigiria a aplicação de muitos recursos financeiros, e traria em benefício à redução nos tempos de reação.

CAVIN *et al.* (2000), realizou a modelagem para a polimerização do estireno via radicais livres com o iniciador bifuncional L-256. O modelo proposto por estes autores descreve bem a taxa de polimerização entre 80 e 100°C. Entretanto, pode-se observar uma discrepância para altas conversões (acima de 80%). Isto pode ser atribuído à diminuição da taxa de propagação devido à viscosidade da solução (efeito vítreo). Outra afirmação destes autores é que o efeito gel aumenta significativamente quando a concentração de iniciador diminui, o que era de se esperar, pois isso leva ao aumento significativo do peso molecular e, conseqüentemente, da viscosidade do meio reacional.

KIM e CHOI (1987) estudaram o comportamento de um reator CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*) para polimerização do estireno via radicais livres com iniciadores bifuncionais. Basicamente os autores mostram que as propriedades desejadas do polímero podem ser obtidas com criteriosa escolha das condições de operação do reator juntamente com os iniciadores bifuncionais.

Posteriormente, KIM e CHOI (1988), demonstraram que a característica de decomposição térmica desigual dos grupos peróxidos no sistema com iniciadores bifuncionais leva a formação de polímeros tendo pesos moleculares consideravelmente mais altos que aqueles obtidos com iniciadores monofuncionais ou mistura de monofuncionais. Foi também observado que altas conversões de monômero e altos pesos moleculares podem ser obtidos simultaneamente com um curto tempo de reação usando iniciadores bifuncionais a altas temperaturas. Por fim concluíram que uma operação não-isotérmica do reator se mostra vantajosa com utilização de iniciadores bifuncionais, na redução do tempo de batelada e na obtenção de polímeros com altos pesos moleculares e altas conversões de monômero.

Em outro trabalho, KIM *et al.* (1989) estudaram experimentalmente a polimerização em massa via radicais livres do estireno iniciada pelo iniciador bifuncional assimétrico 4-((*tert*-butilperoxi)carbonil)-3-hexil-6-[7-((*tert*-butilperoxi)carbonil)heptil]ciclohexeno. Foi observado que este iniciador apresenta menor eficiência de iniciação que os iniciadores monofuncionais convencionais. Posteriormente os dados experimentais foram comparados com a simulação do modelo cinético, mostrando boa concordância.

GONZÁLEZ *et al.* (1996) realizaram a polimerização em massa e não-isotérmica do estireno, usando coquetéis de iniciadores mono e bifuncionais. Um modelo matemático foi adaptado da literatura para admitir coquetel de iniciadores e aplicação de perfis de temperatura. Comparado com iniciadores monofuncionais padrão, o uso de coquetéis de iniciadores que incluem bifuncionais apresenta a vantagem de reduzir o tempo de polimerização, não deteriorando as qualidades do polímero final. As simulações apresentaram boas concordâncias com a conversão, porem exibiram alguns desvios quanto ao peso molecular.

BENBACHIR e BENJELLOUN (2001) apresentaram uma investigação experimental e detalhado modelo cinético para a polimerização em massa via radicais livres do estireno, na presença de iniciadores diperoxiésteres. Foi mostrado que a utilização destes iniciadores conduz a formação de polímeros contendo pesos moleculares substancialmente

altos e estreita distribuição do peso molecular do que aqueles obtidos com iniciadores monofuncionais convencionais, com redução no tempo reacional. Os dados do modelo foram comparados com dados experimentais, apresentando boa concordância.

CERNA *et al.* (2002) escreveram sobre a polimerização em massa do estireno via radicais livres, iniciada por iniciadores bi e tri-funcionais cíclicos e com coquetéis destes iniciadores. Estes iniciadores permitem, a altas temperaturas, a obtenção de polímeros com alto peso molecular e estreita faixa de distribuição de peso molecular, como já havia sido concluído por BENBACHIR E BENJELLOUN (2001).

O'DRISCOLL e BEVINGTON (1985) estudaram o efeito de iniciadores multifuncionais sobre o peso molecular do polímero na polimerização via radicais livres. Foram estudados iniciadores multifuncionais simétricos freqüentemente utilizados para copolimerizações, e a polimerização foi realizada em dois estágios. A reação foi simulada com simulador Monte Carlo, e bons resultados foram obtidos na reprodução das soluções analíticas para os casos estudados. Ressaltaram porém, que a aplicação dos resultados em sistemas reais apresentará complicações devido à transferência de cadeia e efeito gel.

DONG e YAN (1996) também estudaram a distribuição do peso molecular, porém de iniciadores bifuncionais com taxas de decomposição desiguais. Concluíram que estas taxas de iniciação diferentes levam a uma distribuição bimodal do peso molecular, exceto quando a razão entre as duas constantes de iniciação torna-se muito alta (>500).

SIMIONESCU *et al.* (1992) efetuaram a síntese de um novo iniciador radicalar bifuncional e estudaram seu comportamento no processo de polimerização. A síntese do cumil-4-t-butilazo-4-cianoperóxipentanoato foi alcançada pela condensação do ácido clorídrico correspondente com hidroperóxido cumênico. Sua estrutura foi confirmada por análises de espectros de infravermelho, ultravioleta e ressonância magnética nuclear. O iniciador foi utilizado na polimerização do estireno entre 70 e 80°C, com bom desempenho. Porém o trabalho não apresenta uma discussão sobre a viabilidade da aplicação industrial.

ÖNEN e YAGCI (1990) trabalharam com a síntese, caracterização e propriedades de iniciadores azo-benzeno, os quais têm funcionalidade apropriada para polimerização em dois estágios, como por exemplo, para formação de blocos de copolímeros. Os iniciadores sintetizados foram empregados na polimerização em massa do estireno a 60, 70 e 80°C, apresentando maior conversão para a temperatura de 80°C. Verificaram também, através de espectros de infravermelho, a incorporação dos grupos benzeno no polímero para o caso do poliestireno.

ESTENOZ *et al.* (1996) realizaram uma investigação experimental e teórica do uso de iniciadores bifuncionais na síntese de poliestireno de alto impacto. As corridas experimentais envolveram polimerizações em massa não-isotérmicas na presença de polibutadieno (PB). Foram testados os iniciadores comerciais L256, L118 e L233 (3,3 di(*t*-butil peróxido) etil butirato). Um modelo matemático foi desenvolvido para prever a evolução do peso molecular para o PS livre, o PB residual e a composição do copolímero. O desempenho dos iniciadores foi comparado com o do iniciador monofuncional *ter*butilperoxoato (TBPO). Ao final da polimerização, as características moleculares finais são praticamente independentes do tipo do iniciador, devido ao fato de que a maior parte da polimerização é induzida pela iniciação do monômero.

TEFERA *et al.* (1996 a,b) desenvolveram um método sistemático quantitativo para a seleção de modelos para altas conversões, para polimerização via radicais livres com presença de efeito gel e efeito vítreo. Foram selecionados quatro modelos representativos da literatura e comparados com dados experimentais. Foi afirmado que modelos que não consideram o efeito do peso molecular do polímero na difusão dos macrorradicais falham ao descrever os dados de conversão “*versus*” tempo se a concentração de iniciador variar com o tempo. Por fim, foi observado que quase todos os modelos apresentados na literatura contêm um número de parâmetros ajustáveis estimados por modelos validados por dados experimentais. E também que os modelos de predição apresentam dados até 70 ou 80% de conversão bons, mas acima disto são encontrados desvios entre o modelo e dados experimentais.

REVNOV *et al.* (1985), também estudaram as vantagens da polimerização radicalar iniciada por iniciadores polifuncionais sobre iniciadores monofuncionais. Iniciadores polifuncionais levam a um complicado esquema cinético do processo como resultado da superposição de mecanismos de recombinação de polimerização. A diminuição da concentração de iniciador leva ao abaixamento da taxa do processo, com conseqüente aumento do peso molecular.

LUFT e DORN (1988) estudaram a polimerização do etileno a altas pressões com peróxidos orgânicos bifuncionais simétricos. No curso dos testes de polimerização, foi encontrado que, do ponto de vista molar, apenas metade da quantidade de iniciador bifuncional precisa ser mantida com a alimentação de etileno, comparado com peróxido monofuncional. Neste estudo se concluiu que nenhum iniciador bifuncional, dentre os estudados, nem simétrico nem assimétrico, apresentou vantagens significativas quando comparados com iniciadores monofuncionais geralmente utilizados, ao contrário do que se tem observado para o estireno.

HAMIELEC *et al.* (1967) apresentaram um estudo teórico e experimental da polimerização do estireno em benzeno via radicais livres, para várias concentrações de iniciador 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) com temperatura de acordo com uma isoterma, em um reator batelada. Foram encontradas boas concordâncias entre os resultados teóricos e experimentais.

Na seqüência, HUI e HAMIELEC (1972) realizaram um estudo experimental da polimerização térmica com estireno com temperaturas entre 100 e 200°C e conversões entre 0 e 100%, realizando medidas do peso molecular, distribuição do peso molecular e conversão. O modelo cinético proposto apresenta boa concordância com os dados experimentais para conversão e pesos moleculares numérico e ponderal sobre todas as temperaturas investigadas, podendo ser utilizado para projeto, simulação e otimização de reatores para polimerização do estireno.

Ainda como continuidade de todos estes estudos, HUSAIN e HAMIELEC (1978) realizaram um estudo cinético da polimerização do estireno a altas temperaturas (200 - 230°C) e validaram o modelo proposto para estas temperaturas. Neste modelo foi utilizada a correlação de HUI e HAMIELEC (1972) para descrever o efeito gel.

Mais tarde, MARTEN e HAMIELEC (1982) realizaram nova modelagem e comparação entre dados experimentais e dados de literatura, para polimerização em massa do estireno com 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) a 60 e 80°C, com diferentes concentrações de iniciador. Também pesquisaram sobre a polimerização em solução com tolueno a estas mesmas temperaturas. Encontraram boas aproximações para os dois casos estudados. Ao final propuseram que a reação de terminação torna-se controlada pela difusão quando o coeficiente de difusão para um radical polimérico D_p se torna menor ou igual a um coeficiente de difusão crítico D_{pcr} . Também afirmaram que a conversão na qual o efeito gel começa é dependente da concentração de iniciador e de solvente.

BROOKS (1990) afirmou em seus estudos, da mesma forma que Trommsdorff já havia descrito, que as cinéticas de polimerização em suspensão são frequentemente similares as aplicadas a sistemas em massa, com maior probabilidade de aumento do efeito gel em altas conversões. Essa afirmação é particularmente importante, pois permite que estudos de polimerizações a altas temperaturas sejam, pela facilidade, realizados em massa, e seus resultados cinéticos aproveitados para polimerizações em suspensão. Ainda nesse estudo, BROOKS traz importantes informações sobre polimerizações em suspensão, com estudo de estabilizantes, distribuição do tamanho de partículas, bem como vantagens da polimerização em suspensão sobre a polimerização em massa.

WOLFF e BOS (1997) desenvolveram um modelo computacional para reações de polimerização via radicais livres em um reator batelada, a partir de um esquema cinético típico encontrado na literatura. A partir disto, incluíram uma aproximação para os 'efeitos viscosos', como o efeito gaiola, gel e vítreo. O modelo mostrou-se bem sucedido em comparação com casos da literatura e com dois casos propostos pelos próprios autores.

BROOKS (1997) fez uma revisão sobre técnicas de polimerização em suspensão e emulsão, assim como um estudo sobre a importância da correta escolha do modelo do reator para predição do seu comportamento. Na polimerização em suspensão, o tamanho das gotas e agitação requer atenção particular. Já na emulsão, a mudança do procedimento de partida do reator pode levar a mudanças no comportamento dinâmico, na conversão de monômero e qualidade do produto.

GRAVERT e JANDA (1998) estudaram a polimerização de blocos de polímeros via radicais livres com iniciadores bifuncionais, compostos estes úteis para aplicação como polímeros de suporte para sínteses orgânicas e materiais de ciência. Os iniciadores apresentavam em sua estrutura grupos diazenos (-N=N-) e “2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy”.

2.2 Estratégias para Controle das Propriedades do Polímero Final

Um dos parâmetros cujo controle representa maior importância industrial é a curva de distribuição de peso molecular (MWD) dos produtos poliméricos. Esta curva tem influência direta sobre as principais propriedades dos produtos obtidos. Sendo assim, um eficiente controle deste parâmetro tem significativa importância em qualquer estudo de processos de polimerização.

Atualmente, as principais técnicas utilizadas para se determinar o peso molecular dos polímeros resultantes são medidas indiretas, como refratometria, osmometria e viscosimetria. Também as análises em cromatógrafos de permeação de gel (GPC), que fornecem curvas de MWD, são medidas *off-line*, pois o tempo requerido para as análises não permite, em geral, o seu uso *on-line* em técnicas de controle.

Um dos principais motivos da dificuldade na implementação de um sistema *on-line* durante o curso da reação se deve a falta de instrumentação adequada. Por isso, a maior parte das estratégias se utiliza de alguma variável de fácil medição, como por exemplo a temperatura, e a partir disto estabelece uma estratégia *off-line* de controle das propriedades do polímero.

SACKS *et al.* (1973) apresentaram a aplicação de métodos baseados em princípio de localização de pontos de máximo a um modelo matemático em reator batelada de polimerização de adição em cadeia. Foram determinadas tipos de variações de temperaturas que minimizam e maximizam a faixa de distribuição de peso molecular. Para as variações que minimizam a faixa da MWD, foi demonstrado que estas variações mantêm a distribuição de peso molecular instantânea constante. Já as variações que maximizam são mudanças tipo degrau na temperatura, o que acarreta em uma distribuição bimodal de peso molecular. Também observaram que, devido às restrições das concentrações de iniciador e variações de temperatura, a manutenção da distribuição de peso molecular instantânea constante nem sempre é realizável fisicamente. A comparação entre os dados simulados e os experimentais obtidos apresentou boa concordância.

WU *et al.* (1982) também aplicaram métodos baseados em princípio de localização de pontos de máximo para obtenção de um perfil ótimo de temperatura, implementado durante todo o curso da reação, para obtenção de alta conversão e alto peso molecular no menor tempo possível. Para isso, consideraram que, na maioria das polimerizações, são necessárias altas temperaturas para obtenção de altas taxas de reação, porém em polimerizações via radicais livres, acréscimos na temperatura resultam em um decréscimo no grau de polimerização. A reação de polimerização do estireno foi utilizada neste estudo, e bons resultados foram obtidos.

SCHULER e SUZHEN (1985) estimaram a distribuição do tamanho das cadeias na polimerização do estireno em suspensão, utilizando para isso o filtro de Kalman estendido. As variáveis medidas foram a temperatura e o índice de refração do meio reacional. Os dados obtidos foram comparados com dados de *GPC* e da literatura, com bons resultados.

LOUIE e SOONG (1985) estudaram algumas estratégias para controle da distribuição de peso molecular e da polidispersão, para polimerizações em regime de batelada e batelada alimentada para o metacrilato de metila. Foram estudados perfis ótimos de temperatura, de concentração de iniciador, além de adições programadas de solventes, bem como combinações destas estratégias. Como resultado, as simulações mostraram que um perfil de temperatura com adição programada de solvente se apresentou como a alternativa de mais fácil implementação. Com esta estratégia podem-se obter altas conversões, reduzir-se a viscosidade e conseqüentemente uma melhor agitação pode ser empregada, evitando-se a formação de pontos quentes. Em contrapartida, o tempo de batelada aumenta neste tipo de configuração. Outra desvantagem é a necessidade de separação do solvente ao final da polimerização, se o interesse for a obtenção de produtos puros. Para validação, os autores utilizaram AIBN como iniciador e tolueno como solvente. A implementação da estratégia foi considerada um sucesso, apesar de necessitar de alguns ajustes nos parâmetros cinéticos.

TAKAMATSU *et al.* (1988) propuseram um método para obtenção da concentração inicial de iniciador e o perfil de temperatura que pudesse fornecer produtos poliméricos com a distribuição de peso molecular pré-determinada. A este método chamaram de Método de Dois Passos. A metodologia pode ser descrita em dois passos, como o próprio nome sugere, onde primeiramente um modelo matemático do processo é resolvido, através de aproximação geométrica simples, para a determinação do perfil de peso molecular médio instantâneo que possa fornecer a polidispersão e o peso molecular médio final do produto. Em um segundo passo, outro modelo matemático é resolvido, o qual determina a concentração inicial de iniciador e o perfil de temperatura que forneça a curva de distribuição de peso molecular médio instantâneo que foi determinada no primeiro passo. As simulações demonstraram que o método é aplicável, embora, em alguns casos, possam ser obtidos perfis de temperatura fisicamente não realizáveis.

CHANG e LAI (1992) desenvolveram um método, o qual intitularam Método de Dois Passos Modificado, para determinação do perfil de temperatura e de concentração de iniciador capaz de fornecer a polidispersão e distribuição de peso molecular desejados. Um

dos fatores motivadores deste estudo foi a falta de clareza do método proposto por TAKAMATSU *et al.* (1988). Também realizaram a simulação da obtenção do metacrilato de metila, porém não apresentaram dados experimentais.

ADEBEKUN e SCHORK (1989 a,b) estimaram a conversão e o peso molecular na reação de polimerização em solução do metacrilato de metila em um reator do tipo *CSTR* através do filtro de Kalman estendido. A aplicabilidade deste tipo de filtro neste processo foi demonstrada, apesar dos erros de inicialização do estimador.

HUANG e LEE (1989) propuseram um sistema de equações diferenciais parabólicas, onde a conversão do monômero, iniciador, momentos do polímero e temperatura dependem do tempo e da posição radial no reator. A resolução do sistema fornece a temperatura ótima da parede do reator, o tempo mínimo de reação e a distribuição de peso molecular. O modelo foi validado através da polimerização em massa do estireno.

TZOUANAS e SHAH (1989) propuseram uma correlação entre a conversão do monômero e a variação da densidade que ocorre durante a reação de polimerização do metacrilato de metila em massa. A parte experimental foi realizada em um reator piloto, com um viscosímetro e um densímetro operando *on-line*, possibilitando assim o controle da conversão.

CARAFILAKIS (1993) apresentou estratégias ótimas de controle em malha aberta através do Método dos Multiplicadores de Lagrange em um modelo de um reator de polimerização de estireno. Como conclusão, apresentou que apenas uma ação de controle, a concentração de iniciador ou a temperatura, é suficientemente necessária para a produção de polímeros com propriedades pré-definidas em um tempo mínimo. A comparação dos dados simulados com dados da literatura apresentou boa concordância.

DIMITRATOS *et al.* (1994) apresentou uma boa descrição do processo de polimerização em emulsão, a modelagem matemática e técnicas de controle. Também ressaltou que os maiores problemas nesta área são a modelagem do processo e seu

monitoramento *on-line*. Isso explica a grande quantidade de contradições encontradas nos trabalhos publicados.

ELLIS *et al.* (1994) estimaram *on-line* a distribuição de peso molecular na polimerização do metacrilato de metila em solução através do filtro de Kalman estendido. Nos testes experimentais, a temperatura e a densidade foram as variáveis medidas. Para obtenção do polímero com as propriedades desejadas, foram manipuladas a temperatura, a adição controlada de monômero e as duas conjuntamente.

WANG *et al.* (1995) utilizaram um filtro de Kalman estendido à polimerização em batelada do estireno em solução. As propriedades do polímero foram controladas através das estimativas das concentrações de monômero e iniciador e temperatura dos reagentes em função de medidas de conversão.

SEMINO e RAY (1995 a,b) estudaram sistemas descritos por balanços populacionais. Para a polimerização em emulsão, concluíram que as concentrações de surfactante, iniciador ou inibidor são capazes de garantir o controle da distribuição do tamanho de partículas. A estratégia foi testada em um reator operando em condições oscilatórias com sucesso.

CHAIN e NASCIMENTO (1994) utilizaram redes neurais para modelagem da polimerização via radicais livres em reatores tubulares a altas pressões. Dados industriais foram utilizados para treinar a rede e para predição do perfil de temperatura ao longo do reator, bem como as propriedades dos polímeros, densidade e pesos moleculares médios. Comparação entre os dados da rede com predições de modelos da literatura foi realizada e os resultados mostraram ser as redes neurais alternativas promissoras para a modelagem de sistemas poliméricos.

KIPARISSIDES *et al.* (1994) estudaram a otimização *on-line* de um reator tubular para polimerização do etileno a altas pressões. Um procedimento de otimização multi-nível foi desenvolvido baseado em um modelo matemático do processo.

MACHADO (1996) apresentou um completo estudo sobre otimização de reatores de polimerização em batelada. O estudo compreendeu a polimerização via radicais livres do estireno em suspensão, desde a modelagem do processo, passando pela otimização, até o controle de uma unidade de polimerização em escala piloto. A metodologia de otimização baseou-se no Método de POWELL, KUESTER & MIZE (1973), baseado na determinação de parâmetros que minimizam uma função multi-variável não-linear. Com isto foi possível estipular-se os valores da polidispersão, peso molecular médio ponderal e conversão desejados, observando-se as restrições de tempo e temperatura de reação. Os dados obtidos foram validados experimentalmente, apresentando desvios de ordem inferiores a 10%, com potencial aplicação em unidades industriais.

KIPARISSIDES *et al.* (1998) avaliaram as recentes técnicas computacionais desenvolvidas para monitoramento on-line de reações de polimerização, particularmente com fibras ópticas, para controle da qualidade das reações de polimerização. Este estudo compreendeu o desenvolvimento de sensores *on-line*, bem como a investigação da robustez e precisão destas técnicas em medidas contínuas de conversão de monômero, composição de copolímeros, peso molecular, distribuição de peso molecular e distribuição do tamanho das partículas.

ARAÚJO *et al.* (2001) estudaram a utilização de redes neurais para monitoramento de reações de polimerização em emulsão, para controle do diâmetro médio das partículas e da conversão. Para isso, utilizaram dados da copolimerização em emulsão do acetato de vinila com Veova10. A rede foi treinada em um reator contínuo. Os resultados obtidos pela rede neural demonstraram boas concordâncias com os dados experimentais.

Neste capítulo procurou-se discorrer sobre os principais trabalhos encontrados na literatura científica, a cerca dos sistemas de polimerização via radicais livres, com iniciadores mono e multifuncionais. Também foram apresentados trabalhos sobre a otimização dos processos de polimerização. No capítulo seguinte será apresentada a

modelagem matemática para a reação de polimerização via radicais livres para sistemas com um iniciador monofuncional e com um iniciador bifuncional.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Este capítulo apresenta as modelagens matemáticas da polimerização do estireno via radicais livres, para todas as combinações de iniciadores estudadas. Inicialmente apresenta-se o modelo para a reação iniciada por um iniciador monofuncional. Em seguida para um iniciador bifuncional. Posteriormente para uma mistura de iniciadores monofuncionais e por fim para uma mistura com um iniciador monofuncional e outro bifuncional. Na sequência, são apresentadas, primeiramente as hipóteses e considerações para a elaboração dos modelos, e posteriormente as equações deduzidas para cada um dos casos.

3.1 Modelagem Matemática para Iniciador Monofuncional

Para realização da modelagem matemática foi idealizado um sistema reacional para polimerização do estireno em suspensão, e foram assumidas algumas hipóteses e considerações para tornar possível e acessível à construção dos modelos. Abaixo segue uma descrição do sistema, bem como as hipóteses e considerações assumidas.

O sistema reacional estabelecido para a realização das modelagens das reações de polimerização do estireno foi um reator do tipo batelada, de acordo com as seguintes hipóteses :

- mistura perfeita;
- sistema isotérmico;
- propriedades térmicas constantes;
- densidade dependente da fração volumétrica dos componentes e da temperatura;
- as taxas de propagação foram assumidas constantes, independentemente do comprimento da cadeia do polímero (*LCH – Long Chain Hypotesis*). A reatividade de qualquer espécie de radical livre também independe do comprimento da cadeia;

- a terminação por desproporcionamento foi desconsiderada na modelagem. Segundo VILLALOBOS (1989), para o caso do estireno este tipo de terminação pode ser desprezada;
- QSSA (*Quasi-Steady State Assumption*), onde é assumido que a concentração de radicais aumenta no início, mas quase que instantaneamente atinge um valor constante e sua taxa de variação torna-se nula;
- as reações que ocorrem no meio reacional são apenas as do iniciador com monômero, monômero com radicais ativos e radicais ativos com radicais ativos. Reações paralelas, como as de desativação do iniciador não foram consideradas.

3.1.1 Modelagem Matemática para Polimerização do Estireno via Radicais Livres com Iniciador Monofuncional

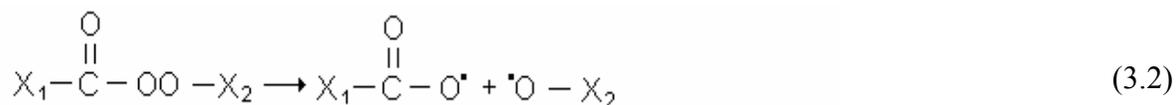
3.1.1.1 Mecanismo Cinético

Na modelagem através de um iniciador monofuncional foi considerado um iniciador peróxido com a seguinte forma genérica, segundo a eq. (3.1):



onde X_1 e X_2 são hidrocarbonetos ligantes.

A decomposição do iniciador acontece como mostra a eq. (3.2):



ou resumidamente, eq. (3.3):



A iniciação química, eq. (3.4):



A iniciação térmica, por sua vez, está apresentada na eq. (3.5):



Já a taxa de propagação (eq. (3.6)):



e transferência de cadeia para o monômero, na eq. (3.7):



Por fim, a terminação por combinação está na eq. (3.8):



onde I é a molécula de iniciador, R um radical ativo que inicia a reação, P_i um radical polimérico ‘vivo’ com i unidades méricas ao longo de sua estrutura, M é o monômero e D_i são cadeias poliméricas desativadas de tamanho i , ou seja, polímeros ‘mortos’. K_d , K_i , K_{it} , K_p , K_m , e K_{tc} são as constantes cinéticas das respectivas reações. Os índices n e m representam o comprimento da cadeia ou grau de polimerização.

A partir das equações apresentadas derivam-se as expressões matemáticas que permitem a modelagem.

Para descrever a contração de volume que ocorre no meio reacional, com conseqüente aumento da viscosidade, tem-se a seguinte expressão (3.9):

$$V_l = V_0(1 + \varepsilon X_M) \quad (3.9)$$

onde V_l e V_0 são os volumes da fase orgânica em um instante qualquer e o volume inicial, respectivamente. O fator de contração ε é descrito pela eq. (3.10):

$$\varepsilon = \frac{\rho_m(T) - \rho_p(T)}{\rho_p(T)} \quad (3.10)$$

onde $\rho_m(T)$ e $\rho_p(T)$ são a densidade do monômero e polímero respectivamente, eq. (3.10a) e (3.10b):

$$\rho_m(T) = 919,3 - 0,665(T - 273,15) \quad (3.10a)$$

$$\rho_p(T) = 992,6 - 0,265(T - 273,15) \quad (3.10b)$$

A conversão de monômero pode ser definida de acordo com a eq. (3.11) como:

$$x = \frac{[M_0]V_0 - [M]V_l}{[M_0]V_0} \quad (3.11)$$

com $[M_0]$ sendo a concentração de monômero inicialmente alimentada ao reator e $[M]$ a sua concentração em um instante t qualquer após o início da reação.

Para obter-se a variação de volume deriva-se a eq. (3.9) e substitui-se nela a eq. (3.11), obtendo-se a eq. (3.12):

$$\frac{1}{V_l} \frac{dV_l}{dt} = \frac{\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.12)$$

Partindo-se das hipóteses e das equações (3.9) a (3.12), o balanço de massa para cada componente pode ser obtido, a partir das equações (3.3) a (3.8), conforme a eq. (3.13):

$$\text{Entra} - \text{Sai} + \text{Gerado} - \text{Consumido} = \text{Acúmulo} \quad (3.13)$$

Para o iniciador e radicais primários têm-se as equações (3.14) e (3.15):

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([I]V_l) = -K_d [I] \quad (3.14)$$

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([R]V_l) = -K_i [R][M] + 2fK_d [I] \quad (3.15)$$

Para o monômero, o balanço de massa fornece a eq. (3.16):

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([M]V_l) = -K_i [R][M] - 2k_{it} [M]^3 - K_p [M]P - K_{tm} [M]P \quad (3.16)$$

Para o crescimento do polímero, ou polímeros ‘vivos’, tem-se as seguintes expressões (3.17) e (3.18):

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} (P_1 V_l) = K_i [R][M] + 2K_{it} [M]^3 - K_p [M]P_1 - K_{tm} [M](P_1 - P) - K_{tc} P_1 P \quad (3.17)$$

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} (P_n V_l) = K_p [M](P_{n-1} - P_n) - K_{tm} [M]P_n - K_{tc} P_n P \quad (3.18)$$

Para o polímero inativo ‘morto’ a eq. (3.19):

$$\frac{1}{V_i} \frac{d}{dt} (D_n V_i) = K_{tm} [M] P_n + \frac{1}{2} K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} \quad (3.19)$$

onde $n \geq 2$. Para simplificação da notação, foi definida a eq. (3.20):

$$[P] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] = P \quad (3.20)$$

Assumindo-se que a hipótese do estado quasi-estacionário é válida para a decomposição dos radicais do iniciador, a equação (3.15) pode ser reduzida à eq. (3.21):

$$\frac{1}{V_i} \frac{d}{dt} ([R] V_i) = -K_i [R][M] + 2fK_d [I] = 0 \quad (3.21)$$

Ou seja, eq. (3.22):

$$K_i [R][M] = 2fK_d [I] \quad (3.22)$$

Com base nas equações (3.9) e (3.11), pode-se encontrar uma relação para a concentração de monômero, apresentada na eq. (3.23):

$$[M] = \frac{[M_0(1 - X_M)]}{(1 + \varepsilon X_M)} \quad (3.23)$$

Substituindo-se as expressões (3.9), (3.22) e (3.23) nas equações (3.14) a (3.19), as expressões do balanço de massa resultantes são as expressões (3.24) a (3.28):

$$\frac{d[I]}{dt} = -K_d [I] - \frac{\varepsilon [I]}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.24)$$

$$\frac{dX_M}{dt} = \left(2fK_d [I] + (K_p + K_{tm}) [M] P \right) \frac{1 + \varepsilon X_M}{[M_0]} \quad (3.25)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = 2fK_d[I] + 2K_{it}[M]^2 - (K_p + K_{tm})[M]P_1 + K_{tm}[M]P - K_{tc}P_1P - \frac{\varepsilon P_1}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.26)$$

$$\frac{dP_n}{dt} = K_p[M](P_{n-1} - P_n) - K_{tm}[M]P_n - K_{tc}P_nP - \frac{\varepsilon P_n}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.27)$$

$$\frac{dD_n}{dt} = K_{tm}[M]P_n + \frac{1}{2}K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} - \frac{\varepsilon D_n}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.28)$$

O sistema compreendido pelas equações (3.10) e (3.23) a (3.28) precisa ser resolvido para descrever o sistema reacional proposto. Porém, as equações (3.27) e (3.28) representam um número infinito de equações diferenciais, pois n pode, do ponto de vista matemático, variar de 2 até infinito. Obviamente, um sistema desta ordem não pode ser resolvido do ponto de vista prático.

Para reduzir a ordem deste modelo matemático, recorreu-se ao Método dos Momentos das distribuições dos polímeros ‘vivos’ e ‘mortos’. Esta técnica encontra-se detalhadamente apresentada e discutida em RAY (1972) e BIESEMBERGER & SEBASTIAN (1983). De maneira geral, o método dos momentos pode ser assim apresentado:

A definição do k -ésimo momento dos polímeros ‘vivos’ e dos polímeros ‘mortos’ é dado pelas equações (3.29) e (3.30):

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.29)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n \quad (3.30)$$

Com estas duas expressões sendo aplicadas nas equações (3.27) e (3.28), obtém-se as equações para os principais momentos das distribuições dos polímeros. Adicionalmente, é possível provar que os três primeiros momentos para o polímero ‘vivo’ e ‘morto’ são

suficientes para descrever corretamente o sistema reacional, RAY (1972). Aplicando-se as equações (3.29) e (3.30) nas equações (3.27) e (3.28), obtém-se o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) abaixo, representado pelas equações (3.31) a (3.36):

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fK_d[I] - K_{tc}\lambda_0^2 + 2K_{it}[M]^3 - \frac{\varepsilon\lambda_0}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.31)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fK_d[I] + k_p[M]\lambda_0 + K_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_1) - K_{tc}\lambda_0\lambda_1 + 2K_{it}[M]^3 - \frac{\varepsilon\lambda_1}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.32)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fK_d[I] + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) + K_{tm}[M](\lambda_0 - \lambda_2) - K_{tc}\lambda_0\lambda_2 + 2K_{it}[M]^3 - \frac{\varepsilon\lambda_2}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.33)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = K_{tm}[M]\lambda_0 + \frac{1}{2}K_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\varepsilon\mu_0}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.34)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = K_{tm}[M]\lambda_1 + K_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\varepsilon\mu_1}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.35)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = K_{tm}[M]\lambda_2 + K_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\varepsilon\mu_2}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.36)$$

As mais importantes propriedades dos polímeros são aquelas relacionadas ao seu comportamento físico e mecânico, pois determinarão a aplicação do referido polímero, e estão ligadas aos pesos moleculares médios numérico (μ_n) e ponderal (μ_w), os quais por sua vez estão relacionados aos momentos das distribuições do polímero, conforme segue nas equações (3.37) e (3.38):

$$\mu_n = PM \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (3.37)$$

$$\mu_w = PM \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (3.38)$$

onde PM é o peso molecular do monômero.

O grau de uniformidade é fornecido pelo índice de polidispersão, que é dado pela relação entre os pesos moleculares numérico e ponderal na eq. (3.39):

$$PD = \frac{\mu_w}{\mu_n} \quad (3.39)$$

Para descrever o efeito gel (*Gel Effect*) foi utilizada a expressão apresentada por HUI e HAMIELEC (1972), eq. (3.40), sendo esta uma das mais utilizadas nos trabalhos apresentados na literatura. Pode-se encontrar uma completa discussão sobre este efeito em BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983) e ODIAN (1993).

$$K_t = K_{t0} \exp\left[-2\left(A_1 X_M + A_2 X_M^2 + A_3 X_M^3\right)\right] \quad (3.40)$$

válida entre 30 e 80% de conversão, sendo os valores de A_1 , A_2 e A_3 dado pelas equações (3.41) a (3.43):

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3} T \quad (3.41)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2} T \quad (3.42)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3} T \quad (3.43)$$

Em grande parte dos trabalhos que envolvem simulação de sistemas de polimerização, o fator de eficiência do iniciador é considerado constante ao longo da reação. Isto equivale dizer que em qualquer momento da reação, uma fração constante de radicais de iniciador efetivamente inicia uma nova cadeia de polímero. Porém, BIESENBERGER e SEBASTIAN (1983) deduziram uma expressão na qual o fator de eficiência do iniciador em um instante de tempo qualquer depende tanto da concentração do monômero quanto da concentração de iniciador. Esta relação foi utilizada nas simulações deste trabalho, e é descrita pela equação (3.44):

$$f = \frac{f_0^2 \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[\left(1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left(\frac{[M]}{[M_0]} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (3.44)$$

Esta expressão pode ainda ser apresentada em termos de conversão, conforme equação (3.45):

$$f = \frac{f_0^2 \left(\frac{1-X_M}{1-\varepsilon X_M} \right)^2}{2(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}} \left[\left(1 + \frac{4(1-f_0) \frac{[I]}{[I_0]}}{f_0^2 \left(\frac{1-X_M}{1-\varepsilon X_M} \right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (3.45)$$

sendo $[I_0]$ a concentração inicial de iniciador e $[I]$ sua concentração em um instante qualquer; $[M_0]$ e $[M]$ a concentração inicial de monômero e em um instante qualquer respectivamente; f_0 e f o fator de eficiência inicial e num instante qualquer também; X_M é a conversão e ε o fator de contração do volume da reação.

3.1.2 Modelagem Matemática para Iniciador Bifuncional

Neste item são apresentadas as equações que descrevem a reação de polimerização do estireno via radicais livres por iniciadores bifuncionais. Para sistemas com iniciadores bifuncionais, além das espécies poliméricas “vivas” e “mortas”, têm-se as espécies “temporariamente inativas”. Os polímeros “vivos” representam os radicais ativos, capazes de iniciarem uma cadeia polimérica ou propagarem uma cadeia já iniciada. Já os polímeros “mortos” representam os radicais que já foram desativados, e não mais irão reagir dentro do sistema. Como agora o iniciador é do tipo bifuncional, cada molécula de iniciador pode sofrer quebra da estrutura em dois pontos. Portanto, o termo radical “temporariamente

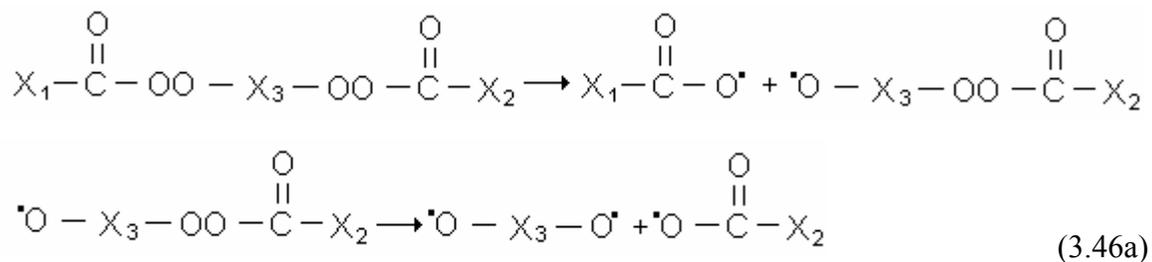
inativo” aplica-se aos radicais que sofreram a quebra de um grupo ativo, mas o segundo grupo ativo ainda não foi ativado, podendo vir a ser ativado durante o curso da polimerização.

Para modelagem do sistema através de um iniciador bifuncional, foi considerado um peróxido orgânico de forma genérica, como mostra a eq. (3.46):

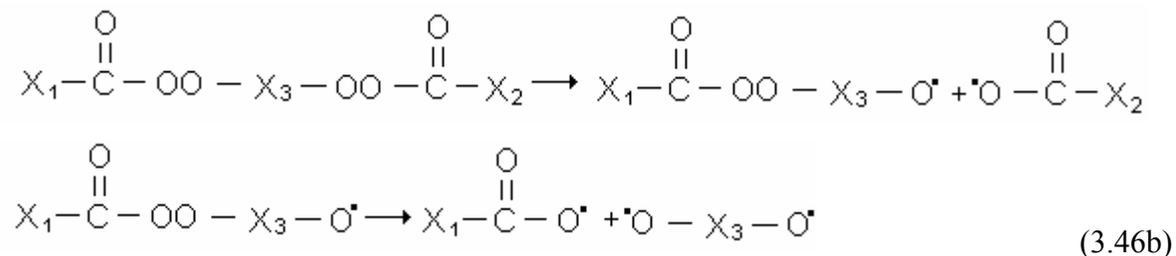


sendo X_1 e X_2 hidrocarbonetos ligantes e (A) e (B) os grupos que fornecerão os radicais livres ao sistema.

A decomposição deste iniciador pode seguir dois caminhos distintos, conforme segue nas equações (3.46a) e (3.46b):



e



ou resumidamente, nas expressões (3.47) a (3.50):





Onde:

I - iniciador bifuncional;

R_A , R_B , R' , \tilde{R} e R - radicais primários que iniciarão as cadeias poliméricas;

K_{d_A} , K_{d_B} - constantes cinéticas de decomposição do iniciador bifuncional;

A etapa de iniciação química está nas equações (3.51) a (3.55):



Onde:

M - monômero;

P_1 - polímero 'vivo' sem peróxido não-decomposto;

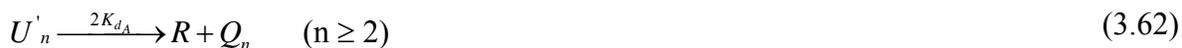
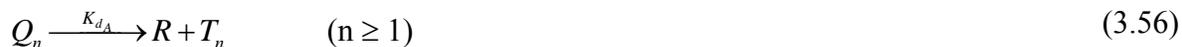
Q_1 - polímero 'vivo' com peróxido não-decomposto (A);

S_1 - polímero 'vivo' com peróxido não-decomposto (B);

T_1 - polímero 'vivo' com dois radicais;

K_i - constante cinética de iniciação química;

Desde que algumas espécies poliméricas contêm peróxidos não-decompostos, reações de re-iniciação adicionais irão ocorrer, conforme as equações (3.56) a (3.63):



Onde:

P_n - polímero 'vivo' sem peróxido não-decomposto;

Q_n - polímero 'vivo' com peróxido não-decomposto (A);

S_n - polímero 'vivo' com peróxido não-decomposto (B);

T_n - polímero 'vivo' com dois radicais;

U_n - polímero 'inativo' com peróxido não-decomposto (A);

V_n - polímero 'inativo' com peróxido não-decomposto (B);

W_n - polímero 'inativo' com dois peróxidos não-decompostos (A) e (B);

U'_n - polímero 'inativo' com dois peróxidos não-decompostos (A);

V'_n - polímero 'inativo' com dois peróxidos não-decompostos (B);

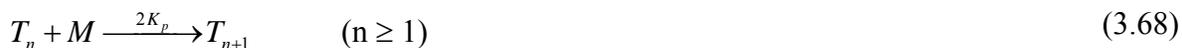
Para iniciação térmica tem-se a eq. (3.64):



Onde:

K_{it} - constante cinética para iniciação térmica;

As reações de propagação, equações (3.65) a (3.68):



Onde:

K_p - constante cinética para a etapa de propagação;

Para as reações de transferência de cadeia, as expressões (3.69) a (3.72):

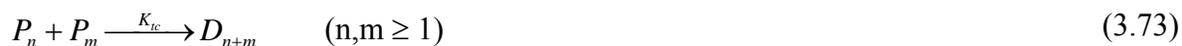


Onde:

D_n - polímero 'morto' sem grupos peróxidos não-decompostos;

K_m - constante cinética para transferência de cadeia;

E por fim, as reações de terminação por combinação, descritas nas equações (3.73) a (3.82):





Onde:

K_{tc} - constante cinética para terminação por combinação;

Partindo-se da equação (3.13) e considerando-se as hipóteses já apresentadas na modelagem para iniciador monofuncional no item 3.1, os balanços de massa para as expressões (3.47) a (3.82) fornecem:

Para iniciador e radicais primários, as equações (3.83) a (3.88):

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([I]V_l) = -(K_{d_A} + K_{d_B})[I] \quad (3.83)$$

R_A :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([R_A]V_l) = 2f_1K_{d_B}[I] - K_{d_A}[R_A] - K_i[R_A][M] \quad (3.84)$$

R_B :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([R_B]V_l) = 2f_1K_{d_A}[I] - K_{d_B}[R_B] - K_i[R_B][M] \quad (3.85)$$

R :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d}{dt} ([R]V_l) = & 2f_1K_{d_A}[I] + f_RK_{d_A}[R_A] - K_i[R][M] + f_RK_{d_A}Q + f_RK_{d_A}U + f_RK_{d_A}W \\ & + 2f_RK_{d_A}U' \end{aligned} \quad (3.86)$$

R' :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d([R']V_l)}{dt} = 2f_{R'}K_{d_B}[I] + f_{R'}K_{d_B}[R_B] - K_i[R'][M] + f_{R'}K_{d_B}S + f_{R'}K_{d_B}V + f_{R'}K_{d_B}W + 2f_{R'}K_{d_B}V' \quad (3.87)$$

\tilde{R} :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d([\tilde{R}]V_l)}{dt} = f_{\tilde{R}}K_{d_A}[R_A] + f_{\tilde{R}}K_{d_B}[R_B] - K_i[\tilde{R}][M] \quad (3.88)$$

Para o monômero, tem-se o seguinte balanço de massa, dado pela eq. (3.89):

$$\frac{1}{V_l} \frac{d([M]V_l)}{dt} = - \left(\begin{aligned} &2K_{it}[M]^3 + K_i[M][R] + K_i[M][R'] + K_i[M][R_A] + K_i[M][R_B] \\ &+ K_p[M]P + K_p[M]Q + K_p[M]S + 2K_p[M]T + K_{tm}[M]P \\ &+ K_{tm}[M]Q + K_{tm}[M]S + 2K_{tm}[M]T + 2fK_{d_A}[I] + 2fK_{d_B}[I] \end{aligned} \right) \quad (3.89)$$

Para o crescimento do polímero, têm-se os seguintes balanços de massa, descritos nas expressões (3.90) a (3.97):

P_1 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(P_1V_l)}{dt} &= 2K_{it}[M]^3 + K_i[R][M] + K_i[R'][M] + K_{d_A}U_1 + K_{d_B}V_1 - K_pP_1[M] \\ &- K_{tm}P_1[M] + K_{tm}[M]P + K_{tm}[M]Q + K_{tm}[M]S + 2K_{tm}[M]T + 2K_{tm}[M]T_1 \\ &- K_{tc}P_1P - K_{tc}P_1Q - K_{tc}P_1S + 2K_{tc}P_1T \end{aligned} \quad (3.90)$$

P_n :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(P_nV_l)}{dt} &= K_{d_A}U_n + K_{d_B}V_n - K_p[M]P_n + K_p[M]P_{n-1} - K_{tm}[M]P_n + 2K_{tm}[M]T_n \\ &- K_{tc}P_nP - K_{tc}P_nQ - K_{tc}P_nS - 2K_{tc}P_nT + 2K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m}T_m \end{aligned} \quad (3.91)$$

Q_1 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(Q_1 V_l)}{dt} &= K_i [R_A] [M] - K_{d_A} Q_1 + K_{d_B} W_1 + 2K_{d_A} U_1' - K_p Q_1 [M] - K_m Q_1 [M] \\ &- K_{tc} Q_1 P - K_{tc} Q_1 Q - K_{tc} Q_1 S - 2K_{tc} Q_1 T \end{aligned} \quad (3.92)$$

Q_n :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(Q_n V_l)}{dt} &= -K_{d_A} Q_n + K_{d_B} W_n + 2K_{d_A} U_n' - K_p [M] Q_n + K_p [M] Q_{n-1} - K_m [M] Q_n \\ &- K_{tc} Q_n P - K_{tc} Q_n Q - K_{tc} Q_n S - 2K_{tc} Q_n T + 2K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} Q_{n-m} T_m \end{aligned} \quad (3.93)$$

S_1 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(S_1 V_l)}{dt} &= K_i [R_B] [M] - K_{d_B} S_1 + K_{d_A} W_1 + 2K_{d_B} V_1' - K_p S_1 [M] - K_m S_1 [M] - K_{tc} S_1 P \\ &- K_{tc} S_1 Q - K_{tc} S_1 S - 2K_{tc} S_1 T \end{aligned} \quad (3.94)$$

S_n :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(S_n V_l)}{dt} &= -K_{d_B} S_n + K_{d_A} W_n + 2K_{d_B} V_n' - K_p S_n [M] + K_p [M] S_{n-1} - K_m S_n [M] \\ &- K_{tc} S_n P - K_{tc} S_n Q - K_{tc} S_n S - 2K_{tc} S_n T + 2K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} S_{n-m} T_m \end{aligned} \quad (3.95)$$

T_1 :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(T_1 V_l)}{dt} &= K_i [M] [\tilde{R}] + K_{d_A} Q_1 + K_{d_B} S_1 - 2K_p [M] T_1 - 2K_m [M] T_1 - 2K_{tc} T_1 P \\ &- 2K_{tc} T_1 Q - 2K_{tc} T_1 S - 4K_{tc} T_1 T \end{aligned} \quad (3.96)$$

T_n :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_l} \frac{d(T_n V_l)}{dt} &= K_{d_A} Q_n + K_{d_B} S_n - 2K_p [M] T_n + 2K_p [M] T_{n-1} - 2K_m [M] T_n - 2K_{tc} T_n P \\ &- 2K_{tc} T_n Q - 2K_{tc} T_n S - 4K_{tc} T_n T + 4K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} T_{n-m} T_m \end{aligned} \quad (3.97)$$

Balço de massa para o polímero “morto”, segundo eq. (3.98):

$$\frac{1}{V_l} \frac{d(D_n V_l)}{dt} = K_m [M] P_n + K_{tc} P_n P_m \quad (3.98)$$

O balanço de massa para os polímeros “temporariamente inativos” é representado pelas equações (3.99) a (3.103):

U_n :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d(U_n V_l)}{dt} = -K_{d_A} U_n + K_{i_m} [M] Q_n + K_{i_c} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} Q_m \quad (3.99)$$

V_n :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d(V_n V_l)}{dt} = -K_{d_B} V_n + K_{i_m} [M] S_n + K_{i_c} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} S_m \quad (3.100)$$

W_n :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d(W_n V_l)}{dt} = -K_{d_B} W_n - K_{d_A} W_n + K_{i_c} \sum_{m=1}^{n-1} Q_{n-m} S_m \quad (3.101)$$

U_n' :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d(U_n' V_l)}{dt} = -2K_{d_A} U_n' + \frac{1}{2} K_{i_c} \sum_{m=1}^{n-1} Q_{n-m} Q_m \quad (3.102)$$

V_n' :

$$\frac{1}{V_l} \frac{d(V_n' V_l)}{dt} = -2K_{d_B} V_n' + \frac{1}{2} K_{i_c} \sum_{m=1}^{n-1} S_{n-m} S_m \quad (3.103)$$

Novamente aplicando-se as expressões (3.9), (3.22) e (3.23) e lembrando que a expressão (3.20) também vale para as concentrações de Q , S e T , as relações (3.83) a (3.103) resultam nas equações (3.104) e (3.105), e (3.107) a (3.125):

$$\frac{dI}{dt} = - \left[(K_{d_A} + K_{d_B}) I + \frac{I \varepsilon}{1 + \varepsilon X_M} \frac{dX_M}{dt} \right] \quad (3.104)$$

$$\frac{dX_M}{dt} = \frac{-\Phi(1 + \varepsilon X_M)}{[M]_0} \quad (3.105)$$

onde Φ é dado pela expressão (3.106):

$$\begin{aligned} \Phi = & -3K_u[M]^3 - K_i[M]([R] + [R'] + [R_A] + [R_B]) - K_p[M](P + Q + S + 2T) \\ & - K_m[M](P + Q + S + 2T) - 2fI(K_{d_A} + K_{d_B}) \end{aligned} \quad (3.106)$$

$$\frac{d[R_A]}{dt} = 2fK_{d_B}I - K_{d_A}[R_A] - K_i[R_A][M] - \frac{[R_A]\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.107)$$

$$\frac{d[R_B]}{dt} = 2fK_{d_A}I - K_{d_B}[R_B] - K_i[R_B][M] - \frac{[R_B]\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.108)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fK_{d_A}I + f_R K_{d_A}([R_A] + Q + U + W + 2U') - K_i[R][M] - \frac{[R]\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.109)$$

$$\frac{d[R']}{dt} = 2fK_{d_B}I + f_R K_{d_B}([R_B] + S + V + W + 2V') - K_i[R'][M] - \frac{[R']\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.110)$$

$$\frac{d[\tilde{R}]}{dt} = f_{\tilde{R}}(K_{d_A}[R_A] + K_{d_B}[R_B]) - K_i[\tilde{R}][M] - \frac{[\tilde{R}]\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.111)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & 2K_u[M]^3 + K_i[M]([R] + [R']) + K_{d_A}U_1 + K_{d_B}V_1 - K_p[M]P_1 + K_m[M] \\ & (P - P_1 + Q + S + T + 2T_1) - K_{tc}P_1(P + Q + S + 2T) - \frac{P_1\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.112)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_n}{dt} = & K_{d_A}U_n + K_{d_B}V_n + K_p[M](P_{n-1} - P_n) + K_m[M](2T_n - P_n) \\ & - K_{tc}P_n(P + Q + S + 2T) + 2K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m}T_m - \frac{P_n\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.113)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} = & K_i[R_A][M] - K_{d_A}Q_1 + K_{d_B}W_1 + 2K_{d_A}U_1' - K_pQ_1[M] - K_mQ_1[M] \\ & - K_{tc}Q_1(P + Q + S + 2T) - \frac{Q_1\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.114)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_n}{dt} = & -K_{d_A}Q_n + K_{d_B}W_n + 2K_{d_A}U_n' + K_p[M](Q_{n-1} - Q_n) - K_m[M]Q_n \\ & - K_{tc}Q_n(P + Q + S + 2T) + 2K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} Q_{n-m}T_m - \frac{Q_n\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_m)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.115)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_1}{dt} &= K_i[R_B][M] - K_{d_B}S_1 + K_{d_A}W_1 + 2K_{d_B}V_1' - K_pS_1[M] - K_{tm}S_1[M] \\ &- K_{tc}S_1(P+Q+S+2T) - \frac{S_1\varepsilon}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.116)$$

$$\begin{aligned} \frac{dS_n}{dt} &= -K_{d_B}S_n + K_{d_A}W_n + 2K_{d_B}V_n' + K_p[M](S_{n-1} - S_n) - K_{tm}S_n[M] \\ &- K_{tc}S_n(P+Q+S+2T) + 2K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} S_{n-m}T_m - \frac{S_n\varepsilon}{(1+\varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.117)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_1}{dt} &= K_iM[\tilde{R}] + K_{d_A}Q_1 + K_{d_B}S_1 - 2K_p[M]T_1 - 2K_{tm}[M]T_1 - \\ &2K_{tc}T_1(P+Q+S+2T) - \frac{T_1\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \end{aligned} \quad (3.118)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_n}{dt} &= K_{d_A}Q_n + K_{d_B}S_n + 2K_p[M](T_{n-1} - T_n) - 2K_{tm}[M]T_n \\ &- 2K_{tc}T_n(P+Q+S+2T) + 4K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} T_{n-m}T_m - \frac{T_n\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \end{aligned} \quad (3.119)$$

$$\frac{dD_n}{dt} = K_{tm}[M](P_n) + K_{tc}P_nP_m - \frac{D_n\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.120)$$

$$\frac{dU_n}{dt} = -K_{d_A}U_n + K_{tm}[M]Q_n + K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m}Q_m - \frac{U_n\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.121)$$

$$\frac{dV_n}{dt} = -K_{d_B}V_n + K_{tm}[M]S_n + K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m}S_m - \frac{V_n\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.122)$$

$$\frac{dW_n}{dt} = -K_{d_B}W_n - K_{d_A}W_n + K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} Q_{n-m}S_m - \frac{W_n\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.123)$$

$$\frac{dU_n'}{dt} = -2K_{d_A}U_n' + \frac{1}{2}K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} Q_{n-m}Q_m - \frac{U_n'\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.124)$$

$$\frac{dV_n'}{dt} = -2K_{d_B}V_n' + \frac{1}{2}K_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} S_{n-m}S_m - \frac{V_n'\varepsilon}{(1+\varepsilon X_m)} \frac{dX_m}{dt} \quad (3.125)$$

A resolução do sistema compreendido pelas equações (3.10), (3.23) e (3.104) a (3.125) precisa ser efetuada. Porém, novamente as equações que apresentam sub-índice n podem apresentar um número infinito de equações, sendo necessário a aplicação do Método dos Momentos para redução deste número de equações.

Um iniciador bifuncional simétrico, como aquele utilizado neste trabalho, difere de um assimétrico por apresentar os grupos ligantes periféricos iguais. Com isso, alguns dos grupos que sofrerão reiniciação durante a reação são iguais, reduzindo assim, o número total de equações.

Abaixo seguem as equações dos momentos, para a modelagem de uma reação de polimerização iniciada com um iniciador bifuncional simétrico.

Os momentos do polímero ‘vivo’ estão nas equações (3.126) a (3.128):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0}{dt} = & f(2K_{d_A}[I] + K_{d_B}(\mu_{1,0} + 2\mu_{2,0})) + 2K_{i_t}[M]^3 + fK_{d_B}\mu_{1,0} + K_{m_t}[M]\lambda_{1,0} \\ & - K_{t_c}(\lambda_0 + \lambda_{1,0})\lambda_0 - \frac{\lambda_0\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.126)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & f(2K_{d_A}[I] + K_{d_B}(\mu_{1,0} + 2\mu_{2,0})) + 2K_{i_t}[M]^3 + fK_{d_B}\mu_{1,1} + K_{m_t}[M](\lambda_0 + \lambda_{1,0}) - \lambda_1 \\ & - K_{t_c}(\lambda_0 + \lambda_{1,0})\lambda_1 + K_p[M]\lambda_0 - \frac{\lambda_1\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.127)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & f(2K_{d_A}[I] + K_{d_B}(\mu_{1,0} + 2\mu_{2,0})) + 2K_{i_t}[M]^3 + fK_{d_B}\mu_{1,2} + K_{m_t}[M](\lambda_0 + \lambda_{1,0}) - \lambda_2 \\ & - K_{t_c}(\lambda_0 + \lambda_{1,0})\lambda_2 + K_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) - \frac{\lambda_2\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \end{aligned} \quad (3.128)$$

Os momentos do polímero ‘morto’ são descritos pelas equações (3.129) a (3.131):

$$\frac{d\mu_0}{dt} = K_{t_c} \frac{\lambda_0^2}{2} + K_{m_t}[M]\lambda_0 - \frac{\mu_0\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.129)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = K_{t_c}\lambda_0\lambda_1 + K_{m_t}[M]\lambda_1 - \frac{\mu_1\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.130)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = K_{t_c}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) + K_{m_t}[M]\lambda_2 - \frac{\mu_2\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.131)$$

Já os momentos do polímero ‘vivo’ com um grupo peróxido não decomposto estão nas equações (3.132) a (3.134):

$$\frac{d\lambda_{1,0}}{dt} = 2fK_{d_A}[I] + 2fK_{d_B}\mu_{2,0} - K_m[M]\lambda_{1,0} - K_{tc}(\lambda_0 + \lambda_{1,0})\lambda_{1,0} - \frac{\lambda_{1,0}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.132)$$

$$\frac{d\lambda_{1,1}}{dt} = 2fK_{d_A}[I] + 2fK_{d_B}\mu_{2,1} - K_m[M]\lambda_{1,1} - K_{tc}(\lambda_0 + \lambda_{1,0})\lambda_{1,1} + K_p[M]\lambda_{1,0} - \frac{\lambda_{1,1}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.133)$$

$$\frac{d\lambda_{1,2}}{dt} = 2fK_{d_A}[I] + 2fK_{d_B}\mu_{2,2} - K_m[M]\lambda_{1,2} - K_{tc}(\lambda_0 + \lambda_{1,0})\lambda_{1,2} + K_p[M](2\lambda_{1,1} + \lambda_{1,0}) - \frac{\lambda_{1,2}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.134)$$

Os momentos do polímero ‘morto’ com um grupo peróxido não decomposto são dados pelas expressões (3.135) a (3.137):

$$\frac{d\mu_{1,0}}{dt} = K_m[M]\lambda_{1,0} + K_{tc}\lambda_0\lambda_{1,0} - K_{d_B}\mu_{1,0} - \frac{\mu_{1,0}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.135)$$

$$\frac{d\mu_{1,1}}{dt} = K_m[M]\lambda_{1,1} + K_{tc}(\lambda_0\lambda_{1,1} + \lambda_1\lambda_{1,0}) - K_{d_B}\mu_{1,1} - \frac{\mu_{1,1}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.136)$$

$$\frac{d\mu_{1,2}}{dt} = K_m[M]\lambda_{1,2} + K_{tc}(\lambda_0\lambda_{1,2} + 2\lambda_1\lambda_{1,1} + \lambda_2\lambda_{1,0}) - K_{d_B}\mu_{1,2} - \frac{\mu_{1,2}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.137)$$

Por fim, os momentos do polímero ‘morto’ com dois grupos peróxidos não decompostos estão nas equações (3.138) a (3.140):

$$\frac{d\mu_{2,0}}{dt} = K_{tc} \frac{\lambda_{1,0}^2}{2} - 2K_{d_B}\mu_{2,0} - \frac{\mu_{2,0}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.138)$$

$$\frac{d\mu_{2,1}}{dt} = K_{tc}\lambda_{1,1}\lambda_{1,0} - 2K_{d_B}\mu_{2,1} - \frac{\mu_{2,1}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.139)$$

$$\frac{d\mu_{2,2}}{dt} = K_{tc}(\lambda_{1,1}^2 + \lambda_{1,0}\lambda_{1,2}) - 2K_{dt}\mu_{2,2} - \frac{\mu_{2,2}\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.140)$$

As equações (3.126) a (3.140), juntamente com a expressão para a concentração de iniciador, eq. (3.141):

$$\frac{d[I]}{dt} = -2K_{dt}[I] - \frac{[I]\varepsilon}{(1 + \varepsilon X_M)} \frac{dX_M}{dt} \quad (3.141)$$

e a expressão para conversão de monômero, eq. (3.142):

$$\frac{dX_M}{dt} = \frac{[M]K_p(\lambda_0 + \lambda_{1,0})(1 + \varepsilon X_M)}{[M_0]} \quad (3.142)$$

fornecem todas as expressões para a modelagem da reação de polimerização do estireno via radicais livres com um iniciador bifuncional simétrico.

Para o cálculo dos pesos moleculares médio, tanto numérico quanto ponderal, a expressão torna-se um pouco distinta da que define estes pesos moleculares para o caso da reação iniciada com iniciador monofuncional, e as expressões são descritas pelas equações (3.143) e (3.144):

$$\mu_n = PM \frac{\mu_1 + \mu_{1,1} + \mu_{2,1} + \lambda_1 + \lambda_{1,1}}{\mu_0 + \mu_{1,0} + \mu_{2,0} + \lambda_0 + \lambda_{1,0}} \quad (3.143)$$

$$\mu_w = PM \frac{\mu_2 + \mu_{1,2} + \mu_{2,2} + \lambda_2 + \lambda_{1,2}}{\mu_1 + \mu_{1,1} + \mu_{2,1} + \lambda_1 + \lambda_{1,1}} \quad (3.144)$$

3.1.3 Modelagem para Coquetel de Iniciadores

Ainda durante o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas também as modelagens para coquetel de iniciadores monofuncionais e coquetel de um iniciador monofuncional com outro bifuncional. Estes modelos podem ser facilmente obtidos a partir das duas modelagens acima apresentadas, para monofuncional e bifuncional. A lógica da modelagem é a mesma, realizando-se balanços de massa para todas as espécies presentes no sistema. Por uma questão de espaço, e por considerar repetitivo demais, estas expressões para estes dois novos casos não serão apresentadas aqui, mas, conforme afirmado, podem ser facilmente deduzidas a partir das duas modelagens acima.

Neste terceiro capítulo foram apresentadas todas as expressões que permitem a modelagem de um sistema reacional de polimerização do estireno, iniciado com um iniciador monofuncional e com um iniciador bifuncional. Uma completa descrição das expressões foi elaborada e descrita, visando facilitar futuros estudos. No próximo capítulo será apresentado o método de otimização da reação de polimerização escolhido para aplicação neste trabalho.

4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Com o objetivo de produzir polímeros com propriedades pré-definidas, iniciou-se este estudo da utilização de iniciadores bifuncionais e coquetel de iniciadores mono e bifuncionais. Ainda buscando este objetivo, procurou-se uma ferramenta matemática para determinar as condições ótimas de operação de um reator de polimerização em batelada, procurando a maior conversão possível, em um tempo de ciclo de operação aceitável.

Diversas metodologias são descritas na literatura para alcançar estes objetivos. No presente trabalho, optou-se por utilizar um método que possui como base o algoritmo de Powell para minimizar uma função custo quadrática das propriedades do poliestireno produzido em suspensão em um reator batelada. Na seqüência tem-se uma descrição deste algoritmo, com prioridade para sua aplicação, não se prendendo a conceito teóricos.

4.1 O Método de Powell

O Método de POWELL, KUESTER e MIZE (1973), está baseado na determinação de parâmetros que minimizam uma função multi-variável não-linear, do tipo:

$$\text{Minimize} \quad F(X_1, X_2, X_3, \dots, X_N) \quad (4.1)$$

Como vantagem, este procedimento de otimização não requer a resolução de derivadas. Há que se atentar apenas ao caso de haver possibilidade da função ser multimodal. Nesse caso, diversas estimativas iniciais devem ser utilizadas, para que se possa certificar que o mínimo encontrado é local.

De maneira sucinta, os passos abaixo podem descrever este algoritmo de otimização:

- i) Inicialmente, um ponto de partida $X_0^{(0)}$ é selecionado. As direções iniciais de busca $M_i^{(0)}$, $i = 1, 2, \dots, N$, são paralelas aos eixos de coordenadas originais;
- ii) São realizadas seqüências simples de busca das variáveis, nas N direções iniciais, utilizando-se uma aproximação quadrática;
- iii) São localizados os seguintes pontos:
 - a) $X_N^{(k)}$ - último ponto da seqüência de buscas simples da variável;
 - b) $X_M^{(k)}$ - ponto que forneça o melhor valor à função entre as sucessivas buscas simples da variável;
 - c) $X_t^{(k)} = 2X_N^{(k)} - X_0^{(k)}$ - ponto expandido;
 - d) $X_0^{(k)}$ - ponto de partida da interação, onde k é o índice do estágio, o qual é incrementado a cada novo grupo de direções de busca;
- iv) É então realizado um teste para verificar se o valor da função objetivo no ponto expandido, $F_t^{(k)}$ é melhor que o valor no ponto de partida, $F_0^{(k)}$. Caso não tenham ocorridos avanços, o último ponto, $X_N^{(k)}$ é especificado como novo ponto de partida. Então uma nova seqüência de buscas é realizada:

$$X_0^{(k+1)} = X_N^{(k)} \quad (4.2)$$

$$M_i^{(k+1)} = M_i^{(k)}, i = 1, 2, \dots, N \quad (4.3)$$

Se a função objetivo, $F_t^{(k)}$, no ponto expandido é melhor que no ponto de partida, $F_0^{(k)}$, então se realiza o seguinte teste:

$$\left[F_0^{(k)} - 2F_N^{(k)} + F_t^{(k)} \right] \left[F_0^{(k)} - F_N^{(k)} - \Delta \right]^2 \geq \frac{\Delta \left(F_0^{(k)} - F_t^{(k)} \right)^2}{2} \quad (4.4)$$

onde $\Delta = \left| F_M^{(k)} - F_{M-1}^{(k)} \right|$.

Este teste determina que a função nesta região avança num vale, porém a superfície está ascendendo. No caso do teste ser satisfeito, a direção antiga é retida e uma nova seqüência de buscas simples da variável é iniciada. Se o teste não é satisfeito, uma busca simples da variável é realizada na direção μ_k :

$$\mu_k = X_N^{(k)} - X_0^{(k)} \quad (4.5)$$

até que o melhor valor $X_0^{(k+1)}$ seja encontrado. Então, novas direções são escolhidas:

$$M_i^{(k+1)} = M_i^{(k)}, i = 1, 2, \dots, M - 1 \quad (4.6)$$

$$M_i^{(k+1)} = M_{i+1}^{(k)}, i = 1, 2, \dots, N - 1 \quad (4.7)$$

$$M_N^{(k+1)} = \mu_k \quad (4.8)$$

E uma nova seqüência de busca é então iniciada;

- v) É alcançada a convergência quando, entre as sucessivas interações, a diferença das variáveis independentes é menor que os limites estabelecidos:

$$\left| X_i^k - X_i^{(k-1)} \right| < \varepsilon, i = 1, 2, \dots, N \quad (4.9)$$

A Fig. 4.1 apresenta um fluxograma lógico do algoritmo de otimização acima descrito. Uma apresentação e boa discussão sobre este algoritmo podem ser encontradas em MACHADO (1996) e KUESTER e MIZE (1973).

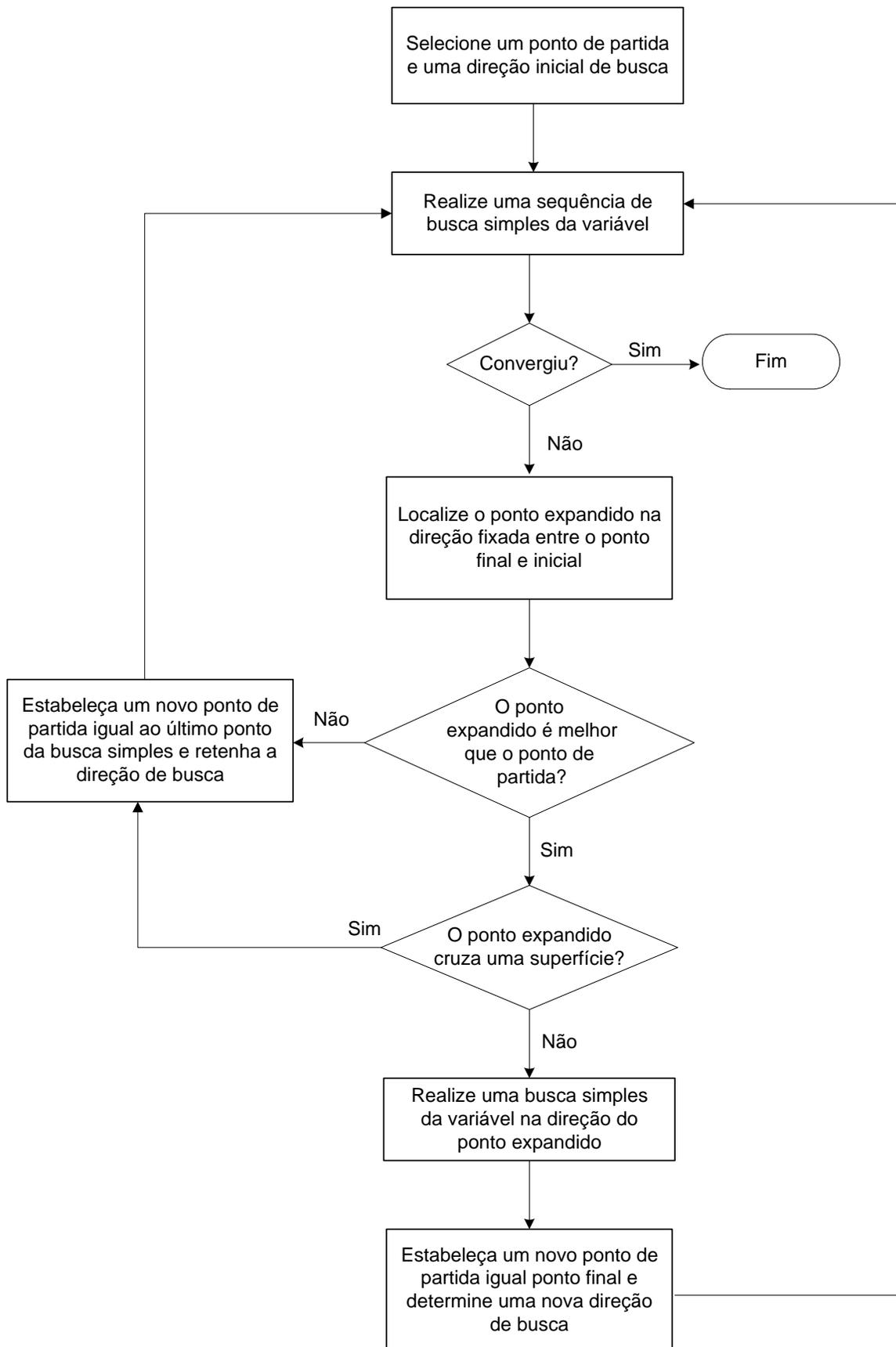


Figura 4.1 – Fluxograma lógico do algoritmo de otimização de Powell.

Os modelos propostos e validados, descritos no capítulo anterior, foram então acoplados a este algoritmo de otimização, para simular a polimerização do estireno com diferentes iniciadores e combinações de iniciadores. Especificaram-se as variáveis a serem determinadas (temperatura e concentração de iniciador), a função objetivo a ser minimizada (peso molecular médio ponderal) e foram impostas algumas restrições: uma dada conversão (X) deveria ser alcançada, mas o tempo não poderia ultrapassar um tempo máximo estipulado (t) e a temperatura não poderia ultrapassar um valor determinado (T), por questões físicas e econômicas. Abaixo segue a descrição desta função:

Função objetivo a ser minimizada:

$$F = (\mu_w - \mu_{wdes}) \quad (4.10)$$

Como a faixa de grandeza dos pesos moleculares podem ser diferentes, normalizou-se a função a ser minimizada. Então:

$$F = \left[\frac{(\mu_w - \mu_{wdes})}{\mu_{wdes}} \right]^2 \quad (4.11)$$

A partir disto, são fornecidos ao programa os seguintes dados:

- V_0 : volume de estireno carregado no reator (em litros), sem considerar o volume de água, uma vez que a reação ocorre somente na fase orgânica;
- M_0 : concentração molar de estireno no meio reacional. O peso molecular do estireno é de 104,14 g/gmol e a concentração de do monômero em gmol/litro de massa de reação é $M_0 = 8,7$ (para 1,8 litros);
- o fator de eficiência do iniciador(es);
- especificação das variáveis a serem determinadas: temperatura e concentração de iniciador(es);

- especificação da função objetivo a ser minimizada: peso molecular médio ponderal (eq. (4.11));
- imposição das restrições: uma dada conversão x deve ser alcançada, mas o tempo de reação não deve ultrapassar um tempo máximo t e a temperatura não deve exceder um valor pré-determinado (T).

A figura 4.2 apresenta um fluxograma lógico da aplicação deste método ao caso da polimerização do estireno em suspensão:

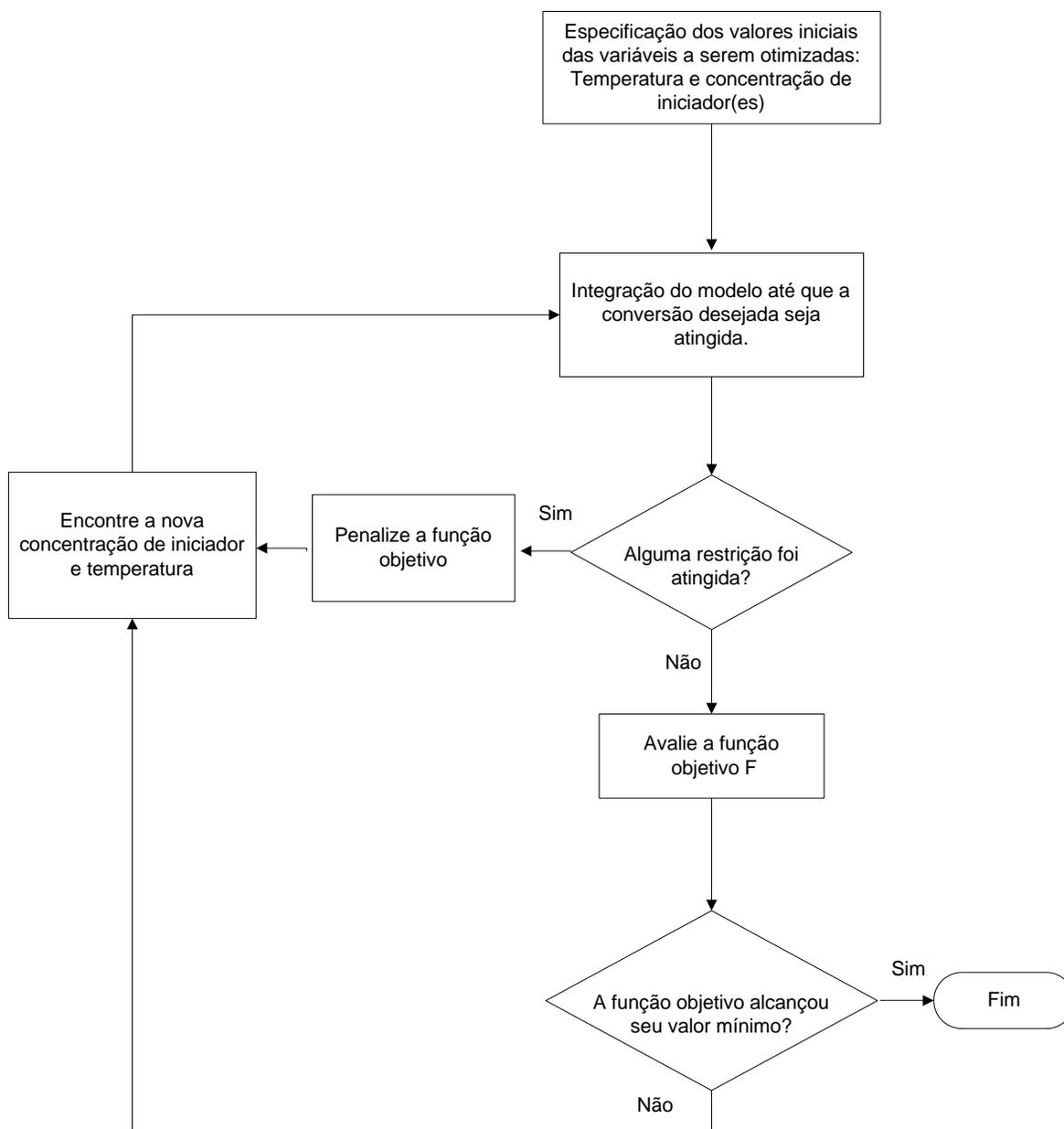


Figura 4.2 - Fluxograma da estratégia de otimização

Portanto, com os modelos para a polimerização validados, acoplados a este algoritmo de otimização, pode-se conseguir dados ótimos de conversão, peso molecular médio ponderal e índice de polidispersão, com possibilidade de obtenção de conversão, peso molecular médio ponderal e a temperatura de reação, em um tempo máximo, para que a reação torne-se viável economicamente.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados todos os procedimentos experimentais utilizados neste estudo. Inicialmente será realizada uma descrição da metodologia utilizada para condução das reações para validação dos modelos propostos, bem como da metodologia utilizada para determinação do peso molecular das amostras, ainda para fins de validação do modelo. Em seguida, será realizada uma descrição do sistema reacional utilizado na aplicação dos resultados do algoritmo de otimização, bem como da metodologia para controle do sistema reacional.

5.1 Reações de Polimerização para Validação dos Modelos Cinéticos Propostos

As reações de polimerização em massa do estireno foram conduzidas em ampolas, com procedimento semelhante ao descrito por VILLALOBOS (1989) e DUBÉ *et al.* (1990).

Embora os modelos elaborados sejam para polimerização em suspensão, a validação foi realizada por reações em massa, pois segundo TROMMSDÖRFF e SCHILDKNECHT (1967) e BROOKS (1990), a cinética de polimerização em suspensão é similar à cinética de polimerização em massa. Na polimerização em suspensão, cada gota se comporta como se fosse um reator, e a reação em cada uma destas gotas segue a cinética da polimerização em massa. Por essa afirmação, e pela maior facilidade de se conduzir reações a altas temperaturas em massa do que em suspensão, além da economia de reagentes, optou-se por um procedimento reacional em massa.

5.1.1 Reações de Polimerização em Ampolas

As reações de polimerização do estireno em massa foram conduzidas em ampolas de vidro, com altura de 9,6 cm e diâmetro interno de 1,0 cm. Abaixo, na Figura 5.1, segue uma representação de uma ampola já carregada prestes a se iniciar uma reação.



Figura 5.1 – Ampola utilizada para conduzir as reações de polimerização em massa

Após preparação do conteúdo reacional, as ampolas foram carregadas com um volume 3mL, seladas e mergulhadas em um banho termostático na temperatura adequada para a reação. Ao final do tempo reacional de cada ampola, ela foi retirada do banho e imediatamente mergulhada em um banho de gelo/etanol, para interromper o processo de polimerização (*quench*). Para análise dos resultados, a conversão foi medida por método gravimétrico e o peso molecular por método viscosimétrico. Na seqüência do trabalho estes dois métodos serão descritos. A Figura 5.2 apresenta uma ilustração do aparato experimental utilizado.

O tempo total de reação foi estipulado, baseado em dados da literatura, segundo VILLALOBOS (1989), em 420 min. As ampolas foram retiradas do banho em intervalos de trinta minutos, nas primeiras duas horas de reação, e de hora em hora após isso.



Figura 5.2 – Esquema experimental utilizado nas polimerizações em massa

5.1.2 Definição dos Iniciadores Utilizados e Condições Reacionais para Validação da Modelagem Matemática

Os atuais processos industriais de produção de poliestireno em suspensão compreendem operações em reatores do tipo batelada, com ciclos de até 16 horas entre carregamento, reação, descarregamento e limpeza do reator. Como não se podem obter significativos ganhos de tempo nas operações de carregamento, descarregamento e limpeza do reator, inúmeros trabalhos vem sendo desenvolvidos no sentido de se reduzir os tempos de reação. Por este motivo, decidiu-se estudar a polimerização do estireno iniciada com iniciadores bifuncionais, pois por sua estrutura, estes iniciadores podem apresentar características de decomposição seqüencial, e também coquetéis de iniciadores, por existirem iniciadores que atuam em níveis diferentes de temperatura, pois possuem tempo de meia-vida diferentes, podendo uns serem mais efetivos no início da reação e outros mais ao final da mesma, bastando para isso a utilização de perfis de aquecimento do sistema reacional. Para fins de comparação, foi estudada também a polimerização com um iniciador monofuncional, rota normalmente utilizada em operações industriais.

Na tabela abaixo (5.1) segue uma descrição dos iniciadores utilizados, bem como as principais informações relevantes sobre os mesmos, obtidas de VILLALOBOS (1989), CAVIN *et al.* (2000), além de informações de catálogos dos fornecedores dos iniciadores.

Tabela 5.1 – Principais informações sobre os iniciadores utilizados

Sigla comercial	Nome químico	Estado físico	PM (g/gmol)	Tempo de meia-vida (temp. em °C)			A (l/s)	E (kJ/gmol)
				0,1 hora	1 hora	10 horas		
BPO	1	pó	242,23	113	91	71	6,94E13	122,35
TBP	2	líquido	194,2	142	122	103	2,23E16	151,59
TAEC	3	líquido	260,4	134	113	95	2,22E16	148,41
TBEC	4	líquido	246,3	137	117	98	4,07E16	151,72
L-256	5	líquido	431,0	105	86	68	2,19E15	130,88

Onde A é o fator pré-exponencial e E é a energia de ativação.

- 1- Peróxido de Di-benzoíla (BPO);
- 2- Peróxido de Terc-Butila (TBP);
- 3- Peróxido Amílico de Carbonato de 2-Etilhexila (TAEC);
- 4- Peróxido Butílico de Carbonato de 2-Etilhexila (TBEC);
- 5- Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano (L-256);

As fórmulas estruturais destes iniciadores podem ser observadas abaixo:

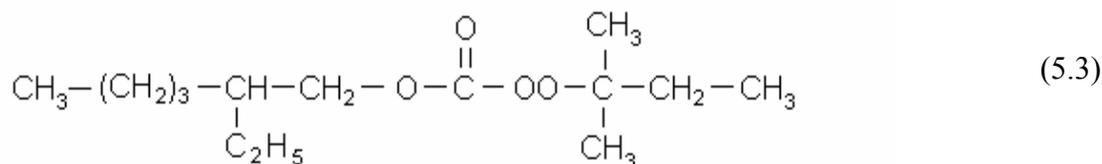
- Peróxido de Di-benzoíla, eq. (5.1):



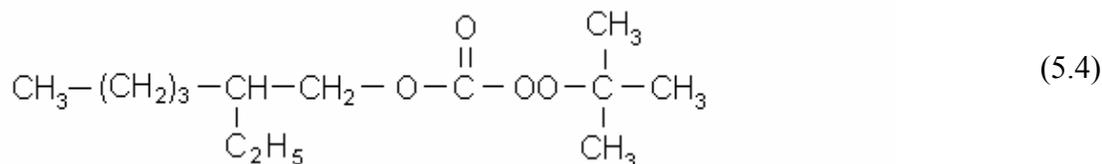
- Peróxido de Terc-Butila, eq. (5.2):



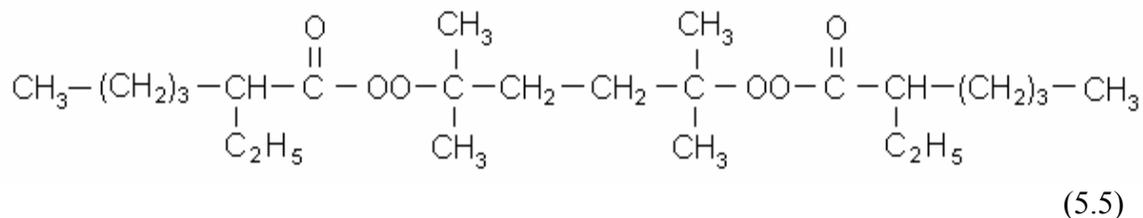
- Peróxido Amílico de Carbonato de 2-Etilhexila, eq. (5.3):



- Peróxido Butílico de Carbonato de 2-Etilhexila:



- Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano:



O iniciador BPO foi fornecido pela Elf Atochem Chemicals, em qualidade *p.a.* Os demais iniciadores foram fornecidos pela Akzo-Nobel Química, também em qualidade *p.a.* O estireno utilizado foi fornecido pela Innova S.A., com um grau de pureza superior a 99,6%, e concentração do inibidor (p-terc-butilcatecol) de 12 ppm. Todos esses reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem nenhum tratamento prévio.

Observando-se a Tabela 5.1 e também por dados de literatura (VILLALOBOS (1989) e KIM e CHOY (1989)), percebe-se que os iniciadores BPO e L-256 apresentam tempo de meia-vida para uma hora inferior aos demais. Por essa razão, estes iniciadores

foram estudados em reações isoladamente, o BPO por ser a rota convencional de polimerização, e o L-256 por ser um iniciador bifuncional. Os outros três iniciadores não foram estudados isoladamente por apresentarem tempos de meia-vida maiores, o que exigiria temperaturas de reações muito elevadas, implicando em custos muito altos. Então, os iniciadores TBP, TAEC E TBEC foram utilizados em associação com o BPO e L-256, como iniciadores terminais, para a parte final da reação. As temperaturas estudadas também foram determinadas de acordo com os tempos de meia vida, variando entre 80 e 120°C. As concentrações de iniciador basearam-se em trabalhos encontrados na literatura, com valores entre 0,0075 e 0,01 gmol/l, segundo VILLALOBOS (1989) e YOON e CHOI (1992).

Tabela 5.2 – Iniciadores, temperaturas e concentrações utilizadas nas reações

Iniciador	Temperatura (°C)	Concentração (gmol/l)
BPO	80	0,0075
BPO	90	0,0075
BPO	100	0,0075
BPO	110	0,0075
BPO	80	0,01
BPO	90	0,01
BPO	100	0,01
BPO	110	0,01
L-256	80	0,0075
L-256	90	0,0075
L-256	100	0,0075
L-256	110	0,0075
L-256	80	0,01
L-256	90	0,01
L-256	100	0,01
L-256	110	0,01

As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam uma descrição dos iniciadores, as temperaturas e concentrações utilizadas nos experimentos realizados.

Tabela 5.3 – Iniciadores, temperaturas e concentrações utilizadas para coquetéis de iniciadores

Iniciadores	Temperatura (°C)	Concentração (gmol/l)
BPO + TBP	90	0,01
BPO + TBP	100	0,01
BPO + TBP	120	0,01
BPO + TAEC	90	0,01
BPO + TAEC	100	0,01
BPO + TAEC	120	0,01
BPO + TBEC	90	0,01
BPO + TBEC	100	0,01
BPO + TBEC	120	0,01
L-256 + TBP	90	0,01
L-256 + TBP	100	0,01
L-256 + TAEC	90	0,01
L-256 + TAEC	100	0,01
L-256 + TAEC	120	0,01
L-256 + TBEC	90	0,01
L-256 + TBEC	100	0,01
L-256 + TBEC	120	0,01

5.1.3 Procedimento para Análise Gravimétrica

A conversão das reações realizadas foi determinada através de método gravimétrico. Obviamente, seria ideal uma análise de cromatógrafo de permeação de gel (*GPC*) para determinação da conversão. Por outro lado, análises gravimétricas são amplamente utilizadas para determinação da conversão e inúmeros trabalhos podem ser encontrados na literatura que validam tal procedimento, como DUBÉ *et al.*(1990) e VILLALOBOS *et al.* (1993) . Além disto, a gravimetria pode ser um interessante caminho, justamente pelos

baixos custos envolvidos e bons resultados em comparação com uma análise de *GPC*. Considerando-se as dificuldades financeiras sempre presentes nas pesquisas no Brasil, este método apresenta grande importância.

Após o término da reação, as ampolas, conforme já descrito, foram mergulhadas em um banho de gelo/etanol (*quench*) para interromper o processo de polimerização. Em seguida, as amostras foram retiradas das ampolas, colocadas em uma placa de Petry, previamente pesada. Esta placa foi novamente pesada, agora com a amostra. Uma pequena quantidade de inibidor (*p*-benzoquinona) (aproximadamente 0,01g) foi adicionada, para evitar que a reação de polimerização continuasse. As amostras foram diluídas com tolueno e em seguida introduzidas em uma estufa a vácuo, com temperatura (100°C) e vácuo (400 mmHg) controlados para evaporação do solvente e monômero residual. Ao final, as placas foram novamente pesadas, e por diferença de massa foi possível determinar a curva de conversão ‘versus’ o tempo para a amostra analisada. Há que se ressaltar que para as amostras que atingiram elevada conversão, foi necessária a quebra das ampolas para retirada do material a ser analisado. A pesagem foi realizada em balança analítica com quatro casas decimais de precisão.

5.1.4 Procedimento para Determinação do Peso Molecular do Polímero

Assim como na determinação da conversão, também aqui existem técnicas avançadas para determinação do peso molecular, como *GPC*, porém a maior parte delas exige sofisticados e caros equipamentos. Na ausência destes equipamentos, e também pela questão econômica, os pesos moleculares foram determinados por método viscosimétrico. Para isso foi utilizado um viscosímetro do tipo Ubbelohde n° 1 (diâmetro do capilar de 0,58 mm). As medidas foram realizadas com o referido viscosímetro imerso em um banho com temperatura controlada em $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Como passo inicial, é necessário determinar a concentração da solução mãe do polímero que se pretende determinar o peso molecular. Isso se faz necessário porque soluções muito concentradas introduzem um erro experimental muito grande na técnica.

LUCAS *et al.* (2001) afirmam que o tempo de escoamento da solução mais concentrada (solução mãe) deve ser no máximo 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente puro.

Por solução mãe entende-se a solução mais concentrada possível, cujo tempo de escoamento aproxime-se mas não ultrapasse 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente puro. Para a determinação da concentração da solução mãe, diversas soluções com diferentes concentrações devem ser elaboradas e o tempo de escoamento de cada uma delas deve ser medido no viscosímetro, aquela que mais se aproximar de 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente será a solução mãe. Outra maneira, é com o conhecimento prévio da faixa de peso molecular que a amostra a ser analisada possui. De posse desta estimativa, e com um pouco de experiência, é possível prever, com boa quantidade de acertos, a concentração da solução mãe.

Após determinação da concentração mães, mais quatro soluções com concentrações diferentes foram preparadas e o tempo de escoamento de cada uma destas soluções (inclusive a solução mãe e o solvente puro) foram medidos. Com estes tempos, com o conhecimento do solvente empregado e da temperatura, foram encontradas as constantes para o sistema, e através da viscosidade relativa foi possível determinar os pesos moleculares médios viscosimétricos para as amostras.

Por se tratar de um método com muitas etapas, é fundamental a precisão e respeito aos procedimentos, pois do contrário, corre-se o risco de se introduzir uma grande quantidade de erros experimentais, o que comprometeria a análise. Para minimizar a influência destes erros, as soluções foram preparadas em balança analítica com precisão de quatro casas decimais e com pipetas volumétricas. As medidas de tempo foram feitas no mínimo três vezes, para utilização de um valor médio, e um único operador foi responsável por todas as medidas. Uma descrição do método pode ser encontrada em BISHOP (1971), BILLMEYER (1984), e LUCAS *et al.* (2001). A Figura 5.3 apresenta uma representação do viscosímetro Ubbelohde utilizado nestas determinações de peso molecular.

A seguir têm-se as expressões para cálculo das viscosidades relativas, bem como planilhas de um dos cálculos para efeito demonstrativo nas tabelas 5.4 a 5.7.

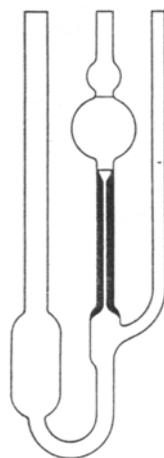


Figura 5.3 - Viscosímetro Ubbelohde
(Billmeyer, 1984)

Tabela 5.4 – Relações e expressões para cálculo das viscosidades relativas e peso molecular viscosimétrico

Relações para Viscosidades		
Viscosidade Relativa	$\eta_r = t / t_0$	Adimensional
Viscosidade Específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	Adimensional
Viscosidade Reduzida	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$	mL/g
Viscosidade Intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red})$	mL/g
Equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada		
$[\eta] = KM^a$		

Onde:

η_r - viscosidade relativa;

η_{sp} - viscosidade específica;

η_{red} - viscosidade reduzida;

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca;

t - tempo de escoamento da solução;

t_0 - tempo de escoamento do solvente;

c - concentração da solução (g/ml);

K e a - constantes para o par polímero-solvente a temperatura determinada;

Para estas análises, a temperatura utilizada foi de 30°C e o solvente foi tolueno. Sendo assim, os valores de K e a são informados nas equações (5.6) e (5.7):

$$K = 0,0092 \quad (ml / g) \quad (5.6)$$

$$a = 0,72 \quad ad \quad (5.7)$$

Tabela 5.5 – Medidas de tempo para amostra L-256 + TAEC a 100°C e 0,01 gmol/l

Tempos				
	T1 (s)	T2 (s)	T3 (s)	Tmédio (s)
Solvente	86,64	86,72	86,61	86,66
Solução 1 (mãe)	135,97	135,96	136,08	136,00
Solução 2	124,96	124,95	124,96	124,96
Solução 3	114,56	114,60	114,62	114,59
Solução 4	103,61	103,68	106,59	103,63
Solução 5	95,20	95,21	95,27	95,23

Tabela 5.6 – Viscosidades para amostra L-256 + TAEC a 100°C e 0,01 gmol/l

Viscosidades					
	Relativa	Ln(Rel)/C	Específica	Reduzida(ml/g)	Concentração (g/ml)
Sol. 1 (mãe)	1,5695	56,34	0,5695	71,1813	0,0080
Sol. 2	1,4420	57,01	0,4420	68,8433	0,0064
Sol. 3	1,3224	57,26	0,3224	66,0622	0,0049
Sol.4	1,1958	54,86	0,1958	60,0706	0,0033
Sol. 5	1,0989	57,50	0,0989	60,3025	0,0016

Tabela 5.7 – Constantes, viscosidade intrínseca e peso molecular para amostra L-256 + TAEC a 100°C e 0,01 g/mol/L

Temperatura de trabalho (K)	303,15
K-1 (mL/g)	0,0092
a-1	0,7200
Viscosidade intrínseca (mL/g) ⁻¹	55,9904
Peso molecular (g/gmol)	180305

5.2 Unidade Experimental de Polimerização em Suspensão

Uma unidade experimental com um reator piloto também foi utilizada no desenvolvimento dos trabalhos ao longo deste estudo. Esta unidade está localizada nas dependências do Laboratório de Controle de Processos, no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina (LCP/EQA/CTC/UFSC).

Compõe todo o sistema reacional:

- reator encamisado em aço inox 316L marca Suprilab Ltda com capacidade de cinco litros e pressão máxima de 15 kgf/cm^2 ;
- trocador de calor marca Alfa Laval a placas com correntes cruzadas;
- duas válvulas pneumáticas do tipo igual porcentagem ar-abre falha-fecha, da marca Badge Meter Inc.;
- termopar do tipo J da marca Ecil;
- bomba centrífuga de ¼ CV marca Schneider modelo 02.01;
- reservatório de nitrogênio gasoso;
- sistema de agitação com um motor trifásico marca Eberle com saída reduzida em 1:5;
- um inversor de frequência da marca Siemens;
- agitador do tipo turbina centrada que se estende até a base o equipamento.

O reator e o trocador de calor estão ligados ainda a uma linha de vapor abastecida por uma unidade geradora de vapor da marca Simili, com capacidade de 100 Kg de vapor/hora para fornecimento de energia ao sistema. A Fig. 6.4 apresenta uma representação detalhada do reator.

Por fim, todo o sistema possui um sistema de controle e supervisão de temperatura e frequência de agitação por meio de um microcomputador PC-Intel Pentium, uma placa de aquisição de dados AD/DA marca Data Translation modelo DT2812 e *software* para processamento em tempo real desenvolvido no próprio laboratório.

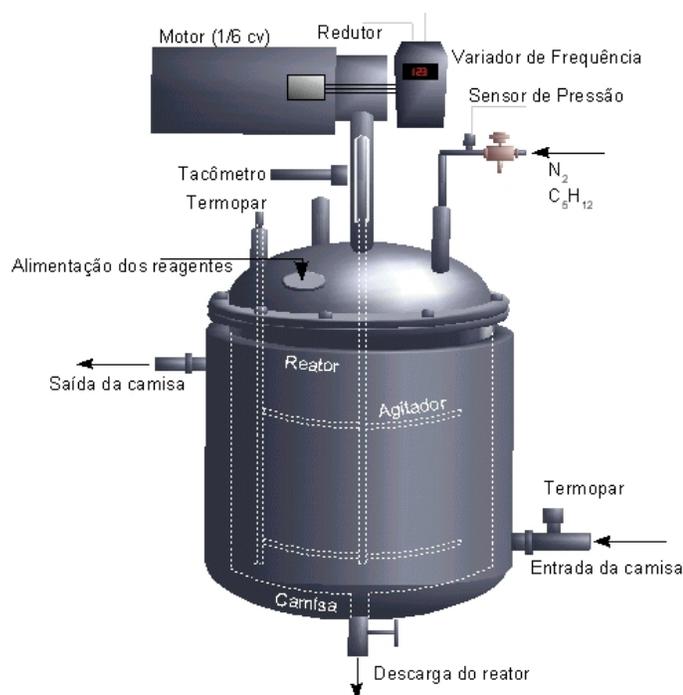


Figura 5.4 – Reator utilizado para reações em suspensão (Mazzucco, 2003).

5.3 Parâmetros Cinéticos Utilizados na Modelagem

Para validação dos modelos propostos foram utilizadas constantes cinéticas levantadas na literatura. Ao longo deste levantamento, pode-se constatar uma variação nos

valores encontrados que descrevem um mesmo fenômeno. Esta contradição pode ser explicada pela diversidade de situações e técnicas empregadas nos estudos de cinéticas de polimerização. Baseado nisso, foram procurados valores que tenham sido determinados nas condições, principalmente de temperatura, mais próximas possíveis das situações empregadas neste trabalho. Devido a isso, um conjunto diferente de dados foi empregado para diferentes condições reacionais, de forma que mais se aproximassem da situação real. Abaixo segue uma compilação destes valores, bem como suas respectivas fontes.

Para modelagem com iniciador monofuncional, a temperaturas brandas (80 e 90°C), foram utilizadas as expressões (5.8) a (5.15):

$$\rho_m = 919,3 - 0,665(T - 273,15) \quad (5.8)$$

$$\rho_p = 992,6 - 0,265(T - 273,15) \quad (5.9)$$

$$K_{dBPO} = 2,2896 \times 10^{14} \exp(-27,233 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.10)$$

$$K_{im} = 6,128 \times 10^8 \exp(-13,450 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.11)$$

$$K_{io} = 1,00 \times 10^{11} \exp(-1,67703 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.12)$$

$$K_p = 6,128 \times 10^8 \exp(-7,0678 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.13)$$

$$K_{it} = 1,314 \times 10^7 \exp(-27,4405 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.14)$$

$$f_0 = 0,6 \quad (5.15)$$

Onde:

ρ_m - densidade do monômero;

ρ_p - densidade do polímero;

K_{dBPO} - constante de dissociação para o BPO;

K_{im} - constante cinética para transferência de cadeia;

K_{io} - constante para terminação por combinação inicial;

K_p - constante cinética para a etapa de propagação;

K_{it} - constante cinética para iniciação térmica;

f_0 - fator de eficiência inicial do iniciador;

Para iniciador monofuncional a temperaturas elevadas (100 e 110°C), os mesmos valores acima, com exceção do valor da eq. (5.16):

$$K_{dBPO} = 1,027 \times 10^{16} \exp(-30,0 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.16)$$

Para iniciador bifuncional (L-256), as expressões utilizadas foram as (5.17) a (5.19), além das (5.11) e (5.13) a (5.15) anteriormente citadas:

$$K_{d_A} = 5,895 \times 10^{17} \exp(-32,61306 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.17)$$

$$K_{d_B} = 1,246 \times 10^{31} \exp(-55,86848 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.18)$$

$$K_{tm} = 6,128 \times 10^8 \exp(-13,450 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.11)$$

$$K_{to} = 2,646 \times 10^{11} \exp(-2,668 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.19)$$

$$K_p = 6,128 \times 10^8 \exp(-7,0678 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.13)$$

$$K_{it} = 1,314 \times 10^7 \exp(-27,4405 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.14)$$

$$f_0 = 0,6 \quad (5.15)$$

Onde:

K_{d_A} - constante de dissociação para o iniciador bifuncional para o centro ativo (A);

K_{d_B} - constante de dissociação para o iniciador bifuncional para o centro ativo (B);

Para mistura de iniciadores monofuncionais foram utilizadas as equações (5.10), (5.11), (5.12), (5.14), além das seguintes (5.20) a (5.24):

$$K_{dTBP} = 1,338 \times 10^{18} \exp(-36,2066 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.20)$$

$$K_{dTAE} = 1,332 \times 10^{18} \exp(-35,447 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.21)$$

$$K_{dTBE C} = 2,442 \times 10^{18} \exp(-36,2237 / RT) \quad \text{min}^{-1} \quad (5.22)$$

$$K_p = 6,54 \times 10^8 \exp(-7,050 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.23)$$

$$f_0 = 0,7 \quad (5.24)$$

Onde:

K_{dTBP} - constante de dissociação para o TBP;

$K_{dTAE C}$ - constante de dissociação para o TAEC;

$K_{dTBE C}$ - constante de dissociação para o TBEC;

Para mistura de um iniciador monofuncional com outro bifuncional foram utilizadas as expressões (5.17), (5.18), (5.20) a (5.22), (5.19), (5.23), (5.14) e (5.15), além da expressão (5.25):

$$K_m = 3,148 \times 10^{22} \exp(-37,5639 / RT) \quad L / \text{gmol min} \quad (5.25)$$

Estas expressões foram retiradas de CAVIN *et al.* (2000), CHOI e LEI (1987), HUI e HAMIELEC (1972), HUSSAIN e HAMIELEC (1978), KIM e CHOI (1989), VILLALOBOS (1989), YOON e CHOI (1992) e MACHADO (1996).

Neste capítulo foram apresentados todos os procedimentos utilizados na obtenção e análise dos resultados experimentais. Também foram descritos todos os procedimentos e equipamentos utilizados ao longo deste estudo. Os valores das constantes cinéticas utilizadas nos modelos propostos também estão aqui apresentados. No próximo capítulo serão apresentados os resultados e as discussões pertinentes às situações estudadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos neste estudo. Primeiramente, são apresentados os resultados que permitiram a validação dos modelos cinéticos propostos. Posteriormente, são apresentados os resultados obtidos com a aplicação do algoritmo de otimização do processo de polimerização do estireno e a validação experimental para a estratégia aqui apresentada: a obtenção de um polímero com propriedades pré-definidas.

6.1 Validação dos Modelos Cinéticos Propostos

6.1.1 Modelagem Matemática para um Único Iniciador

Por uma questão organizacional, a apresentação dos resultados está dividida em duas etapas: para reações com um único iniciador (mono e bifuncional) e reações com coquetéis de iniciadores (mono com monofuncional e mono com bifuncional). Esta divisão será meramente formal, sendo que comparações entre as duas situações são possíveis, além, é claro, de comparações entre si.

6.1.1.1 Iniciador Monofuncional

As reações com um único iniciador monofuncional foram realizadas, para fins de comparação, com as demais situações estudadas. Conforme apresentado no capítulo de materiais e métodos, foi utilizado o iniciador Peróxido de Di-benzoíla. Nas figuras 6.1 e 6.2 a seguir, apresentam-se os resultados experimentais para conversão, juntamente com as curvas obtidas pelo modelo proposto.

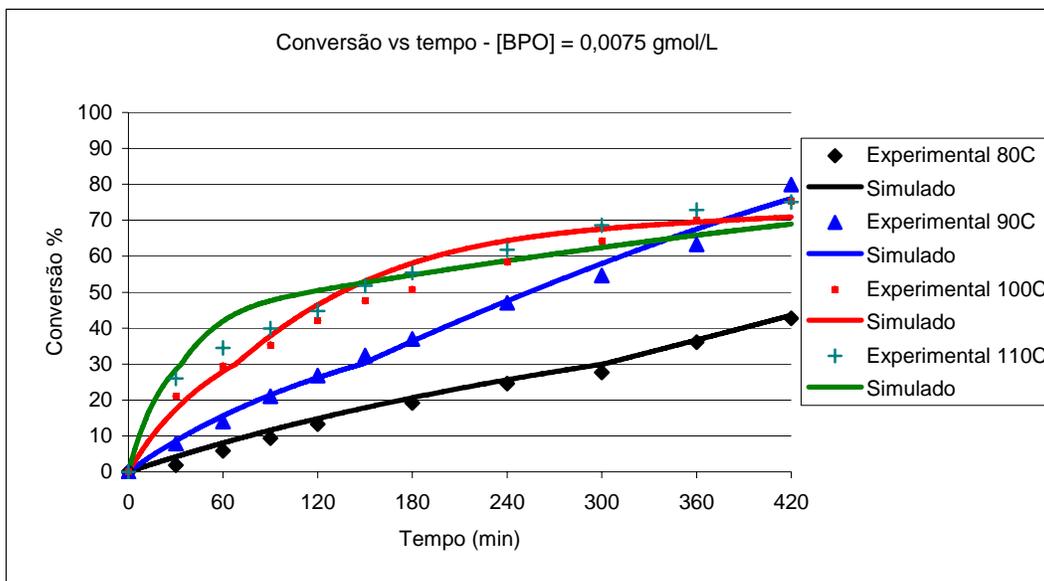


Figura 6.1 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO]_0 = 0,0075$ g/mol/L a diferentes temperaturas

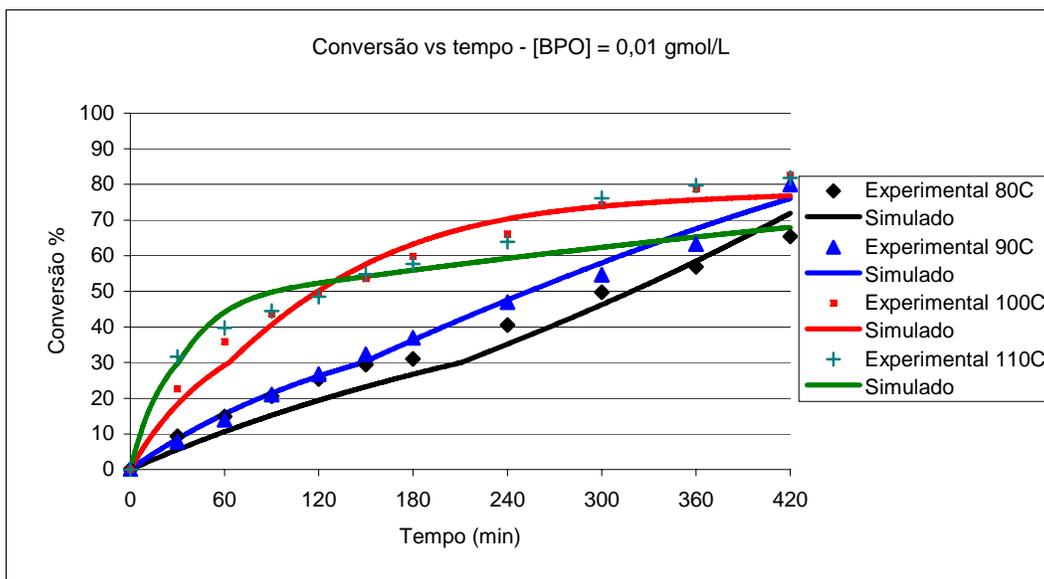


Figura 6.2 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO]_0 = 0,01$ g/mol/L a diferentes temperaturas

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam os resultados experimentais e simulados para a polimerização do estireno iniciada com BPO em duas concentrações iniciais de iniciador e temperaturas variando de 80 a 110°C.

Analisando-se as referidas figuras, podem-se observar algumas situações. Primeiramente, a conversão aumenta com o aumento da temperatura, quando se passa de 80 para 90°C. Este comportamento já era esperado, levando-se em conta o tempo de meia-vida do BPO. Porém, quando se analisa os pontos entre 100 e 110°C, este aumento não se verifica. Isto se deve ao fato de ocorrer esgotamento do iniciador, uma vez que o aumento da temperatura provoca o consumo muito brusco do iniciador. Este comportamento é um dos motivadores para a utilização de coquetéis de iniciadores, sendo o segundo com uma temperatura de meia-vida maior em relação ao primeiro. Outra observação que pode ser retirada do estudo das curvas, é um comportamento diferente entre os dados experimentais e simulados para a temperatura de 110°C. Esses desvios devem estar ligados a erros experimentais, uma vez que ao se trabalhar com temperaturas mais elevadas tem-se uma maior possibilidade de introdução de erros, principalmente devido a maior dificuldade de interromper a reação. Outra possibilidade pode ser o fato de o modelo prever o esgotamento do iniciador, e na verdade este esgotamento ainda não ocorreu por completo. Ainda quanto ao modelo, pode-se ter uma incapacidade de predição nesta faixa, ou ainda problemas nos parâmetros utilizados.

Outra observação é que tanto para concentração de iniciador de 0,0075 gmol/l quanto para 0,01 gmol/l, nas temperaturas de 80 e 90°C, percebe-se, devido à tendência das curvas, que a reação ainda não está finalizada, e a conversão ainda deveria aumentar. Porém, para se alcançar altas taxas de conversão, seria necessário um tempo de reação demasiado longo, o que, economicamente, inviabiliza estas condições operacionais. Para as temperaturas de 100 e 110°C, percebe-se que a conversão também não deve chegar próxima a 100%, pois o esgotamento do iniciador não permitirá atingir este valor.

6.1.1.2 Iniciador Bifuncional

Neste item, são apresentados os resultados para validação do modelo para um iniciador bifuncional. As reações com o iniciador bifuncional L-256 foram conduzidas nas mesmas condições aplicadas para o estudo com BPO, para facilitar a comparação entre os dois iniciadores. Nas figuras que seguem (6.3 e 6.4), estão apresentadas a validação do modelo para iniciador bifuncional.

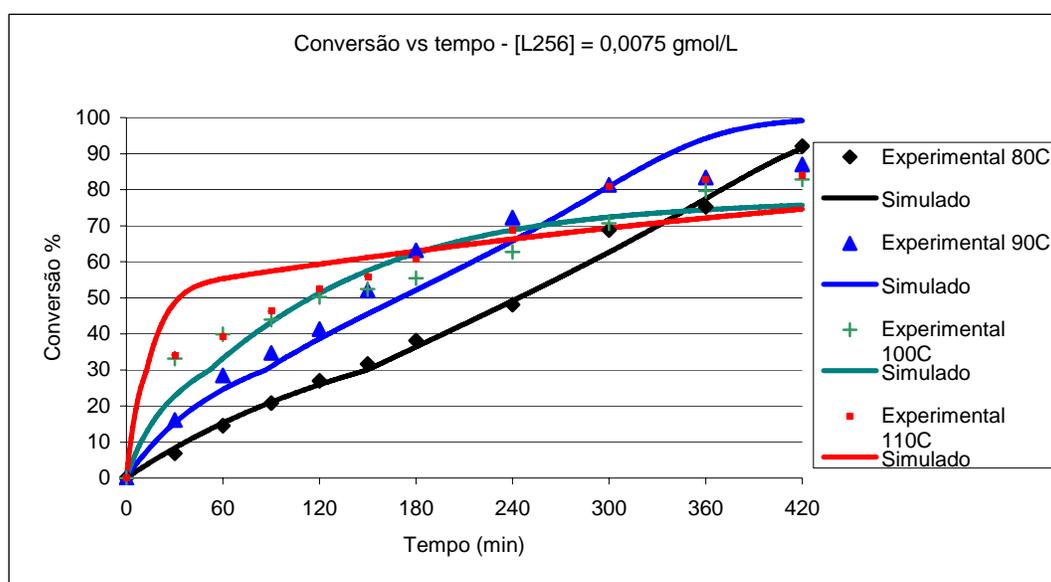


Figura 6.3 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256]_0 = 0,0075$ g/mol/L a diferentes temperaturas

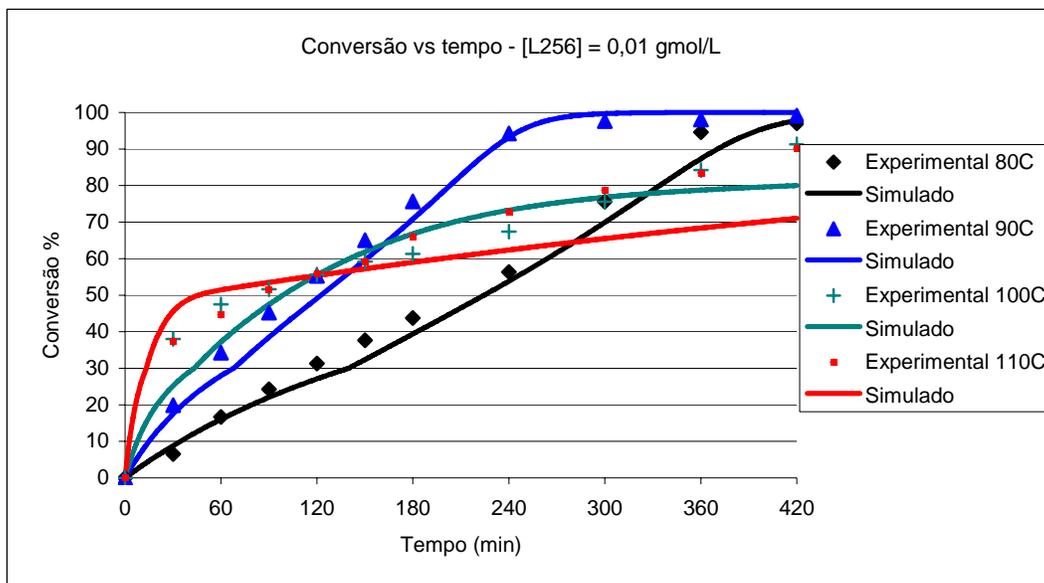


Figura 6.4 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256]_0 = 0,01$ g/mol/L a diferentes temperaturas

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam as curvas dos valores, tanto experimentais quanto simulados, para as reações realizadas com um único iniciador bifuncional (L-256). Algumas conclusões podem ser retiradas de uma interpretação mais detalhada dos gráficos, entre elas: o aumento da concentração inicial de iniciador tende a aumentar a conversão, fato observado através da análise das curvas a temperatura de 80 e 90°C. Esta análise não se aplica para as temperaturas mais elevadas, pois para estes casos tem-se o esgotamento de iniciador, e portanto, a conversão não aumenta com o aumento da temperatura ou da quantidade inicial de iniciador; o modelo respondeu bem para as temperaturas mais brandas. Já para as temperaturas mais elevadas, alguns desvios podem ser observados, principalmente para as temperaturas de 100 e 110°C. Isto pode ser explicado por dificuldades no uso das constantes cinéticas a estas temperaturas, pois de uma maneira geral, os estudos para determinação destas constantes ou são realizados a temperaturas inferiores a 100°C, ou por volta de 200°C, provocando algumas contradições na faixa intermediária entre as duas temperaturas supra citadas. Como era de se esperar, analisando-se o tempo de meia-vida do iniciador L-256, o melhor desempenho para este iniciador sozinho concentra-se na temperatura de 90°C. Realizando-se uma comparação da figura 6.1

com a figura 6.3, ou 6.2 com 6.4, pode-se perceber a vantagem deste iniciador frente ao iniciador monofuncional BPO. Sendo o BPO uma rota tradicional de polimerização do estireno, pode-se, a partir disto, propor-se a substituição do BPO pelo iniciador bifuncional L-256, com significativos ganhos no tempo total de polimerização, significando, em um primeiro momento, em uma enorme economia de energia, pensando-se em longos tempos de operação do processo. Além disto, para a temperatura de 90°C, atingiram-se valores na conversão superiores a 99%. Esta condição é particularmente importante, pois significa, além do consumo total do monômero estireno, não acarretando em perdas, um efluente do processo de polimerização com baixíssima quantidade de monômero, facilitando o processo posterior de tratamento deste efluente. Outro ponto importante é a necessidade de altas conversões para poder atender a legislação vigente que não permite conversões inferiores a 99,95%, uma vez que muitas das aplicações do poliestireno são em embalagens ou produtos descartáveis utilizados como utensílios domésticos, ou seja, em contato com alimentos e bebidas.

6.1.2 Validação dos Modelos para Coquetel de Iniciadores

6.1.2.1 Coquetel de Iniciadores Monofuncionais

As figuras 6.5 a 6.7 apresentam os resultados que permitiram a validação da modelagem proposta para uma mistura de dois iniciadores monofuncionais. Lembrando que foram estudadas misturas com o mesmo iniciador da fase inicial (BPO), variando-se o iniciador terminal (TBP, TAEC e TBEC).

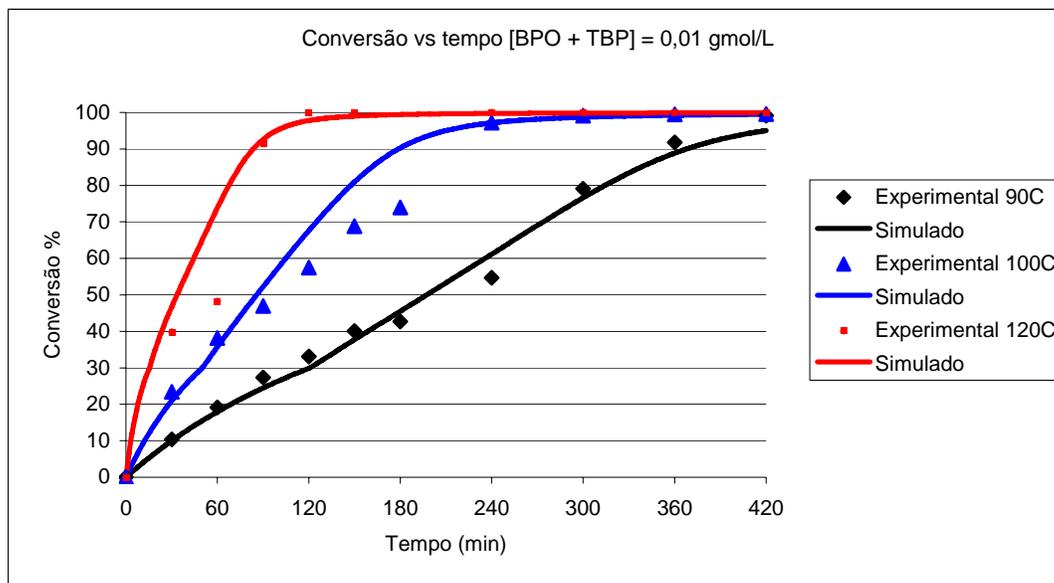


Figura 6.5 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO + TBP]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.

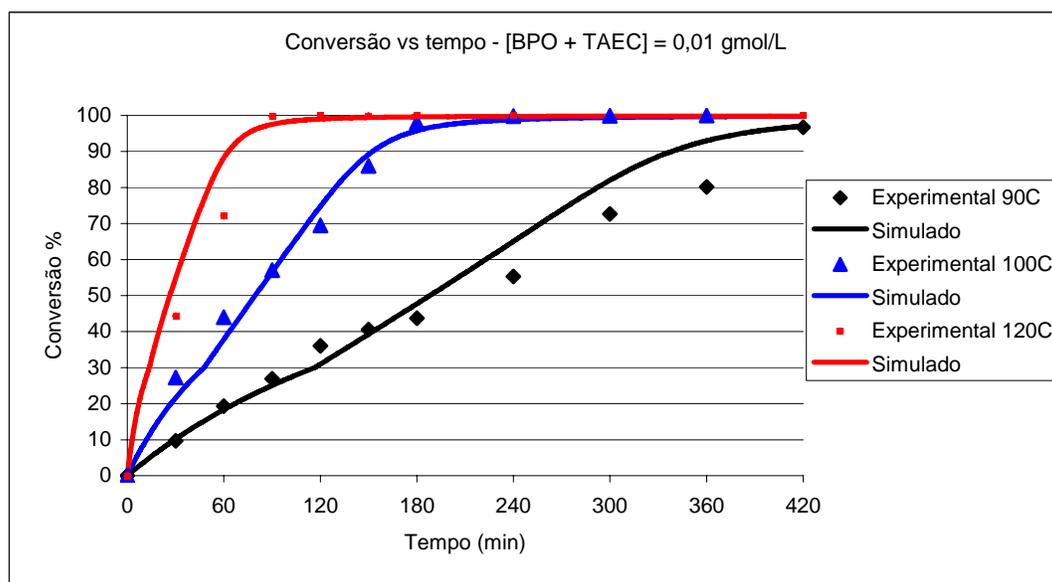


Figura 6.6 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO + TAEC]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.

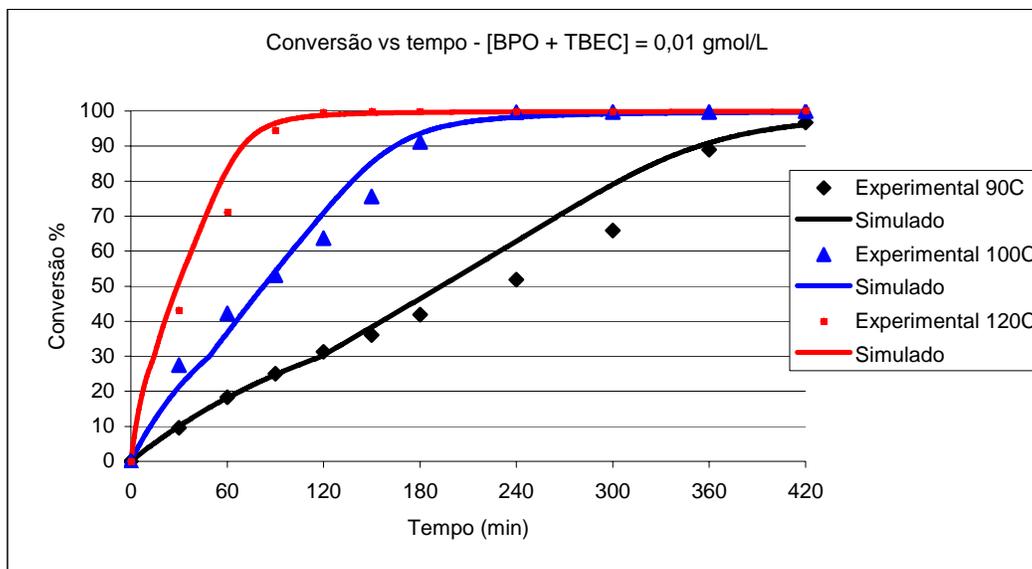


Figura 6.7 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[BPO + TBEC]_0 = 0,01$ gmol/L a diferentes temperaturas.

A partir das figuras 6.5, 6.6 e 6.7, pode-se observar uma grande semelhança entre elas. Isto aponta, entre outras coisas, para a possibilidade de utilização de qualquer um dos três iniciadores terminais, com resultados semelhantes. Esta conclusão, obviamente, passa pelo resultado que estes iniciadores fornecerão sob o ponto de vista do peso molecular, que posteriormente será analisado. Por hora, este indicativo torna-se interessante, devido à possibilidade de utilização de qualquer um dos três iniciadores, passando a decisão de qual será empregado para outra esfera, como a questão do preço de aquisição, toxicidade dos iniciadores, disponibilidade do produto, prazos de entrega, etc.

Outra conclusão é o aumento da conversão com o aumento da temperatura para os três diferentes iniciadores terminais. Isto ocorre porque a temperaturas maiores (100 e 120°C) tem-se a atuação tanto do BPO quanto do segundo iniciador, que por possuir tempo de meia-vida elevado, é agora ativado, enquanto na temperatura de 90°C sua participação é menos efetiva.

Quanto ao modelo, pode-se concluir que o comportamento, de maneira geral, apresentou boa concordância com os dados experimentais. É possível perceber alguns

desvios, porém estes desvios apresentam-se em pontos isolados, podendo ser atribuídos a erros experimentais. Obviamente, como em todo trabalho que envolva parte experimental, a possibilidade de inclusão de erros é uma constante. Porém, tendo em vista a complexidade de sistemas de polimerização, os erros apresentam-se em um nível aceitável. Cabe ressaltar, também, que os estudos semelhantes disponíveis na literatura somente apresentam a modelagem matemática, sem a validação experimental. Naqueles raros que apresentam dados experimentais, as condições utilizadas são muito específicas, o que torna a aplicação prática muito limitada.

Comparando-se os resultados obtidos com coquetéis de iniciadores com os resultados com iniciador isoladamente, fica evidente a melhora obtida com a utilização de coquetéis, principalmente se a comparação for feita com o iniciador monofuncional isolado (BPO). O tempo de polimerização caiu de forma acentuada quando se introduziu um iniciador terminal. Basta para isso realizar uma comparação entre a figura 6.2 e qualquer uma das figuras 6.5, 6.6 e 6.7. Para o caso do iniciador bifuncional (L-256), esta vantagem também existe, embora a temperatura tenha que ser maior para a mistura em comparação com o iniciador bifuncional isolado. A comparação entre as figuras 6.4 e 6.5, 6.6 e 6.7 permite observar que para a temperatura de 90°C, por exemplo, o desempenho do iniciador bifuncional isolado é superior ao desempenho do coquetel de iniciadores monofuncionais. Já para a temperatura de 110°C, o comportamento do coquetel de iniciadores monofuncionais é melhor que o bifuncional isolado. Isto ocorre, conforme já descrito, pelo esgotamento do iniciador, para o caso do bifuncional, e pela ação do iniciador terminal para o coquetel de monofuncionais. O melhor desempenho, até aqui apresentado, é observado para o caso do coquetel de monofuncionais a 120°C. O ganho no tempo reacional é bastante significativo. Em contrapartida, tem-se um maior consumo energético para esta combinação de iniciadores/temperatura.

6.1.2.2 Coquetel de Iniciador Bifuncional com Iniciador Monofuncional

Como última etapa no estudo de coquetéis de iniciadores foi realizada a modelagem e validação do modelo para um coquetel de um iniciador bifuncional com um iniciador

monofuncional. O iniciador bifuncional corresponde ao iniciador para a primeira parte da reação, enquanto o iniciador monofuncional consistiu em um iniciador terminal, os mesmos utilizados no coquetel mono com monofuncional (TBP, TAEC e TBEC). Nas figuras seguintes (6.8 a 6.10) estão representados os resultados obtidos com estes coquetéis.

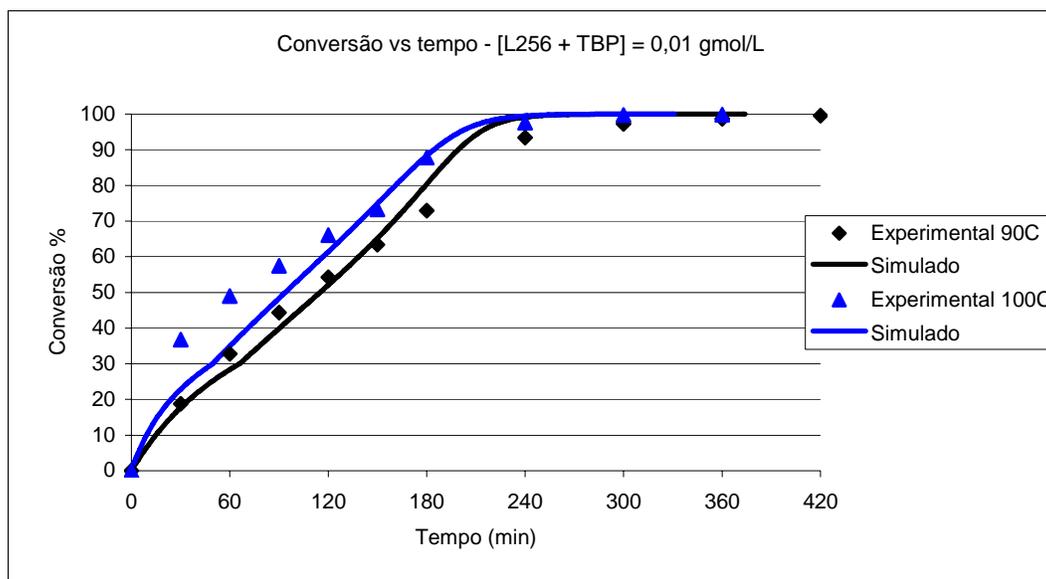


Figura 6.8 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256 + TBP]_0 = 0,01$ g/mol/L a diferentes temperaturas.

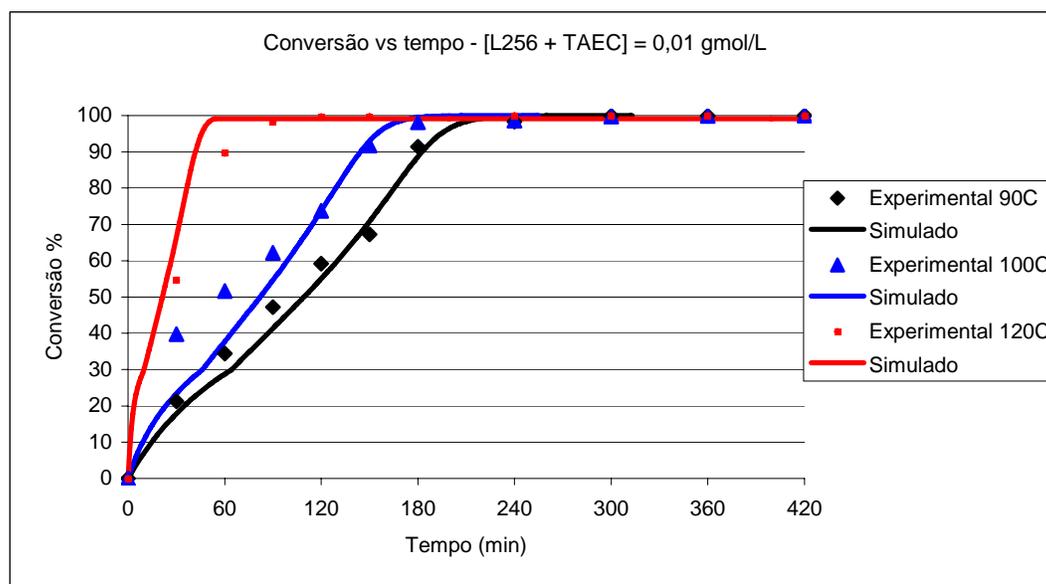


Figura 6.9 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256 + TAEC]_0 = 0,01$ g/mol/L a diferentes temperaturas.

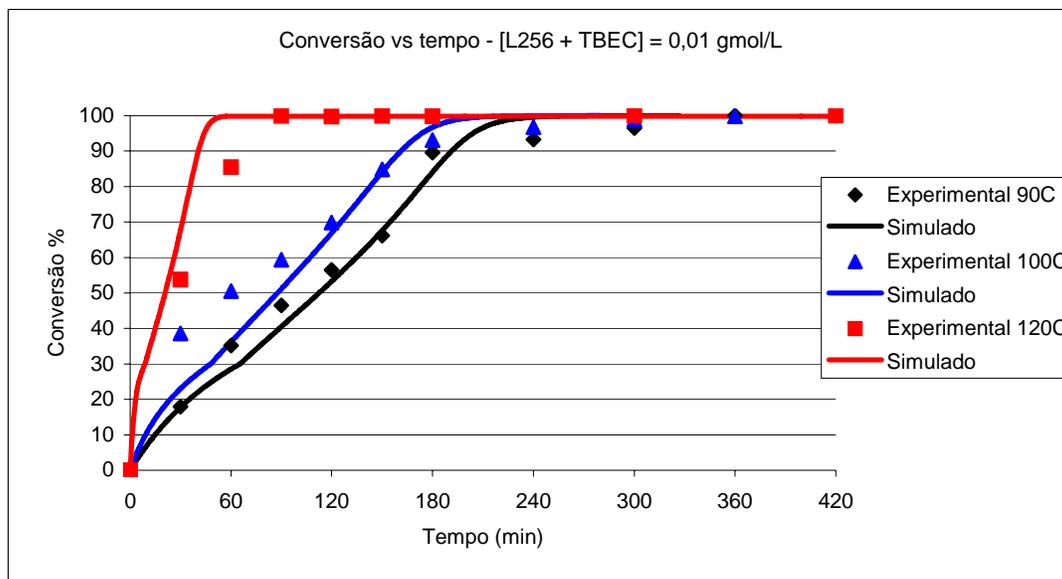


Figura 6.10 – Conversão versus tempo experimental e simulado para $[L256 + TBEC]_0 = 0,01 \text{ gmol/L}$ a diferentes temperaturas.

Analisando-se as figuras 6.8 a 6.10, podemos retirar algumas conclusões interessantes. Primeiramente, torna-se evidente o ganho de tempo na curva de conversão com o aumento da temperatura. A combinação de um iniciador de baixo tempo de meia-vida com outro de alto tempo de meia-vida e uma temperatura reacional alta apresentaram bom desempenho, independentemente do tipo de iniciador terminal. Está claro também o aumento no gasto energético, afinal de contas, reações conduzidas a 120°C acarretaram um consumo maior de energia do que reações a temperaturas inferiores. Porém, a economia de tempo pode vir a compensar este gasto superior de energia.

Comparando-se as figuras 6.5 a 6.7 com as figuras 6.8 a 6.10, percebe-se que os desempenhos dos coquetéis de iniciadores, um mono com monofuncional e outro mono com bifuncional, são semelhantes, com pequenas reduções no tempo reacional para os coquetéis mono com bifuncional, principalmente para temperaturas menores (90 e 110°C). Isto pode ser explicado pelo melhor desempenho, a estas temperaturas, do iniciador bifuncional (L-256). Conforme avaliado no estudo individual dos iniciadores, o L-256 apresenta desempenho superior ao BPO. Na temperatura de 120°C , o principal efeito passa a ser do iniciador terminal. Também conforme estudado, os três iniciadores terminais

apresentam comportamento muito semelhante entre si, o que explica a semelhança no comportamento das curvas a 120°C para coquetéis de iniciadores mono com bifuncional.

As conclusões deste último parágrafo levam a uma primeira sugestão de novos estudos a cerca do comportamento de iniciadores, que seria a utilização de patamares de temperaturas. A reação poderia ser iniciada a uma temperatura mais branda, e após algum tempo de reação a temperatura poderia sofrer um degrau, para ativação do iniciador terminal. Alguns poucos trabalhos indicam esse sentido. Outra opção seria conduzir a reação segundo um perfil de aquecimento, passando por diversas temperaturas ao longo da reação.

Comparando estas três últimas figuras (6.8, 6.9, e 6.10) com as Figuras 6.1 a 6.4, torna-se evidente a melhora que ocasiona a introdução de um segundo iniciador, quando as reações com coquetéis de iniciadores são conduzidas a temperaturas mais elevadas. Para temperaturas mais baixas, o desempenho de um iniciador bifuncional isolado é superior, até porque não teria muito sentido utilizar um iniciador terminal de alto tempo de meia-vida a temperaturas brandas.

Por fim, da mesma maneira que no caso dos coquetéis mono com monofuncional, também aqui o iniciador terminal pode ser qualquer um dos três estudados, deixando a decisão de qual ser utilizado para outra esfera.

6.1.3 Validação do Modelo quanto ao Peso Molecular

Finalmente, não basta apenas validar o modelo cinético proposto para valores de conversão. Como é sabido, o peso molecular de um polímero é de extrema importância, pois é esse valor do peso molecular médio que indicará a aplicação ideal deste material. Ou em outras palavras, a aplicação desejada determina o peso molecular médio que deverá ser

obtido ao final da reação de polimerização. Tendo em vista isto, a correta predição, por parte do modelo, do peso molecular médio passa a ter significativa relevância.

Para a validação do modelo, algumas das amostras das reações realizadas foram utilizadas para determinação do peso molecular médio viscosimétrico, conforme descrito no capítulo 5. O valor deste peso molecular médio viscosimétrico, é sabido (BILLMEYER 1984), aproxima-se do valor do peso molecular médio ponderal do polímero. Mais uma vez, pela ausência de equipamento e custos de análise, uma determinação por *GPC* foi preterida mediante esta metodologia viscosimétrica. Além disto, vários trabalhos confirmam os bons resultados obtidos com esta forma de análise frente aos recursos mais modernos e avançados de determinação do peso molecular médio de polímeros (LUCAS *et al.* 2001).

A tabela 6.1 apresenta, de maneira geral, todos os resultados obtidos para os pesos moleculares. Foram realizadas medidas para todos os modelos propostos, desde o modelo com um iniciador monofuncional isolado, passando pelo iniciador bifuncional isolado, até os coquetéis de iniciadores, tanto mono com monofuncional, quanto mono com bifuncional, variando-se a temperatura. Optou-se por realizarem-se medidas para as combinações que apresentaram desempenho mais próximo da aplicabilidade industrial no que diz respeito à conversão e tempo de reação. Desta maneira, algumas combinações de iniciadores/temperatura que apresentaram desempenho muito abaixo do esperado não tiveram o peso molecular determinado. A mesma tabela (6.1) apresenta, além da comparação entre os valores experimentais e simulados, o valor dos desvios entre eles, na forma do erro médio quadrático.

Realizando-se um estudo mais detalhado, é possível observar-se que para todos os casos, os desvios entre os valores simulados e experimentais são muito baixos, estando todos abaixo dos 10%. Esta observação se revela muito interessante, pois em sistemas complexos, como os poliméricos, desvios nesta ordem de grandeza são perfeitamente aceitáveis.

Quanto aos valores dos pesos moleculares propriamente ditos, para obtenção do poliestireno expansível, os valores desejados se encontram na faixa entre 140.000 e 180.000. Para o poliestireno de propósito geral (*GPPS*), os valores encontram-se próximos a 220.000. Analisando-se a tabela, percebe-se que algumas combinações de tipo de iniciador/concentração inicial de iniciador/temperatura já se encaixam entre estes valores. Evidentemente estes parâmetros podem ser reajustados, principalmente a concentração inicial de iniciador, para a obtenção do peso molecular médio desejado.

Tabela 6.1 - Pesos moleculares médios viscosimétricos, ponderais simulados e erros médios quadráticos.

Iniciador/temperatura/ Concentração	Peso Molecular Médio Viscosimétrico	Peso Molecular Médio Ponderal Simulado	Erro Médio Quadrático
BPO 90°C 0,0075gmol/L	300000	305000	0,02778
BPO 90°C 0,01 gmol/L	335600	319300	0,2359
L-256 90°C 0,01 gmol/L	395700	371900	0,3617
BPO + TBP 90°C 0,01 gmol/L	328300	310800	0,2841
BPO + TBP 120°C 0,01 gmol/L	162800	211950	9,115
BPO + TAEC 120°C 0,01 gmol/L	141000	174800	5,746
BPO + TBEC 120°C 0,01 gmol/L	143100	187150	9,475
L-256 + TBP 90°C 0,01 gmol/L	308750	343700	1,281
L-256 + TBP 100°C 0,01 gmol/L	232900	253300	0,7672
L-256 + TAEC 100°C 0,01 gmol/L	180300	195000	0,6647
L-256 + TAEC 120°C 0,01gmol/L	131500	106550	3,600
L-256 + TBEC 100°C 0,01 gmol/L	214300	219900	0,06828
L-256 + TBEC 120°C 0,01 gmol/L	141700	120500	2,238

6.2 Resultados do Algoritmo de Otimização

Depois de validados os modelos propostos, partiu-se então para a etapa de otimização do processo de polimerização do estireno. Conforme já apresentado, estudou-se o processo de otimização utilizando-se o método de Powel. Também aqui, foram realizadas otimizações para todos os casos estudados, com iniciador monofuncional, bifuncional e coquetel de iniciadores. Na seqüência do capítulo segue a apresentação dos resultados obtidos, bem como os comentários pertinentes a cada caso.

6.2.1 Reação com Iniciador Monofuncional

De posse dos resultados conseguidos através dos modelos propostos e validados, e de condições reacionais previamente definidas para cada situação, foi então utilizada a ferramenta de otimização para buscar a obtenção das condições reacionais que levem a produção de um polímero com propriedades finais pré-estabelecidas. Nas Tabelas 6.2 e 6.3 encontram-se os resultados do algoritmo de otimização, os dados experimentais e os dados de entrada de acordo com cada situação, para efeito comparativo.

Tabela 6.2 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador monofuncional BPO

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	92,80% (desejada)	92,81 %	92,36%	0,002373
Peso molecular médio ponderal	319300 (desejado)	319309,57	335600	0,2376
Tempo de reação	Máximo 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	363,15 K		

F = 0,899128 E-09

Tabela 6.3 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador monofuncional BPO

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	76% (desejado)	76,01	79,94%	0,2416
Peso molecular médio ponderal	305000 (desejado)	305025,36	300000	0,02806
Tempo de reação	Máximo 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador	Valor qualquer ('chute')	0,0075 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	363,15 K		

F = 0,691716 E-08

Tabela 6.4 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador monofuncional BPO

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	81% (desejado)	80,5%	81,09%	0,005293
Peso molecular médio ponderal	140000 (desejado)	141585,70	142341	0,002815
Tempo de reação	Máximo 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador	Valor qualquer ('chute')	0,01gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	358,15 K		

F = 0,459854 E-08

Estudando-se as duas tabelas acima (tabelas 6.2, 6.3 e 6.4) pode-se observar, claramente, o bom desempenho da ferramenta de otimização, pois os erros em relação aos valores experimentais são muito pequenos. Quanto ao tempo de reação, o otimizador comportou-se bem, pois não estourou o limite máximo de tempo arbitrado para estas reações e respeitou também o limite de temperatura. Convém ressaltar que os valores desejados introduzidos no otimizador foram baseados nos resultados dos modelos propostos e devidamente validados na etapa anterior do trabalho.

6.2.2 Reação com Iniciador Bifuncional

Dando seqüência ao trabalho, foi então realizada a otimização para a reação com o iniciador bifuncional L-256. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 6.5 e 6.6 e mostram, da mesma maneira que a otimização para o iniciador monofuncional, que os resultados obtidos são excelentes, pois os desvios observados são todos de pequena ordem. Os maiores desvios são para o peso molecular médio ponderal, e como já se sabe, este parâmetro tradicionalmente é de difícil predição. Porém os desvios encontrados estão em uma margem perfeitamente aceitável, uma vez que valores com desvios muito maiores podem ser encontrados na literatura.

Tabela 6.5 - Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador bifuncional L-256

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	99,99 % (desejado)	99,99%	99,13%	0,007526
Peso molecular médio ponderal	372000 (desejado)	371956,63	395700	0,3600
Tempo de reação	Máx. 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	363,15 K		

Valor de F = 0,318358 E-09

Tabela 6.6 - Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para iniciador bifuncional L-256

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	100% (desejado)	100%	100%	-
Peso molecular médio ponderal	239700 (desejado)	239567,75	239783	8,058 E-5
Tempo de reação	Máx. 450 min.	400 min.	400 min.	
Concentração inicial de iniciador	Valor qualquer ('chute')	0,017 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	383,15 K		

Valor de F = E- 0,623586 E-09

6.2.3 Reação com Coquetel de Iniciadores Monofuncionais

Agora são apresentados os resultados para coquetel de iniciadores monofuncionais. Foram otimizadas as mesmas combinações de iniciadores estudadas anteriormente, com o mesmo iniciador para a fase inicial (BPO), alternando-se os iniciadores terminais (TBP, TAEC e TBEC). A diferença aqui é que outras temperaturas foram estudadas, pois conforme demonstrado pelos dados experimentais, e também pelos modelos matemáticos, existem algumas situações ótimas no que diz respeito a tríade temperatura/concentração de iniciador/tipo de iniciador.

Tabela 6.7 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBP)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor otimizado	Valor Experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	99,90 % (desejado)	99,90 %	100 %	0,0001002
Peso molecular médio ponderal	212000 (desejado)	211949,38	162900	9,066
Tempo de reação	Max. 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	393,15 K		

Valor de F = 0,569970 E-07

Tabela 6.8 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBP)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	95 % (desejado)	95,05 %	99,15 %	0,1709
Peso molecular médio ponderal	310700 (desejado)	310769,53	328300	0,2851
Tempo de reação	Max. 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	363,014 K		

Valor de F = 0,500904 E-07

Tabela 6.9 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBP)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	97% (desejado)	97,5 %	96,98%	0,002875
Peso molecular médio ponderal	100000(desejado)	98547,57	96236	0,05769
Tempo de reação	Max. 450 min.	400 min.	400 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,023 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer	0,012 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	393,15 K		

Valor de F = 0,874327 E-07

Tabela 6.10 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TAEC)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	99,85 % (desejado)	99,85	100 %	0,000225
Peso molecular médio ponderal	174700 (desejado)	174762,99	141025	5,7233
Tempo de reação	Max. 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	393,15 K		

Valor de F = 0,130035 E-06

Tabela 6.11 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciadores monofuncionais (BPO + TBEC)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	99,89 % (desejado)	99,89 %	100 %	0,000121
Peso molecular médio ponderal	187100 (desejado)	187157,33	143122	9,4665
Tempo de reação	Max. 450 min.	420 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	393,15 K		

Valor de F = 0,939024 E-07

Partindo-se da análise das tabelas acima apresentadas, algumas conclusões podem ser verificadas. Inicialmente, para reações a 393,15 K (120°C), os desvios para os valores do peso molecular médio ponderal apresentaram-se maiores. Conforme já explorado anteriormente, isto pode estar ligado ao método de determinação experimental. Como não poderia ser de outra forma, os desvios ficaram na mesma ordem daqueles da validação do modelo. Quanto ao otimizador, a performance está muito boa, pois para todos os casos os desvios estão em pequena ordem.

6.2.4 Reação com Coquetel de Iniciador Monofuncional com Bifuncional

Por fim, o mesmo procedimento de otimização foi aplicado para os coquetéis de um iniciador monofuncional com outro bifuncional. Lembrando que os valores desejados foram conseguidos por meio do modelo matemático e os valores experimentais conseguidos conforme descrição anterior no capítulo 5. As tabelas 6.12 a 6.17 trazem os resultados para as três combinações de iniciadores estudadas, onde o iniciador bifuncional foi o L-256, alterando-se os iniciadores monofuncionais (TBP, TAEC e TBEC), a diferentes temperaturas. As concentrações não foram alteradas para possibilitar a comparação entre as combinações estudadas.

Tabela 6.12 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBP)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	100 % (desejado)	100 %	99,56 %	0,001953
Peso molecular médio ponderal	343600 (desejado)	343676,31	308749	1,2797
Tempo de reação	Max. 450 min.	339 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	363,15 K		

Valor de F = 0,493316 E-07

Tabela 6.13 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBP)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	100 % (desejado)	100 %	100 %	-
Peso molecular médio ponderal	256500 (desejado)	256535,27	232855	1,0341
Tempo de reação	Max. 450 min.	261 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	373,15 K		

Valor de F = 0,189098 E-7

Tabela 6.14 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TAEC)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	100 % (desejado)	100 %	99,95 %	2,5025 E-5
Peso molecular médio ponderal	195000 (desejado)	195023,34	180305	0,6663
Tempo de reação	Max. 450 min.	254 min.	420 min.	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	373,15 K		

Valor de F = 0,143380 E-7

Tabela 6.15 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TAEC)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	99,15 % (desejado)	99,15 %	100 %	0,007225
Peso molecular médio ponderal	106550 (desejado)	106559,50	131516	3,6008
Tempo de reação	Max. 450 min.	420 min.	420 min	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	393,15 K		

Valor de F = 0,794966 E-8

Tabela 6.16 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBEC)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	100 % (desejado)	100 %	100 %	-
Peso molecular médio ponderal	219900 (desejado)	219869,74	214306	0,06740
Tempo de reação	Max. 450 min.	279 min.	420 min	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	373,15 K		

Valor de F = 0,189351 E-7

Tabela 6.17 – Comparativo entre resultados do otimizador, valores de entrada e experimentais para coquetel de iniciador monofuncional com bifuncional (L-256 + TBEC)

Parâmetros	Valores de entrada	Valor Otimizado	Valor experimental	Erro % otimizado x experimental
Conversão	99,85% (desejado)	99,85%	100 %	0,000225
Peso molecular médio ponderal	120450 (desejado)	120475,07	141678	2,2396
Tempo de reação	Max. 450 min.	420 min.	420 min	
Concentração inicial de iniciador 1	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Concentração inicial de iniciador 2	Valor qualquer ('chute')	0,01 gmol/l		
Temperatura	Valor qualquer Max. 393,15 K	393,15 K		

Valor de F = 0,433329 E-7

Da mesma forma que para as outras combinações de iniciadores, aqui também o otimizador se comportou muito bem. Os valores fornecidos pelo otimizador puderam, na seqüência, ser aplicados em corridas experimentais e os desvios entre otimizado e experimental são muito pequenos. Aqui a quantidade de combinações e temperatura foi um pouco maior, pois um dos objetivos deste trabalho foi mostrar rotas alternativas para a polimerização do estireno. Partindo-se dos modelos matemáticos devidamente validados, escolheram-se estas combinações acima, o que não impede que outras possam ser estudadas. Porém, os resultados apresentados nas Figuras 6.1 a 6.10 indicam, preferencialmente, as combinações que foram estudadas na etapa de otimização. Evidentemente, outros aspectos precisam ainda ser levados em consideração, como consumo energético, custo de

aquisição e transporte dos iniciadores, pois devido a baixa estabilidade da maioria dos peróxidos orgânicos, a questão da segurança no transporte precisa de especial atenção, além obviamente de custos, disponibilidade destes iniciadores no mercado, etc.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O mercado mundial de produtos poliméricos cresceu, na metade final do século passado, de forma bastante significativa. Neste cenário, o poliestireno foi ganhando espaço, e continua inclusive nos dias de hoje, se tornando praticamente imbatível nas mais diversas aplicações, nos diferentes tipos de poliestirenos que podem ser obtidos.

Os estudos a cerca deste material também cresceram e facilmente podem ser encontrados na literatura especializada disponível mundialmente. Porém, todo esse estudo ainda não foi capaz de fornecer conclusões definitivas sobre os inúmeros aspectos que rodeiam este termoplástico. Neste contexto, este estudo foi idealizado, não tendo a ousadia de atacar todos os aspectos, mas pretendendo realizar uma boa discussão, principalmente quanto aos agentes responsáveis pelo início da polimerização via radicais livres.

Portanto, nesta dissertação são apresentados dados e informações a cerca da utilização de alguns peróxidos orgânicos como agentes iniciadores da reação de polimerização. Para isso, o trabalho consistiu da escolha de alguns peróxidos, opção esta influenciada por diversos fatores, sendo alguns técnicos já relatados pela literatura ou fabricantes, como tempo de meia vida, temperatura de decomposição, estrutura química, peso molecular, e outros fatores temporais, como possibilidade de aquisição e custos envolvidos nesta aquisição. Além disto, optou-se por iniciadores que teoricamente tinham boas chances de fornecerem resultados melhores que os mais comumente utilizados. A opção por coquetéis de iniciadores foi adotada por ser potencialmente um caminho promissor, e ainda muito pouco estudado, principalmente quanto à utilização de iniciadores multifuncionais.

Simultaneamente a esta opção por iniciadores, foi realizada toda a modelagem matemática para a reação de polimerização do estireno, com os diferentes tipos de iniciadores, uma vez que suas características de decomposição alteram as expressões da modelagem. Após conclusão da modelagem e sua implementação computacional, partiu-se para sua validação com dados experimentais. Com a conclusão desta etapa, e a boa

concordância entre os dados experimentais e dos modelos, pode-se contar com um importante instrumento para, rapidamente, estudar-se situações reacionais diferentes. Estes modelos devidamente validados representam um importante resultado deste estudo, uma vez que as contradições encontradas na literatura técnica a cerca de modelos matemáticos são muito comuns, além de muitos estudos não apresentarem resultados experimentais.

Por fim, foi estudado um método que pudesse apresentar uma otimização a todo o processo reacional. Após definido o método, partiu-se para sua aplicação e conseqüente validação experimental. Também aqui, tem-se uma importante ferramenta, pois como é sabido, a utilização de suportes computacionais trazem enormes benefícios aos mais variados campos de pesquisas, principalmente nos substanciais ganhos de tempo e economia em equipamentos e matérias-primas.

Quanto à utilização dos iniciadores, foi estudado o Peróxido de Di-benzoíla (BPO) por ser uma rota tradicional e muito utilizada em reações de polimerização. O iniciador bifuncional estudado (L-256) já apresenta alguns trabalhos publicados indicando seu bom desempenho. Já para mistura de iniciadores, optou-se pela mistura de iniciadores de diferentes tempos de decomposição, para que um não competisse com outro, e sim os dois se complementassem.

As etapas de validação dos modelos e otimização da reação apresentaram bons resultados, confirmando a importância e agilidade do uso destas ferramentas.

Por fim, analisar-se-á um pouco sobre o impacto dos resultados obtidos, no que diz respeito a possíveis aplicações em plantas pilotos e unidades industriais.

Três parâmetros são de especial importância na obtenção de materiais poliméricos: a conversão de monômero, o peso molecular desejado e o tempo de reação. A conversão deve ser a maior possível, procurando-se sempre atingir 100%, para que não seja desperdiçada matéria-prima, além das conseqüências deste monômero residual sobre o polímero, ou então no efluente do processo. O peso molecular é determinado pela futura aplicação do

material e o tempo de reação para que o processo seja economicamente viável. Portanto, não se pode simplesmente dizer que o caminho A é o melhor, ou que o B é o mais indicado. Tudo depende das condições operacionais e do produto desejado.

Para o caso do poliestireno expansível, são desejados pesos moleculares médios ponderais na faixa entre 140.000 a 180.000. Os ciclos de polimerização geralmente compreendem valores em torno de 12 horas de polimerização, contando o carregamento e a etapa posterior de impregnação de um agente de expansão. Com base nestas informações, entre as combinações de iniciadores/temperatura/concentração inicial de iniciador estudadas, pode-se citar as combinações de L-256 com qualquer um dos iniciadores terminais (TAEC e TBEC) a 120°C, bem como as combinações, a esta mesma temperatura trocando-se o iniciador L-256 pelo monofuncional BPO. Os ganhos de tempo são muito significativos, principalmente para misturas com o bifuncional. Em contrapartida, o consumo energético aumenta bastante, mas pode ser compensado com o substancial aumento na produtividade que pode ser alcançado com estas misturas de iniciadores. Para economia energética, pode-se optar pelo iniciador L-256 sozinho a temperaturas brandas. Porém, não se conseguirá, com esta configuração, expressivos ganhos de produção. As combinações sem a presença do iniciador BPO e do TBP apresentam ainda a vantagem de não apresentarem anel benzênico nas estruturas dos iniciadores, gerando assim um efluente de menor impacto ambiental e de menor custo no posterior tratamento. Uma desvantagem apresentada pelos iniciadores L-256, TAEC e TBEC é a escassez de oferta destes iniciadores no mercado nacional, o que conseqüentemente acarreta em custos de aquisição maiores, ou então em gastos com taxas de importação, além de exigir uma logística especial para este tipo de situação. Quanto ao peso molecular, algumas alterações de pequena ordem podem ser efetuadas com alterações nas concentrações de iniciadores.

Com a utilização dos modelos validados, juntamente com o algoritmo de otimização descritos neste trabalho, é possível, com apenas duas informações (conversão e peso molecular médio ponderal desejados), obter-se as condições reacionais mais apropriadas (temperatura e concentração de iniciador(es)) para a polimerização em suspensão. Tendo em vista que as duas informações prévias (conversão e peso molecular) são estipuladas pela

futura aplicação do material a ser obtido, pode-se obter a melhor configuração para praticamente qualquer situação reacional, observadas, evidentemente, algumas restrições de ordem física, como por exemplo a temperatura, além de considerações de ordem econômica.

Industrialmente, a observação descrita no parágrafo anterior é interessantíssima, uma vez que pode proporcionar um ganho de tempo e uma economia de reagentes muito significativo, pois já se pode partir para ensaios em uma planta piloto com uma boa estimativa das condições reacionais ideais. Sendo assim, muito dos problemas e do tempo gasto em se determinar as condições ótimas para a reação já podem ser previamente eliminados. Outra vantagem deste estudo, é a possibilidade de rapidamente estudar-se alterações na produção devido a agentes externos. Por exemplo, pode acontecer algum problema no fornecimento de certo iniciador já utilizado, então se pode partir para um estudo da substituição deste iniciador. Ou ainda, efetuar-se algum estudo visando a substituição de algum iniciador por outro economicamente mais viável. Enfim, as possibilidades de estudos de ganhos no processo são muito claras com as ferramentas descritas neste trabalho.

Por fim, podem-se listar algumas sugestões para continuação deste trabalho ou para trabalhos futuros:

- 1 – testes com mais iniciadores bifuncionais e até mesmo trifuncionais para estudo experimental;
- 2 - modelagem matemática da mistura de iniciadores bifuncionais;
- 3 - estudo de reações com patamares de temperatura, iniciando a uma temperatura mais branda, para ativação do iniciador de menor tempo de decomposição e posterior elevação da temperatura para ativação do iniciador de maior temperatura de decomposição;
- 4 - estudo de reações com perfis, lineares ou não, de aquecimento;
- 5 - estudo da utilização de coquetéis de iniciadores, com número maior de iniciadores;

- 6 - aplicação das misturas de iniciadores em reatores contínuos ou semi-contínuos de polimerização;
- 7 - aplicação deste estudo em uma unidade piloto de polimerização de maior porte, para estudar mais a fundo a influência destas misturas de iniciadores na distribuição do tamanho das partículas, bem como das demais variáveis de processo, como estabilidade das suspensões, e possíveis alterações no polímero final.
- 8 - levantamento econômico cuidadoso para a relação diminuição de consumo energético/aumento no gasto com matéria prima/diminuição da toxicidade do efluente ocasionado por iniciadores ou coquetéis de iniciadores sem agrupamentos benzênicos em sua estrutura.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAPEX - Associação Brasileira do Poliestireno Expansível. Mercado de EPS. Disponível em: < <http://www.abrapex.com.br> >, Acesso em: Dezembro de 2003.

ADEBEKUN, D. H., SCHORK, F. J., “Continuous solution polymerization reactor control. 1. Nonlinear reference control of methyl methacrylate polymerization”, *Ind. Engng. Chem. Res.*, Vol. 28, nº 9, pp. 1308-1324, 1989.a.

ADEBEKUN, D. H., SCHORK, F. J., “Continuous solution polymerization reactor control. 2. Estimation and nonlinear reference control during methyl methacrylate polymerization”, *Ind. Engng. Chem. Res.*, Vol. 28, nº 12, pp. 1846-1861, 1989.b.

ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., DE LA CAL, J. C., ASUA, J. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “Utilization of neural networks as soft sensors to monitor emulsion polymerization reactions (average particle diameter and conversion)”, *Latin Amer. Appl. Res.*, Vol 31, pp. 525-531, 2001.

BENBACHIR, M., BENJELLOUN, D., “Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators”, *Polymer*, Vol. 42, pp. 7727-7738, 2001.

BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H., “Principles of polymer science”, John Willey & Sons, Inc., N. Y., 1983.

BILLMEYER Jr, F. W., "Textbook of polymer science", John Willey & Sons, Inc, N. Y., 1962.

BISHOP, R. B., "Practical polymerization for polystyrene", Cahners Books, Boston, 1971.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Aspectos gerais do poliestireno, Revista do BNDES. Disponível em: <www.bndes.gov.br>, Acesso em: Dezembro de 2003.

BROOKS, B. W., "Why are polymerizations reactors special", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 1158-1162, 1997.

CAVIN, L., ROUGE, A., MEYER, Th., RENKEN, A., "Kinetic modeling of free polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane", *Polym. React. Engng*, Vol. 41, pp. 3925-3935, 2000.

CARAFILAKIS, S., "Estratégias ótimas de controle de um reator descontínuo de polimerização via radicais livres", Tese de Mestrado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro RJ, 1993.

CERNA, J. R., MORALES, G., EYLER, G. N., CAÑIZO, A. I., "Bulk polymerization of styrene catalyzed by bi- and trifunctional cyclic initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 83, pp. 1-11, 2002.

CHAN, W.-M., NASCIMENTO, C. A. O., "Use of neural networks for modeling of olefin polymerization in high pressure tubular reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 53, pp. 1277-1289, 1994.

CHANG, J. S., LAI, J. L., "Computation of optimal temperature policy for molecular weight control in a batch polymerization reactor", *Ind. Engng. Chem. Res.*, Vol. 31, n° 3, pp. 861-868, 1992.

CHOI, K. Y., LEI, G. D., "Modeling of free radical polymerization of styrene by bifunctional initiators with peroxide groups of unequal thermal stabilities", *AIChE J.*, Vol. 20, pp. 2067-2091, 1987.

CHOI, K. Y., LIANG, W. R., LEI, G. D., "Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 35, pp. 1547-1562, 1988.

DIMITRATOS, J., ELIÇABE, G., GEORGAKIS, C., "Control of emulsion polymerization reactors", *AIChE J.*, Vol 40, n° 12, pp. 1993-2021, 1994.

DONG, H., YAN, D., "Molecular weight distribution of a living polymer generated from a bifunctional initiator with non-equal initiation rate constants", *Macromol. Theory Simul.*, Vol. 6, pp. 69-81, 1997.

DUBÉ, M. A., PENLIDIS, A., O'DRISCOOL, K. F., "A kinetic investigation of styrene/butyl acrylate copolymerization", *Can. J. Chem. Engng.*, Vol. 68, n° 6, pp. 974-987, 1990.

ELLIS, M. F., TAYLOR, T. W., JENSEN, K. F., "On-line molecular weight distribution estimation and control in batch polymerization", *AIChE J.*, Vol 40, n° 3, pp. 445-462, 1994.

ESTENOZ, D. A., LEAL, G. P., LOPEZ, Y. R., OLIVA, H. M., MEIRA, G. R., "Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene. The use of bifunctional initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 62, pp. 917-939, 1996.

GONÇALVES, O. H., "Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de um agente de expansão alternativo", Dissertação de Mestrado, LCP/PGMat/EMC/UFSC, Florianópolis SC, 2003.

GONZÁLEZ, I. M., MEIRA, G. R., OLIVA, H. M., "Synthesis of polystyrene with mixtures of mono-and bifunctional initiators", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 59, pp. 1015-1026, 1996.

GRAVERT, D. J., JANDA, K. D., "Bifunctional initiators for free radical polymerization of non-crosslinked block copolymers", *Tetrahedron Letters*, Vol. 39, pp. 1513-1516, 1998.

HUANG, Y. J., LEE, L. J., "Optimization of diffusion-controlled free radical polymerization in a distributed parameter system", *Chem. Engng. Sci.*, Vol 44, n° 2, pp. 363-376, 1989.

HUI, A. W., HAMIELEC, A. E., "Thermal polymerization of styrene at high conversion and Temperatures", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 16, pp. 749-769. 1972.

HUSSAIN, A., HAMIELEC, A. E., "Thermal polymerization of styrene", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 22. pp. 1207-1223, 1978.

KIM, K. J., CHOI, K. Y., "Modeling of free radical polymerization of styrene catalized by unsymmetrical bifunctional initiators", *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 44, n° 2, pp. 297-312, 1989.

KIM, K. J., CHOI, K. Y., "Steady state behavior of a continuous stirred tank reactor for styrene polymerization with bifunctional free-radical initiators", *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 43, n° 4, pp. 965-977, 1988.

KIPARISSIDES, C., CHATZI, E. G., KAMMONA, O., "Recent hardware sensors developments for monitoring polymerization reactions", 5th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Ssystems, Corfu, Greece, 1998.

KIPARISSIDES, C., VERROS, G., PERTSINIDIS, A. "On-line optimization of a high-pressure low-density polyethylene tubular reactor", *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 49, n° 24B, pp. 5011-5024, 1994.

KUESTER, J. L., MIZE, J. H., "Optimization techniques with FORTRAN", MacGraw-Hill, Inc, N. Y., 1973.

LOUIE, B. M., SOONG, D. S., "Optimization of batch polymerization processes – Narrowing the MWD. I. Model simulation", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 30, pp. 3707-3749, 1985.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., “Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica”, E-papers, Inc., Rio de Janeiro RJ, 2001.

LUFT, G., DORN, M., “Asymmetrical bifunctional organic peroxides as initiators for the high-pressure polymerization of ethylene”, *J. Macromol. Sci.*, Vol. A25(8), pp. 987-998, 1988.

MACHADO, R. A. F., “Modelagem e Simulação da Distribuição de tamanho de partícula em sistemas de polimerização em suspensão”, Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro RJ, 2000.

MACHADO, R. A. F., “Otimização e controle de reatores de polimerização em batelada”, Dissertação de Mestrado. LCP/EQA/UFSC, Florianópolis SC, 1996.

MARTEN, F. L., HAMIELEC, A. E., “High conversion diffusion controlled polymerization of styrene – I”, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27, pp. 489-505, 1982.

MASCIOLI, C. M., “Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno”, Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis SC, 2001.

MAZZUCCO, M., M., “Um sistema difuso para o controle de temperatura de unidades de processamento em batelada”, Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis SC, 2003.

NEVES, C. H., “Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física – Controle da granulometria e morfologia do polímero”, Dissertação de Mestrado, LCP/EQA/UFSC, Florianópolis SC, 2002.

ODIAN, G., “Principles of polymerizations”, John Willey & Sons, Inc., 3rd Ed., N. Y., 1993.

O'DRISCOLL, K. F., BEVINGTON, J. C., “The effect of multifunctional initiators on molecular weight in free radical polymerization”, *Eur. Polym. J.*, Vol. 21, n°12, pp. 1039-1043, 1985.

ÖNEN, A., YAGCI, Y., “Bifunctional initiators: synthesis, characterization, and initiator properties of azo-benzoin initiators”, *J. Macromol. Sci.*, Vol. A27(6), pp. 743-753, 1990.

PERRY, John H, “Chemical engineers' handbook”, 4. ed. New York: Mcgraw - Hill Book, 1v c1963.

PRISYAZHNYUK, A. I., IVANCHEV, S. S., “Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization”, *Vysokomol. soyed.*, Vol. A12, n°2, pp. 450-458, 1970.

RAY, W. H., “On the mathematical modeling of polymerization reactors”, *J. Macromol. Sci.*, C8(1), 1-56, 1972.

REVNOV, B. V., ZOTIKOV, É. G., PODOSENOVA, N. G., BUDTOV, V. P., “Influence of temperature-time parameters of bifunctional initiators on the molecular-weight distribution of products of radical polymerization”, *J. Appl. Chem. USSR*, pp. 766-769, 1985.

SACKS, M. E., LEE, P. L., BIESENBERGER, J. H., “Effect of temperature variations on molecular weight distribution: batch, chain addition polymerizations”, *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 28, n° 1, pp. 241-257, 1973.

SCHULER, H., SUZHEN, Z., “Real-time estimation of the chain length distribution in a polymerization reactor”, *Chem. Engng. Sci.*, Vol 40, n° 10, pp. 1891-1904, 1985.

SEBORG, D. E., EDGAR, T. F., MELLICHAMP, D. A., “Process dynamics and control”, John Willey and Sons, N. Y., 1989.

SEMINO, D., RAY, W. H., “Control of systems described by population balance equations – I. Controllability analysis”, *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 50, n° 11, pp. 1805-1824, 1995.a.

SEMINO, D., RAY, W. H., “Control of systems described by population balance equations – II. Emulsion polymerization with constrained control actions”, *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 50, n° 11, pp. 1825-1839, 1995.b.

SIMIONESCU, C. I., POPA, A. A., “Polymerization of styrene initiated with cumyl 4-*t*-butylazo-4-cyanoperoxy-pentanoate”, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, Vol. 31, pp. 451-461, 1992.

TAKAMATSU, T., SHIOYA, S., OKADA, Y., "Molecular weight distribution control in a batch polymerization reactor", *Ind. Engng. Chem. Res.*, Vol. 27, n° 1, pp. 93-99, 1988.

TEFERA, N., WEICKERT, G., WESTERTERP, K. R., "Modeling of free radical polymerization up to high conversion. I. A method for the selection of models by simultaneous parameter estimation", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 63, pp. 1649-1661, 1996.

TEFERA, N., WEICKERT, G., WESTERTERP, K. R., "Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 63, pp. 1663-1680, 1996.

TROMMSDORFF, E., SCHILDKNECHT, C. E., "Polymerizations in suspension", In: "High Polymers", Interscience, New York, Vol. 10, 69-107, 1967.

TÜDÖS, F., FÖLDES-BEREZSNICH, T., "Free-radical polymerization: inhibition and retardation", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 14, pp. 717-761, 1989.

TZOUANAS, V. K., SHAH, S. L., "Adaptative pole-assignment control of a batch polymerization reactor", *Chem. Engng. Sci.*, Vol 44, n° 5, pp. 1183-1193, 1989.

VILLALOBOS, M. A., "Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators", Master Thesis of Engineering, McMaster University, 225 pg., Hamilton, Ontario, 1989.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., "Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators", *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 42, pp. 629-641, 1991.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., "Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional initiation", *J. of Appl. Polym. Sci.* Vol. 50, pp. 327-343, 1993.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., "An updated review on suspension polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 939-965, 1997.

WANG, Z. L., PLA, F., CORRIOU, J. P., "Nonlinear adaptive control of batch styrene polymerization", *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 50, n° 13, pp. 2081-2091, 1995.

WU, G. Z. A., DENTON, L. A., LAURENCE, R. L., "Batch polymerization of styrene – optimal temperatures histories", *Polym. Engng. Sci.*, Vol. 22, n° 1, pp. 1-8, 1982.

YOON, W. J., CHOI, K. Y., "Free-radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifunctional initiators", *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 46, pp. 1353-1367, 1992.

YOUNG, R. J., "Introduction to polymers", Chapman and Hall, London, 1981.

ZHU, D. W., "Perfluorocarbon fluids: universal suspension polymerization media", *Macromolecules*, 29, 2813-2817, 1996.

9 APÊNDICE A

9.1 Introdução a Polímeros e Processos de Polimerização

9.1.1 Histórico

A origem da palavra ‘polímero’ remonta a língua grega, significando ‘muitas partes’, (*polys* = muitas e *meros* = partes).

O primeiro conceito de polímero foi apresentado por BERZELIUS (1833), onde um certo composto químico ‘B’ é polímero de um segundo composto químico ‘A’, quando o primeiro tem a mesma fórmula mínima que o segundo (logo são isômeros) e tem a fórmula molecular múltipla da fórmula molecular do segundo (‘A’). O peso molecular de ‘B’ também é múltiplo do peso molecular de ‘A’ na mesma proporção. Nesta definição não foi incluída a idéia que o polímero ‘B’ devesse ser obtido a partir do composto ‘A’, com peso molecular menor. Este conceito, freqüentemente seria citado pelos pesquisadores que desenvolveram os novos conceitos de polímeros, como FLORY, STAUNDINGER e CAROTHERS.

Atualmente, o conceito utilizado para a definição de um polímero foi resultado dos grandes esforços, principalmente de STAUDINGER, a quem se atribui a fundação da química científica das grandes moléculas, que por volta de 1925 definiu polímero como um composto químico de elevado peso molecular (macromolécula), constituído por várias moléculas pequenas, simples e iguais, denominadas monômeros, unidas entre si por ligações covalentes, como resultado de muitas reações consecutivas de adição. Sendo assim, a reação química que permite que moléculas de monômero se combinem para formar polímeros denomina-se polimerização.

9.1.2 Classificação dos Polímeros

Vários são os critérios para a classificação de polímeros: conforme a forma estrutural da cadeia polimérica; conforme a composição química desta cadeia; conforme o mecanismo cinético para a formação da cadeia polimérica; conforme as características de fusibilidade; conforme o tipo de aplicação; conforme a escala de aplicação e conforme o comportamento mecânico. Este último é o mais utilizado, podendo também ser classificados como de acordo com a utilização, em plásticos, elastômeros (ou borrachas), fibras e resinas.

9.1.2.1 Plásticos

São os polímeros que apresentam plasticidade, ou seja, são sólidos a temperatura ambiente, mas que em algum estágio do processamento tornar-se-ão fluidos, pela aplicação de calor ou pressão, ou ambas, podendo então serem moldados, e mantendo a nova forma após a retirada do agente de moldagem. Os plásticos são ainda subdivididos em dois grupos: termoplásticos e termorrígidos.

9.1.2.2 Elastômeros ou Borrachas

São polímeros que apresentam elasticidade em larga faixa na temperatura ambiente. Segundo a *ASTM (American Standard of Testing Materials)*, elastômero é um material capaz de recuperação rápida e enérgica quando submetido a grandes deformações: deve-se retrair, em um minuto, a menos de 1,5 vezes o seu comprimento original, depois de ser esticado duas vezes o seu comprimento e assim ser mantido por um minuto antes de ser liberado.

9.1.2.3 Fibras

São polímeros que apresentam como principal característica uma grande resistência à tração e ductibilidade, permitindo assim a obtenção de grandes relações comprimento/diâmetro.

9.1.2.4 Resinas

São substâncias amorfas ou misturas solúveis em alguns solventes orgânicos mas insolúveis em água. São sólidas a temperatura ambiente ou muito viscosas, diminuindo esta viscosidade com o aumento da temperatura.

9.1.3 Mecanismos de Polimerização

Em 1953, FLORY propôs uma nova classificação para os polímeros, mais precisamente para as reações de obtenção destes. Partindo dos mecanismos cinéticos das reações de polimerização, FLORY classificou os polímeros como macromoléculas que podem ser obtidas por reações de polimerização em cadeia ou polimerização em etapas.

Segundo a IUPAC, os mecanismos de polimerização são classificados em polimerização de adição e polimerização de condensação. Por esta definição, a polimerização em adição consiste na repetida adição de unidades monoméricas à cadeia principal. Este mecanismo apresenta três etapas básicas: iniciação, etapa de formação de uma espécie ativa; propagação, etapa de aumento de tamanho da espécie reativa; e terminação, desativação do radical formado. Dependendo da origem do radical, esta reação pode ser de radicais livres, catiônica ou aniônica. Por outro lado, a polimerização em condensação representa aquela onde se tem a eliminação de substâncias simples, com peso molecular baixo, como um subproduto da reação.

9.1.4 Processos de Polimerização

Vários processos de polimerização podem ser utilizados para que seja possível a condução de uma reação de polimerização. Os processos variam tanto em equipamentos quanto em metodologias. Abaixo segue um breve esclarecimento quanto aos mais utilizados.

9.1.4.1 Polimerização em Massa

O processo de polimerização em massa (*bulk polymerization*) consiste em uma reação homogênea que pode ter seu início quimicamente, termicamente, ou através de radiações de alta ou baixa energia. Geralmente ocorre em fase líquida, sem a presença de solventes, podendo ocorrer a precipitação do polímero formado.

9.1.4.2 Polimerização em Solução

Este processo (*solution polymerization*) compreende a utilização de um solvente além do monômero e do iniciador, no caso de uma homopolimerização. Para uma copolimerização, o solvente deve ser comum aos monômeros. Nos dois casos, o solvente deve ser de fácil remoção, deve apresentar baixo custo, bem como baixo ponto de ebulição.

9.1.4.3 Polimerização em Emulsão

Este tipo de polimerização representa uma situação onde o monômero se encontra emulsionado, por exemplo em um meio aquoso, consistindo em uma polimerização heterogênea. Por este motivo requer diversos tipos de aditivos, com funções específicas, como emulsificantes, tamponadores de pH, colóides protetores, ativadores, etc.

9.1.4.4 Polimerização em Suspensão

Esta reação ocorre em um meio disperso, onde um ou mais monômeros, iniciadores e polímeros são insolúveis. A dispersão é garantida mediante forte agitação e adição de agentes de suspensão (estabilizadores ou dispersantes). Desta forma, cada gotícula comporta-se como um mini-reator, sendo a reação análoga à polimerização em massa. O resultado geralmente é sólido, na forma de pequenas pérolas.

Por esta ser a técnica empregada neste trabalho, um estudo mais aprofundado pode ser encontrado na revisão bibliográfica.

9.1.4.5 Polimerização Interfacial

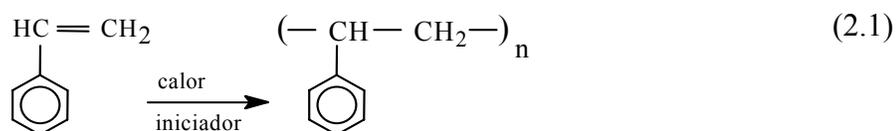
Técnica de polimerização na qual a reação entre dois reagentes ocorre na interface de duas fases líquidas, cada uma com um dos reagentes. Geralmente o resultado da reação é um filme sólido.

Vasto material sobre processos de polimerização pode ser encontrado na literatura, podendo fornecer informações mais detalhadas sobre estas e outras técnicas desenvolvidas para as reações de polimerização, como BILLMEYER (1984), VIVALDO-LIMA (1997), BISHOP (1971), BIESEMBERGER e SEBASTIAN (1983), etc.

9.2 Poliestireno e Poliestireno Expansível (EPS)

9.2.1 Polimerização do Estireno

O poliestireno é um composto do tipo poliolefinico, caracterizado pela presença em sua estrutura de um anel benzênico, obtido a partir da homopolimerização do estireno. A reação de polimerização do estireno, segundo o mecanismo via radicais livres, segue o esquema abaixo:



Esta reação é geralmente conhecida como uma poliadição com crescimento de cadeia. A reação compreende três etapas principais distintas, que são a iniciação, a propagação e a terminação.

9.2.2 Tipos e Aplicações do Poliestireno

Existem no mercado quatro tipos de poliestireno: o PS cristalino, também conhecido como comum, regular ou não modificado; o PS de alto impacto; o PS resistente ao calor e o PS expandido.

O poliestireno cristalino é um homopolímero amorfo, duro, com brilho e de alto índice de refração, sendo também conhecido por GPPS (*General Purpose Polystyrene*), muito utilizado na confecção de matérias descartáveis, como copos, pratos, etc. O poliestireno é também usado na fabricação de brinquedos, calçados, equipamentos para flutuação, como pranchas, tampas de garrafa, indústria farmacêutica (permite a impressão e é inquebrável), artigos domésticos, como cabides, pentes, escovas de dente, copo, jarras etc.

Por ser resistente ao calor, é usado na fabricação de embalagens, onde o material pode ser colocado a quente. Com o poliestireno, fabricam-se também espumas rígidas utilizadas em construção e refrigeração com isolamento contra o calor e o som, por exemplo revestimento de forros, e em ar condicionados para isolamento contra choque.

Suas excelentes propriedades elétricas (baixo fator de potência e elevada constante dielétrica) permitem a sua utilização na indústria elétrica e eletrônica

O poliestireno expandido (EPS) trata-se de um plástico celular rígido, polimerizado a partir do monômero estireno, em cuja matriz polimérica é impregnado um agente expensor, geralmente isômeros de pentano, o qual, quando submetido a aquecimento, proporcionará a expansão da matriz, fazendo com que as pérolas de poliestireno, inicialmente com tamanho de no máximo 3 mm, possam atingir até 50 vezes o tamanho original, podendo então ser moldadas nos mais diferentes formatos.

O EPS reúne uma série de características que o tornam imbatível, tais como sua acentuada capacidade isolante termo acústica, sua grande resistência mecânica à dilatação e à compressão, e sua estabilidade diante dos materiais normalmente aplicados em obras, como cimento, cal, areia e gesso. Além disso, o EPS não serve como alimento para insetos e microorganismos, não entra em decomposição (apodrecimento), não mofa e ainda apresenta uma baixíssima absorção de água quando submerso ou em contato direto com ela. Podem-se citar como principais aplicações para o EPS a confecção de embalagens técnicas para produtos eletro-eletrônicos e para a linha branca (refrigeradores, condicionadores de ar, freezers, etc.), embalagem para alimentos, aplicações como isolante termo-acústico, além de seu emprego na construção civil.

9.3 Polimerização do Estireno em Suspensão

Em um sistema de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros (fase dispersa) são dispersos por forte agitação mecânica em gotas suspensas em uma fase líquida, onde ambos, monômero e polímero são essencialmente insolúveis. No líquido de suspensão, geralmente água, são adicionados agentes para evitar a coalescência das gotas durante a polimerização (agentes de suspensão), TROMMSDÖRFF e SCHILDNECHT (1967), MIKOS *et al.* (1986). Essas gotas suspensas evoluem de um estado líquido de alta mobilidade, para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%), passando antes por um estado de alta viscosidade (conversão entre 20 e 60%). YUAN *et al.* (1991).

A polimerização é iniciada pela combinação de um ou mais iniciadores, juntamente com o fornecimento de calor para o meio. A combinação de agitação e agentes de superfície, garante o equilíbrio entre quebraamento e a coalescência, que são os fenômenos que competem ao longo de uma polimerização em suspensão. O quebraamento nada mais é do que o rompimento das gotas devido às forças provocadas pelo agente impelidor. Este fenômeno se faz necessário, para que o outro fenômeno, a coalescência, não transforme o sistema em um aglomerado único de partículas, quando a reação estiver passando por sua fase crítica, ou seja, antes de ultrapassado o Ponto de Identificação da Partícula (*PIP*). Este ponto é alcançado quando as gotas atingem a forma de partículas sólidas de polímero. A partir deste ponto, não existe mais a possibilidade de ocorrer quebraamento e coalescência. É fundamental o controle da coalescência em um sistema em suspensão, para que se possa evitar, com o aglomeramento das partículas, o disparo e conseqüente perda da reação. Esta perda leva a prejuízos com desperdício de matérias-primas, tempo para recolocar o sistema reacional novamente em operação, além de representar perigos reais as instalações, pois a maioria das reações de polimerização são altamente exotérmicas.

Um parâmetro fundamental em uma reação de polimerização em suspensão é o controle da distribuição do tamanho das partículas resultantes. Esta distribuição do tamanho será fator primordial na aplicação do polímero resultante, BISHOP (1971). O produto da

reação é usualmente obtido na forma de pequenas partículas. O diâmetro destas partículas depende das condições do processo, e podem ser situadas entre 5×10^{-6} e 5×10^{-2} m, BROOKS (1990).

Outro parâmetro importante na polimerização em suspensão diz respeito a fatores geométricos (externos), como diâmetro do reator, presença ou não de chicanas, tipo do impelidor, etc., VIVALDO-LIMA (1997). Estes fatores são determinados principalmente pela produtividade requerida, sendo variáveis de projeto de instalações.

Por fim, os parâmetros operacionais de um sistema em suspensão são determinados pela cinética da reação, sendo a distribuição do tamanho das partículas influenciado pela intensidade da agitação, tipo, tempo de adição e concentração do agente de suspensão. Os agentes de suspensão comumente utilizados são compostos inorgânicos finamente divididos insolúveis em água e polímeros orgânicos solúveis em água. Podem ainda ser utilizados agentes de superfície ativa, como surfactantes, em pequenas concentrações, TROMMSDÖRFF (1967).

Os reatores comumente empregados nas polimerizações em suspensão são do tipo tanques agitados, operados em regime de batelada. Ainda não existem relatos de produção de poliestireno em reatores contínuos em escala industrial. Existem sim registros e estudos em escala laboratorial, piloto e computacional de processos contínuos de polimerização, como HAMER (1986), VEJA *et al.* (1998), KIM (1999) e NOGUEIRA (2001).

O processo de polimerização em suspensão apresenta algumas vantagens e desvantagens, quando comparado aos processos de polimerização em massa e emulsão, discutidas por YUAN *et al.* (1991), ALBRIGHT e BILD (1975), MACHADO (1996), VIVALDO-LIMA *et al.* (1997) e GONÇALVES (2003) que seguem:

- facilidade para remoção do calor e controle da temperatura reacional;
- baixa viscosidade durante o curso da reação;

- baixos índices de impurezas no produto final (quando comparado à polimerização em emulsão);
- menor custo de separação (em comparação a emulsão);
- forma particulada para o produto final;

Em contrapartida, este processo apresenta alguns inconvenientes:

- inferior produtividade, para uma mesma capacidade do reator (em comparação com polimerização em massa);
- necessidade de investimentos para tratamento da água do processo;
- em escala industrial opera-se apenas com reatores batelada;
- difícil controle das propriedades do polímero final;

Embora a literatura que aborde a polimerização em suspensão seja vasta, é de domínio comum que este processo ainda não apresenta seu entendimento totalmente explicitado. Muito conhecimento empírico é ainda empregado no *scale up* e no desenvolvimento de novos materiais. Ainda se faz necessários maiores esclarecimentos do comportamento reológico da massa reacional ao longo do curso da reação, bem como a influência da não-homogeneidade da dissipação de temperatura ao longo do reator com a cinética de polimerização e os fenômenos de coalescência e quebraimento. VIVALDO-LIMA (1997), MACHADO (2000) e GONÇALVES (2003).

9.4 Etapas da Reação de Polimerização do Estireno

Conforme já citado anteriormente, FLORY propôs uma nova abordagem para a classificação dos polímeros e reações de polimerização, baseado no mecanismo cinético. De acordo com sua proposição, os polímeros podem ser obtidos através de reações em cadeias ou em etapas. O poliestireno se enquadra como polímero obtido através de polimerização em cadeia. Abaixo seguem algumas observações sobre este mecanismo.

9.4.1 Reações de Polimerização em Cadeia

Como o próprio nome sugere, reações de polimerização em cadeia, apresentam fases distintas, alcançadas por reações em cadeia. Apresentam por característica marcante a presença de três etapas reacionais distintas e bem definidas, a iniciação, a propagação e a terminação, todas com características, mecanismos e velocidades diferentes. Além do estireno, este tipo de mecanismo é característico de polimerizações de monômeros insaturados, também conhecidos como monômeros vinílicos.

9.4.1.1 Etapa de Iniciação

Na etapa de iniciação, espécies químicas reativas são formadas a partir do monômero, as quais são responsáveis pela origem das moléculas de polímero. Para formação destas espécies reativas, é necessária a atuação de um agente iniciador, que pode ser o calor, radiações eletromagnéticas ou um agente químico.

As radiações eletromagnéticas podem ser de baixa, como radiações ultravioletas e calor, ou de alta energia, elétrons e raios gama. Em ambos os casos, a iniciação ocorre pela quebra (homólise) da dupla ligação do monômero, formando radicais livres no sistema. Deste tipo de iniciação pode-se obter um produto de alto grau de pureza, livre de aditivos e cargas, qualidade bastante desejada para produtos que venham a ter aplicações na indústria eletro-eletrônica. Porém, este tipo de iniciação ainda não possui larga aplicação industrial.

Quando apenas calor é empregado na iniciação (iniciação puramente térmica), ocorre também homólise do monômero em radicais livres, o que aparentemente ocorre devido a colisões bi moleculares. Devido às altas temperaturas exigidas, este processo não apresenta viabilidade para aplicações industriais.

A iniciação que apresenta maior utilização industrial é a iniciação química. Este tipo de iniciação se dá pela adição ao monômero de um agente químico que fornece ao sistema

radicais livres (iniciadores radicalares) ou íons (iniciadores iônicos), de acordo com o tipo de colisão dos iniciadores. Esta colisão pode ser homolítica (quando radicais livres são formados) ou heterolítica (quando íons de carga oposta são formados). As iniciações iônicas podem ainda ser subdivididas em iniciação catiônica, quando o iniciador é um cátion, e iniciação aniônica, quando o iniciador é um ânion.

9.4.1.2 Etapa de Propagação

Nesta etapa, o composto reativo resultante da etapa de iniciação sofre a adição de uma molécula de monômero, dando origem assim a um novo centro reativo com uma cadeia um pouco maior, e assim sucessivamente, caracterizando o crescimento da molécula de polímero. Esta propagação irá se estender até que ocorra a extinção deste centro ativo, através de uma reação de terminação.

9.4.1.3 Etapa de Terminação

Nesta etapa, ocorre a desativação do núcleo ativo da molécula, resultando no final do crescimento da molécula. Esta interrupção pode ser efetivada de diferentes maneiras, como a reação com outra cadeia em crescimento, outro radical livre ou íon, um monômero inativo, um polímero inativo, uma molécula de solvente (polimerizações em solução), uma impureza ou agente externo a reação.

Quando a reação é extinta pela reação entre dois radicais livres, o processo é conhecido por combinação. Quando ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, saturando uma extremidade e transferindo uma ligação dupla para extremidade da outra cadeia, este tipo de interrupção é conhecido por desproporcionamento. Quando a reação acontece com uma molécula inativa, o processo chama-se transferência de cadeia.

9.4.2 Fenômenos Cinéticos das Reações de Polimerização Relacionados à Difusão

9.4.2.1 Efeito Gaiola (*Cage Effect*)

Este efeito diz respeito diretamente à eficiência do iniciador utilizado em uma reação de polimerização. Ao se realizar um balanço de massa para a quantidade de iniciador que se decompõe ao longo de uma polimerização e se comparar com a quantidade que efetivamente iniciou cadeias de polímero, percebe-se que o iniciador teve um desempenho ineficiente. Isto se deve, principalmente, pela presença de reações laterais, como as reações de decomposição induzida, onde ocorre transferência de cadeia para o iniciador devido ao ataque às moléculas do mesmo por radicais em propagação.

Imediatamente após se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos. Antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola formada pelas moléculas que o envolvem. Presos nesta gaiola, os radicais podem se recombinar, formando novamente a molécula de iniciador (o que não afeta a eficiência), ou se decompor em radicais secundários, ou ainda reagir entre si, formando uma espécie estável incapaz de originar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, os radicais primários podem iniciar uma molécula de polímero, reagindo com uma molécula de monômero, ou apenas se difundirem para fora da gaiola.

A decomposição de radicais primários em secundários, com uma reação entre si posterior, gerando moléculas inativas no interior da gaiola, é normalmente muito mais significativa dentre as reações que afetam o fator de eficiência. Este fator de eficiência depende ainda da concentração de monômero e de solvente no meio, devido à competição entre as moléculas destas espécies com os radicais primários. Com o aumento da concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1,0.

9.4.2.2 Efeito Gel (*Gel Effect*)

Nas polimerizações por adição, observa-se experimentalmente uma autoaceleração da taxa de terminação da reação, quando o comportamento previsto pela teoria cinética indica o contrário, TULIG e TIRREL (1981).

Esta diminuição na taxa de terminação das moléculas de polímero se deve a um processo puramente físico. Segundo CHUI et al. (1983), o processo de terminação é composto por três etapas. Num primeiro momento, a difusão translacional é responsável pela aproximação de dois radicais poliméricos. Depois, através de um processo de reorientação conformacional, denominado difusão segmental, as extremidades das cadeias se aproximam para então reagirem e formarem uma molécula de polímero morto. Na fase inicial da reação, a baixas conversões, a difusão segmental e a reação química controlam o processo de terminação, devido à liberdade translacional do sistema. Com o andamento da reação, os radicais aumentam, tanto em número quanto em tamanho, causando um aumento na viscosidade do meio, dificultando o processo de difusão translacional, que passa a ser a etapa dominante. A esta altura, esta difusão translacional passa a controlar o processo de terminação.

Como consequência direta disto, tem-se um aumento no número de radicais livres no sistema, e como resultado disto, um aumento da taxa de polimerização e liberação de calor. Este fenômeno é então conhecido por efeito gel, ou efeito Trommsdorff, ou ainda efeito Norrish-Smith. Para não incorrer em erros grosseiros, é necessário levar-se em conta este efeito nos modelos matemáticos que descrevem sistemas de polimerização do estireno. A literatura apresenta inúmeras correlações matemáticas que tentam descrever este fenômeno.

9.4.2.3 Efeito Vítreo (*Glass Effect*)

Quando se conduz uma reação de polimerização com temperatura do meio reacional abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), tem-se a probabilidade de acontecer o fenômeno conhecido como efeito vítreo. Este fenômeno ocorre quando, com o aumento da conversão, acontece um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero. Poderá existir então, uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será a temperatura de polimerização. A esta altura, devido ao grande emaranhamento das cadeias, a mobilidade das moléculas de monômero e dos radicais poliméricos cessa por completo, fazendo com que a taxa de propagação sofra uma queda brusca, MARTIN e HAMIELEC (1982), TEFERA (1996). Como resultado disto, as cadeias ainda vivas só conseguem ser terminadas por difusão reacional, conhecida também por terminação residual.

10 APÊNDICE B

10.1 Identificação do Sistema Reacional para Fins de Controle da Reação de Polimerização

A planta piloto utilizada para a realização dos experimentos já apresentava todo o suporte necessário para condução das reações de polimerização, inclusive com *software* de controle já implementado. Faltava porém, a definição do controlador a ser utilizado, já que a reação apresenta fortes características exotérmicas, e o ajuste de seus parâmetros.

Dentre as possíveis estratégias de controle implementadas no sistema, optou-se pelo controlador *PID* (controlador proporcional integral derivativo). Esta definição se justifica por sua fácil aplicabilidade e determinação dos parâmetros necessários para sua implementação, além de já estar disponível no *software* de controle do sistema reacional. Cabe ressaltar que o objetivo deste trabalho não é o estudo da estratégia de controle mais adequada ao sistema em questão. O trabalho então consistiu na identificação do sistema para determinação dos parâmetros do controlador *PID*. Abaixo segue a descrição do procedimento utilizado. A Fig. 10.1 apresenta o sistema de controle na forma de diagrama de blocos.

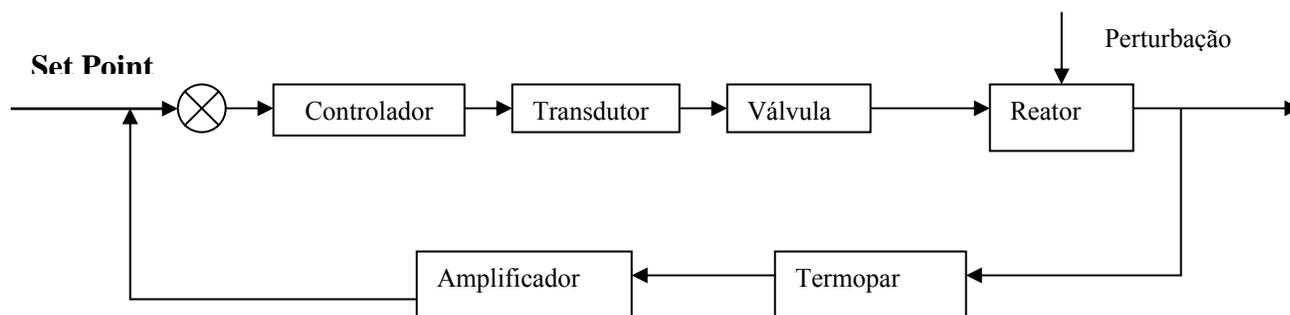


Figura 10.1 - Diagrama de blocos do sistema de controle

10.2 Identificação do Sistema em Malha Aberta

Para identificação do sistema utilizou-se de perturbações no aquecimento/resfriamento, obtendo-se desta forma a curva de reação do processo, possibilitando a identificação empírica do modelo mais adequado. Este procedimento foi realizado sem reação química no interior do reator (apenas com água), para obtenção dos parâmetros do controlador.

Para isso, o reator foi carregado com água e em seguida aplicou-se um degrau na abertura das válvulas, abrindo-se manualmente a válvula de vapor, para aquecimento do sistema, em 50%, e fechando-se a de água (resfriamento). Após o sistema atingir o equilíbrio, abriu-se a válvula de água em 50% e simultaneamente fechou-se a de vapor. Novamente aguardou-se pelo equilíbrio do sistema.

A Fig. 10.2 apresenta a curva do sistema com o reator carregado apenas com água.

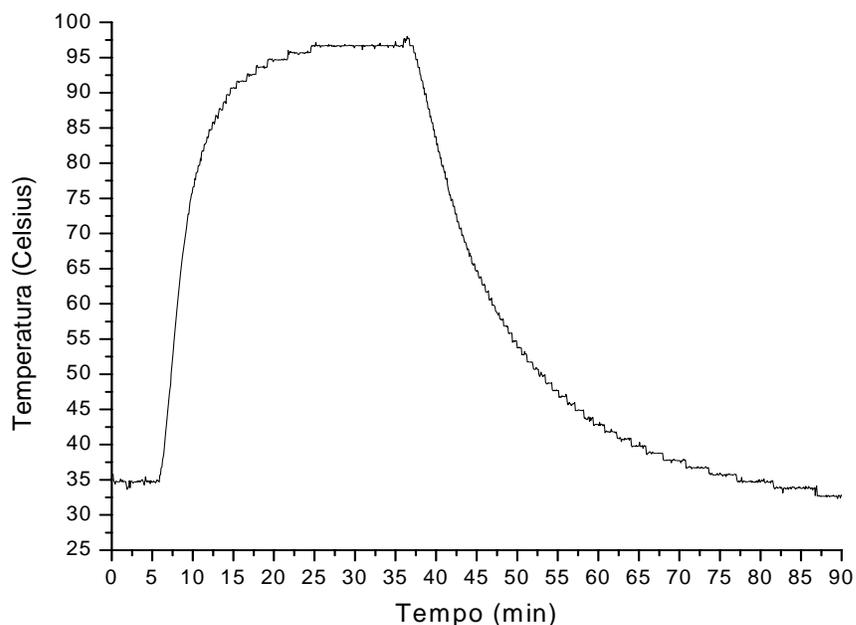


Figura 10.2 - Curva de resposta do sistema para reator apenas com água

No instante de tempo igual a 5,17 minutos, foi introduzida uma perturbação no sistema, quando a temperatura da água era de 34,85°C. Portanto, neste instante, a válvula de vapor foi aberta em 50%, enquanto a válvula de água fria foi mantida fechada.

Com esse procedimento, visou-se a obtenção dos parâmetros da função de transferência (ganho estático, constante de tempo, tempo morto e ordem do sistema).

10.2.1 Cálculo do Tempo Morto

O tempo morto foi obtido observando-se os dados da Tabela 10.1, verificando-se o tempo no qual a curva tende ao acréscimo da temperatura em comparação com a temperatura inicial ($t = 5,17$ min, $T = 34,85^\circ\text{C}$). Isto ocorreu em $t = 6,17$ min, com $T = 36,8^\circ\text{C}$, conforme apresentado na tabela abaixo.

Realizando-se uma análise da figura 10.2, juntamente com os dados da tabela 10.1, pode-se perceber que a partir do tempo de 6,17 min. o incremento na temperatura passou a ser significativo. A figura 10.2 demonstra isso, uma vez que a curva de aquecimento passou a ter uma característica de subida. O fato de a curva não apresentar o aquecimento logo no início caracteriza o tempo morto. Sendo assim, o tempo morto é igual a equação (10.1):

$$\theta = 6,173667 - 5,172167 = 1,0015 \cong 1,0 \text{ min} = 60s \quad (10.1)$$

Tabela 10.1 – Dados utilizados para o cálculo do tempo morto do sistema.

Tempo (min)	Válvula1(água) Abertura (%)	Válvula2 (vapor) Abertura (%)	Temperatura do Reator (°C)
5,09	0	0	34,73
5,17	0	50	34,85
5,25	0	50	34,67
5,34	0	50	34,68
5,42	0	50	34,54
5,50	0	50	34,73
5,58	0	50	34,99
5,67	0	50	34,90
5,76	0	50	34,83
5,84	0	50	34,69
5,92	0	50	35,68
6,01	0	50	35,69
6,09	0	50	36,68
6,17	0	50	36,81
6,26	0	50	37,79
6,34	0	50	38,22

10.2.2 Definição do Modelo do Processo

A resposta de saída de um processo tendo como mudança na entrada um degrau, quando é construído seu gráfico, é conhecida como curva de identificação do processo. Se o processo estudado pode ser aproximado por uma equação diferencial de primeira ou segunda ordem, os parâmetros do modelo podem ser obtidos pela inspeção desta curva de identificação do processo. Para este caso em particular, foi realizada uma aproximação para sistema de primeira ordem mais tempo morto, uma vez que o processo apresenta inúmeras perturbações, como oscilações na pressão da linha de vapor, variação de pressão, vazão,

temperatura da água da rede hidráulica, ruídos, entre outras, o que torna a sua identificação como um sistema de ordem superior uma tarefa não trivial.

O modelo dinâmico para um processo de primeira ordem é dado pelas equações (10.2) e (10.3):

$$\tau \frac{dy}{dt} + y = Ku \quad (10.2)$$

$$y(t) = K(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})u(t) \quad (10.3)$$

Para este sistema tem-se a eq. (10.4):

$$\Delta T(t) = \Delta V \cdot K_p (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})u(t), \quad u(t - \theta) = \begin{cases} 1, & t < \theta \\ 0, & t \geq \theta \end{cases} \quad (10.4)$$

Passando-se a função de transferência do sistema para o domínio de Laplace, onde T é a temperatura, V é a abertura das válvulas, K_p é o ganho, θ o tempo morto e τ é a constante de tempo, têm-se a eq. (10.5):

$$\Delta T = \frac{\Delta V}{S} \frac{(K_p - e^{-\theta S})}{\tau_p S + 1} \quad (10.5)$$

Cálculo do ganho (K_p), eq. (10.6):

$$K_p = \frac{\Delta T}{\Delta V} = \frac{Tf - Ti}{50} = \frac{97,13364 - 34,85}{50} = 1,25 \text{ } ^\circ\text{C} / \% \quad (10.6)$$

Quando $t = \tau$, sendo $\tau = 60s$, eq. (10.7) e (10.8):

$$\Delta T = \Delta V \cdot K_p (1 - e^{-1}) = \Delta V \cdot K_p \cdot (0,632) = 50 \cdot 1,25 \cdot 0,632 = 39,5 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (10.7)$$

$$T(t = \tau) = \Delta T + T_0 = 39,5 + 34,85 = 74,35 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (10.8)$$

Através dos dados obtidos durante a identificação do processo, quando $T = 74,35 \text{ } ^\circ\text{C}$, obtém-se $t = 9,68$ min aproximadamente. Deste valor deve-se subtrair o valor inicial e também o valor do tempo morto. Então, eq. (10.9):

$$t = 9,68 - 1 - 5,17 = 3,5 \text{ min} = 210 \text{ s} \quad (10.9)$$

10.3 Ajuste dos Parâmetros do Controlador

Quando se pretende determinar os parâmetros de um controlador, deve-se atender, pelo menos, dois objetivos: boa performance e robustez, ou seja, deve ser insensível aos erros de modelagem e às pequenas perturbações provocadas por ruídos, além de eliminar rapidamente erros na transição do *set point*.

Em um primeiro momento, utilizou-se o método *ITAE* para um controlador *PI*, (SEBORG *et al.* 1989). Optou-se por um controlador *PI*, devido a necessidade de eliminação de *off set* (erro do estado estacionário). Por o sistema apresentar ruído nas medidas de temperatura, não foi utilizado um controlador do tipo *PID*, pois a ação derivativa apresentaria ações de controle excessivas, comprometendo, a médio prazo, o desempenho das válvulas.

Ao utilizar-se do método *ITAE* para o ajuste do controlador, verificou-se, que um dos pólos da função de transferência apresentou parte real positiva, o que indicou que o método se comportaria de maneira oscilatória, fato que na prática foi observado. Por essa razão, e por não ter sido utilizado, tal ajuste não será discutido, sendo demonstrado apenas, através das Figuras 10.3 e 10.4 o caráter oscilatório e o trabalho das válvulas, respectivamente.

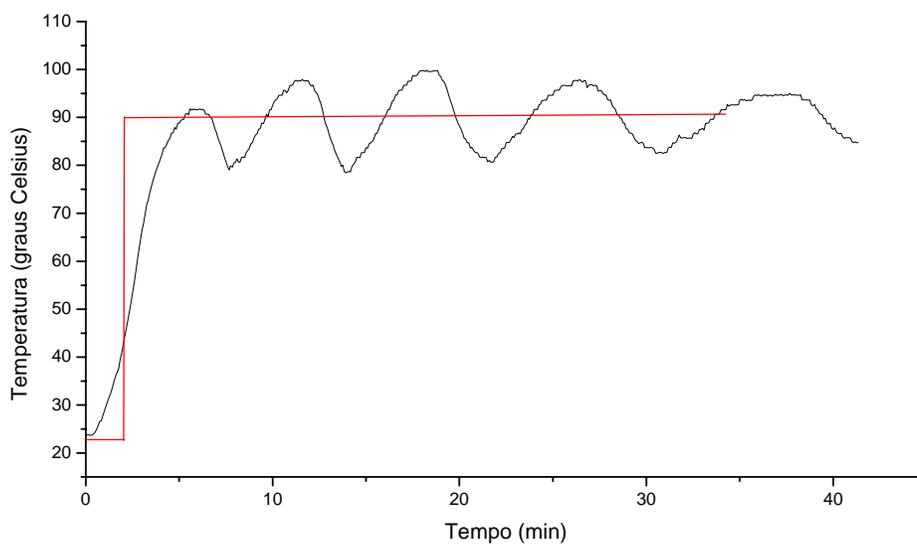


Figura 10.3 – Gráfico da temperatura versus tempo para ajuste dos parâmetros do controlador pelo método ITAE

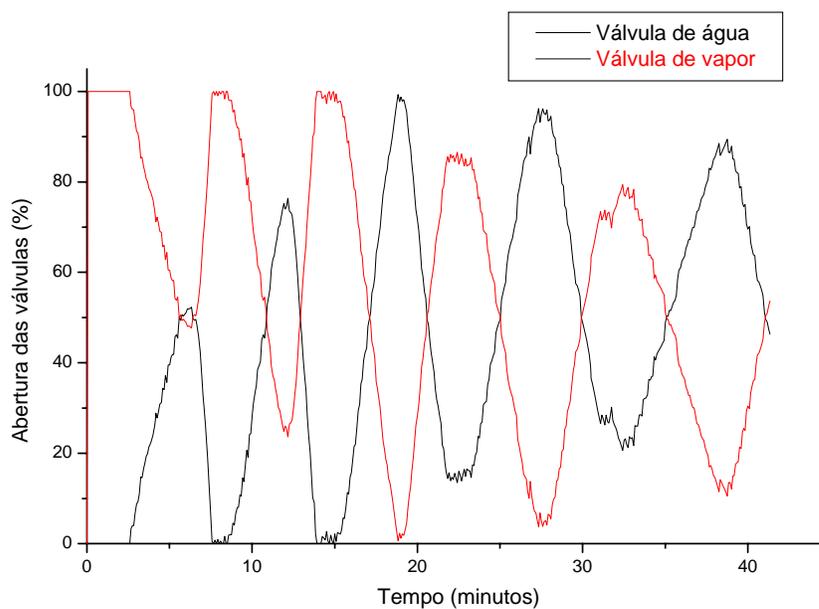


Figura 10.4 – Gráfico da abertura das válvulas para ajuste do controlador pelo método ITAE

Após isto, e tendo o método *ITAE* se comportado de maneira instável, optou-se pelo método de *Cohen & Coon*, segundo SEBORG *et al.* (1989).

Segundo este método, as equações (10.10) e (10.11) fornecem o ganho e a constante de tempo:

$$K_c = \frac{1}{K_p} \frac{\tau}{\theta} \left[0,9 + \frac{\theta}{12\tau} \right] \quad (10.10)$$

$$\tau_i = \frac{60[30 + 3(60/210)]}{9 + 20(60/210)} = 125,82 \text{ s} \quad (10.11)$$

Como, eq. (10.12):

$$\frac{\Delta T}{\Delta M} = \frac{GG_c}{1 + GG_c} \quad (10.12)$$

e sendo a função de transferência eq. (10.13) e (10.14):

$$G = \frac{K_p \cdot e^{-\theta s}}{\tau_i s + 1} = \frac{1,25e^{-60s}}{210s + 1} \quad (10.13)$$

$$G_c = K_c \left[1 + \frac{1}{\tau_i} \right] = 2,58 \left[1 + \frac{1}{125,82s} \right] \quad (10.14)$$

Fazendo-se a aproximação $e^{-\theta s} = 1 - \theta s$, tem-se eq. (10.15) e (10.16):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{\Delta M} &= \frac{GG_c}{1 + GG_c} = \frac{\frac{1,25(1 - 60s)}{210s + 1} * 2,58 \left(1 + \frac{1}{125,82s} \right)}{1 + \frac{1,25(1 - 60s)}{210s + 1} + 2,58 \left(1 + \frac{1}{125,82s} \right)} = \\ &= \frac{3,225(1 - 60s)(125,82s + 1)}{(210s + 1)(125,82s)} = \\ &= 1 + \frac{3,225(1 - 60s)(125,82s + 1)}{(210s + 1)(125,82s)} \end{aligned} \quad (10.15)$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta M} = \frac{(3,225 - 193,5s)(125,82s + 1)}{(210s + 1)(125,82s) + 405,769s + 3,225 - 24346,17s^2 - 193,5s} = \frac{(3,225 - 193,5s)(125,82s + 1)}{2076,03s^2 + 338,0895s + 3,225} \quad (10.16)$$

Para análise da estabilidade do sistema, calculam-se os pólos da equação característica (denominador da expressão (6.16)), os quais são:

Pólo 1 = -0,01017

Pólo 2 = -0,1526

Como ambos os pólos encontram-se no domínio dos imaginários (são negativos), conclui-se que o sistema é estável.

A partir destes cálculos e também de testes no sistema reacional, observou-se que o melhor desempenho do controlador foi com ganho do controlador (K_c) igual a 2,58 %/°C e constante de tempo integrativa (τ_i) de 126 s.

Portanto, a função de transferência do processo mais instrumentação fica eq. (10.17):

$$G = \frac{K_p e^{-\theta s}}{\tau_i s + 1} = \frac{1,25e^{-60s}}{210s + 1} \quad (10.17)$$

A função de transferência do controlador, eq. (10.18):

$$G_c = K_c \left[1 + \frac{1}{\tau_i} \right] = 2,58 \left[1 + \frac{1}{126s} \right] \quad (10.18)$$

A Figura 10.5 apresenta a aplicação dos parâmetros calculados. Pode-se perceber algumas oscilações. Elas se devem, em sua maioria, a variações de pressão da linha de

vapor, ocasionadas pela instabilidade da unidade geradora de vapor (caldeira), devido à longa linha de distribuição de vapor desde a caldeira até o trocador de calor, e pela operação inconstante de referida caldeira. Esta operação inconstante pode ser explicada pelo longo tempo de operação da caldeira (mais de 20 anos), consumo de vapor maior que a capacidade de produção, além de outros problemas ocasionados por falhas de manutenção do equipamento.

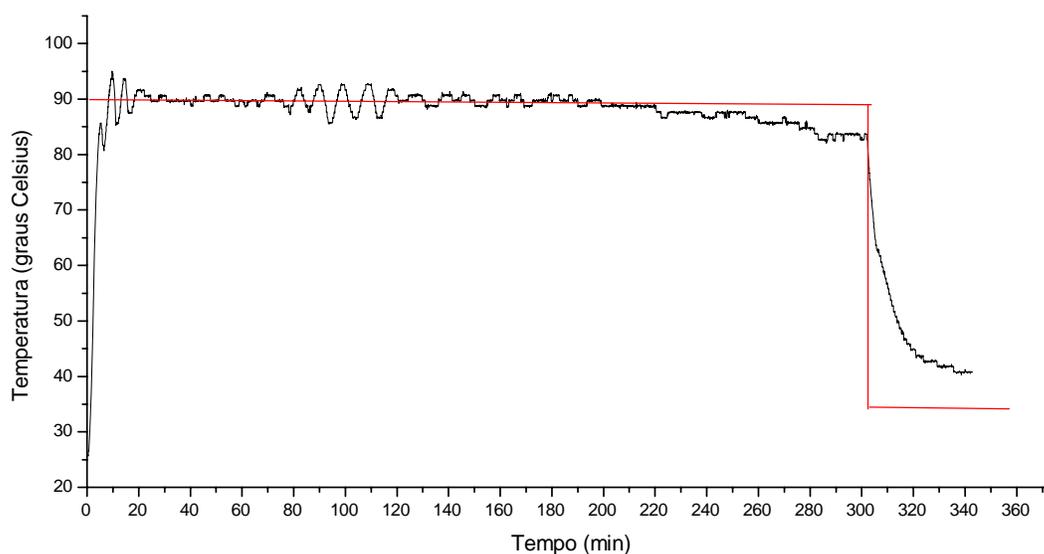


Figura 10.5 – Gráfico da temperatura versus tempo para ajuste dos parâmetros do controlador pelo método *Cohen & Coon*

Na Figura 10.6 pode-se observar a atuação dos elementos de controle (válvulas), a partir dos parâmetros calculados e aplicados.

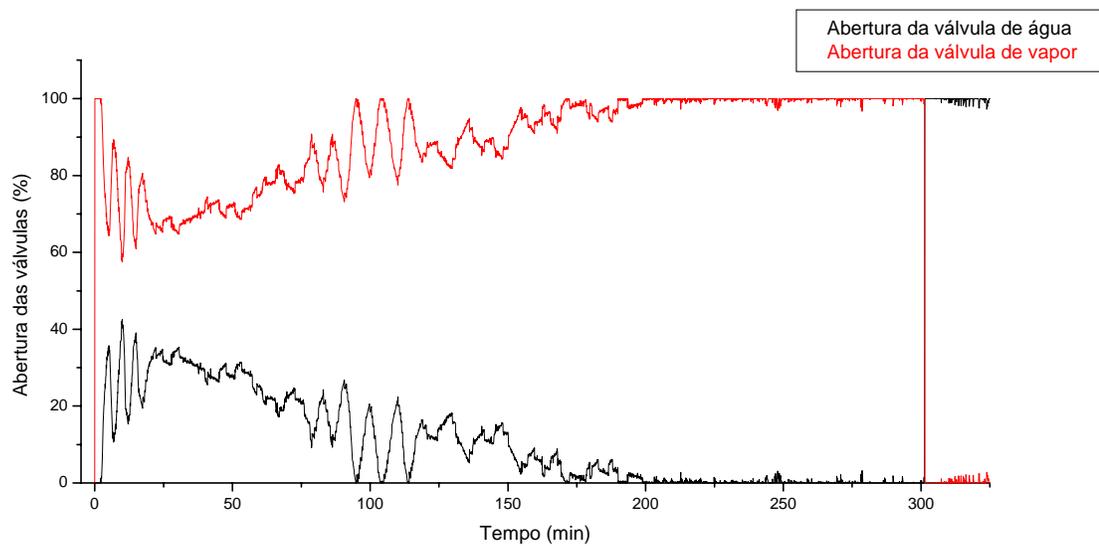


Figura 10.6 – Gráfico da abertura das válvulas para ajuste do controlador pelo método *Cohen & Coon*