

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**Modelagem de Reatores de Polimerização: Determinística e por
Redes Neurais**

Sheila Contant

Autora

Liliane Maria Ferrareso Lona

Orientadora

Dissertação de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Fevereiro/2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C767m Contant, Sheila
Modelagem de reatores de polimerização:
determinística e por redes neurais / Sheila Contant.--
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização em emulsão. 2. Polimerização. 3.
Modelos matemáticos. 4. Redes neurais (Computação).
5. Simulação (Computadores). I. Lona, Liliane Maria
Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modelling of polymerization reactors: deterministic and by
neural networks.

Palavras-chave em Inglês: Polymerization reactor, Emulsion polymerization,
Controlled polymerization, Mathematical
modelling, Neural networks.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Rubens Maciel Filho, Reginaldo Guirardello, Amilton
Martins dos Santos e Roberto de Campos Giordano.

Data da defesa: 23/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

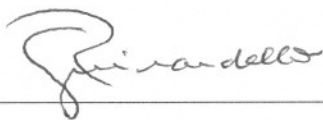
Dissertação de Doutorado defendida por Sheila Contant e aprovada em 23 de Fevereiro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



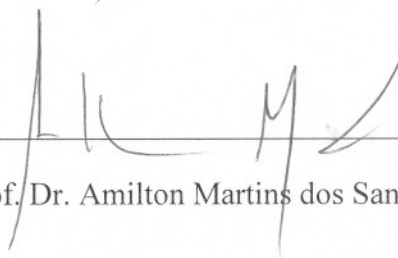
Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona - Orientadora



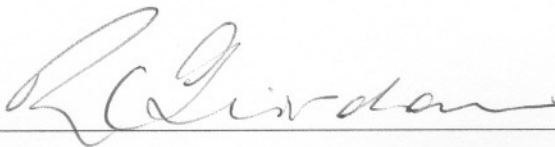
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos



Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Doutorado em Engenharia
Química.

Liliane Maria Ferrareso Lona

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona - Orientadora

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dr^a Liliane Maria Ferrareso Lona pela dedicação, generosidade e paciência na orientação deste projeto, à FAPESP pela bolsa de estudos (proc. 02/09366-3) e a todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudados diferentes processos de polimerização: (1) homopolimerização do estireno e copolimerização do estireno com metacrilato de metila em emulsão via radical livre convencional e (2) homopolimerização do estireno em massa via radical livre no processo controlado/vivo mediado por nitróxido. A modelagem dos processos foi realizada por meio de duas abordagens diferentes: inicialmente, modelos determinísticos foram desenvolvidos para cada caso e, utilizando resultados gerados por esses modelos, redes neurais foram treinadas para a modelagem inversa dos processos.

Na modelagem determinística, foram desenvolvidos programas computacionais para as polimerizações em emulsão e simulações foram realizadas para diferentes condições operacionais. Para a polimerização controlada em massa, foi utilizado um programa computacional da literatura ao qual foram introduzidas modificações. Em todos os casos, foram levantados extensos bancos de dados de parâmetros cinéticos para todos os componentes envolvidos.

Para o trabalho com as redes neurais, foi utilizado um programa computacional previamente desenvolvido ao qual foram introduzidas modificações. Redes neurais foram utilizadas para modelagem inversa dos processos, sendo treinadas para a predição de condições operacionais capazes de levar à produção de polímeros com propriedades específicas.

As duas metodologias utilizadas para a modelagem matemática foram capazes de extrair importantes e diferentes informações dos processos de polimerização estudados, mostrando-se portanto ferramentas bastante interessantes e eficientes para aplicação na área de engenharia de polimerização.

Palavras-chave: reator de polimerização, polimerização em emulsão, polimerização controlada, modelagem matemática, redes neurais.

ABSTRACT

In this work different polymerization processes were studied: (1) styrene homopolymerization and styrene/methyl methacrylate copolymerization in emulsion in the conventional free-radical process, and (2) styrene homopolymerization in bulk in the nitroxide-mediated controlled/living free-radical process. Modelling was developed using two different approaches: initially deterministic models were developed in each case, and using results from these models neural networks were trained to the inverse modelling of the processes.

In the deterministic modelling, computational programs were developed to the emulsion polymerizations, and simulations were performed for different operating conditions. A modified computational program from the literature was used in the controlled polymerization in bulk. In all cases, large data-bases of kinetic parameters to all the compounds present were searched.

A modified computational program previously developed was used in the work with neural networks. Neural networks were used to the inverse modelling of the processes, and were trained to predict operating conditions that could lead to production of polymers with specific properties.

The two methodologies used in the mathematical modelling were able to extract important and different information from the polymerization processes studied, showing its potential to an efficient application in the polymerization area.

Keywords: polymerization reactor, emulsion polymerization, controlled polymerization, mathematical modelling, neural networks.

NOMENCLATURA

A_m = área total das micelas, dm^2

A_{md} = área total das gotas de monômero, dm^2

$[A]_o$ = concentração inicial de estireno, mol/l

A_p = área total das partículas de polímero, dm^2

$[A]_p$ = concentração de estireno nas partículas de polímero, mol/l

a_s = área ocupada por unidade de massa de emulsificante, dm^2/g

$[A]_w$ = concentração de estireno na fase aquosa, mol/l

$[B]_o$ = concentração inicial de MMA, mol/l

$[B]_p$ = concentração de MMA na partícula de polímero, mol/l

$[B]_w$ = concentração de MMA na fase aquosa, mol/l

CA = agente controlador na polimerização controlada

c_i = concentração da espécie i na fase aquosa, mol/l

CMC = concentração micelar crítica, mol/l

$[CTA]_w$ = concentração do agente de transferência de cadeia (CTA) na água, mol/l

$[D^\bullet]$ = concentração de radicais diméricos, mol/l

$[D]$ = concentração do dímero, mol/l

D_p = difusividade do radical dentro da partícula de polímero, dm^2/s

d_p = diâmetro das partículas de polímero, dm

D_w = coeficiente de difusão na fase aquosa, dm^2/s

$[Emul]_o$ = concentração inicial do emulsificante, mol/l

f = fator de eficiência do iniciador

F_A = fração do monômero A na cadeia polimérica (composição do copolímero referente ao monômero A)

f_A = fração do monômero A no reator

F_{cr} = fator de eficiência para absorção de radicais

g = fator de efeito gel

$[I]$ = concentração do iniciador, mol/l

$[I]_0$ = concentração inicial do iniciador, mol/l

k_a = constante da reação de ativação do radical na polimerização controlada, s^{-1}

k_{cm} = coeficiente da taxa de entrada de radicais nas micelas, l/mol.s

k_{cp} = coeficiente da taxa de entrada de radicais nas partículas de polímero, l/mol.s

k_d = constante da taxa para decomposição do iniciador, s^{-1}

k_{da} = constante da reação de desativação do radical na polimerização controlada, l/mol.s

k_{decomp} = constante de decomposição das cadeias monoméricas dormentes, s^{-1}

k_{des} = constante da taxa de desorção de radicais na polimerização em emulsão, l/mol.s

$\bar{k}_{des}$ = coeficiente médio da taxa de desorção de radicais, l/mol.s

k_{dim} = constante da reação de dimerização, l/mol.s

K_{eq} = constante de equilíbrio na polimerização controlada (k_a/k_{da})

k_{fcta} = constante da taxa para transferência de cadeia para CTA, l/mol.s

k_{fd} = constante de transferência de cadeia para dímero, l/mol.s

k_{fm} = constante da taxa para transferência de cadeia para monômero, l/mol.s

k_{h3} = constante da reação adicional para formação de radicais diméricos, l/mol.s

k_{ia} = constante da iniciação térmica, $l^2/mol^2.s$

k_p = constante da taxa para propagação (nas partículas de polímero), l/mol.s

k_{pw} = constante da taxa para propagação (na fase aquosa), l/mol.s

k_{to} = valor inicial da constante de terminação, l/mol.s

k_{tw} = constante da taxa para terminação na fase aquosa, l/mol.s

k_z = constante da taxa para transferência de cadeia para inibidor/impureza (Z)

$[M]_p$ = concentração de monômero nas partículas de polímero, mol/l

$[M]_w$ = concentração de monômero na fase aquosa, mol/l

MW = massa molar (g/gmol)

MI = índice de fluidez, g/min

$\bar{n}$ = número médio de radicais por partícula

N_A = número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas/mol)

N_{inp} = número de neurônios na camada de entrada da rede neural

N_{hid} = número de neurônios na camada oculta da rede neural

N_p = número de partículas de polímero por volume de água

R = constante dos gases (1,987 cal/l.mol.K)

R_I = taxa de geração de radicais pela etapa de iniciação, mol/l.s

$[R^\bullet_j]_w$ = concentração de radicais de comprimento de cadeia j na fase aquosa, mol/l

$R^\bullet_r$ = radical com r unidades monoméricas

r_{mic} = raio da micela, dm

R_p = taxa de polimerização, mol/l.s

r_p = raio da partícula, dm

R_t = taxa de terminação, mol/l.s

$[R^\bullet]_w$ = concentração de radicais na fase aquosa, mol/l

S = concentração mássica de emulsificante, mol/l

S_a = área coberta por uma única molécula de emulsificante, dm^2

$[S]_t$ = a concentração total de emulsificante, mol/l

T = temperatura, K

t = tempo, s

V = volume, l

V_{aq} = volume da fase aquosa, l

V_d = volume total das gotas de monômero, l

V_p = volume total das partículas de polímero, l

V_w = volume de água, l

x = conversão

x_c = conversão crítica

Letras Gregas

θ = *bias* em uma rede neural

σ = tensão de tração, psi

σ_i = raio de van der Waals do monômero i , dm

ϕ_i^j = fração de volume do componente i na fase j

ϕ_p = fração de volume de polímero dentro da partícula

ε = razão entre a absorção de radicais pelas partículas e pelas micelas

ΔG_i = energia livre de Gibbs

ρ = taxa de entrada de radicais na partícula de polímero

ρ_m = densidade do monômero, g/l

ρ_p = densidade do polímero, g/l

α_m = razão entre a raiz quadrada média da distância e a raiz quadrada do número de unidades de monômero na cadeia polimérica, dm

Sobrescritos e Subscritos

A = estireno

aq = fase aquosa

B = metacrilato de metila

d = gotas de monômero

p = polímero

w = água

Z = impureza, inibidor

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Organização da Tese.....	4
CAPÍTULO 2 - POLÍMEROS E ENGENHARIA DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO .5	
2.1 - Técnicas de Polimerização	6
2.2 - Mecanismos de Polimerização	12
2.2.1 - Polimerização via Radical Livre	13
2.2.2 - Polimerização Controlada via Radical Livre.....	16
2.2.3 - Polimerização Iônica	17
2.3 - Conclusão	24
CAPÍTULO 3 - POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO	25
3.1 - Fundamentação Teórica.....	25
3.2 - Descrição do Processo	27
3.2.1 - Componentes	27
3.2.2 - Reatores	31
3.3 - Mecanismos de Formação do Polímero	32
3.4 - Homopolimerização	39
3.4.1 - Revisão Bibliográfica	39
3.4.2 - Modelagem Determinística	46
3.4.2.1 - Reações.....	49
3.4.2.2 - Equações.....	52
3.4.3 - Simulações Computacionais.....	72
3.4.3.1 - Propriedades Físicas e Constantes de Taxa.....	73
3.4.3.2 - Validação	80
3.5 - Copolimerização.....	125
3.5.1 - Revisão Bibliográfica	125
3.5.2 - Modelagem Determinística	129
3.5.3 - Simulações Computacionais.....	142
3.5.3.1 - Propriedades Físicas e Constantes de Taxa.....	143
3.5.3.2 - Validação	151
3.6 - Conclusão	154

CAPÍTULO 4 - POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA MEDIADA POR NITRÓXIDO	157
4.1 - Fundamentação Teórica	157
4.2 - Revisão Bibliográfica	162
4.3 - Modelagem Determinística	168
4.3.1 - Reações	168
4.3.2 - Equações	176
4.3.3 - Simulações Computacionais	184
4.3.3.1 - Propriedades Físicas e Constantes de Taxa	184
4.3.3.2 - Validação	190
4.4 - Conclusão	201
CAPÍTULO 5 - REDES NEURAIS	203
5.1 - Fundamentação Teórica	203
5.2 - Revisão Bibliográfica	211
5.3 - Simulações Computacionais	214
5.3.1 - Desenvolvimento do Programa Computacional	214
5.3.2 - Homopolimerização em Emulsão	218
5.3.3 - Copolimerização em Emulsão	224
5.3.4 - Polimerização Controlada em Massa via Radical Livre	231
5.3.4.1 - Modelagem Direta	231
5.3.4.2 - Modelagem Inversa	234
5.4 - Conclusão	240
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	241
6.1 - Conclusão	241
6.2 - Trabalhos Futuros	242
BIBLIOGRAFIA	245
APÊNDICE	265
1 - Métodos Numéricos	265
2 - Algoritmo de Retropropagação	267

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Um dos setores da economia que tem crescido com maior velocidade em todo o mundo é o setor dos polímeros, que em 1999, só no mercado norte-americano, movimentou cerca de 304 bilhões de dólares, empregando mais de 1,5 milhões de pessoas (Revista do Plástico Reforçado, 2000). Esta tendência tem se mantido nos dias atuais.

No Brasil, as indústrias de polímeros alcançaram, já em 1996, um faturamento global superior a 19 bilhões de dólares, empregando diretamente mais de 250 mil pessoas (Manrich e Cordebello, 1997).

Dentro do abrangente campo dos polímeros, a área de engenharia de reação de polimerização tem mostrado um crescimento bastante acentuado. Conforme citado em Tian et al. (2002), a engenharia de reação de polimerização é uma área multidisciplinar que combina várias ciências e engenharias, incluindo a química de polímeros, fenômenos interfaciais e coloidais, avançados métodos de caracterização analítica, engenharia de reação e análise numérica.

Nos países ocidentais, a produção de polímeros ultrapassa 10^8 toneladas/ano, sendo que aproximadamente 30% desses polímeros são produzidos por polimerização via radical livre. Desse total de polímeros, 40 a 50% são produzidos em emulsão (Gilbert, 1995). A produção mundial de polímeros por emulsão convencional é superior a 20 milhões de toneladas por ano (Asua, 2004).

Ao lado dos polímeros produzidos via radical livre, uma nova e promissora rota para produção de polímeros é a polimerização controlada via radical livre, uma técnica capaz de produzir polímeros com microestrutura definida (Butté et al., 1999).

Neste trabalho, foi estudada a modelagem matemática para dois tipos de operação em reatores de polimerização: (1) homopolimerização e copolimerização em emulsão via radical livre convencional e (2) homopolimerização em massa via radical livre no processo controlado mediado por nitróxido. Foram utilizadas duas metodologias para a modelagem matemática: inicialmente a modelagem determinística e, em uma segunda etapa, redes neurais foram aplicadas para a modelagem dos processos. As redes neurais foram alimentadas com resultados dos modelos determinísticos.

A motivação para a utilização das redes neurais foi a possibilidade de um modelo inverso dos processos, onde, a partir das propriedades desejadas para os polímeros, fosse possível a obtenção das condições operacionais do reator capazes de levar à produção daqueles materiais.

Um dos grandes desafios nas indústrias de polímeros atualmente é a otimização de reatores de polimerização, principalmente quando polímeros com certa qualidade e produtividade são requeridos. Conforme apontado por Meert e Rijckaert (1998), uma das mais promissoras ferramentas computacionais para aplicação na indústria de processos químicos, incluindo as da área de polimerização, é a rede neural, uma vez que esta é capaz de trabalhar com processos complexos e não lineares. A aplicação das redes neurais na modelagem de plantas industriais de larga escala tem sido descrita na literatura, por exemplo na modelagem de plantas de tratamento de efluentes e refinarias de petróleo (Boger, 1997) e tende a crescer, uma vez que as fortes pressões econômicas e ecológicas exigem cada uma operação vez mais eficiente dessas plantas.

Dessa forma, a pesquisa em otimização de reatores pode se beneficiar grandemente com o uso de redes neurais. Uma rede neural treinada pode, por exemplo, ser usada para sugerir condições de operação do reator baseada em informações das propriedades dos polímeros, reduzindo portanto testes em planta piloto e custos.

Um modelo matemático determinístico pode prever propriedades de um polímero a partir de condições de entrada do reator e fornecer importantes informações sobre os complexos fenômenos acontecendo nos processos de polimerização. Entretanto, o contrário (modelagem inversa) é ainda mais difícil. Uma alternativa bastante interessante é a utilização de redes neurais treinadas que poderiam estimar as condições operacionais do reator de maneira rápida e gerando resultados confiáveis. Um exemplo genérico de uma rede a ser treinada é ilustrado na Figura 1. Para a polimerização em emulsão, por exemplo, as variáveis de entrada poderiam ser as características desejadas para o polímero como peso molecular, polidispersidade e diâmetro de partícula a uma determinada produtividade e as variáveis de saída poderiam ser por exemplo as concentrações do monômero, iniciador, emulsificante e temperatura do processo.

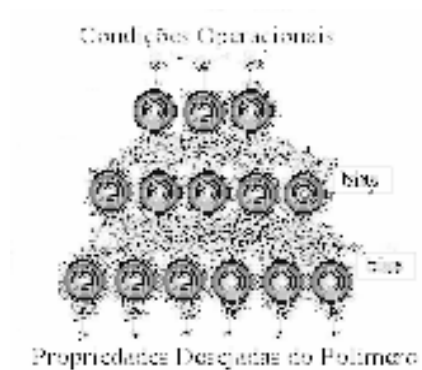


Figura 1: Esquema Genérico de Rede para Modelagem Inversa de Reatores de Polimerização.

Vale salientar que a modelagem inversa por redes neurais de um reator de polimerização controlada via radical livre é inédita, não havendo nada em literatura aberta a respeito, o que confere ao trabalho um caráter bastante inovador.

1.1 - Organização da Tese

Nos próximos capítulos, cada um dos temas da tese é estudado com detalhes. No Capítulo 2, tem-se uma introdução à classificação dos polímeros de acordo com as técnicas de polimerização e com os mecanismos cinéticos. No Capítulo 3, a polimerização em emulsão é discutida, inicialmente para a homopolimerização do estireno e depois para a copolimerização do estireno com metacrilato de metila. Naquele capítulo, são discutidos as teorias para os diferentes fenômenos da polimerização em emulsão, os modelos determinísticos, os programas computacionais desenvolvidos e os resultados encontrados.

No Capítulo 4, a modelagem determinística para a polimerização controlada mediada por nitróxido é estudada. Os resultados para o programa computacional utilizado são discutidos para diferentes condições operacionais.

No Capítulo 5, a aplicação de redes neurais nos processos de polimerização é analisada. A modelagem inversa empregando redes alimentadas com os resultados dos modelos determinísticos é discutida para a homopolimerização do estireno em emulsão, copolimerização do estireno com metacrilato de metila em emulsão e homopolimerização do estireno em massa. Nesse último caso, tanto a modelagem direta quanto a inversa são mostradas.

O Capítulo 6 traz conclusões, considerações finais e mostra sugestões de trabalhos futuros. Detalhes sobre os métodos numéricos para a resolução das equações diferenciais dos programas determinísticos e detalhes sobre o algoritmo de retropropagação do modelo de redes neurais são mostrados no Apêndice.

CAPÍTULO 2 - POLÍMEROS E ENGENHARIA DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

O objetivo da engenharia de reação de polimerização é entender como os mecanismos de reação, as configurações do reator, as condições operacionais, etc, afetam a arquitetura macromolecular (isto é, o peso molecular, a distribuição da composição do copolímero, etc) e a morfologia do produto final (isto é, a distribuição de tamanho de partículas, a porosidade, etc, Kiparissides, 1996).

Os polímeros podem ser classificados por meio de diversos critérios como por exemplo baseados na natureza química dos monômeros, estrutura molecular dos polímeros, mecanismo de reação, técnica de polimerização, etc. Nesse trabalho, foram estudados polímeros obtidos via homopolimerização (polímeros formados a partir da reação de um grande número de unidades de repetição de um único monômero, nesse caso o estireno) e copolimerização (polímeros formados a partir de mais de um tipo de monômero, nesse caso o estireno com metacrilato de metila), obtidos por meio de duas técnicas de polimerização (emulsão e massa) e obtidos por meio de dois diferentes mecanismos cinéticos (polimerização via radical livre convencional e radicalar controlada). Neste capítulo, serão discutidos alguns detalhes das diferentes técnicas de polimerização e dos mecanismos cinéticos.

O poliestireno, que será estudado neste trabalho, é o polímero para o qual existe a maior quantidade de dados experimentais na literatura tanto para a reação em emulsão quanto para a polimerização controlada via radical livre mediada por nitróxido. O poliestireno é um polímero amorfo que encontra uma grande quantidade de aplicações devido as suas muitas propriedades desejáveis (por exemplo ampla faixa de coloração, transparência, rigidez e baixa absorção de água) e relativo baixo custo. O primeiro relato da polimerização do estireno foi em 1839, quando E. Simon descreveu a transformação do que até então era chamado de “estirol” (Nicholson, 1991). Trabalhos recentes falam da reciclagem do poliestireno por meio da decomposição do polímero via pirólise a temperaturas superiores a 300 °C com a conseqüente recuperação do monômero (Kruse et al., 2002).

2.1 - Técnicas de Polimerização

As técnicas de polimerização podem ser divididas em dois grupos: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Nos sistemas heterogêneos, o polímero pode ser insolúvel na fase monomérica (exemplo: polimerização via precipitação em massa da acrilonitrila) ou a polimerização envolve a presença de diferentes fases. As técnicas empregando sistemas homogêneos são: polimerização homogênea em massa e polimerização homogênea em solução. Entre as técnicas empregando sistemas heterogêneos tem-se: polimerização heterogênea em massa, polimerização heterogênea em solução (ou polimerização por precipitação), polimerização em lama, em emulsão, em suspensão, em fase gasosa e polimerização interfacial. A seguir, cada uma dessas técnicas será brevemente descrita. Maiores detalhes podem ser encontrados em Kiparissides (1996) e Mano e Mendes (1999). A técnica de polimerização em emulsão será descrita com mais detalhes no Capítulo 3.

Polimerização em Massa

Na polimerização em massa, são utilizados basicamente monômero e iniciador. A polimerização pode ser homogênea ou heterogênea dependendo do tipo de monômero e polímero. Monômeros como o estireno, acetato de vinila e metacrilato de metila polimerizam de forma homogênea enquanto que monômeros como o cloreto de vinila e acrilonitrila formam sistemas heterogêneos desde o início da polimerização.

Nessa técnica, a viscosidade do meio reacional pode crescer rapidamente, tornando cada vez mais difícil o acesso do monômero aos centros ativos da cadeia em crescimento. Dessa forma, pode haver problemas para o controle da temperatura e para a uniformidade das condições de reação, o que causa heterogeneidade no tamanho das macromoléculas formadas.

Polimerização em Solução

Na polimerização em solução, são utilizados monômero, iniciador organossolúvel e um solvente que atua tanto sobre os reagentes quanto sobre o polímero. A polimerização pode ser homogênea ou heterogênea (nesse caso, também chamada de polimerização por precipitação ou polimerização em lama, quando o polímero é insolúvel no monômero ou solução monômero-solvente). Exemplos de polimerização homogênea são a produção de borrachas como polibutadieno (hexano é utilizado como solvente) e copolímeros de isobutileno e isopreno (cloreto de metila é utilizado como solvente). Exemplos de polimerização heterogênea são a produção da poliacrilonitrila e polietileno de baixa densidade.

Quando comparada à polimerização em massa, a polimerização em solução provoca o retardamento da reação devido ao efeito diluente do solvente. A viscosidade do meio reacional é relativamente baixa, o que favorece o controle de temperatura, e há uniformidade das condições de polimerização.

Essa técnica é adequada para polímeros que se destinam à utilização sob a forma de solução, como no caso de composições de revestimento (tintas, vernizes, etc). Entre as desvantagens dessa técnica estão a dificuldade de remoção e de recuperação total do solvente.

A Tabela 1 resume algumas das principais características das técnicas de polimerização em solução e em massa em meio homogêneo.

Tabela 1: Técnicas de Polimerização em Meio Homogêneo (Kiparissides, 1996, Mano e Mendes, 1999).

	Técnica	
	Em Massa	Em Solução
Composição do Meio Reacional	Monômero e iniciador	Monômero, iniciador e solvente
Vantagens	Polímero com poucos contaminantes residuais Ótimas qualidades óticas e elétricas Facilidade e baixo custo de moldagem para poucas peças	Facilidade de homogeneização Facilidade de purificação do polímero
Desvantagens	Exige monômero com alta reatividade Dificuldade de remoção de vestígios de monômero e iniciador Problemas para o controle da temperatura e para a uniformidade das condições de reação	Reações lentas Necessidade de remoção e recuperação do solvente Grandes dimensões dos reatores comerciais Baixo rendimento operacional
Reatores Comerciais	Batelada, CSTR, tubular, extrusor	Batelada, CSTR, tubular, extrusor
Exemplos	Poliestireno, poliacetato de vinila e polimetacrilato de metila	Borrachas

Polimerização em Lama

Quando o polímero formado é insolúvel no meio reacional, a polimerização em solução é denominada polimerização em lama ou polimerização em solução com precipitação. Exemplos de polímeros fabricados com essa técnica são a poliácridonitrila, polietileno e polipropileno.

A agitação do meio reacional deve garantir a dispersão adequada das partículas em suspensão, para permitir reprodutibilidade das condições operacionais. Entre as desvantagens dessa técnica estão a dificuldade de remoção e recuperação total do solvente retido na massa polimérica e o manuseio e a toxicidade do solvente.

Polimerização em Suspensão

A polimerização em suspensão emprega, além do monômero, um iniciador organossolúvel, um solvente (normalmente água) e um espessante ou agente de suspensão (orgânico ou inorgânico) para manter a dispersão.

Nessa técnica, a polimerização acontece nas gotas de monômero. A precipitação do polímero ocorre espontaneamente ao se interromper a agitação, e este se deposita sob a forma de "pérolas" ou "contas". Exemplos de polímeros que podem ser obtidos via polimerização em suspensão são o poliestireno, policloreto de vinila e poli(metacrilato de metila).

Polimerização em Emulsão

A polimerização em emulsão convencional emprega monômero, iniciador, água e emulsificante. A reação ocorre em um meio heterogêneo. Os radicais livres se formam na fase aquosa e migram para a fase orgânica, onde a reação acontece.

Essa técnica apresenta algumas semelhanças com a polimerização em suspensão: ambas as técnicas envolvem a polimerização de monômeros em uma dispersão aquosa. Na polimerização em emulsão, no entanto, ao invés de um agente de suspensão, é utilizado um emulsificante e o iniciador é solúvel não na fase orgânica, mas na fase aquosa. Essas duas diferenças têm um efeito grande no curso da reação e fazem com que a polimerização em emulsão seja diferente da polimerização em suspensão, principalmente em dois pontos. O primeiro ponto é que a polimerização não ocorre nas gotas de monômero que foram formadas, o que pode ser constatado observando as partículas de polímero finais que são partículas muito menores e também muito mais numerosas do que as gotas de monômero iniciais. O segundo ponto é que a cinética de reação observada na emulsão é bastante distinta e pode tornar possível uma relação direta entre a taxa de polimerização e o peso molecular do polímero (Dotson et al., 1996).

A polimerização em emulsão apresenta a dificuldade da completa remoção dos resíduos dos componentes do meio reacional. Além da técnica clássica, do tipo óleo/água,

em que a fase monomérica orgânica está dispersa na fase aquosa contendo o emulsificante, também são possíveis outras variações dessa técnica envolvendo por exemplo a inversão de fase, do tipo água/óleo.

Polimerização Interfacial

A polimerização interfacial exige pelo menos dois monômeros e é conduzida na interface de dois solventes, cada um contendo um dos monômeros. Para aplicação dessa técnica, a reação deve ser rápida.

A renovação da interface onde ocorre a reação é feita com a remoção lenta e contínua do polímero precipitado entre as duas camadas líquidas ou por meio de agitação, produzindo gotículas dispersas em cuja superfície ocorre a reação de polimerização ou ainda formando um filamento. Exemplos de polímeros que podem ser produzidos por essa técnica são poliuretanas e policarbonatos.

Polimerização em Fase Gasosa

A polimerização em fase gasosa é uma técnica recente empregada para a polimerização de monômeros gasosos (por exemplo, etileno e propileno), com iniciadores de alta eficiência, mantidos sob a forma de partículas, por exemplo em leito fluidizado.

As Tabelas 2 e 3 resumem algumas das principais características das técnicas de polimerização empregando sistemas heterogêneos acima mencionadas.

Tabela 2: Técnicas de Polimerização em Meio Heterogêneo (Kiparissides, 1996, Mano e Mendes, 1999).

	Técnica		
	Em Lama	Em Emulsão	Em Suspensão
Composição do Meio Reacional	Monômero, iniciador e solvente	Monômero, iniciador, água e emulsificante	Monômero, iniciador, água e espessante
Vantagens	Meio reacional pouco viscoso Facilidade de homogeneização Facilidade de separação do polímero	Pode utilizar água como meio de dispersão Facilidade de homogeneização Agitação moderada Polímero com alto peso molecular	Pode utilizar água como meio de dispersão Polímero com alto peso molecular Facilidade de separação do polímero
Desvantagens	Depende do par monômero/solvente Dificuldade de remoção dos vestígios de solvente	Necessidade de iniciador hidrossolúvel em muitos casos Dificuldade de purificação do polímero	Necessidade de agitação contínua regular e vigorosa Dificuldade de remoção do monômero e do espessante residuais
Reatores Comerciais	CSTR, <i>loop</i>	Batelada, CSTR, semibatelada	Batelada
Exemplos	Polipropileno e copolímeros de etileno e propileno	Poliestireno, poliacetato de vinila, copolímeros de estireno e metacrilato de metila	Poliestireno, polimetacrilato de metila, policloreto de vinila

Tabela 3: Outras Técnicas de Polimerização em Meio Heterogêneo (Kiparissides, 1996, Mano e Mendes, 1999).

	Técnica	
	Interfacial	Em Fase Gasosa
Composição do Meio Reacional	Monômeros e solventes	Monômero e catalisador
Vantagens	Reações rápidas Possibilidade de obtenção de filamentos	Reações rápidas Polímero com alto peso molecular Polímero já obtido em condições de comercialização
Desvantagens	Dificuldade de purificação do polímero	Monômero adequado, restrições ao par monômero/ catalisador, Custo elevado
Reatores Comerciais		Leito fluidizado
Exemplos	Poliuretana, policarbonato	Polietileno, polipropileno

2.2 - Mecanismos de Polimerização

De acordo com o mecanismo, a polimerização pode ser classificada em: (i) polimerização por condensação ou por adição e (ii) polimerização por passo ou por crescimento de cadeia. Odian (1991) discute que os termos “condensação” e “passo”, e “adição” e “cadeia” não são sinônimos, embora muitos autores assim os considerem.

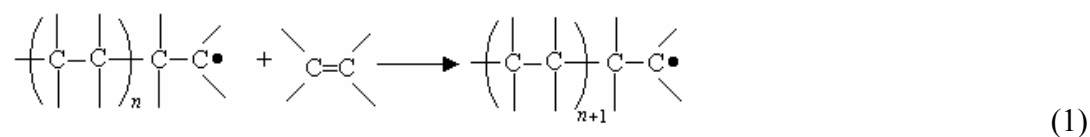
De acordo com Odian (1991), a classificação dos polímeros em condensação ou adição foi proposta por Carothers em 1929. Um polímero de condensação é aquele que obedece a pelo menos um dos seguintes critérios: (i) a sua síntese envolve a eliminação de pequenas moléculas como a água, (ii) contém grupos funcionais como parte da cadeia polimérica ou (iii) na sua unidade de repetição faltam átomos que estão presentes nos monômeros.

A classificação da polimerização em crescimento por passo ou por cadeia foi originalmente proposta por Flory (1953). A polimerização por passo acontece por meio da reação entre grupos funcionais diferentes. Nesse tipo de polimerização, o tamanho da cadeia aumenta a uma taxa relativamente lenta (a cadeia aumenta de dímero para trímero, tetrâmero, e assim por diante) e polímeros com altos pesos moleculares são obtidos somente ao final da reação. Qualquer duas espécies presentes no reator podem reagir entre si no decorrer da polimerização.

Na polimerização em cadeia, por outro lado, polímeros com alto peso molecular são produzidos quase que instantaneamente no início da reação. A polimerização em cadeia utiliza um iniciador a partir do qual é produzida uma espécie $R^\bullet$ com um centro reativo. A reação ocorre pela propagação desse centro reativo com adições sucessivas de uma grande quantidade de moléculas de monômero em questão de segundos. Os monômeros podem reagir somente com a cadeia que possui o centro reativo e não com outro monômero. O crescimento das cadeias de polímero termina quando o centro reativo é desativado por uma reação de terminação. Exemplos de polimerização em cadeia são a polimerização iônica e a polimerização via radical livre (convencional e controlada), as quais serão descritas a seguir. A polimerização iônica não faz parte do escopo deste trabalho e será descrita a título de ilustração.

2.2.1 - Polimerização via Radical Livre

Uma reação de polimerização via radical livre pode ser representada pelo seguinte esquema (Gilbert, 1995):



A polimerização via radical livre envolve três etapas básicas: iniciação (etapa de geração dos radicais livres), propagação (etapa de crescimento das cadeias poliméricas) e terminação (etapa de finalização das cadeias).

As reações químicas envolvidas na polimerização via radical livre e as expressões da taxa de reação são mostradas a seguir (Lona, 2002).

Iniciação

Na etapa de iniciação, o iniciador se decompõe gerando dois radicais primários, os quais vão reagir com o monômero:



onde: I_2 é o iniciador, M é o monômero, k_i é a constante da taxa de decomposição do iniciador e k_{p1} é a constante da taxa de propagação.

A taxa de iniciação pode ser expressa pela Equação 4.

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (4)$$

onde: f é um fator de eficiência do iniciador e k_d é a constante da taxa de decomposição do iniciador.

O fator 2 na Equação 4 representa uma reação criando radicais em pares.

As reações mostradas anteriormente podem ser aplicadas para a maioria dos iniciadores térmicos como os peróxidos orgânicos e persulfatos. Sistemas de iniciação redox envolvem outras espécies químicas e as expressões para a taxa podem ser mais complexas (O'dian, 1991).

Propagação

Na propagação, o radical primário gerado na iniciação ataca o monômero, gerando um outro radical que vai atacar outro monômero e assim sucessivamente, de forma que as unidades de monômero vão sendo incorporadas à cadeia polimérica. Para uma cadeia em crescimento de tamanho r com o monômero M tem-se:



A taxa de propagação é dada por:

$$R_p = k_p[M][R^\bullet] \quad (6)$$

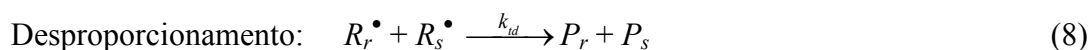
onde: k_p é a constante da taxa de propagação e $[R^\bullet]$ é a concentração total de radicais livres.

As expressões para a taxa de propagação se tornam mais complexas quando mais do que um monômero é utilizado (copolimerização), uma vez que muitas espécies de radicais livres e monômeros existirão e diferentes constantes da taxa são usadas para cada reação de propagação possível.

Terminação

As cadeias poliméricas em crescimento podem terminar por combinação ou desproporcionamento:





onde: P_r é o polímero morto de tamanho r .

A taxa global de terminação, R_t , é a soma das reações anteriores, sendo $k_t = k_{tc} + k_{td}$:

$$R_t = 2k_t[R^\bullet]^2 \quad (9)$$

Nesse trabalho, a polimerização via radical livre foi estudada para os monômeros estireno e estireno com metacrilato de metila, em ambos os casos em emulsão.

2.2.2 - Polimerização Controlada via Radical Livre

A polimerização controlada via radical livre tem recebido cada vez mais atenção como uma técnica para produção de polímeros com microestrutura altamente controlada. Essa técnica se diferencia da polimerização via radical livre convencional devido à existência de um processo de ativação/desativação reversível. Com ela, polímeros com distribuições de pesos moleculares estreitas podem ser obtidos, com polidispersidade muito próxima de 1. Além disso, um controle do grupo final da cadeia, a síntese de copolímeros bloco puros, isto é sem a contaminação dos homopolímeros, e a obtenção de diferentes arquiteturas macromoleculares são possíveis. Rotas convencionais para polímeros como estes têm sido polimerizações iônicas, as quais, no entanto, são extremamente sensíveis a impurezas e ao tipo de solvente. Processos de polimerização controlada via radical livre, portanto, têm se tornado importantes alternativas.

Neste trabalho, foi estudada a polimerização controlada via radical livre para a produção de poliestireno em massa. Essa técnica será descrita com mais detalhes adiante no Capítulo 4.

2.2.3 - Polimerização Iônica

A polimerização iônica não será estudada nesse trabalho, mas será descrita a seguir a título de ilustração.

A polimerização iônica, ao contrário da polimerização via radical livre, é restrita a poucos monômeros, além de ser extremamente sensível à presença de impurezas. Essa técnica de polimerização é normalmente caracterizada por altas taxas de polimerização em reações a baixas temperaturas (geralmente abaixo de 0 °C), sendo que a reação pode acontecer por meio de uma ampla variedade de modos de iniciação e de terminação. Com relação à terminação, ao contrário da polimerização via radical livre, na polimerização iônica essa etapa não envolve a reação entre duas cadeias em crescimento; a terminação nesse caso acontece pela reação da molécula contendo o centro ativo com um solvente ou outra espécie presente no meio reacional. Na etapa de propagação, a formação de íons com um tempo de vida suficientemente longo para a formação de polímeros com alto peso molecular requer a estabilização do centro ativo, o que é geralmente feito pela adição de um solvente de baixa ou moderada polaridade.

A polimerização iônica pode ser dividida em polimerização catiônica e aniônica (ambas dependem da formação e propagação de espécies iônicas). Esses dois tipos de polimerização serão brevemente descritos a seguir (O dian, 1991).

Polimerização Catiônica

As principais reações acontecendo em uma polimerização catiônica são mostradas a seguir.

Iniciação

Vários iniciadores podem ser utilizados na polimerização catiônica. O sistema de iniciação mais comum envolve uma substância doadora de próton (chamada de iniciador)

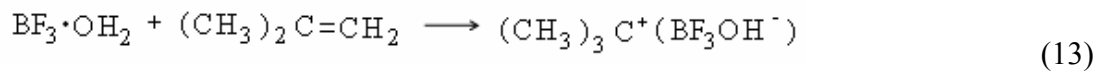
como um ácido carboxílico, água ou álcool e um ácido de Lewis (chamado de coiniador) como por exemplo AlCl_3 , BF_3 , POCl_3 ou um derivado organometálico. O iniciador e o coiniador reagem para formar um complexo iniciador-coiniador que inicializa a propagação das cadeias por meio da doação de um próton ou carbocátion para o monômero.

A etapa de iniciação pode ser generalizada como:



onde: I é o coiniador, ZY é o iniciador e M é o monômero.

Para o sistema BF_3 e água, por exemplo, o processo de iniciação é:

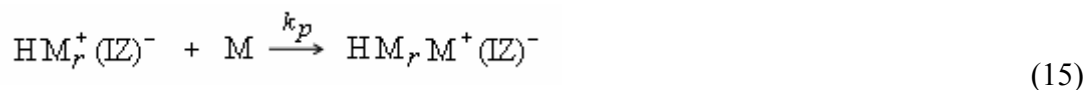


A taxa de iniciação é dada por:

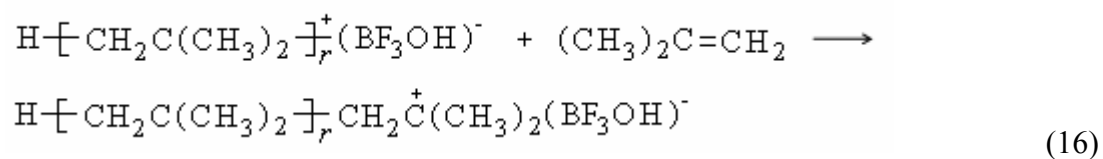
$$R_i = Kk_i[\text{I}][\text{ZY}][\text{M}] \quad (14)$$

Propagação

A etapa de propagação pode ser escrita como:



Um exemplo é dado abaixo para a reação iniciada com BF_3 e água mostrada anteriormente.



A taxa de propagação é:

$$R_p = k_p [\text{YM}^+ (\text{IZ})^-] [\text{M}] \quad (17)$$

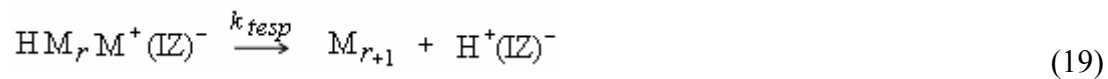
onde: $[\text{YM}^+ (\text{IZ})^-] [\text{M}]$ é a concentração das cadeias em crescimento de todos os tamanhos.

$$[\text{YM}^+ (\text{IZ})^-] [\text{M}] = K k_i [\text{I}] [\text{ZY}] [\text{M}] / k_t \quad (18)$$

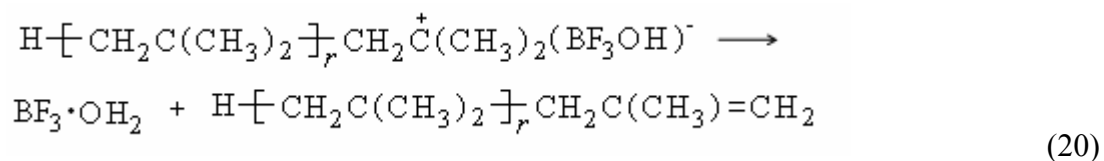
Terminação

Vários tipos de reação podem levar à terminação das cadeias em crescimento na polimerização catiônica. Um exemplo é a terminação espontânea que acontece devido a um

rearranjo da cadeia em crescimento com a conseqüente regeneração do complexo iniciador-coiniciador:



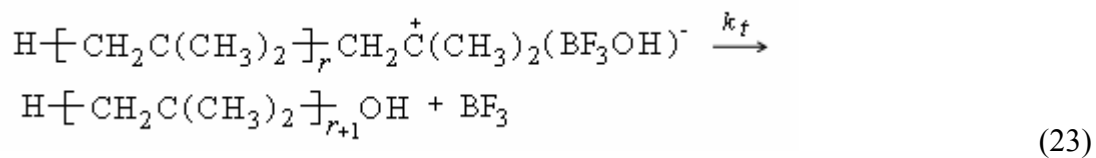
Um exemplo é mostrado abaixo:



Nesse caso, a taxa de terminação será:

$$R_{tesp} = k_{tesp}[\text{YM}^+(\text{IZ})^-] \quad (21)$$

Outro exemplo de terminação possível, chamada de terminação por combinação do centro em propagação, é mostrado nas Equações 22 e 23.

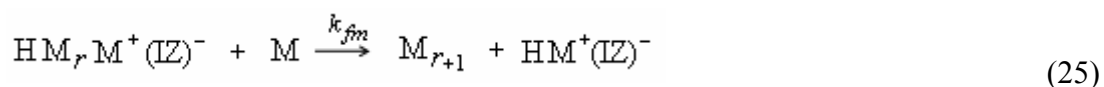


A taxa de terminação pode ser dada por:

$$R_t = k_t[YM^+(IZ)^-] \quad (24)$$

Transferência de Cadeia para Monômero

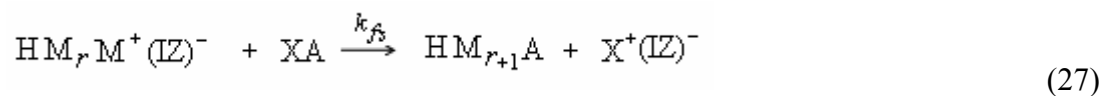
A reação de transferência para monômero pode ser representada pela Equação 25, com a taxa de reação dada pela Equação 26:



$$R_{fm} = k_{fm}[YM^+(IZ)^-][M] \quad (26)$$

Transferência de Cadeia para Solvente

Várias substâncias como solventes e impurezas podem terminar as cadeias poliméricas em crescimento:



onde: XA é o solvente ou impureza e k_{fs} é a constante da taxa para transferência de cadeia.

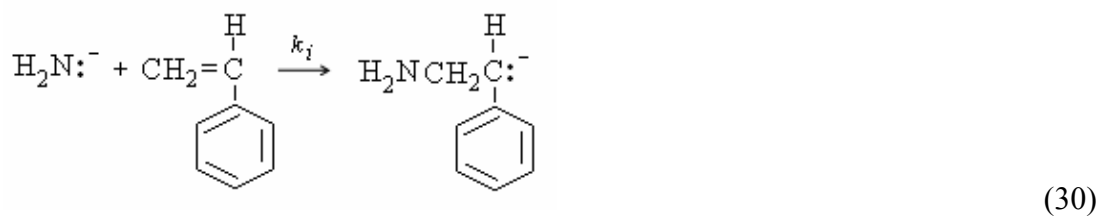
$$R_{fs} = k_{fs}[YM^+(IZ)^-][XA] \quad (28)$$

Polimerização Aniônica

As principais reações acontecendo em uma polimerização aniônica são mostradas a seguir.

Iniciação

Um exemplo de iniciação na polimerização aniônica é mostrado nas Equações 29 e 30, para a reação do estireno iniciada com KNH_2 :



A taxa de iniciação é dada por:

$$R_i = Kk_i[M][\text{KNH}_2]/[\text{K}^+] \quad (31)$$

Propagação

A propagação de uma cadeia com r unidades de repetição, sendo M o monômero, é mostrada na Equação 32.



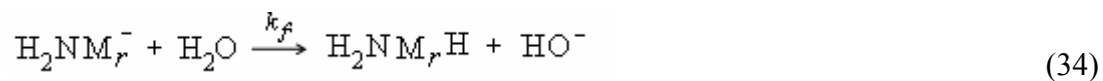
A taxa para a reação de propagação é:

$$R_p = k_p[\text{M}^-][\text{M}] \quad (33)$$

onde: $[\text{M}^-]$ representa a concentração total dos centros de propagação aniônicos.

Transferência de Cadeia

A terminação das cadeias pode acontecer pelas reações de transferência de cadeia para solvente (por exemplo, NH_3), água ou outra impureza presente. Para a água, a reação é:



onde: k_f é a constante de transferência de cadeia para a água.

A taxa da reação é dada por:

$$R_f = k_f[M^-][XA] \quad (35)$$

onde: $[M^-]$ representa a concentração total dos centros de propagação aniônicos e $[XA]$ é o solvente, água ou impureza.

2.3 - Conclusão

Neste capítulo, alguns detalhes sobre as diferentes técnicas para a produção de polímeros em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos foram discutidos. Uma introdução aos mecanismos de polimerização, em especial à polimerização em cadeia (via radical livre, radical livre no processo controlado e polimerização iônica) também foi realizada.

CAPÍTULO 3 - POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Neste capítulo, a técnica de polimerização em emulsão é descrita. Inicialmente, é apresentada uma fundamentação teórica sobre o assunto. Em seguida, as equações matemáticas para o desenvolvimento de modelos determinísticos são discutidas. A homopolimerização e a copolimerização são analisadas. Em cada caso, são mostradas revisões bibliográficas com os mais relevantes trabalhos na área, são apresentados os modelos determinísticos e os programas computacionais desenvolvidos e são discutidos os resultados das simulações computacionais para diferentes condições operacionais (diferentes concentrações de monômero, iniciador, emulsificante e temperatura).

3.1 - Fundamentação Teórica

A polimerização em emulsão pode ser definida como um processo heterogêneo complexo no qual monômeros são dispersos em uma fase contínua com a ajuda de um sistema emulsificante e polimerizados via radical livre. O produto, uma dispersão coloidal do polímero, é chamado de látex, polímero de emulsão ou polímero coloidal.

Conforme Blackley (1997), a reação de polimerização em emulsão também pode ser definida como uma reação que produz um polímero na forma de um sol liofóbico estável. Um sol é uma dispersão coloidal cuja fase dispersa é de natureza polimérica, sendo que, de acordo com a terminologia da IUPAC, uma dispersão é considerada coloidal se o tamanho das partículas dispersas está entre 1 μm e 1 nm. Se o meio de dispersão é um líquido, o sol é chamado de liosol (Kissa, 1999).

A polimerização em emulsão é uma das mais importantes técnicas para produção comercial de vários polímeros como a borracha de estireno/butadieno, poli(metacrilato), poli(acetato de vinila), poli(acrilato) e poli(tetrafluoretileno) que está presente no Teflon[®] (O dian, 1991, Gilbert, 1995).

Entre as diversas vantagens da polimerização em emulsão pode-se citar (Penlidis, 1999):

- Permite a substituição de solventes orgânicos por água, o que é particularmente interessante do ponto de vista da preservação ambiental.
- A natureza heterogênea do processo oferece baixas viscosidades ao longo de toda a reação e alta capacidade de remoção de calor, o que é importante para a estabilidade do reator e para o controle da qualidade do produto final.
- O produto da reação (látex) pode ser utilizado em muitos casos diretamente sem necessidade de processos de separação adicionais (é o caso por exemplo das tintas).
- Ao contrário de outros processos de polimerização onde existe uma relação inversa entre peso molecular e taxa de polimerização, na emulsão é possível atingir altas taxas de reação com altos pesos moleculares. Isso acontece devido à compartimentalização dos locais de reação, ou seja, nos sistemas de emulsão a polimerização acontece em um grande número de partículas (da ordem de 10^{18} partículas por litro de água) que são separadas umas das outras pelo meio de dispersão, evitando que ocorram reações de terminação entre radicais que residem em partículas adjacentes.

Com relação às desvantagens dessa técnica, uma das principais é a dificuldade de separar os diversos componentes utilizados no processo de polimerização do produto final. Por exemplo, é difícil (e/ou caro) remover os produtos da decomposição do iniciador e o emulsificante, os quais podem ser responsáveis por características indesejáveis do produto final como coloração. Além disso, para algumas utilizações, é necessário remover a água do produto, por exemplo por meio de coagulação, o que elevaria o custo do processo (Gilbert, 1995).

A polimerização em emulsão começou a ser desenvolvida como uma tentativa para sintetizar em laboratório a borracha natural. Curiosamente, sabe-se hoje que a borracha natural não é formada via emulsão, sendo produzida pela policondensação do isopreno. O

surgimento da polimerização em emulsão é um exemplo de uma situação onde uma descoberta aconteceu partindo-se de uma lógica falsa (Gilbert, 1995).

O primeiro método viável de polimerização em emulsão foi desenvolvido por Luther e Hueck em 1932 na Alemanha e esses pesquisadores em seguida venderam a patente do processo para os Estados Unidos. Um grande avanço nesse método aconteceu durante a 2^a Guerra Mundial, quando as forças navais japonesas ameaçavam as fontes americanas de borracha natural. Nessa época, teve início a indústria da borracha sintética nos Estados Unidos e o projeto da borracha sintética atingiu dimensões comparáveis às do Projeto Manhattan para construção da bomba atômica. Descrições sobre a história do surgimento e desenvolvimento da polimerização em emulsão podem ser encontradas em Gilbert (1995) e Bovey et al. (1965). Entre os pesquisadores que estabeleceram os primeiros fundamentos sobre essa técnica estão Harkins em 1947 e Smith e Ewart em 1948. Atualmente, o volume de trabalhos científicos publicados na área da polimerização em emulsão é bastante grande, o que mostra a importância da técnica, e muito esforço tem sido feito no sentido de entender os complexos mecanismos de reação envolvidos e também no desenvolvimento de modelos matemáticos determinísticos.

3.2 - Descrição do Processo

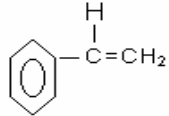
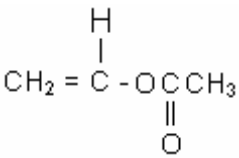
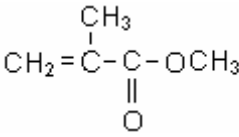
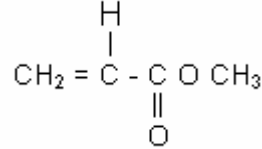
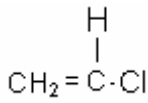
3.2.1 - Componentes

Os quatro principais componentes usados em uma polimerização em emulsão típica são: meio de dispersão, monômero ou mistura de monômeros, iniciador e emulsificante. Além desses, podem estar presentes em uma produção comercial vinte ou mais componentes, incluindo agentes de transferência de cadeia, soluções tampão, biocidas, etc (Gilbert, 1995).

O meio de dispersão, que forma a fase contínua, é um líquido, geralmente água, no qual os vários componentes são dispersos pela ação de um emulsificante. A proporção entre água e monômero geralmente está na faixa 70/30 a 40/60 em massa (Oadian, 1991).

Alguns dos monômeros comumente empregados em polimerizações em emulsão comerciais são ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4: Alguns dos Principais Monômeros Utilizados nas Polimerizações em Emulsão Comerciais (Gilbert, 1995).

Monômero	Estrutura	Exemplos de Uso do Polímero
Estireno		Componente da borracha sintética
Acetato de Vinila		Adesivos de PVA e componente na formulação de tintas
Metacrilato de Metila		Componente na formulação de revestimentos de superfície
Acrilato de Metila		Adesivos, co-monômero em revestimentos de superfície
Cloreto de Vinila		PVC para revestimentos e usos diversos

A maioria dos iniciadores utilizada na polimerização em emulsão é solúvel em água. Iniciadores bastante empregados são o persulfato de potássio (KPS), $K_2S_2O_8$, persulfato de sódio (SPS), $Na_2S_2O_8$, e persulfato de amônio (APS), $(NH_4)_2S_2O_8$. Os iniciadores de persulfato são empregados a temperaturas elevadas ($50^\circ C$ ou mais). A temperaturas mais baixas, geralmente é utilizado um sistema redox (Gilbert, 1995). Outros tipos de iniciação menos usuais são a iniciação fotoquímica, iniciação com iniciadores solúveis na fase orgânica (por exemplo, o AIBN, um iniciador empregado nas polimerizações em massa e em solução), iniciação por radiação gama (Gilbert, 1995) e iniciação por ultrassom (Cheung e Gaddan, 2000, Yin e Chen, 2005).

O emulsificante, também chamado de surfatante, estabilizante ou sabão, é uma substância que possui segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Em geral, tem-se de 0,1 a 3% em massa de emulsificante em uma polimerização em emulsão típica (O dian, 1991).

Um emulsificante bastante empregado em laboratório e também industrialmente é o dodecil sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2$) conhecido como SDS, do inglês *sodium dodecyl sulfate*, e também conhecido como lauril sulfato de sódio - SLS, do inglês *sodium lauryl sulfate* (Gilbert, 1995). Outros exemplos são o Fenopon Co436M, Aerosol MA e Aerosol OT (Gao e Penlidis, 2002).

O emulsificante é adicionado à água e quando a sua concentração ultrapassa uma determinada concentração denominada concentração micelar crítica (CMC), o excesso das moléculas de emulsificante se agrega formando pequenas estruturas coloidais denominadas micelas, conforme ilustra a Figura 2. O interior das micelas é fortemente hidrofóbico.

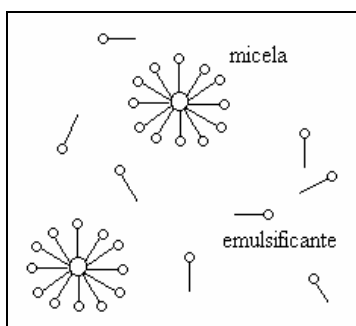


Figura 2: Formação das Micelas.

Quando a CMC, a concentração micelar crítica, é atingida, pode-se observar mudanças acentuadas em várias propriedades do sistema como condutividade elétrica e viscosidade. Valores de CMC estão na faixa de 0,001 a 0,1 mol/l, sendo que para a maioria dos emulsificantes o valor típico é próximo de 0,001 mol/l (O dian, 1991).

Micelas típicas apresentam dimensões entre 2 a 10 nm, cada uma podendo conter entre 50 e 150 moléculas do emulsificante, sendo que essas moléculas são arranjadas com o segmento de hidrocarboneto na parte interior da micela e o segmento iônico em contato com o meio aquoso.

Quando um monômero pouco solúvel em água é adicionado, uma pequena porção desse monômero vai se dissolver na fase aquosa (uma vez que a sua solubilidade em água é baixa, mas não é zero). Uma outra pequena porção desse monômero entra nas micelas. Isso pode ser evidenciado experimentalmente por exemplo empregando-se medições de espalhamento de luz que mostram que o tamanho das micelas aumenta quando monômero é adicionado, ou seja, uma fração do monômero está entrando nas micelas. A quantidade de monômero dentro das micelas comparada à quantidade de monômero na solução é dependente da solubilidade do monômero. A Tabela 5 traz exemplos para alguns monômeros.

Tabela 5: Comparação entre Monômeros (Odian, 1991).

Monômero	Solubilidade em Água a 25°C(g/l)	Monômero: Micelar/Solução
Estireno	0,07	40
Butadieno	0,8	5
Metacrilato de Metila	25	2

A maior parte do monômero (> 95%) se dispersa na forma de gotas de monômero, sendo que essas gotas são estabilizadas por moléculas de emulsificante adsorvidas em sua superfície.

O diâmetro das gotas de monômero está na faixa de 1000 a 10000 nm. Portanto, em uma polimerização em emulsão típica, as gotas de monômero são muito maiores que as micelas (o diâmetro das micelas é em torno de 2 a 10 nm), como ilustram a Figura 3 e a Tabela 6. Por outro lado, a concentração das micelas é em torno de 10^{17} a 10^{18} micelas/ml e para as gotas de monômero tem-se 10^{10} a 10^{11} gotas/ml, o que torna a área total das micelas maior por mais de duas ordens de magnitude que a área das gotas de monômero. Logo, o sistema de polimerização em emulsão conta com micelas que são muito menores em tamanho do que as gotas de monômero, mas que possuem uma área total bem maior (Odian, 1991).

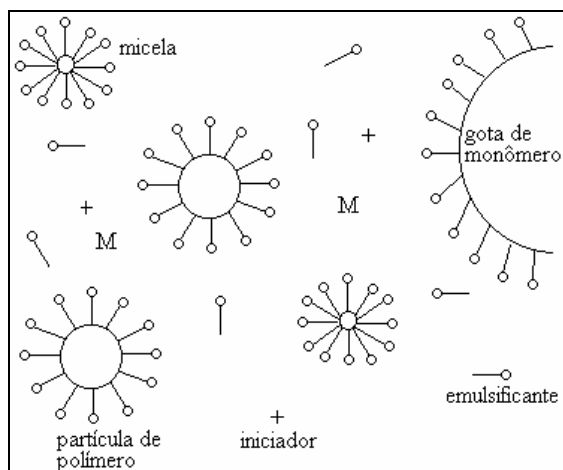


Figura 3: Comparação entre Micelas e Gotas de Monômero.

Tabela 6: Comparação entre Micelas e Gotas de Monômero (O dian, 1991).

Estrutura	Diâmetro (nm)	Concentração (Total de Estruturas/mm)
Micelas	2 - 10	$10^{17} - 10^{18}$
Gotas de Monômero	$10^3 - 10^4$	$10^{10} - 10^{11}$

Experimentalmente, informações como o tamanho, a forma e a concentração de cada um dos vários tipos de partículas do sistema de emulsão podem ser obtidos utilizando-se técnicas como microscopia eletrônica, espalhamento de luz e ultracentrifugação (O dian, 1991).

3.2.2 - Reatores

O tipo de reator empregado e a maneira como ele é operado pode ter efeitos significativos nas características do látex.

Em uma polimerização em reator batelada, todos os ingredientes são misturados, agitados e depois que a polimerização se completa, todo o conteúdo é removido para que tenha início uma nova batelada.

Em processos semi-batelada, uma porção dos reagentes é adicionada ao reator no início do processo e o reator é alimentado com o restante dos ingredientes de modo

controlado durante o ciclo de reação. Esse tipo de regime permite uma maior flexibilidade operacional, uma vez que as correntes de alimentação podem ser ajustadas para controlar variáveis como temperatura da reação, composição do polímero e distribuição de tamanho de partícula (Gilbert, 1995). Em processos semi-batelada, o monômero, por exemplo, pode ser alimentado no reator ao longo do tempo, a uma determinada taxa. Outra possibilidade é alimentar o reator com uma emulsão de monômero, o que introduz mais emulsificante e água ao meio reacional (Chern, 1995).

Em sistemas de reatores contínuos (CSTR), os reagentes são continuamente alimentados e o látex é continuamente removido. Uma vantagem desse sistema é que as taxas de produção podem ser otimizadas mantendo-se o sistema em um estado tal que a taxa de conversão do monômero em polímero seja máxima (Gilbert, 1995).

A polimerização em emulsão também tem sido realizada em reatores tubulares. Um exemplo é um reator tubular em circuito fechado por meio do qual circula a mistura reacional a uma velocidade muito alta, impulsionada por uma bomba de recirculação (reator *loop*). Por ser um reator tubular, a relação área/volume é muito alta, o que possibilita uma elevada taxa de remoção de calor (Araújo et al., 1997).

3.3 - Mecanismos de Formação do Polímero

Uma polimerização em emulsão convencional começa na fase aquosa, onde o iniciador está presente e portanto é nesse ambiente que, por meio da decomposição do iniciador solúvel em água, são gerados os radicais primários. Uma vez que o iniciador empregado não é solúvel no monômero orgânico, o principal local onde se dá a polimerização não é a gota de monômero. Esse tipo de iniciador é conhecido como iniciador insolúvel em óleo.

A ausência de polimerização nas gotas de monômero inicialmente formadas pode ser verificada experimentalmente; nos experimentos, observa-se que uma quantidade de polímero inferior a 0,1% é formada nas gotas de monômero (O'dian, 1991).

Um dos fenômenos mais importantes na polimerização em emulsão é a formação da partícula de polímero, conhecida como nucleação da partícula, que é o período inicial no qual o número de partículas está mudando. A polimerização em emulsão é um processo complexo no qual as partículas de polímero podem ser formadas pela combinação de um ou mais dos seguintes mecanismos:

- a) Nucleação micelar
- b) Nucleação homogênea
- c) Nucleação coagulativa
- d) Nucleação nas gotas de monômero

Esses mecanismos dependem da natureza dos ingredientes (solubilidade em água dos monômeros) e níveis dos componentes (como emulsificante) empregados.

a) Nucleação Micelar

Nos primeiros estudos sobre polimerização em emulsão, observou-se que as partículas eram geradas por micelas que absorviam radicais da fase aquosa. Este processo foi denominado nucleação micelar.

De fato, a polimerização em emulsão acontece principalmente no interior das micelas, que funcionam como local de encontro dos monômeros orgânicos com os iniciadores solúveis em água. Os radicais primários inicialmente formados se propagam através da fase aquosa, formam radicais oligoméricos, isto é, com poucas unidades de repetição, e na sequência entram nas micelas. As gotas de monômero não competem efetivamente com as micelas na captura dos radicais porque, conforme citado anteriormente, sua área superficial total é muito inferior (O'dian, 1991).

A nucleação micelar pode ser dividida em três estágios ou intervalos:

- Intervalo I ou "nucleação de partícula"
- Intervalo II ou "crescimento da partícula após o término da nucleação"
- Intervalo III ou "crescimento da partícula após o desaparecimento das gotas de monômero"

No intervalo I, as partículas de polímero são geradas. O intervalo I é geralmente o mais curto dos três intervalos e também é o mais complexo (Oadian, 1991). À medida que a polimerização avança, as micelas crescem pela migração de monômero que vem da solução, cuja concentração é repostada pela dissolução de monômero das gotas de monômero. Nesse momento, tem-se uma situação onde aparecem três tipos de partículas: gotas de monômero, micelas inativas, onde não está acontecendo polimerização, e micelas ativas, onde está ocorrendo reação. E na solução, tem-se iniciador, monômero dissolvido e emulsificante livre. As micelas ativas são referidas não mais como micelas, mas como partículas de polímero.

As partículas de polímero continuam a crescer no intervalo II com a absorção de mais e mais monômero que vem das gotas de monômero que servem como reservatórios de monômero. O intervalo II termina quando todas as gotas de monômero são consumidas. No terceiro intervalo, a polimerização se completa quando todo o monômero restante na partícula é consumido ou quando uma certa conversão é atingida. A Figura 4 mostra esses estágios.

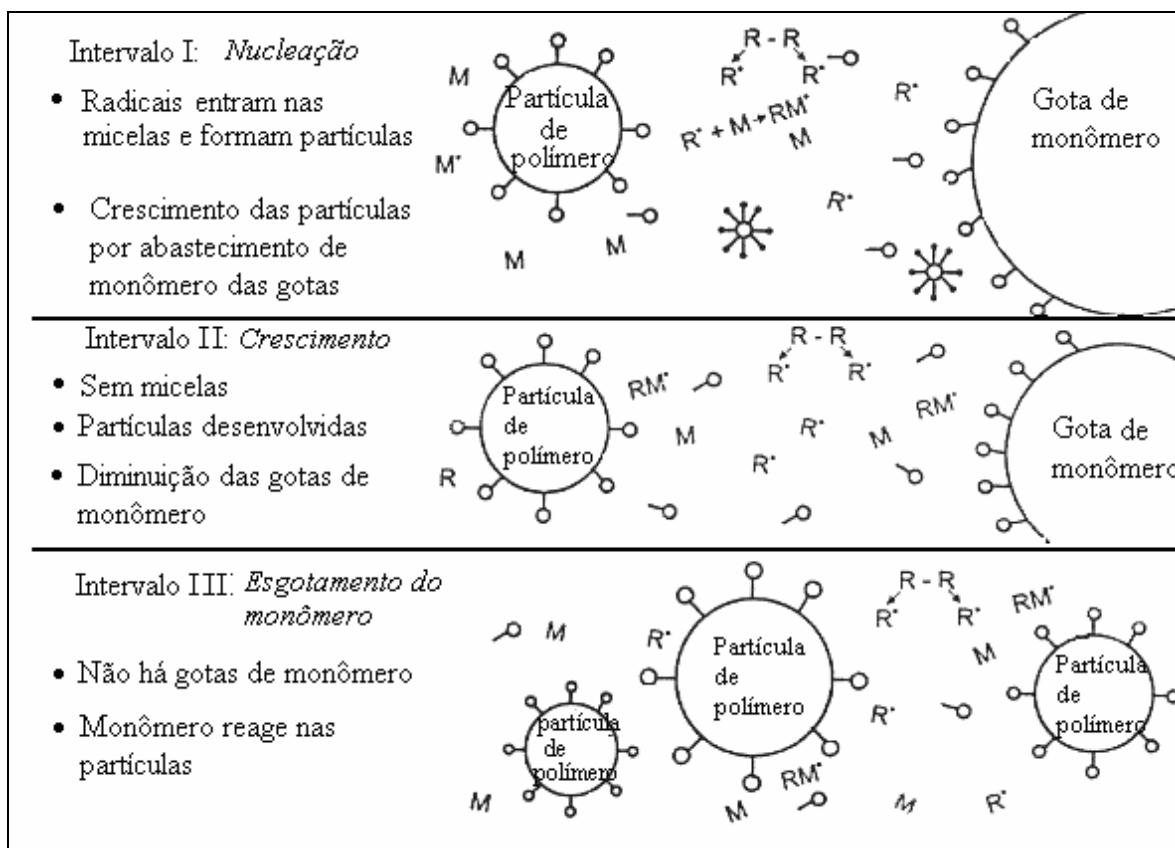


Figura 4: Intervalos da Polimerização em Emulsão (Penlidis, 1999).

A Figura 5 também ilustra os três intervalos da polimerização em emulsão, representados em termos do número de partículas e também da concentração de monômero nas gotas (M_{gotas}). No intervalo I, o número de partículas cresce e permanece constante nos intervalos II e III. A concentração de monômeros nas gotas é decrescente e termina no final do intervalo II. No intervalo III, já não existem as gotas de monômero.

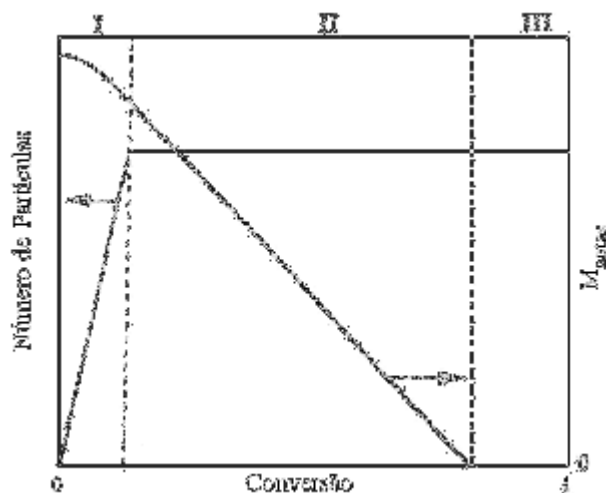


Figura 5: Intervalos da Nucleação Micelar (Dotson et al., 1996).

A Tabela 7 resume alguns dos aspectos observados nos três intervalos da polimerização em emulsão.

Tabela 7: Detalhes dos Intervalos da Polimerização Em Emulsão (Gilbert, 1995).

Intervalo	Faixa de Conversão Aproximada (%)	Micelas	Gotas de Monômero	Número de Partículas	Comentários
I	0-15	Presente	Presente	Aumenta	Período de nucleação
II	10-40	Ausente	Presente	Constante	A concentração de monômero nas partículas de polímero é constante
III	40-100	Ausente	Ausente	Constante	A concentração de monômero nas partículas de polímero decresce

Polimerizações semeadas consideram apenas os intervalos II e III, evitando o intervalo I que envolve a etapa de maior complexidade do processo, isto é, a formação das partículas de polímero.

b) Nucleação Homogênea e Nucleação Coagulativa

Alguns pesquisadores nas décadas de 50 e 60 verificaram que era possível a formação de partículas mesmo sem a presença de micelas (quando a concentração do emulsificante é abaixo da CMC) e que, para alguns monômeros, os valores teóricos considerando apenas a nucleação micelar não coincidiam com os valores experimentais (Gao e Penlidis, 2002). Então, novas teorias começaram a surgir baseadas na idéia de uma autonucleação dos radicais oligoméricos produzidos na fase aquosa. Esse mecanismo de formação de partícula, denominado nucleação homogênea, começou a ser estudado por pesquisadores que verificaram que quando radicais oligoméricos se propagavam além da sua solubilidade (devido à adição de unidades de monômero), eles poderiam se precipitar dando origem a uma partícula primária de polímero denominada partícula precursora. Essa partícula poderia ser estabilizada pela adsorção de emulsificante e passaria a absorver monômeros à semelhança das partículas de polímero da nucleação micelar.

A proporção entre nucleação micelar e homogênea depende da solubilidade em água do monômero e da concentração de emulsificante. A nucleação micelar parece ser o mecanismo predominante para monômeros menos solúveis em água como o estireno e a nucleação homogênea parece ser um mecanismo importante para monômeros mais solúveis em água como por exemplo o acetato de vinila (O dian, 1991).

A formação de partículas via nucleação coagulativa (ou nucleação por coalescência) é bastante similar à formação pela nucleação homogênea. Na nucleação coagulativa, no entanto os radicais precipitados não são estáveis e se agregam com outras partículas formando uma partícula secundária, que é um agregado de partículas precursoras. Depois que um número suficiente de partículas é formado, os radicais passam a ser capturados diretamente pelas partículas, evitando a formação de novas partículas. O crescimento subsequente dessas partículas é similar ao crescimento que acontece na nucleação micelar.

A Figura 6 ilustra esses dois mecanismos de nucleação.

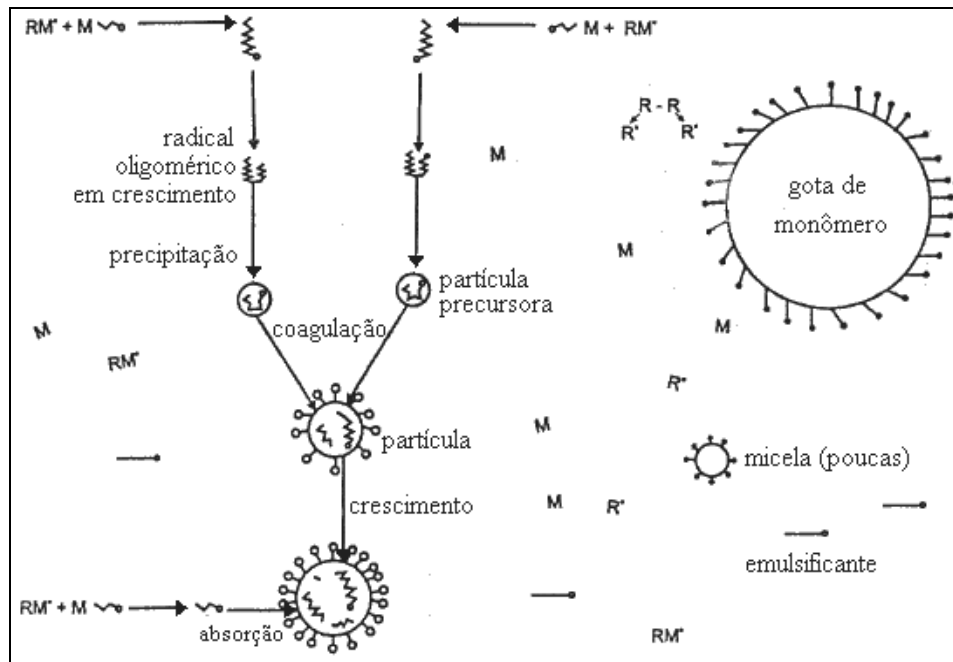


Figura 6: Nucleação Homogênea e Nucleação Coagulativa (Penlidis, 1999).

c) Nucleação nas Gotas de Monômero

Nas teorias de nucleação homogênea e micelar, as gotas de monômero eram consideradas inativas com relação à captura de radicais da fase aquosa. A eficiência das partículas na captura destes radicais é proporcional à área total das gotas de monômero e é relativamente pequena se comparada à área total das micelas e partículas. No entanto, se o tamanho médio da gota de monômero for diminuído, a sua área total é aumentada, o que leva a um aumento na probabilidade da gota de monômero capturar o radical da fase aquosa (Penlidis, 1999).

3.4 - Homopolimerização

3.4.1 - Revisão Bibliográfica

Atualmente, existe uma grande quantidade de trabalhos na literatura para reatores de polimerização em emulsão. O monômero mais estudado e utilizado nas polimerizações em emulsão, e que será estudado nesse trabalho, é o estireno. Além desse, trabalhos envolvendo diversos outros monômeros têm sido publicados. Exemplos são a homopolimerização do metacrilato de metila (MMA), acrilato de butila e acetato de vinila.

Com relação aos trabalhos envolvendo a homopolimerização de outros monômeros, tem-se por exemplo o artigo de Bao et al. (2004), pesquisadores que desenvolveram um novo método para a polimerização em emulsão do MMA. O método utilizou água como a fase dispersa e MMA e ciclohexano como a fase contínua no início do processo. Após 15 minutos de agitação à temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada para 70 °C e a reação foi iniciada com a adição do iniciador persulfato de potássio. Micrografias revelaram que as partículas formadas são porosas e compostas de várias partículas primárias agregadas. Outro exemplo é o trabalho de Britton et al. (2000) que estudaram o efeito da taxa de adição de monômero na transferência de cadeia para polímero na polimerização do acrilato de butila.

Recentemente, Gao e Penlidis (2002) publicaram um artigo fazendo uma revisão sobre os melhores e mais abrangentes modelos existentes para polimerização em emulsão. Nesse artigo, os autores utilizam equações da literatura para construir um modelo matemático, o qual é validado para vários dados da literatura.

A Tabela 8 cita alguns exemplos dos principais trabalhos publicados sobre a polimerização em emulsão do estireno, que é o assunto desse trabalho, com uma breve descrição de cada um deles.

Tabela 8: Exemplos de Artigos Sobre Homopolimerização em Emulsão do Estireno.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Arbina et al. (1996)	Univ. del País Vasco, Espanha	Modelagem matemática para o crescimento de partícula (polimerização semeada) e parte experimental. Validação para conversão. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS e MA-80. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Arbina et al. (1998)	Univ. del País Vasco, Espanha	Experimental. Estudo da polimerização semeada do estireno e estireno/acrilato de butila por meio de calorimetria de reação. Investigação do efeito do oxigênio na polimerização. Iniciador = KPS. Emulsificante = MA-80. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Asua (2004)	Univ. del País Vasco, Espanha	Artigo de revisão sobre polimerização em emulsão/miniemulsão, abordando mecanismos, otimização, controle e aspectos recentes do processo como iniciadores solúveis em óleo e emulsificantes reativos.
Bataille et al. (1982 a)	Ecole Polytechnique, Canadá	Experimental. Análise da conversão, dos pesos moleculares, do número de partículas por volume de água e diâmetro das partículas. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Bataille et al. (1982 b)	Ecole Polytechnique, Canadá	Experimental. Efeito da adição de nitrato de prata e sulfato ferro na conversão e pesos moleculares médios. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Bataille e Gonzales (1984)	Ecole Polytechnique, Canadá	Experimental. Efeito da adição de tricloreto de titânio e sulfato de titânio na conversão e nos pesos moleculares. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Bataille et al. (1988)	Ecole Polytechnique, Canadá	Experimental. Efeito da adição de íons Co, Ni e Pb na conversão e nos pesos moleculares. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Capek et al. (2000)	Slovak Academy of Sciences, Eslováquia e National Taiwan Univ. of Sci. and Tech., Taiwan	Experimental. Efeito da temperatura na conversão, na taxa de polimerização, no diâmetro e número de partículas. Iniciador = SPS. Emulsificante = SLS. $T = 50\text{ a }80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.

Tabela 8: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Carro e Herrera-Ordonez (2006)	Centro de Invest. en Química Aplicada, México	Experimental. Cálculo do número de partículas e PSD por meio da técnica de fracionamento de campo de fluido assimétrico (AF). Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50 \pm 0,5$ °C. Reator batelada.
Chaterjee et al. (1979)	Regional Eng. College, Índia	Experimental. Dados de conversão, peso molecular viscosimétrico médio, etc, para polimerização com baixa concentração de monômero. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ °C. Reator batelada.
Chern (1995)	National Taiwan Institute of Tech., China	Modelagem e validação com dados da literatura (para número médio de radicais por partícula). Discussão de efeito difusional. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ °C. Reator semibatelada.
Cheung e Gaddam (2000)	McMaster Univ., Canadá	Experimental. Investigação da utilização de ultrassom em conjunto com iniciadores convencionais. A polimerização do metacrilato de metila a 50 e 70 °C com iniciador AIBN também é estudada. Dados experimentais de conversão. Iniciador = KPS e ultrassom. Emulsificante = SLS. $T = 70$ °C. Reator batelada.
Coen et al. (1998)	Univ. of Sydney, Austrália e BASF, Alemanha	Modelagem matemática e parte experimental. Validação do modelo para conversão, número de partículas e distribuição de tamanho de partículas. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS e Aerosol MA-80 (AMA). $T = 50$ °C. Reator batelada.
Crowley et al. (2000)	Univ. of Delaware e MIT, EUA	Modelagem matemática. Otimização da distribuição de tamanho de partículas. Iniciador = KPS. $T = 50$ °C. Reator semibatelada.
Cunningham et al. (2000)	Queen's Univ., Canadá	Experimental. Estudo do efeito do oxigênio dissolvido na fase aquosa na conversão, nos pesos moleculares e no diâmetro das partículas. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60$ °C. Reator batelada.
Dong (2005)	OMNOVA Solutions Inc., EUA	Teorias sobre a propagação de radicais na interface partícula/fase aquosa. Exemplificado para: iniciador = KPS, emulsificante = SLS, $T = 50$ °C, reator batelada.

Tabela 8: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Eschevarría et al. (1998)	Univ. Del País Vasco, Espanha	Modelagem, parte experimental, otimização e controle da distribuição de peso molecular (MWD). Investigação do emprego de CCl_4 como agente de transferência de cadeia. Dados experimentais de número de partículas, conversão, pesos moleculares médios e MWD. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS, $T = 60^\circ\text{C}$. Reator batelada.
Fonteix et al. (2004)	Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, França e Univ. Laval, Canadá	Modelo simples, otimização (algoritmo genético e critério de Pareto) e experimental. Poucas informações sobre a parte experimental são fornecidas. Iniciador = KPS. Emulsificante = Texapon e Genapol, $T = 65^\circ\text{C}$. Reator batelada.
Friis e Hamielec (1973)	McMaster Univ., Canadá	Teorias sobre efeitos difusionais. Comparações com dados da literatura para conversão (a 60°C).
Gan et al. (1995)	National Univ. of Singapore, Singapura	Experimental. Emulsão e microemulsão. Efeito da concentração do emulsificante na conversão, no peso molecular, número de partículas e na taxa de polimerização. A polimerização do metacrilato de metila também foi estudada. Iniciador = KPS. Emulsificante = OTAC e TTAB. $T = 60^\circ\text{C}$. Reator batelada.
Gardon (1968 a, b, c, d)	Rohm and Haas Company, EUA	Série de trabalhos experimentais e de modelagem envolvendo estireno e outros monômeros. Análise de conversão, pesos moleculares, tamanho de partícula, etc. Iniciador = KPS. Emulsificante = vários.
Grancio e Williams (1970 a)	Univ. of New York, EUA	Modelagem e parte experimental. Modelo <i>core shell</i> . Dados experimentais de conversão, fração mássica de monômero, número de partícula e taxa de polimerização. Estudo da morfologia de partículas de polímero de estireno-butadieno por meio de microscopia eletrônica. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60^\circ\text{C}$. Reator batelada.
Grancio e Williams (1970 b)	Univ. of New York, EUA	Experimental. Polimerização com e sem inibidor, estudo do peso molecular e da geração de radicais. Dados de peso molecular numérico médio e viscosimétrico médio, etc. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS e octilfenoxietil (Triton X-100 produzido pela Rohm and Haas). $T = 60^\circ\text{C}$. Reator batelada.

Tabela 8: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Harada et al. (1972)	Kyoto Univ., Japão	Modelagem e parte experimental. Este é um dos trabalhos mais citados na literatura. O processo de geração das partículas é analisado. Dados experimentais de número de partículas, conversão, fração de monômero nas partículas de polímero, etc. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Hawket et al. (1981)	The Univ. of Sydney, Austrália	Teorias sobre a terminação na fase aquosa e eficiência de captura de radicais pelas partículas. Além do estireno, são estudados outros monômeros: metacrilato de metila, acetato de vinila, cloreto de vinila e acrilonitrila. Exemplos para $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e iniciador peróxido disulfato.
Herrera-Ordóñez e Olayo (2000 a, b)	Centro de Invest. en Química Aplicada, México	Modelagem matemática (primeiro artigo) e validação com dados experimentais da literatura (segundo artigo). O modelo considera dois tipos de radicais: vindos do iniciador e radicais monoméricos. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T =$ várias. Reator batelada.
Kao et al. (1984)	The Dow Chemical Company, EUA	Modelagem e parte experimental. Polimerização semeada. Discussão sobre a eficiência da captura de radicais livres. Dados experimentais de conversão, concentração de estireno, Iniciador = KPS. Emulsificante = Aerosol MA. $T = 70$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada e semibatelada.
Kemmere et al. (1999, 2001)	Eindhoven Univ. of Tech., Holanda	Dois trabalhos experimentais. Investigação da qualidade da emulsificação (velocidade do agitador para a adequada dispersão do monômero na fase aquosa). Emprego da técnica de calorimetria de reação (no segundo artigo). Dados experimentais de conversão, tamanho de partícula, etc. A polimerização do acetato de vinila também é estudada no segundo trabalho. Iniciador = SPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.

Tabela 8: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Lamb et al. (2005)	Univ. of Sydney, Austrália	Experimental. Investigação dos mecanismos e cinética de entrada de radicais nas partículas de polímero. Utilização das técnicas de calorimetria de reação e espectroscopia de massa. Análise do número médio de radicais por partícula, da distribuição de peso molecular, etc. Polimerização semeada. A polimerização do metacrilato de metila também foi estudada. Iniciador = sistema redox (<i>tert</i> -butil hidroperóxido, TBHP, com vários agentes redutores). Emulsificante = SLS e Aerosol MA-80. Reator batelada.
La Rosa et al. (1996, 1999 a, b, c)	Lehigh Univ., EUA	Série de trabalhos experimentais usando a técnica de calorimetria de reação. Estudo da polimerização acima e abaixo da concentração micelar crítica, investigação da curva da taxa de polimerização e efeito da carga inicial de monômero, entre outros. Dados de conversão, número de partículas, distribuição de número de partículas, quantidade de polímero formado, etc. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ e 70 °C. Reator batelada.
Li e Brooks (1993)	Loughborough Univ. of Tech., Reino Unido	Modelagem matemática para a polimerização semeada. Análise da conversão, taxa de polimerização, do número médio de grau de polimerização, da concentração de monômero nas partículas, do número médio de radicais por partícula, etc. $T = 50$ °C. Reator semibatelada.
Lichti et al. (1983)	The Univ. of Sydney, Austrália	Modelagem e experimental. Estudo da distribuição de tamanho de partículas e dos mecanismos de formação e crescimento das partículas de polímero. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ °C. Reator batelada.
Lin et al. (2001)	National Taiwan Univ. of Sci. and Tech., Taiwan e Slovak Academy of Sciences, Eslováquia	Experimental. Investigação do efeito da emulsão dupla ou micela reversa. Determinação da CMC por meio de medições de condutividade e análise do processo por meio de microscopia. Iniciador = SPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ a 80 °C. Reator batelada.
Liotta et al. (1997)	Lehigh Univ., EUA	Modelagem e experimental. Investigação da dinâmica do crescimento de partícula e da distribuição de tamanho de partícula. Polimerização semeada. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ °C. Reator semibatelada.

Tabela 8: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Massebeuf et al. (2003)	Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, França	Modelagem, otimização (algoritmo genético e domínio de Pareto) e experimental. Dados experimentais de número de partículas, conversão, peso molecular numérico médio e peso molecular mássico médio. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Meadows et al. (2003)	Univ. of Delaware, EUA	Modelagem não-isotérmica, simulação e análise de sensibilidade dos parâmetros. Efeito da temperatura na conversão, concentração de monômero nas partículas, taxa de polimerização, distribuição de tamanho de partícula, etc. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. Reator semibatelada.
Miller et al. (1997)	Univ. of Sydney, Austrália	Experimental. Investigação da distribuição de peso molecular. Polimerização acima e abaixo da CMC. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Morbidelli et al. (1983)	Politécnico di Milano, Itália	Modelagem. O modelo inclui o cálculo da distribuição de tamanho de partícula. Estudo da formação das partículas, com ênfase para a nucleação micelar. A polimerização do butadieno também é estudada. Validação com dados da literatura para conversão. Iniciador = KPS. Emulsificante = vários. $T = 50$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Sajjadi (2001 a)	Loughborough Univ., Reino Unido	Experimental. Estudo de diferentes tipos de alimentação de monômero na taxa de polimerização, conversão, distribuição de tamanho de partícula, etc. O tamanho final das partículas foi determinado por meio de microscopia de transmissão eletrônica (TEM). Polimerização semeada. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 70 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator semibatelada.
Sajjadi (2001 b, 2003)	Loughborough Univ. e King's College London, Reino Unido	Dois trabalhos: experimental (primeiro artigo), modelagem matemática e análise de sensibilidade (segundo artigo). Polimerização semibatelada com alimentação contínua de monômero no reator que contém solução aquosa de emulsificante e iniciador (<i>monomer-starved</i>). Uma correlação para predição do número de partículas foi proposta. Análise da conversão, da distribuição de tamanho de partícula, do número de partículas, da concentração de monômero nas partículas, etc. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 70 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 8: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Salazar et al. (1998)	Univ. Nacional del Litoral e CONICET, Argentina	Modelagem e experimental. Determinação e controle dos pesos moleculares médios em polimerizações com agentes de transferência de cadeia (<i>terc</i> -dodecilmercaptana e <i>terc</i> -nonilmercaptana). Dados experimentais de conversão, diâmetro das partículas, peso molecular numérico e mássico médios. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reatores batelada e semibatelada.
Valappil e Georgakis (2002)	Lehigh Univ., EUA	Modelagem e otimização. Otimização do índice de fluidez e da resistência à tensão. Processo semibatelada (adição controlada de monômero ou agente de transferência de cadeia).
Yin e Chen (2005)	Sichuan Univ., China	Modelagem e simulação. Investigação da polimerização iniciada por ultrassom. O modelo é validado para o $\log(\text{número de partículas de polímero})$ com dados da literatura. Emulsificante = SLS. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Wang et al. (2001)	Lehigh Univ., EUA	Experimental. Investigação da cinética de polimerização, dos mecanismos de nucleação e das propriedades do polímero final. Iniciador = KPS. Emulsificante = dodecil alil sulfosuccinato (poly(TREM)). $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Zeaiter et al. (2002)	Univ. of Sydney, Austrália	Modelagem e experimental. O modelo inclui cálculo da distribuição de tamanho de partícula e da distribuição de peso molecular. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50\text{ a }70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator semibatelada.

KPS = persulfato de potássio

MA-80 = dihexilsulfosuccinato de sódio

SLS = lauril sulfato de sódio

SPS = persulfato de sódio

3.4.2 - Modelagem Determinística

O desenvolvimento de um modelo para polimerização em emulsão é uma tarefa complexa, uma vez que é preciso avaliar, entre outros: a variação no número de partículas, o número médio de radicais por partícula, a dessorção de radicais e o particionamento do monômero entre as fases aquosa e polimérica. Além dos balanços para cada um dos

componentes, é preciso fazer um balanço populacional para os radicais da fase aquosa. A formação das partículas de polímero pode se dar por nucleação micelar, homogênea, coagulativa e nas gotas de monômero, além de ser dividida em três intervalos. A Figura 7 esquematiza os principais fenômenos que podem acontecer nesse processo.

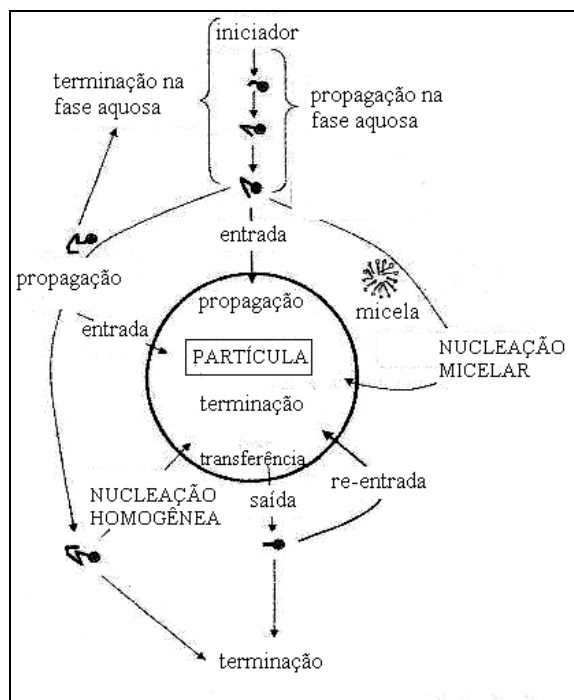


Figura 7: Alguns Eventos da Polimerização em Emulsão (Coen et al., 2004).

Vários aspectos da polimerização em emulsão, como nucleação de partícula e coagulação, ainda não são bem compreendidos (Gao e Penlidis, 2002). Além disso, as equações do processo envolvem uma grande quantidade de parâmetros, sendo que valores muito distintos para eles são encontrados na literatura (como será mostrado adiante), ou mesmo não são disponíveis para muitos sistemas.

A seguir, será discutido o modelo para homopolimerização e, em um próximo item, a copolimerização. Na homopolimerização, foi considerado o estireno. Esse monômero tem sido o mais estudado e utilizado nas polimerizações em emulsão. O estireno apresenta uma baixa solubilidade em água e uma dessorção de radicais das partículas que pode ser considerada desprezível. Apesar disso, o modelo adotado nesse trabalho considerou reações na fase aquosa e também levou em conta um modelo de dessorção de radicais, uma vez que

esse modelo será estendido para copolimerização do estireno- metacrilato de metila (o metacrilato de metila é um monômero com moderada solubilidade em água e para o qual a dessorção de radicais é importante).

Na polimerização em emulsão do estireno, a fase polímero pode mostrar uma viscosidade considerável desde o início da reação, devido à presença de uma grande concentração de polímero nas partículas. Dessa forma, a terminação pode ser influenciada pelo efeito gel desde o início do processo (a constante da taxa de terminação é diminuída). O efeito gel é mais pronunciado na polimerização do metacrilato de metila do que na polimerização do estireno (Gao e Penlidis, 2002).

O programa computacional desenvolvido para a modelagem determinística da homopolimerização em emulsão foi baseado principalmente nas equações matemáticas mostradas em Gao e Penlidis (2002). Algumas equações, no entanto, foram obtidas em outras fontes da literatura, ou por não serem mencionadas no referido artigo ou por levarem a resultados melhores. As equações utilizadas que não foram retiradas do artigo de Gao e Penlidis (2002) foram referenciadas ao longo do texto.

Foram consideradas as seguintes hipóteses:

1. As partículas de polímero são produzidas por nucleação micelar e homogênea.
2. A população total de partículas de polímero pode ser representada por uma população de partículas monodispersa.
3. As concentrações do monômero nas diferentes fases estão em equilíbrio termodinâmico.
4. A entrada de radicais nas micelas acontece por um processo difusional.
5. Radicais derivados de iniciador de qualquer grau de polimerização na fase aquosa podem entrar nas partículas e micelas.

3.4.2.1 - Reações

As reações acontecendo em uma homopolimerização em emulsão são:

Iniciação:



onde: I é o iniciador, k_d é a constante da taxa para decomposição do iniciador e $R^\bullet$ é um radical livre.

Para o iniciador persulfato de potássio, a iniciação é:

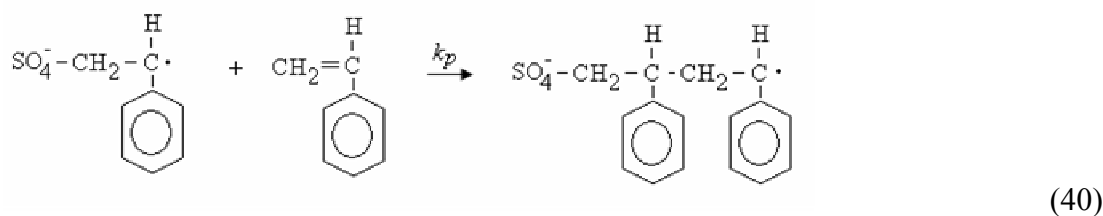
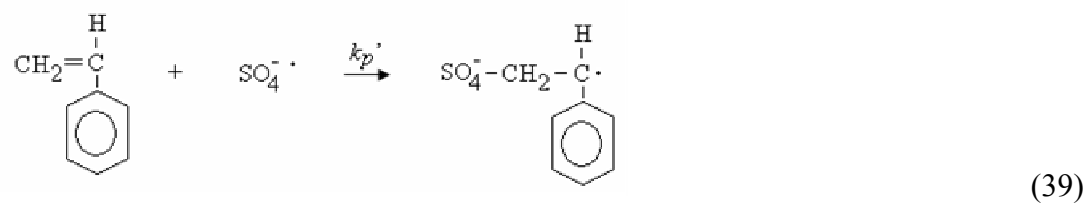


Propagação:



onde: $R^\bullet_r$ é um radical com r unidades monoméricas, M é o monômero e k_p é a constante da taxa para propagação nas partículas de polímero.

Para a reação do radical persulfato com o estireno, tem-se:

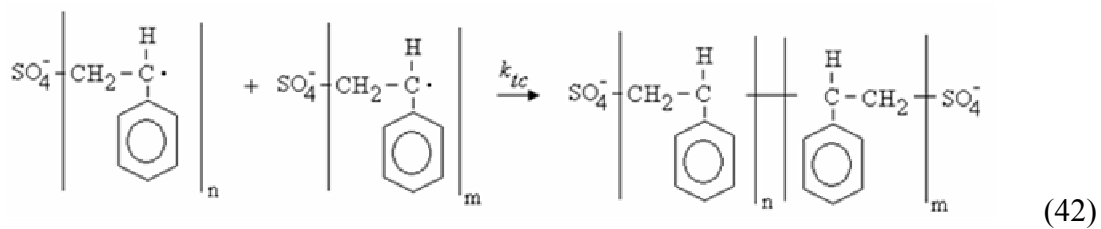


Terminação por combinação:



onde: k_{tc} é a constante da taxa para terminação por combinação e P_{n+m} é um polímero de comprimento de cadeia $n + m$.

No caso da polimerização do estireno, a terminação por combinação é:

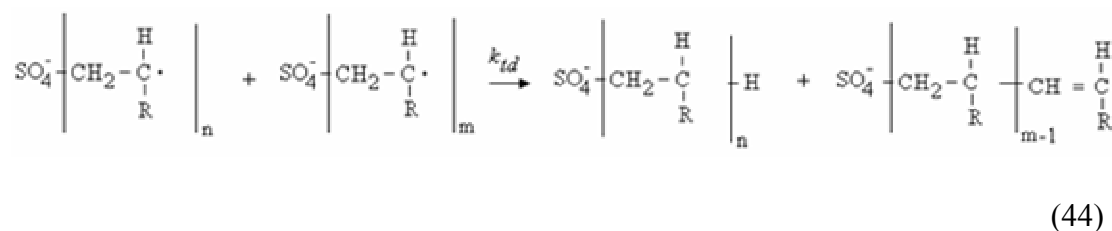


Terminação por desproporcionamento:



onde: k_{td} é a constante da taxa para terminação por desproporcionamento.

No caso da polimerização do estireno, k_{td} é zero. Em um caso genérico, tem-se:



Transferência de cadeia para o monômero:



onde: k_{td} é a constante da taxa para transferência de cadeia para monômero.

Transferência de cadeia para o agente de transferência de cadeia (CTA):



onde: k_{fcta} é a constante da taxa para transferência para o agente de transferência de cadeia .

Transferência de cadeia para inibidor/impurezas:



onde: k_z é a constante da taxa para transferência de cadeia para inibidor/impureza (Z).

A seguir, serão mostradas as equações matemáticas para o desenvolvimento do modelo determinístico.

3.4.2.2 - Equações

Iniciação

A taxa de iniciação, R_I , para um iniciador como por exemplo o persulfato de potássio (KPS) é:

$$R_I = 2fk_d[I] \quad (48)$$

onde: k_d é a constante da taxa para decomposição do iniciador, f é o fator de eficiência do iniciador e $[I]$ é a concentração do iniciador.

Nucleação

As partículas podem ser formadas por nucleação micelar e nucleação homogênea. A Equação 49 mostra o cálculo na taxa de mudança no número total de partículas (Dubé et al., 1996).

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{dN_p^{\text{micelar}}}{dt} + \frac{dN_p^{\text{homogênea}}}{dt} \quad (49)$$

onde: N_p é o número de partículas de polímero por litro de água.

Uma vez que a nucleação por coalescência é um fenômeno ainda pouco compreendido e não existem muitos dados na literatura a esse respeito, o trabalho não considerou esse tipo de nucleação. A polimerização nas gotas de monômero também não foi incluída. Acredita-se que esses dois tipos de nucleação não tenham um grande impacto no número de partículas na polimerização do estireno.

Nucleação Micelar

Para calcular o número total de partículas de polímeros, foi utilizada a seguinte equação (Dubé et al., 1996):

$$\frac{dN_p^{\text{micelar}}}{dt} = N_A \left(k_{cm} \frac{[R_{tot}^{\bullet}]_{capt}}{r_{mic}} \right) \frac{A_m}{A_m + \varepsilon A_p} \quad (50)$$

onde: N_A é o número de Avogadro, k_{cm} é a constante da taxa para absorção de radicais pelas micelas, $[R_{tot}^{\bullet}]_{capt}$ é a concentração de radicais da fase aquosa que podem ser capturados pelas micelas ou partículas, r_{mic} é o raio de uma micela, A_m é a área micelar, A_p é a área superficial total das partículas e ε representa a razão entre a absorção de radicais entre partículas e micelas.

Na Equação 50, Dubé et al. (1996) assumem que $[R_{tot}^{\bullet}]_{capt}$ não é a concentração total de radicais da fase aquosa, uma vez que não inclui os radicais que, devido ao seu tamanho, carga elétrica e hidrofobicidade, não podem ser capturados. Neste trabalho, no entanto, como

uma simplificação, foi considerado que $[R^{\bullet}]_{tot}^{capt}$ é igual à concentração total de radicais da fase aquosa, $[R^{\bullet}]_w$, (Herrera-Ordóñez e Olayo, 2000 a).

Na Equação 50, a área micelar foi calculada pela Equação 51, a área total das partículas, A_p , pela Equação 52 e o parâmetro ε pela Equação 53:

$$A_m = ([S]_t - CMC)S_aV_wN_A - A_p - A_{md} \quad (51)$$

onde: $[S]_t$ é a concentração total de emulsificante, CMC é a concentração micelar crítica, S_a é área coberta por uma única molécula de emulsificante, V_w é o volume total de água e A_{md} é a área total das gotas de monômero (é um valor muito menor que o da área total das partículas/micela e portanto pode ser omitido). Os valores das variáveis $[S]_t$, S_a e CMC podem ser calculados para um emulsificante específico.

$$A_p = (36\pi N_p)^{1/3}(V_p)^{2/3} \quad (52)$$

onde: V_p é o volume total das partículas de polímero.

$$\varepsilon = k_{cp}/k_{cm} \quad (53)$$

onde: k_{cp} e k_{cm} são as constantes da taxa para captura de radicais pelas partículas e micelas, respectivamente.

As constantes da taxa para absorção de radical pelas micelas (k_{cm}) e partículas (k_{cp}) foram obtidas pelas Equações 54 e 55, respectivamente, encontradas em Forcada e Asúa (1990).

$$k_{cm} = 4\pi N_A D_w r_{mic} F \quad (54)$$

$$k_{cp} = 4\pi N_A D_w r_p F \quad (55)$$

onde: r_{mic} é o raio da micela, r_p é o raio da partícula, D_w é a difusividade dos radicais na fase aquosa e F é um parâmetro ajustável do modelo e leva em conta todas as resistências à entrada de radicais.

Nucleação Homogênea

Embora a nucleação homogênea possa ser considerada desprezível na polimerização do estireno, o programa computacional desenvolvido também incluiu as equações correspondentes a esse fenômeno da reação em emulsão tendo em vista outros casos. Conforme discutido em Gao e Penlidis (2002), na nucleação homogênea, uma partícula de polímero é formada pela precipitação de uma molécula de comprimento de cadeia j_{crit} . O último passo da propagação envolvendo a reação de um radical de comprimento de cadeia j_{crit-1} e um monômero dá origem a uma partícula, sendo que a taxa de nucleação homogênea pode ser expressa como:

$$\frac{d[N_p^{homogênea}]}{dt} = k_{pw} [M]_w [R^*_{j_{crit-1}}]_w \quad (56)$$

Para cálculo da taxa de nucleação homogênea, é preciso inicialmente analisar os fenômenos que acontecem na fase aquosa.

Balanço de Massa para os Radicais na Fase Aquosa

O balanço de massa para os radicais na fase aquosa é afetado pelos radicais que entram na fase aquosa, pelos radicais que deixam a fase aquosa e pelas reações envolvendo radicais na fase aquosa, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Fenômenos Envolvendo Radicais na Fase Aquosa (Gao e Penlidis, 2002).

Processo	Comentário
<i>Radical entrando na fase aquosa</i>	
Iniciação	Principal fonte de geração de radical
Dessorção	Radicais saindo da partícula
<i>Radicais saindo da fase aquosa</i>	
Radical capturado por uma micela	Nucleação micelar
Radical capturado por uma partícula	Não altera o número total de partículas
Radical capturado por uma gota de monômero	Desprezível em uma polimerização em emulsão típica
<i>Reações envolvendo radicais</i>	
Radicais se propagando com monômeros	Sem efeito no número total de radicais
Radicais sofrendo terminação	Produzem polímeros oligoméricos na fase aquosa
Radicais reagindo com impurezas	Reduz o número total de radicais na fase aquosa
Radicais reagindo com pequenas moléculas	Reação de transferência de cadeia, produção de radicais monoméricos
Radicais formando partículas	Nucleação homogênea

Para radicais primários, tem-se:

$$\frac{d[R^{\bullet}_0]_w}{dt} = R_I + \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} - k_{pw} [M]_w [R^{\bullet}_0]_w - k_z [Z]_w [R^{\bullet}_0]_w - k_{tw} [R^{\bullet}]_w [R^{\bullet}_0]_w \quad (57)$$

onde: $[R^{\bullet}_0]_w$ é a concentração de radicais primários na fase aquosa (mol/l), k_{des} é a constante da taxa para dessorção de radicais (l/mol.s), V_w é o volume de água (l), k_{pw} é a constante da taxa para propagação na fase aquosa (l/mol.s), $[M]_w$ é a concentração de monômero na água (mol/l), k_z é a constante da taxa para reações com inibidor (l/mol.s), $[Z]_w$ é a concentração do inibidor (mol/l), k_{tw} é a constante da taxa para terminação na fase aquosa (l/mol.s) e $[R^{\bullet}]_w$ é a concentração total de radicais na fase aquosa (mol/l).

Para radicais de comprimento de cadeia j , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d[R^{\bullet}_j]_w}{dt} = & k_{pw}[M]_w[R^{\bullet}_{j-1}]_w - k_{pw}[M]_w[R^{\bullet}_j]_w - k_{cp}[N_p][R^{\bullet}_j]_w - k_{cm}[MIC][R^{\bullet}_j]_w - k_z[Z]_w[R^{\bullet}_j]_w \\ & - k_{fcta}[CTA]_w[R^{\bullet}_j]_w - k_{tw}[R^{\bullet}]_w[R^{\bullet}_j]_w \end{aligned} \quad (58)$$

onde: $[R^{\bullet}_j]_w$ é a concentração de radicais de comprimento de cadeia j na fase aquosa (mol/l), k_{cp} é a constante da taxa para captura de radicais pelas partículas (l/mol.s), k_{cm} é a constante da taxa para captura de radicais pelas micelas (l/mol.s), $[MIC]$ é a concentração de micelas na água (mol/l), k_{fcta} é a constante da taxa para transferência de cadeia para agentes de transferência de cadeia (CTA) e $[CTA]_w$ é a concentração do CTA em água (mol/l).

Para radicais de comprimento de cadeia j_{crit-1} , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d[R^{\bullet}_{jcr-1}]_w}{dt} = & k_{pw}[M]_w[R^{\bullet}_{jcr-2}]_w - k_{pw}[M]_w[R^{\bullet}_{jcr-1}]_w - k_{cp}[N_p][R^{\bullet}_{jcr-1}]_w - k_{cm}[MIC][R^{\bullet}_{jcr-1}]_w \\ & - k_z[Z]_w[R^{\bullet}_{jcr-1}]_w - k_{fcta}[CTA]_w[R^{\bullet}_{jcr-1}]_w - k_{tw}[R^{\bullet}]_w[R^{\bullet}_{jcr-1}]_w \end{aligned} \quad (59)$$

Somando as equações de balanço de radicais anteriores (j pode variar de 1 até j_{crit-1}), pode-se obter uma expressão para $d[R^{\bullet}]_w/dt$.

A taxa de nucleação homogênea foi expressa pela Equação 56 mostrada anteriormente, que requer o cálculo da concentração de radicais com comprimento de cadeia igual a j_{crit-1} . Para tanto, inicialmente aplica-se a hipótese do estado estacionário às Equações 57 e 58, obtendo-se:

$$[R^{\bullet}_0]_w = \frac{R_I + k_{des}N_p\bar{n}/(N_A V_w)}{k_{pw}[M]_w + k_z[Z]_w + k_{tw}[R^{\bullet}]_w} \quad (60)$$

$$[R^{\bullet}_j]_w = \frac{k_{pw}[M]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{cp}[N_p] + k_{cm}[MIC] + k_{tw}[R^{\bullet}]_w + k_z[Z]_w + k_{fcta}[CTA]_w} [R^{\bullet}_{j-1}]_w \quad (61)$$

A Equação 61 é válida para radicais de comprimento de cadeia j , sendo que j pode variar de 1 a j_{crit-1} . Para $j = j_{crit-1}$, tem-se:

$$[R^{\bullet}_{j_{crit-1}}]_w = \frac{k_{pw}[M]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{cp}[N_p] + k_{cm}[MIC] + k_{tw}[R^{\bullet}]_w + k_z[Z]_w + k_{fcta}[CTA]_w} [R^{\bullet}_{j_{crit-2}}]_w \quad (62)$$

A Equação 62 está em função da concentração de radicais de comprimento de cadeia j_{crit-2} , $[R^{\bullet}_{j_{crit-2}}]_w$. Colocando essa equação em função de $[R^{\bullet}_0]_w$, que é dado pela Equação 60, obtém-se:

$$[R^{\bullet}_{j_{crit-1}}]_w = \left(\frac{k_{pw}[M]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{cp}[N_p] + k_{cm}[MIC] + k_{tw}[R^{\bullet}]_w + k_z[Z]_w + k_{fcta}[CTA]_w} \right)^{j_{crit-1}} [R^{\bullet}_0]_w \quad (63)$$

Substituindo as Equações 60 e 63 em 56, obtém-se a expressão para cálculo da nucleação homogênea (Equação 64).

$$\frac{d[N_p^{\text{homogênea}}]}{dt} = k_p[M]_w \left(\frac{k_{pw}[M]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{cp}[N_p] + k_{cm}[MIC] + k_{tw}[R^\bullet]_w + k_z[Z]_w + k_{fcta}[CTA]_w} \right)^{j_{crit}-1} \times \frac{R_I + k_{des} N_p \bar{n} / (N_A V_w)}{k_{pw}[M]_w + k_z[Z]_w + k_{tw}[R^\bullet]_w} \quad (64)$$

Assumindo que $k_{pw}[M]_w \gg k_z[Z]_w + k_{tw}[R^\bullet]_w$ (no denominador do último termo da equação anterior), chega-se à expressão final para nucleação homogênea:

$$\frac{d[N_p^{\text{homogênea}}]}{dt} = \left(R_I + \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} \right) \left(\frac{k_{pw}[M]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{cp}[N_p] + k_{cm}[MIC] + k_{tw}[R^\bullet]_w + k_z[Z]_w + k_{fcta}[CTA]_w} \right)^{j_{crit}-1} \quad (65)$$

O valor de $[R^\bullet]_w$ presente na equação anterior pode ser obtido somando as equações de balanço de radicais mostradas anteriormente, o que resulta em uma expressão para $d[R^\bullet]_w/dt$. Aplicando a hipótese do estado estacionário nessa expressão (isto é, $d[R^\bullet]_w/dt = 0$, ou seja, a quantidade de radicais não varia ao longo do tempo), obtém-se uma equação do segundo grau do tipo ($a[R^\bullet]_w^2 + b[R^\bullet]_w + c = 0$). Dessa forma, a concentração total de radicais na fase aquosa pode ser obtida pelas Equações 65 e 66.

$$[R^\bullet]_w = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4k_{tw}(R_I + k_{des} N_p \bar{n} / N_A V_w)}}{2k_{tw}} \quad (65)$$

$$B = \frac{k_{cp} N_p}{N_A V_w} + k_{cm}[MIC] + k_z[Z]_w + k_{fcta}[CTA]_w \quad (66)$$

A concentração total de micelas foi calculada pela Equação 67.

$$[MIC] = \frac{A_m}{4\pi r_{mic}^2 N_A V_w} \quad (67)$$

onde: A_m é a área de todas as micelas (calculada anteriormente).

Particionamento do Monômero

Existem dois tipos de método para cálculo do particionamento do monômero entre as fases aquosa e polimérica em uma homopolimerização em emulsão: métodos empíricos (experimentais) e métodos teóricos. Os métodos empíricos, apesar de serem os mais simples e mais amplamente utilizados, são restritos a sistemas específicos.

Os métodos teóricos envolvem equações não-lineares de equilíbrio termodinâmico. São métodos gerais e podem ser aplicados a sistemas envolvendo vários monômeros; no entanto, envolvem uma dificuldade numérica muito maior para resolução das equações de equilíbrio do que os métodos empíricos, além de requererem parâmetros que não são disponíveis para muitos sistemas e que são difíceis de serem estimados.

Para os modelos de homopolimerização e copolimerização em emulsão, serão utilizados o método empírico, uma vez que os parâmetros desse método necessários para os monômeros em estudo podem ser encontrados na literatura.

Método Empírico para Particionamento do Monômero

A concentração de monômeros na partícula pode ser obtida pelo coeficiente de partição, k_{wp} .

$$[M]_p = \frac{k_{wp}}{[M]_w} \quad (68)$$

onde: $[M]_w$ é a concentração de monômero na fase aquosa e $[M]_p$ é a concentração de monômero no interior da partícula.

Para cálculo da concentração de monômero nas partículas após o desaparecimento das gotas de monômero (intervalo III: $x_c < x < 1$), pode-se usar a seguinte equação:

$$[M]_p = \frac{(1-x)}{(1-x + x\rho_m / \rho_p)MW_M} \quad (69)$$

onde: x é a conversão.

Dessorção

A dessorção é um fenômeno importante na polimerização em emulsão de alguns monômeros. Os radicais que sofrem dessorção das partículas são radicais monoméricos produzidos por reações de transferência de cadeia para monômeros, CTA's e pequenas moléculas. Esses radicais não possuem um fragmento de iniciador, são pequenos, mostram grande mobilidade e podem ser novamente absorvidos pela partícula. Apesar de na polimerização do estireno a dessorção de radicais ser desprezível, as teorias para a dessorção são mostradas a seguir e foram implementadas no programa computacional de forma a torná-lo acessível a outros monômeros.

A taxa de dessorção pode ser dada por:

$$\rho_{des} = \frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} \quad (70)$$

onde: k_{des} é a constante da taxa de dessorção.

Para cálculo da constante da taxa de dessorção, várias equações foram propostas por vários pesquisadores. Neste trabalho, a constante da taxa dessorção foi calculada pela Equação 71.

$$k_{des} = k_{fm} [M]_p \frac{K_0}{\beta K_0 + k_p [M]_p} \quad (71)$$

onde: K_0 é a taxa de difusão dos radicais monoméricos para fora da partícula, β é a probabilidade de um radical monomérico reagir na fase aquosa por terminação ou propagação e k_{fm} é a constante da taxa para transferência de cadeia para o monômero.

Os parâmetros K_0 e β da equação anterior podem ser calculados pelas Equações 72 e 73, respectivamente.

$$K_0 = \frac{12D_w / k_{wp} d_p^2}{1 + 2D_w / k_{wp} D_p} \quad (72)$$

$$\beta = \frac{k_{pw}[M]_w + k_{tw}[R^\bullet]_w}{k_{pw}[M]_w + k_{tw}[R^\bullet]_w + k_{cp}[N_p]/(N_A V_w) + k_{cm}[MIC] + k_z[Z]_w} \quad (73)$$

onde: k_{wp} é o coeficiente de partição, d_p é o diâmetro médio das partículas de polímero, D_w é a difusividade do radical na fase aquosa e D_p é a difusividade do radical dentro da partícula de polímero.

Número Médio de Radicais por Partícula

O valor do número médio de radicais por partícula, $\bar{n}$, durante os intervalos II e III é de grande importância na determinação da taxa de polimerização e tem sido objeto de muitos trabalhos teóricos e experimentais. Três casos podem ser definidos: caso 1, caso 2 e caso 3 (Odian, 1991).

No caso 1, tem-se $\bar{n} < 0,5$. O número médio de radicais por partícula pode cair abaixo de 0,5 se a dessorção de radicais das partículas e a terminação na fase aquosa não são desprezíveis. A diminuição em $\bar{n}$ é maior para baixas taxas de iniciação e tamanhos de partícula menores. Monômeros que exibem uma forte tendência para o caso 1 são aqueles com elevadas constantes de transferência de cadeia para monômeros. Exemplos são o acetato de vinila e o cloreto de vinila.

No caso 2, tem-se $\bar{n} = 0,5$. Esse é o caso aplicado à maioria dos sistemas em emulsão (incluindo o estireno) e pode ser observado quando não há dessorção de radicais ou esta é desprezível quando comparada à taxa de entrada de radicais nas partículas. No momento em que um radical entra em uma partícula que contém uma cadeia em crescimento, esta sofre uma terminação instantânea. No caso 2, as partículas de polímero são ativas durante um certo tempo e também dormentes durante um certo tempo. Em outras palavras, em um determinado instante de tempo, metade das partículas de polímero presentes no sistema vai conter um radical e a outra metade estará dormente, o que leva a um número médio de radicais por partícula igual a 0,5. Para ocorrência do caso 2, a taxa de iniciação não deve ser excessivamente baixa e a terminação dos radicais na fase aquosa deve ser desprezível.

No caso 3, tem-se $\bar{n} > 0,5$. Esse caso é observado se o tamanho das partículas é grande ou a constante para taxa de terminação é baixa, enquanto que a terminação na fase aquosa e a dessorção não são importantes e a taxa de iniciação não é muito baixa. No caso 3, uma fração das partículas de polímero precisa conter dois ou mais radicais por partícula para que $\bar{n}$ seja maior que 0,5, uma vez que sempre haverá uma pequena fração de partículas sem nenhum radical por partícula.

A obtenção do número médio de radicais por partícula, $\bar{n}$, depende de um balanço populacional para as partículas contendo zero, um, dois ou mais radicais. Para solução dessas equações de balanço, são consideradas duas hipóteses:

1. A entrada de radicais na fase aquosa (vindos da iniciação e da dessorção de radicais das partículas) é igual à taxa de saída de radicais da fase aquosa (devido à absorção de radicais e às reações de terminação). Essa hipótese pode ser expressa como:

$$\frac{k_{des} N_p \bar{n}}{N_A V_w} + R_I = \frac{k_{cp} [R^\bullet]_w N_p}{N_A V_w} + \frac{k_{cm} [R^\bullet]_w N_p}{N_A V_w} + k_{tw} [R^\bullet]_w^2 + k_z [R^\bullet]_w [Z]_w \quad (74)$$

2. A taxa de formação de partículas com n radicais é igual à taxa de desaparecimento de partículas com n radicais. Essa hipótese pode ser expressa como:

$$\frac{dN_n}{dt} = 0 \quad (75)$$

onde: N_n é o número de partículas contendo n radicais.

Existem quatro fontes que afetam N_n , sendo que:

- Quando um radical entra em uma partícula que possui $n - 1$ radicais, a taxa de formação é $k_{cp}[R^\bullet]_w[N_{n-1}]$.
- Quando um radical desorve de uma partícula que possui $n + 1$ radicais, a taxa de desaparecimento é $k_{des}(n + 1)[N_{n+1}]$.
- Quando dois radicais sofrem terminação dentro de uma partícula que contém $n + 2$ radicais, a taxa é $k_t(n + 2)(n + 1)[N_{n+2}]/v_p$, onde v_p é o volume médio de uma única partícula.
- Quando um radical reage com inibidores ou impurezas em uma partícula que contém $n + 1$ radicais, a taxa é $k_z[Z]_p(n)[N_{n+1}]$.

Considerando os efeitos anteriormente mencionados, a segunda hipótese pode ser expressa como:

$$k_{cp}[R^\bullet]_w[N_n] + k_{des}(n)[N_n] + k_t(n)(n - 1)[N_n]/v_p + k_z[Z]_p(n)[N_n] = k_{cp}[R^\bullet]_w[N_{n-1}] + k_{des}(n + 1)[N_{n+1}] + k_t(n + 1)(n + 2)[N_{n+2}]/v_p + k_z[Z]_p(n + 1)[N_{n+1}] \quad (76)$$

Aplicando a hipótese do estado estacionário ao balanço de partícula tem-se uma série de equações algébricas simultâneas para partículas com zero, um, dois ou mais radicais. Uma solução numérica aproximada é a chamada Equação de Ugelstad mostrada em Dubé et al. (1997):

$$\bar{n} = \frac{\alpha}{m + \frac{2\alpha}{m + 1 + \frac{2\alpha}{m + 2 + \frac{2\alpha}{m + 3 + \dots}}}} \quad (77)$$

com α e m expressos pelas equações a seguir.

$$\alpha = \frac{k_{cp} A_p [R^\bullet]_w V_p N_A^2}{N_p^2 k_t} \quad (78)$$

$$m = \frac{(k_{des} + k_z [Z]_p) V_p N_A}{N_p k_t} \quad (79)$$

Alternativamente, uma solução analítica explícita para as equações de balanço populacional para as partículas pode ser encontrada em Li e Brooks (1993).

Efeitos Difusionais

A polimerização via radical livre *em massa* de muitos monômeros como o estireno e o metacrilato de metila é afetada pelos efeitos difusionais.

O efeito gel (efeito Trommsdorf ou efeito Norrish-Smith) causa um aumento na taxa de polimerização à medida que a reação avança (o esperado seria que a taxa de polimerização diminuísse com a conversão, uma vez que a concentração de monômero diminui com o tempo e é proporcional à taxa de polimerização como mostrado na Equação 80). Esse aumento na taxa é atribuído a uma diminuição na constante da taxa de terminação o que leva a um aumento na concentração de radicais (que corresponde ao termo entre parênteses na Equação 80, Saban et al., 1995).

$$R_p (\text{em massa}) = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (80)$$

Na polimerização em emulsão do estireno, vários autores mencionam a ocorrência do efeito gel (Gao e Penlidis, 2002).

A constante de terminação levando em conta o efeito gel foi considerada como:

$$k_t = k_{to} g \quad (81)$$

onde: k_{to} é a constante de terminação inicial e g é um fator que leva em conta as limitações difusionais.

Para o cálculo do parâmetro g na polimerização em emulsão do estireno, existem na literatura várias correlações. Zeaiter et al. (2002) propõem a seguinte equação:

$$g = \exp(-19 \phi_p^{2,1}) \quad (82)$$

onde: ϕ_p é a fração de volume de polímero.

Forcada e Asúa (1990) utilizaram a Equação 83 em seu modelo, sendo que para os intervalos I e II a conversão (x) foi considerada igual à conversão crítica, x_c , isto é, quando as gotas de monômero desaparecem.

$$g = \frac{1}{(1-x)} \exp(-6,59x - 1,896x^2)^2 \quad (83)$$

Friis e Hamielec (1973) propõem a seguinte expressão (que foi utilizada nesse trabalho):

$$g = \exp\{-2[(2,57-5,05 \times 10^{-3}T)x + (9,56-1,76 \times 10^{-2}T)x + (-3,03+7,85 \times 10^{-3}T)x]\} \quad (84)$$

Friis e Hamielec (1973) consideraram, nos intervalos I e II, a conversão igual à conversão crítica.

O efeito vítreo não foi considerado nesse trabalho (Friis e Hamielec, 1973). Portanto, a constante da taxa de propagação foi considerada constante ao longo do processo.

Pesos Moleculares

Os pesos moleculares médios (peso molecular numérico médio, $\bar{M}_n$, e peso molecular mássico médio, $\bar{M}_w$, podem ser calculados como (Gilbert, 1995):

$$\bar{M}_n = \frac{\int MP(M)dM}{\int P(M)dM} \quad (85)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\int M^2 P(M)dM}{\int MP(M)dM} \quad (86)$$

onde: M é o peso molecular e $P(M)$ é a distribuição de pesos moleculares.

A distribuição de pesos moleculares instantânea é dada pela Equação 87. A distribuição de pesos moleculares acumulada é a soma das distribuições instantâneas em todo o processo.

$$P_{inst}(M) = (k_{fm}[M]_p + \rho)\bar{n} \exp\left[\frac{-(k_{fm}[M]_p + \rho)}{k_p[M]_p} \frac{M}{MW_m}\right] \quad (87)$$

onde: MW_m é a massa molar do monômero.

A taxa de entrada de radicais na partícula de polímero, ρ , é:

$$\rho = \frac{R_i N_A}{N_p} \quad (88)$$

onde: R_i é a taxa de iniciação e N_A é o número de Avogadro.

O índice de polidispersidade, PDI, é a razão entre $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (89)$$

Balanços Materiais

Os balanços materiais considerando são mostrados a seguir, sendo que dN/dt é a variação no número de mols da espécie N , V_p é o volume total das partículas de polímero, V_w é o volume da fase aquosa e N_p é o número de partículas de polímero por volume de água. Para reatores semi-batelada, deve-se levar em consideração a entrada (F_{in}) do material considerado. A saída do componente (F_{out}) também pode ser incluída nos balanços.

Iniciador:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d[I]V_w + F_{in} - F_{out} \quad (90)$$

Monômero (incluindo o consumo na fase aquosa):

$$\frac{dM}{dt} = -k_p[M]_p \frac{N_p V_w \bar{n}}{N_A} - k_{pw}[M]_w [R^\bullet]_w V_w + F_{in} - F_{out} \quad (91)$$

Polímero (produzido nas partículas de polímero e na fase aquosa):

$$\frac{dPol}{dt} = k_p[M]_p \frac{N_p V_w \bar{n}}{N_A} + k_{pw}[M]_w [R^\bullet]_w V_w \quad (92)$$

Inibidor:

$$\frac{dZ}{dt} = k_p[Z]_p \frac{N_p V_w \bar{n}}{N_A} + k_{pw}[Z]_w [R^\bullet]_w V_w + F_{in} - F_{out} \quad (93)$$

Agente de transferência de cadeia:

$$\frac{dCTA}{dt} = k_p[CTA]_p \frac{N_p V_w \bar{n}}{N_A} + k_{pw}[CTA]_w [R^\bullet]_w V_w + F_{in} - F_{out} \quad (94)$$

Para calcular as concentrações das espécies reagentes, é necessário também avaliar a mudança no volume total de todas as partículas de polímero. Nos intervalos I e II, tem-se:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{MW_m k_p [M]_p N_p V_w \bar{n} / N_A + MW_m k_{pw} [M]_w [R^\bullet]_w V_w}{\phi_p \rho_p} \quad (95)$$

onde: MW_m é a massa molar do monômero e ρ_p é a densidade do polímero.

A fração de volume de polímero (ϕ_p) foi calculada como (Gilbert, 1995):

$$\phi_p = 1 - \frac{[M]_p MW_m}{\rho_m} \quad (96)$$

onde: MW_m é a massa molar do monômero e ρ_m é a densidade do monômero.

No intervalo III, as partículas de polímero se retraem devido à diferença de densidade entre polímero e monômero:

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{MW_m k_{pw} [M]_w [R^\bullet]_w V_w}{\rho_p} - \frac{MW_m k_p [M]_p N_p V_w \bar{n}}{N_A} \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p} \right) \quad (97)$$

A fração de volume de polímero (ϕ_p) foi calculada como:

$$\phi_p = 1 - \frac{([M] - [M]_w V_w) MW_m}{\rho_m V_p} \quad (98)$$

O volume das gotas foi calculado por (Zeaiter et al., 2002):

$$V_d = \frac{N_m MW_m - [M]_w MW_m V_w - [M]_p MW_m V_p}{\rho_m} \quad (99)$$

onde: N_m é o número de mols do monômero no sistema, MW_m é a massa molar do monômero, $[M]_w$ é a concentração do monômero na fase aquosa, $[M]_p$ é a concentração do monômero na partícula de polímero, V_w é o volume da fase aquosa, V_p é o volume da partícula e ρ_m é a densidade do monômero.

Conversão:

$$x = \frac{[M]_o - [M]_t}{[M]_o} \quad (100)$$

onde: $[M]_t$ é a concentração de monômero no tempo t .

3.4.3 - Simulações Computacionais

A Figura 8 mostra as principais etapas do programa computacional desenvolvido para a homopolimerização utilizando uma representação esquemática resumida. O programa foi escrito em linguagem Fortran. Detalhes sobre o método numérico utilizado para resolução do sistema de equações diferenciais podem ser encontrados no Apêndice.

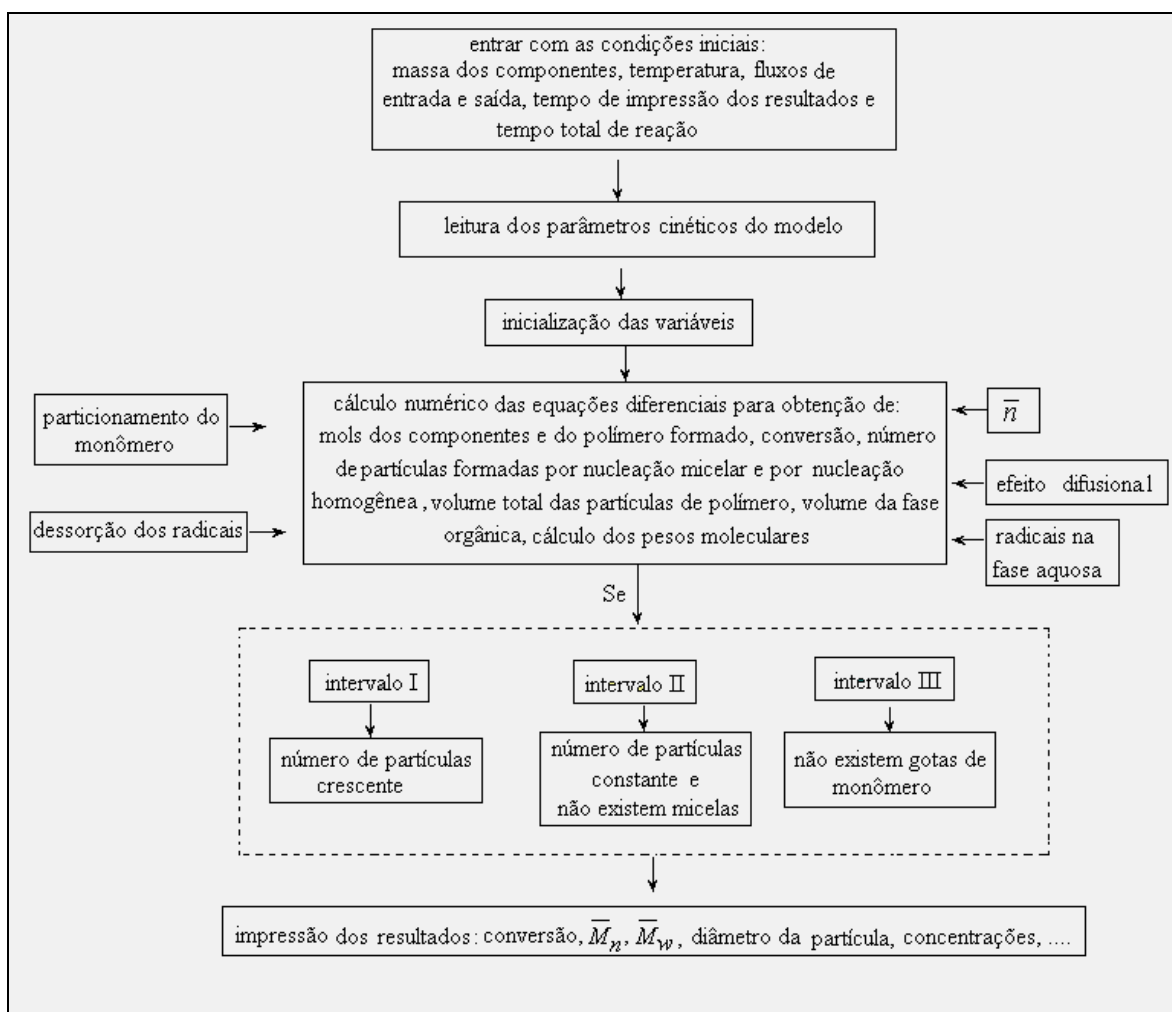


Figura 8: Representação Esquemática do Programa Computacional Desenvolvido para a Modelagem Determinística da Homopolimerização em Emulsão.

3.4.3.1 - Propriedades Físicas e Constantes de Taxa

A Tabela 10 lista valores de propriedades físicas e constantes de taxa para a modelagem da homopolimerização em emulsão do estireno encontrados a partir de um levantamento feito em diferentes fontes da literatura, em artigos sobre polimerização em emulsão do estireno. Para os dados para os quais foram encontradas expressões matemáticas, são citados também os valores a 50 °C a fim de permitir uma comparação entre os valores. Como pode ser observado, para a maioria dos dados os valores das diferentes fontes da literatura diferem muito entre si.

Os valores utilizados nas simulações estão indicados por um asterisco. F , o parâmetro de eficiência para absorção de radicais, foi considerado um fator ajustável do modelo à semelhança do trabalho de Forcada e Asúa (1990).

Como iniciador, foi considerado o persulfato de potássio, $K_2S_2O_8$, e como emulsificante, o dodecil sulfato de sódio, $NaC_{12}H_{25}SO_4$.

Tabela 10: Propriedades Físicas e Constantes de Taxa para a Homopolimerização em Emulsão do Estireno.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
ρ_m	densidade do monômero (g/l)	$949-1,28(T-273,15)$	885 ⁽¹⁾
			878 ⁽⁵⁾
		$923,6-0,887(T-273,15)$	879,25 ^{(6, 9,18)*}
			879,3 ⁽¹³⁾
			909 ⁽¹⁴⁾
		$924-0,918(T-273,1)$	878 ^(2, 8, 11)
		$919,3-0,665 (T-273,15)$	886 ⁽²²⁾
ρ_p	densidade do polímero (g/l)	$1084,8-0,605(T-273,15)$	1054,55 ^{(2)*}
			1044 ⁽⁵⁾
		$1050,1-0,621(T-273,15)$	1019,95 ^(6, 9,18)
		$1050,5-2,67 \times 10^{-3}(T-253,15)$, válida para $T < 353,15K$	1050,6 ⁽¹¹⁾
			1042,1 ⁽¹³⁾
			1050 ⁽¹⁴⁾
		$992,6-0,265 (T-273,15)$	979,4 ⁽²²⁾
ρ_w	densidade da água (g/l)	$-3,6 \times 10^{-3}(T^2) + 1,9331T + 742,11$	991 ^{(20)*}
f	fator de eficiência do iniciador		0,7 ^(9, 18)
			0,5 ^{(1a)*}
r_{mic}	raio da micela (dm)		$2,5 \text{ a } 5,0 \times 10^{-8}$ ⁽¹⁾
			$2,59 \times 10^{-8}$ ^(5,11)
			$5,0 \times 10^{-8}$ ^{(7)*}

Tabela 10: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
D_w	difusividade dos radicais monoméricos na fase aquosa (dm ² /s)	$2,699 \times 10^{-10} T \{0,021482[(T - 281,585) + \sqrt{8078,4 + (T - 281,585)^2}] - 1,2\}$	$1,59 \times 10^{-7}$ (3)*
			10^{-8} (9)
			$1,55 \times 10^{-7}$ (6)
			$1,5 \times 10^{-7}$ (10,12,19)
			$1,5 \times 10^{-7}$ a 70 °C (5)
			$1,2 \times 10^{-7}$ (11)
			5×10^{-8} (13)
			$2,933 \times 10^{-11}$ (1a)
			$5,0 \times 10^{-6}$ (18a)
D_p	difusividade dos radicais monoméricos na fase polimérica (dm ² /s)		$2,933 \times 10^{-14}$ (1a)
			5×10^{-8} (13)
		D_w	*
			$5,0 \times 10^{-6}$ (18a)
a_{sup}	área de uma micela (dm ²)		$1,26 \times 10^{-13}$ (7)*
S_a	área coberta por uma molécula de emulsificante (dm ² /molécula)		3×10^{-17} (1a)
			$4,2 \times 10^{-17}$ (6)
			$3,5 \times 10^{-17}$ (11)*

Tabela 10: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
k_{fm}	constante da taxa de transferência de cadeia para monômero (l/mol.s)	$8,636 \times 10^{-3} \exp(20,8-6723/T)$	$8,60 \times 10^{-3}$ (3)
		$2,48 \times 10^{10} \exp(-8829/T)$	$3,38 \times 10^{-2}$ (1)
		$1,0 \exp(-3212/T)$	$4,8 \times 10^{-5}$ (9)
			$2,7 \times 10^{-5}$ (18a)
			$9,3 \times 10^{-3}$ (19)
		$k_p(10^{-0,658}) \exp(23400/8,314T)$	$7,88 \times 10^{-3}$ (6, 11, 21)*
k_d	constante da taxa para decomposição do iniciador(s ⁻¹)	$1,5 \times 10^{-6} \exp\{-1,6148 \times 10^4 [(1/T) - (1/323,15)]\}$	$1,5 \times 10^{-6}$ (3)*
			1×10^{-6} (7)
			$1,333 \times 10^{-6}$ (14)
		$2,57 \times 10^{16} \exp(-1,68 \times 10^4/T)$	$6,8 \times 10^{-7}$ (1)
		$6,6 \times 10^{16} \exp(-3,34 \times 10^4/RT)$	$1,5 \times 10^{-6}$ (19)
k_p	constante da taxa para propagação nas partículas de polímero (l/mol.s)	$2,2 \times 10^7 \exp(-3724/T)$	217,5 (4)*
		$238,06 \exp(12,10-3909/T)$	238,9 (3)
		$7,84 \times 10^9 \exp(-4935/T)$	1828 (1)
		$2,12 \times 10^6 \exp(-2969/T)$	216,7 (16)
			250 (15)
		$2,17 \times 10^7 \exp(-3905/T)$	122,6 (9, 14, 18)
		$4,5 \times 10^7 \exp(-3919/T)$	243 (19)

Tabela 10: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
k_{to}	constante da taxa para terminação nas partículas de polímero (l/mol.s)	$1,74 \times 10^8 \exp(1485/T)$	$1,76 \times 10^6$ ⁽¹⁾
		$6,8 \times 10^7 \exp[-19(\phi^{2,1})]$	$7,5 \times 10^6$ ^{(6)*}
		$8,2 \times 10^9 \exp(-1747/T)$	$3,7 \times 10^7$ ⁽⁹⁾
			$1,8 \times 10^6$
			7×10^7 ⁽¹⁵⁾
			$2,9 \times 10^7$ ⁽¹⁶⁾
		$6,2 \times 10^9 \exp(-1747/T)$	$2,8 \times 10^7$ ⁽¹⁸⁾
			$6,4 \times 10^7$ ⁽¹⁹⁾
k_{pw}	constante da taxa para propagação na fase aquosa (l/mol.s)	k_p	(1, 5, 16)*
			260 ⁽¹⁹⁾
k_{tc}	constante da taxa para terminação por combinação (l/mol.s)	k_t	(1)*
k_{td}	constante para terminação por desproporcionamento (l/mol.s)	0	(1)*

Tabela 10: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
k_{tw}	constante da taxa para terminação na fase aquosa (l/mol.s)	k_t	(1,6,9,18)*
		$2,61 \times 10^8 \exp(-263,7/T)$	$1,15 \times 10^8$ (16)
CMC	concentração micelar crítica (mol/l)		8×10^{-3} (1)
			$3,9 \times 10^{-3}$ (5)
			3×10^{-3} (6)
			2×10^{-2} (7)
			$1,5 \times 10^{-2*}$
			$5,6 \times 10^{-3}$ (11)
			$1,73 \times 10^{-3}$ (17)
k_{wp}	coeficiente de partição		1400 (1)
			1600 (9, 18a)
			1300 (11)
			1282 *
			$9,2 \times 10^{-18}$
$[M]_w$	concentração de monômero na fase aquosa nos intervalos I e II (mol/l)		5×10^{-3} (1a)
			$4,3 \times 10^{-3}$ (5)
		$4,5553 \times 10^{-2} - 3,2087 \times 10^{-4} T + 5,9799 \times 10^{-7} T^2$	$4,31 \times 10^{-3}$ (3,19)*

Tabela 11: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
$[M]_p$	concentração de monômero nas partículas nos intervalos I e II (mol/l)	$6,6952-3,72622 \times 10^{-3} T$	5,5 ^{(3, 5)*}
			5,2 ⁽¹⁹⁾
MW_m	massa molar do monômero		104,2
MW_{inic}	massa molar do iniciador		270,3
MW_{emul}	massa molar do emulsificante		288,4
R	constante dos gases, cal/mol.K	1,987	

(1) Gao e Penlidis (2002), (2) Hui e Hamielec (1972), (3) Meadows et al. (2003), (4) Penlidis (1999), (5) Gilbert (1995), (6) Zeaiter et al. (2002), (7) Forcada e Asúa (1990), (8) Marten e Hamielec (1982), (9) Li e Brooks (1993), (10) Coen et al. (1998), (11) Herrera-Ordóñez e Olayo (2000 a), (12) Crowley et al. (2000), (13) Liotta et al. (1997), (14) Chern (1995), (15) Hawket et al. (1981), (16) Morbidelli et al. (1983), (17) Harada et al. (1972), (18) Valappil e Georgakis (2002), (19) Reynhout et al. (2005), (20) Fox e McDonalds (1995), (21) Alhamad et al. (2005), (22) Zhang e Ray (2002 a) - polimerização controlada em massa

T = temperatura em Kelvin

x = conversão

Iniciador = KPS

Emulsificante = SLS

^a = não cita a temperatura

* = valor utilizado nas simulações

3.4.3.2 - Validação

A seguir, são mostradas validações do programa para dados experimentais de vários trabalhos da literatura. Foram procurados artigos que não foram utilizados na validação do trabalho de Gao e Penlidis, 2002, com exceção do artigo de Harada et al. (1972) que é considerado uma fonte de referência para muitos trabalhos da literatura.

Harada et al. (1972)

Harada et al. (1972) realizaram experimentos para estudar a polimerização em emulsão do estireno a 50 °C usando como iniciador o persulfato de potássio (KPS) e como emulsificante o dodecil sulfato de sódio (SLS).

Os dados obtidos por aqueles pesquisadores têm sido utilizados como fonte de referência para diversos trabalhos da literatura como por exemplo os trabalhos de Gao e Penlidis (2002), Herrera-Ordóñez e Olayo (2000 a, b), La Rosa et al. (1996) e Morbidelli et al. (1983).

A formulação empregada é mostrada na Tabela 11.

Tabela 11: Formulação Empregada na Polimerização em Emulsão do Estireno por Harada et al. (1972).

Temperatura	50 °C (323,15 K)
Monômero	500 g/l
Iniciador (KPS)	1,25 g/l
Emulsificante (SDS)	25,0 g/l

As Figuras 9 e 10 comparam os valores obtidos pelo programa desenvolvido com os valores experimentais de conversão do monômero (até 120 min de reação) e número total de partículas de polímero por volume de água (até 90 min de reação). Em ambos os casos, uma boa concordância foi observada entre os valores simulados e os valores reais.

Na Figura 9, observa-se que 90% de conversão foi atingida após 2 h de reação.

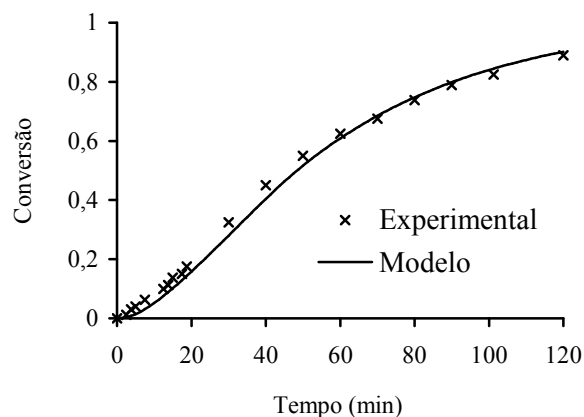


Figura 9: Conversão do Monômero *versus* Tempo para a Polimerização em Emulsão do Estireno sendo as Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador = 1,25 g/l, Emulsificante = 25,0 g/l, Temperatura = 323,15 K. Dados Experimentais de Harada et al. (1972).

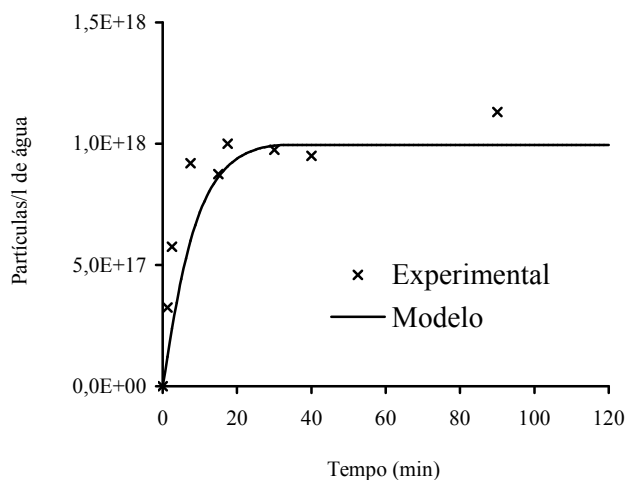


Figura 10: Número de Partículas de Polímero por Volume de Água *versus* Tempo para a Polimerização em Emulsão do Estireno. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador = 1,25 g/l, Emulsificante = 25,0 g/l, Temperatura = 323,15 K. Dados Experimentais de Harada et al. (1972).

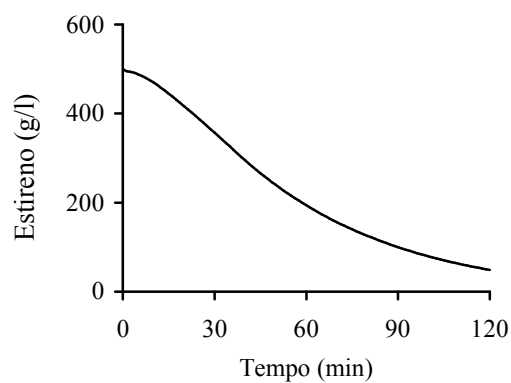
Como pode ser observado na Figura 10, o número de partículas, de acordo com o modelo empregado, aumentou com o tempo até cerca de 33 min quando passou a ser constante. Esse ponto caracteriza o término do intervalo I e início do intervalo II quando as micelas desaparecem. Nesse momento, a conversão foi calculada como cerca de 32% (Figura 10). O término do intervalo II (e início do intervalo III) foi observado em torno de

39 min com o desaparecimento das gotas de monômero, sendo a conversão do monômero nesse momento calculada como cerca de 39%.

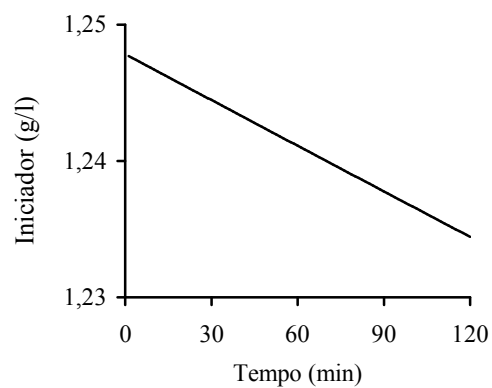
O modelo de Herrera-Ordóñez e Olayo (2000 a, b) também prevê o começo do intervalo II em torno de 25 a 30 min a uma conversão de cerca de 30% (considerando apenas partículas maiores que 10 nm em um modelo que inclui a distribuição de tamanho de partículas). Gao e Penlidis (2002) também observaram, em suas simulações matemáticas, o começo do intervalo III em torno de 35% de conversão (eles não mencionaram o início do intervalo II e compararam apenas os valores de conversão). De acordo com as observações experimentais de Harada et al. (1972), o intervalo II teve início em torno de 15 min a uma conversão aproximada de 14% e o intervalo III teve início em torno de 40 min, sendo a conversão cerca de 45%.

As Figuras 11 (a) a (j) mostram outros resultados obtidos pelo programa computacional para as condições operacionais da Tabela 11.

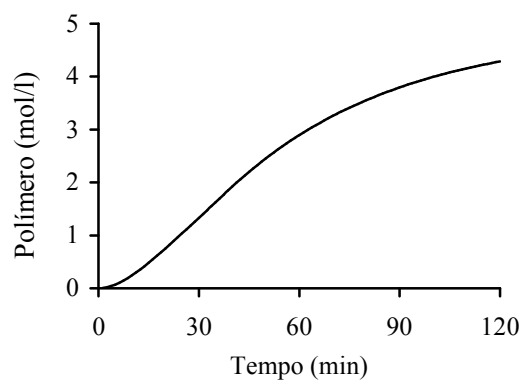
O número médio de radicais por partículas foi calculado utilizando a Equação de Ugelstad mostrada anteriormente e, conforme observado em Dubé et al. (1997), cerca de 10 níveis de frações daquela equação foram necessários para a obtenção do valor convergido ($\bar{n}$, variou de 0,5 no início do processo para 0,56 no final da reação). A dessorção de radicais foi desprezível (k_{des} foi um valor baixo durante toda reação). Esses valores confirmaram o comportamento de polimerização em emulsão ideal ou cinética de Smith-Ewart, ou seja, $\bar{n}$ igual a 0,5 e sem dessorção de radicais (James e Sundberg, 1980). Nessas circunstâncias, um radical que entra em uma partícula de polímero sofre propagação até que outro radical entre nessa partícula. Nesse momento, acontece uma terminação instantânea.



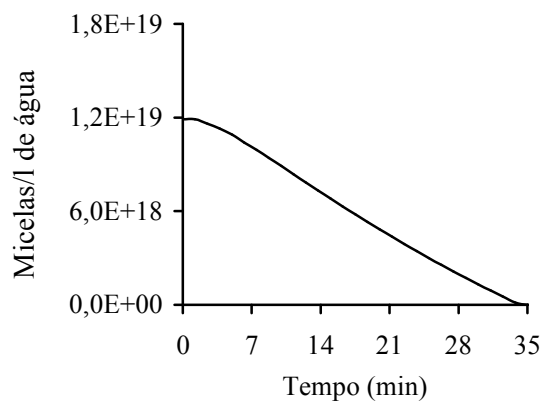
(a)



(b)

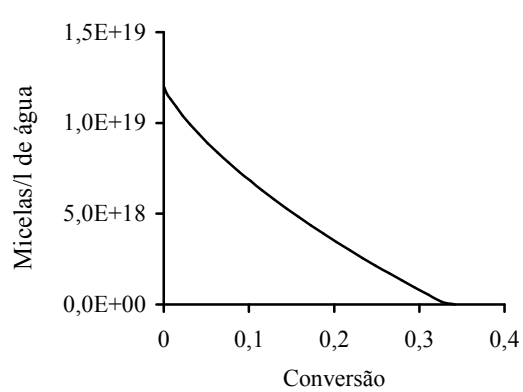


(c)

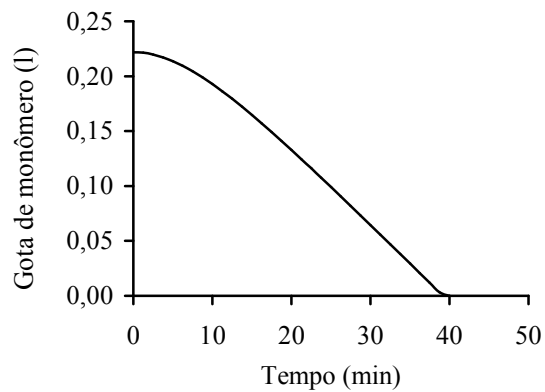


(d)

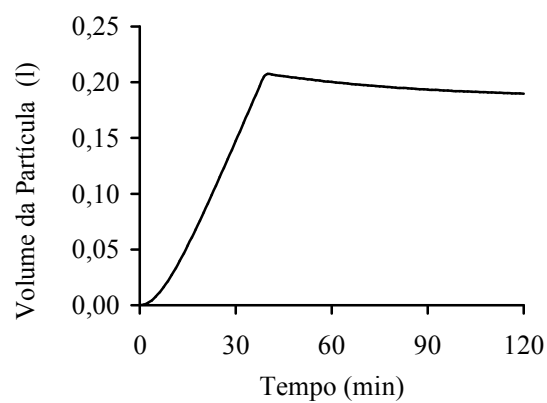
Figura 11: Polimerização em Emulsão do Estireno: (a) Concentração do Monômero *versus* Tempo, (b) Concentração do Iniciador *versus* Tempo, (c) Concentração do Polímero *versus* Tempo e (d) Número de Micelas por Litro de Água *versus* Tempo. Condições Iniciais: Monômero = 500g/l, Iniciador = 1,25 g/l, Emulsificante = 25,0 g/l, $T = 323,15$ K.



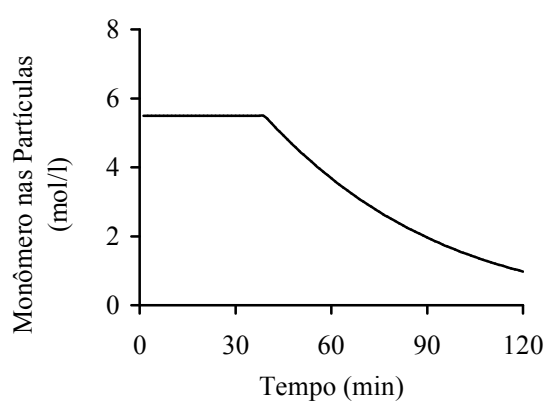
(e)



(f)

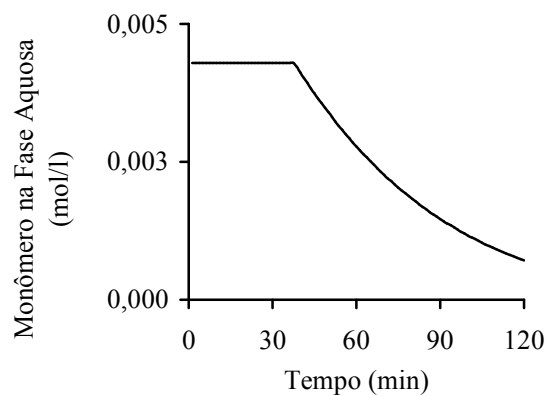


(g)

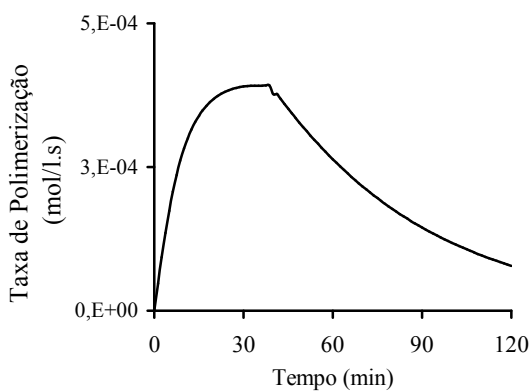


(h)

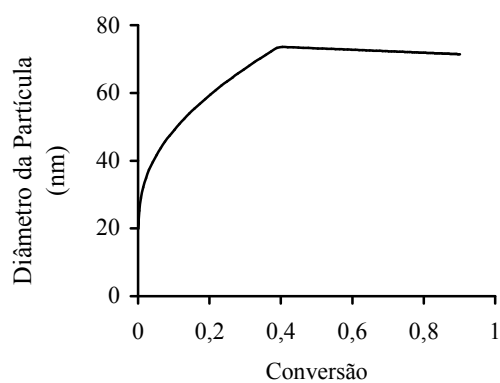
Figura 11: Continuação, sendo: (e) Número de Micelas por Litro de Água *versus* Conversão, (f) Volume das Gotas de Monômero *versus* Tempo, (g) Volume Total das Partículas de Polímero *versus* Tempo e (h) Concentração de Monômero no Interior das Partículas *versus* Tempo.



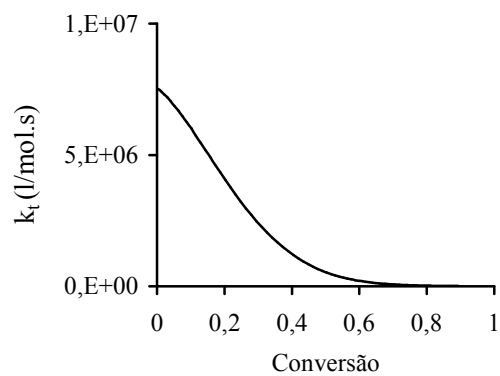
(i)



(j)



(l)



(m)

Figura 11: Continuação, sendo: (i) Concentração de Monômero na Fase Aquosa *versus* Tempo, (j) Taxa de Polimerização *versus* Tempo, (l) Diâmetro da Partícula *versus* Conversão e (m) Constante da Taxa de Terminação *versus* Conversão.

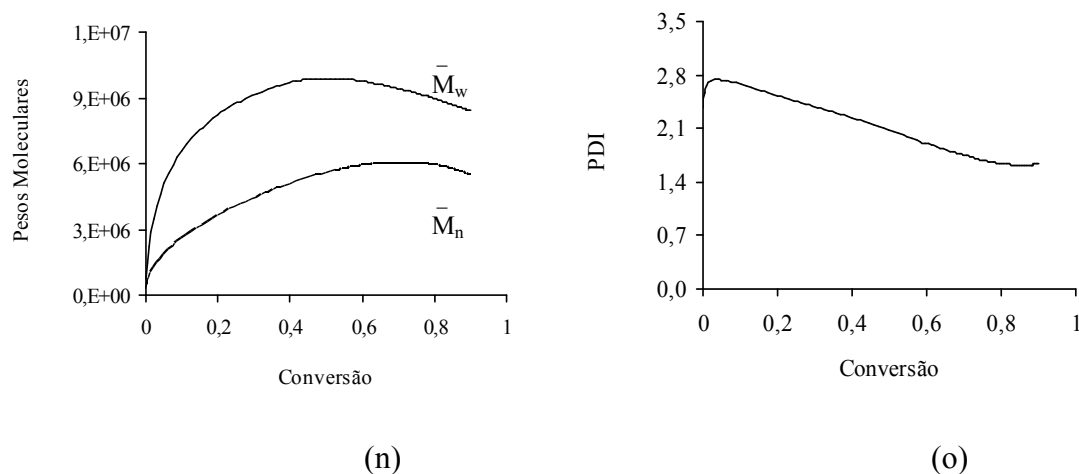


Figura 11: Continuação, sendo: (n) Pesos Moleculares Mássico e Numérico Médios *versus* Conversão e (o) Índice de Polidispersidade *versus* Conversão.

A Figura 11 (a) mostra o perfil do consumo do monômero dentro do reator ao longo do tempo. Esse monômero representa a soma do monômero das gotas, do monômero dissolvido na água e do monômero dentro das partículas. Após 48 min de reação, 50% do monômero inicialmente adicionado (500 g/l) foi consumido (250 g/l) e ao final do processo (120 min), ainda restaram dentro da partícula menos de 10% do valor inicialmente presente (49 g/l).

A variação na concentração do iniciador KPS com o tempo é mostrada na Figura 11 (b). Devido à baixa constante de decomposição desse iniciador ($k_d = 1,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a 50 °C, o que leva a um tempo de meia vida $t_{1/2} = 128 \text{ h}$. O tempo de meia vida é calculado como $t_{1/2} = \ln 2 / k_d$, Odian, 1991), após 120 min de reação, ocorreu um pequeno decréscimo em relação a sua concentração inicial. Ao final do processo, foram produzidos 4,3 mol/l de látex (Figura 11 c).

As Figuras 11 (d) e (e) mostram a diminuição no número de micelas e o seu desaparecimento (início do intervalo II). Conforme esperado (O dian, 1991), o número de partículas de polímero foi estabilizado aos 33 min (Figura 10) com um valor ($1,0 \times 10^{18}$ partículas/l) bem inferior ao número de micelas inicialmente presentes ($1,2 \times 10^{19}$ micelas/l). À medida que as partículas crescem, elas adsorvem mais e mais emulsificante para manter a sua estabilidade, o que faz com que as micelas inativas se tornem instáveis e desapareçam. As micelas são entidades dinâmicas e uma determinada molécula de

emulsificante reside por 10^{-6} s em uma micela particular (Gilbert, 1995). Odian (1991) cita que no final do intervalo I praticamente todo o emulsificante foi adsorvido pelas partículas de polímero e como consequência as gotas de monômero são relativamente instáveis e podem coalescer se a agitação for interrompida. Nesse momento, estão presentes no sistema as partículas de polímero, as gotas de monômero e a fase aquosa. O monômero migra das gotas para as partículas de polímero através da fase aquosa e a concentração de monômero no interior das partículas é mantida constante.

A Figura 11 (f) mostra o consumo das gotas de monômero e o seu desaparecimento, indicando o início do intervalo III em torno de 39 min. A conversão correspondente, chamada conversão crítica, foi 0,39. O volume inicial das gotas foi 0,22 l.

O volume total das partículas de polímero, isto é, volume do polímero mais o monômero no interior de todas as partículas, conforme esperado (Gilbert, 1995), aumentou durante os intervalos I e II (Figura 11 g), devido a uma saturação das partículas com monômero, ou seja, à medida que a polimerização no interior das partículas avança, o monômero consumido é substituído por monômero das gotas em quantidade suficiente para manter constante a concentração de monômero nas partículas. No estágio final da reação (intervalo III), o volume permaneceu aproximadamente constante (com um pequeno decréscimo devido à diferença de densidade entre monômero e polímero, conforme mostra a Equação 97). À medida que a reação avança no intervalo III, a concentração de monômero no interior das partículas (que é constante e igual a 5,5 mol/l a 50 °C durante os intervalos I e II) decresceu com o tempo, conforme mostra a Figura 11 (h).

Nesse momento, somente as partículas de polímero e a fase aquosa estão presentes no sistema (não há gotas de monômero), com praticamente todo o monômero restante confinado no interior das partículas. Dependendo da solubilidade em água do monômero, uma quantidade importante deste pode também estar dissolvida na fase contínua, o que não acontece com o estireno cuja solubilidade é baixa (concentração de saturação igual a 0,004 mol/l a 50 °C nos intervalos I e II e 0,0007 mol/l no final do processo, Figura 11 i).

A Figura 11 (j) mostra a evolução da taxa de polimerização. Conforme esperado (Blackley, 1997, Gilbert, 1995, Odian, 1991), os três intervalos da polimerização são evidenciados nessa figura. A taxa de polimerização, que representa a taxa de desaparecimento do monômero ($-dM/dt$), foi calculada pela Equação 68 (O dian, 1991).

$$R_p = k_p [M]_p \left(\frac{N_p \bar{n}}{N_A} \right) \quad (101)$$

onde: k_p é a constante da taxa para propagação, $[M]_p$ é a concentração de monômero nas partículas de polímero, N_p é o número de partículas de polímero na mistura reacional, $\bar{n}$ é o número médio de radicais por partícula e N_A é o número de Avogadro.

No intervalo I, a taxa de polimerização aumentou com o tempo (Figura 11 j), devido ao aumento no número de partículas de polímero. No intervalo II, o número de partículas de polímero e a taxa de polimerização foram constantes, e no intervalo III, embora o número de partículas fosse constante, a concentração de monômero no interior das partículas decresceu, o que levou a uma diminuição na taxa de polimerização com o tempo.

Gao e Penlidis (2002) calcularam a taxa de polimerização pela Equação 102. Nesse caso, a taxa de polimerização é sempre decrescente com o tempo.

$$R_p = k_p [M]_p \left(\frac{N_p \bar{n}}{N_A V_p} \right) \quad (102)$$

onde: V_p é o volume total das partículas de polímero.

O diâmetro das partículas atingiu 71 nm ao final do processo (Figura 11 l). Partículas com diâmetro na faixa de 50 a 200 nm são normalmente obtidas na polimerização em emulsão do estireno (O dian, 1991, Gilbert, 1995, Zeaiter et al., 2002). É interessante observar que o diâmetro inicial da gota de monômero em uma polimerização típica é da ordem de 1000 nm, e da micela, 10 nm (O dian, 1991).

O diâmetro mostrado na Figura 11 l é o diâmetro inchado, isto é, da partícula contendo monômero mais polímero. Ao se analisar dados experimentais de tamanho de partícula, é importante verificar qual o método experimental utilizado, uma vez que tanto o tamanho inchado quanto o não inchado podem ser medidos experimentalmente (técnicas de

espalhamento de luz, por exemplo medem o raio da partícula inchada enquanto que microscopia eletrônica medem o raio não inchado, pois o monômero é perdido nas medições, Gilbert, 1995). Os diâmetros inchado e não inchado podem ser relacionados por (Gilbert, 1995):

$$r_{inchado} = r_{não\ inchado} \left(\frac{\rho_m}{\rho_p - [M]_p MW_m} \right)^{1/3} \quad (103)$$

onde: ρ_m é a densidade do monômero, ρ_p é a densidade do polímero, $[M]_p$ é a concentração de monômero no interior da partícula e MW_m é a massa molar do monômero.

A variação na constante de terminação (k_t) ao longo do processo de acordo com a correlação de efeito gel utilizada (Equação 84) é mostrada na Figura 11 (m). O valor de k_t foi relativamente constante durante os intervalos I e II (Tabela 12 a seguir), o que também foi observado por Gao e Penlidis (2002). No intervalo final, o interior da partícula é mais viscoso, o que faz com que k_t diminua mais acentuadamente. Em Friis e Hamielec (1973), a conversão na correlação de efeito gel foi mantida igual à conversão crítica nos intervalos I e II. Nesse trabalho, resultados melhores foram obtidos quando k_t foi relacionado à conversão (e não à conversão crítica) durante todo o processo e não apenas no intervalo III, na correlação de efeito gel. Morbidelli et al. (1983) também utilizaram k_t sempre em função da conversão na correlação de efeito gel.

Os pesos moleculares médios acumulados são mostrados na Figura 11 (n). As simulações foram realizadas com $k_{fm} = 1,58 \times 10^{-3}$ l/mol.s. É possível observar que a polimerização em emulsão permitiu a obtenção de pesos moleculares elevados. O índice de polidispersidade (PDI) manteve-se em torno de 2 ao longo de todo processo e ao final da reação atingiu o valor de 1,65 (Figura 11 o). Penlidis (1999) discute que, na polimerização em massa do estireno a conversões e temperaturas relativamente baixas, a PDI é 1,5 devido à terminação por combinação e que na polimerização em emulsão é possível encontrar índices de polidispersidade maiores que 1,5 e próximos de 2 devido à terminação instantânea que agiria como uma terminação por desproporcionamento.

A Tabela 12 resume os principais resultados encontrados.

Tabela 12: Valores das Simulações para a Polimerização em Emulsão do Estireno ao Final de cada Intervalo. Condições Iniciais (mesmas de Harada et al., 1972): Monômero = 500 g/l, Iniciador = 1,25 g/l, Emulsificante = 25,0 g/l, Temperatura = 323,15 K.

	Intervalo		
	I	II	III
Término, min	33	39	120
Conversão, %	32	39	90
$N_p/l_{\text{água}}$	$1,0 \times 10^{18}$	$1,0 \times 10^{18}$	$1,0 \times 10^{18}$
Monômero no reator, g/l	333	303	49
Iniciador no reator, g/l	1,24	1,24	1,23
Polímero, mol/l	1,56	1,85	4,29
Micela/ $l_{\text{água}}$	$1,47 \times 10^{17}$	0	0
Gota de monômero, l	0,038	0,003	0
Volume da partícula, l	0,16	0,21	0,19
Monômero na partícula, mol/l	5,5	5,5	0,98
Monômero na água, mol/l	0,0043	0,0043	0,0007
Taxa de polimerização, mol/l.s	$3,9 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-5}$
Diâmetro da partícula de polímero, nm	69	73	71
$\bar{n}$	0,50	0,50	0,56
k_t (l/mol.s)	$1,85 \times 10^6$	$1,19 \times 10^6$	$5,27 \times 10^3$
$\overline{M_w}$	$9,3 \times 10^6$	$9,6 \times 10^6$	$8,4 \times 10^6$
$\overline{M_n}$	$4,6 \times 10^6$	5×10^6	$5,5 \times 10^6$
PDI	2,3	2,3	1,6
Estruturas presentes durante o intervalo	Micelas, gotas de monômero, partículas de polímero	Gotas de monômero, partículas de polímero	Partículas de polímero

Efeito da Concentração de Emulsificante

A Figura 12 compara os resultados de conversão experimentais de Harada et al. (1972) com os resultados que foram obtidos com o programa para três concentrações de emulsificante (25,0, 12,50 e 6,25 g/l). Em todos os casos, observaram-se boas concordâncias entre os valores experimentais e os valores simulados. Os resultados referentes à concentração de 25 g/l já foram mostrados na Figura 9, mas foram incluídos na Figura 12 para efeito de comparação.

Como pode ser observado na Figura 12, quanto maior a concentração de emulsificante, maior é a conversão a um dado tempo. Uma maior concentração de emulsificante leva a um maior número de partículas de polímero, o que implica em uma maior conversão.

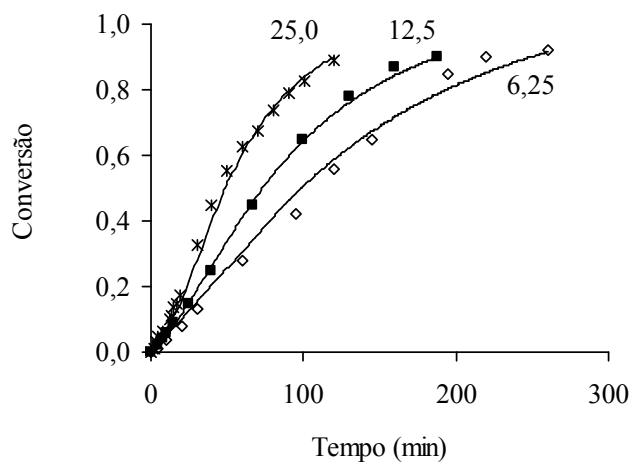


Figura 12: Conversão *versus* Tempo para Várias Concentrações de Emulsificante SDS (g/l) na Polimerização em Emulsão do Estireno. As Linhas Representam o Modelo e os Pontos são Dados Experimentais de Harada et al. (1972). Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador KPS = 1,25 g/l, Temperatura = 323,15 K.

A fim de obter um melhor entendimento e uma melhor visualização do que está acontecendo em cada processo, são mostrados na Figura 13 outros resultados do programa computacional para as mesmas condições operacionais da Figura 12 (o tempo de reação para cada caso também foi mantido).

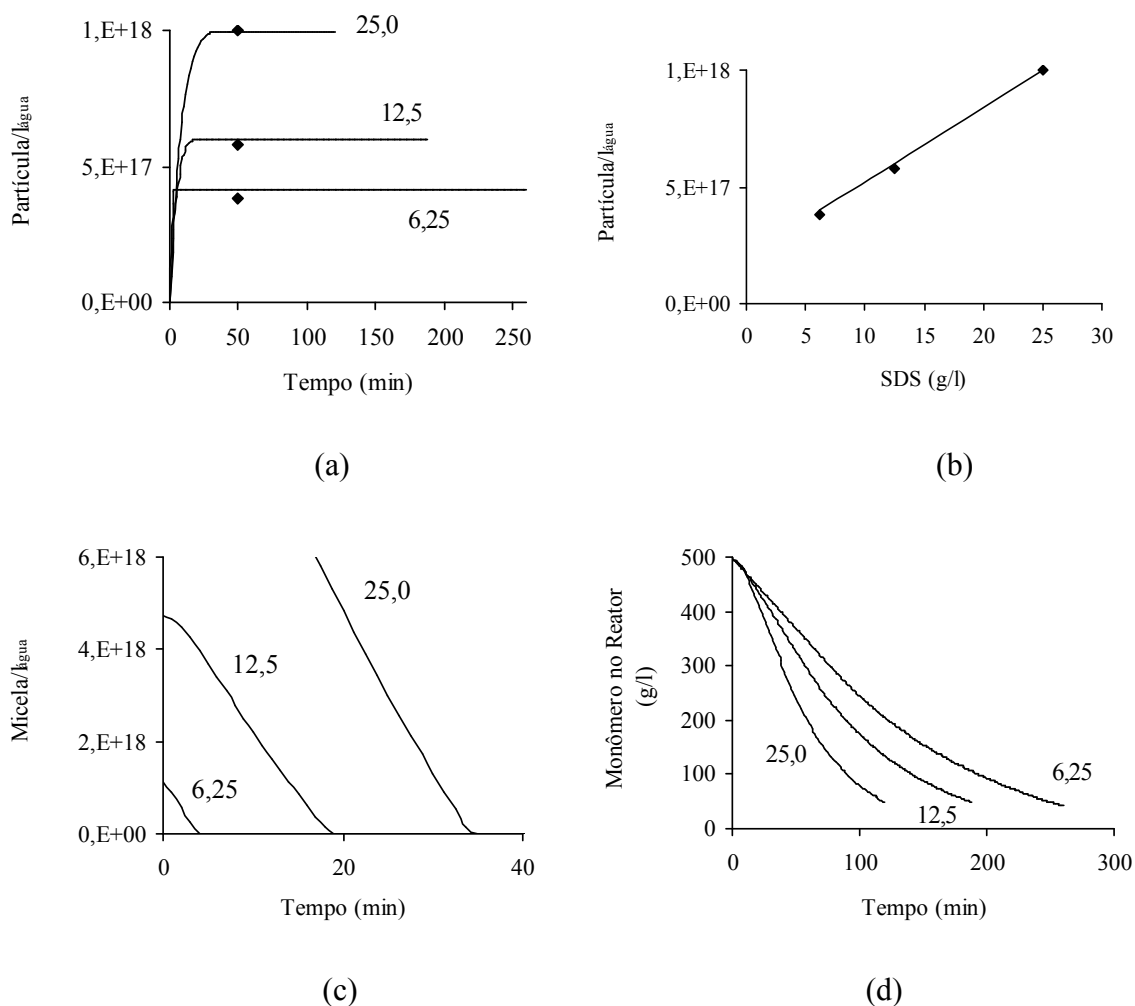
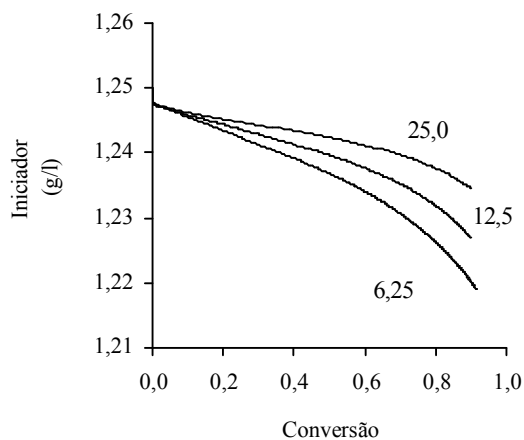
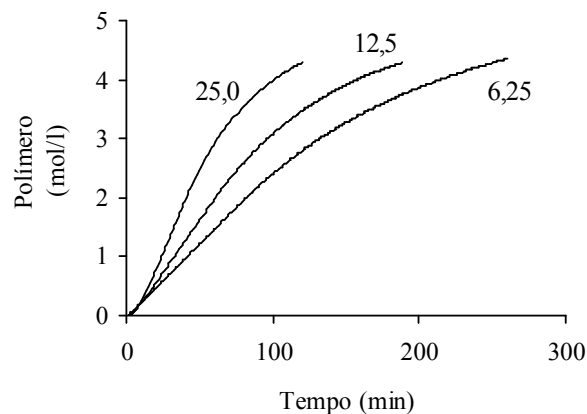


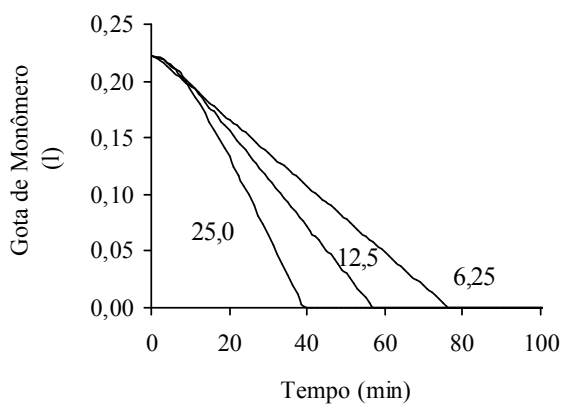
Figura 13: Simulações da Polimerização do Estireno em Emulsão para Diferentes Concentrações do Emulsificante SDS (g/l): (a) Número de Partículas de Polímero por Volume de Água *versus* Tempo (os Pontos são Dados Experimentais de Harada et al., 1972), (b) Número de Partículas de Polímero *versus* Concentração de Emulsificante, (c) Número de Micelas por Litro de Água *versus* Tempo e (d) Concentração do Monômero *versus* Tempo. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador = 1,25 g/l, $T = 323,15$ K.



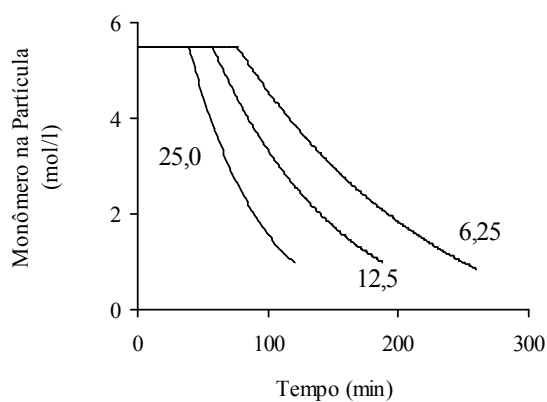
(e)



(f)

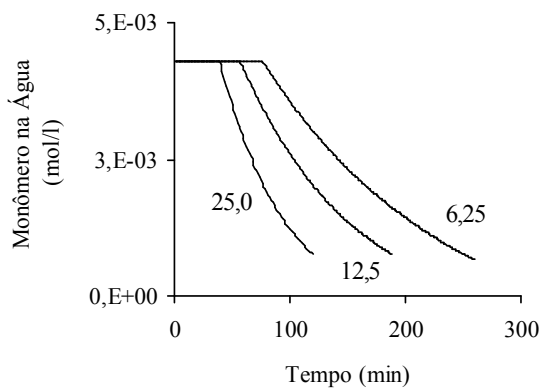


(g)

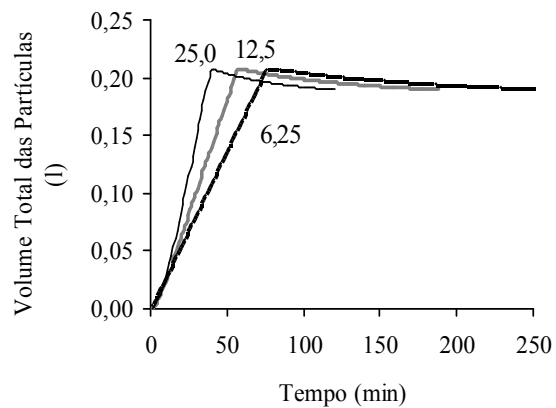


(h)

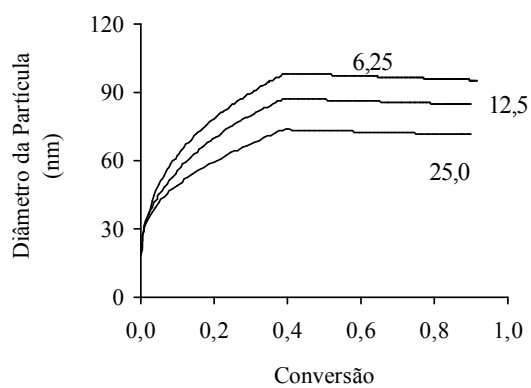
Figura 13: Continuação, sendo: (e) Concentração do Iniciador *versus* Conversão, (f) Concentração do Polímero *versus* Tempo, (g) Volume das Gotas de Monômero *versus* Tempo e (h) Concentração de Monômero no Interior das Partículas *versus* Tempo.



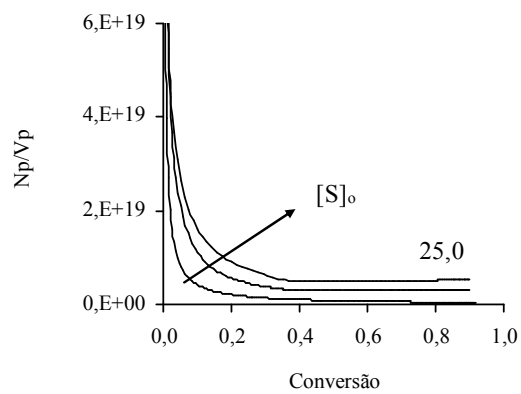
(i)



(j)



(l)



(m)

Figura 13: Continuação, sendo: (i) Concentração de Monômero na Fase Aquosa *versus* Tempo, (j) Volume Total das Partículas de Polímero *versus* Tempo, (l) Diâmetro da Partícula *versus* Conversão e (m) N_p/V_p *versus* Conversão.

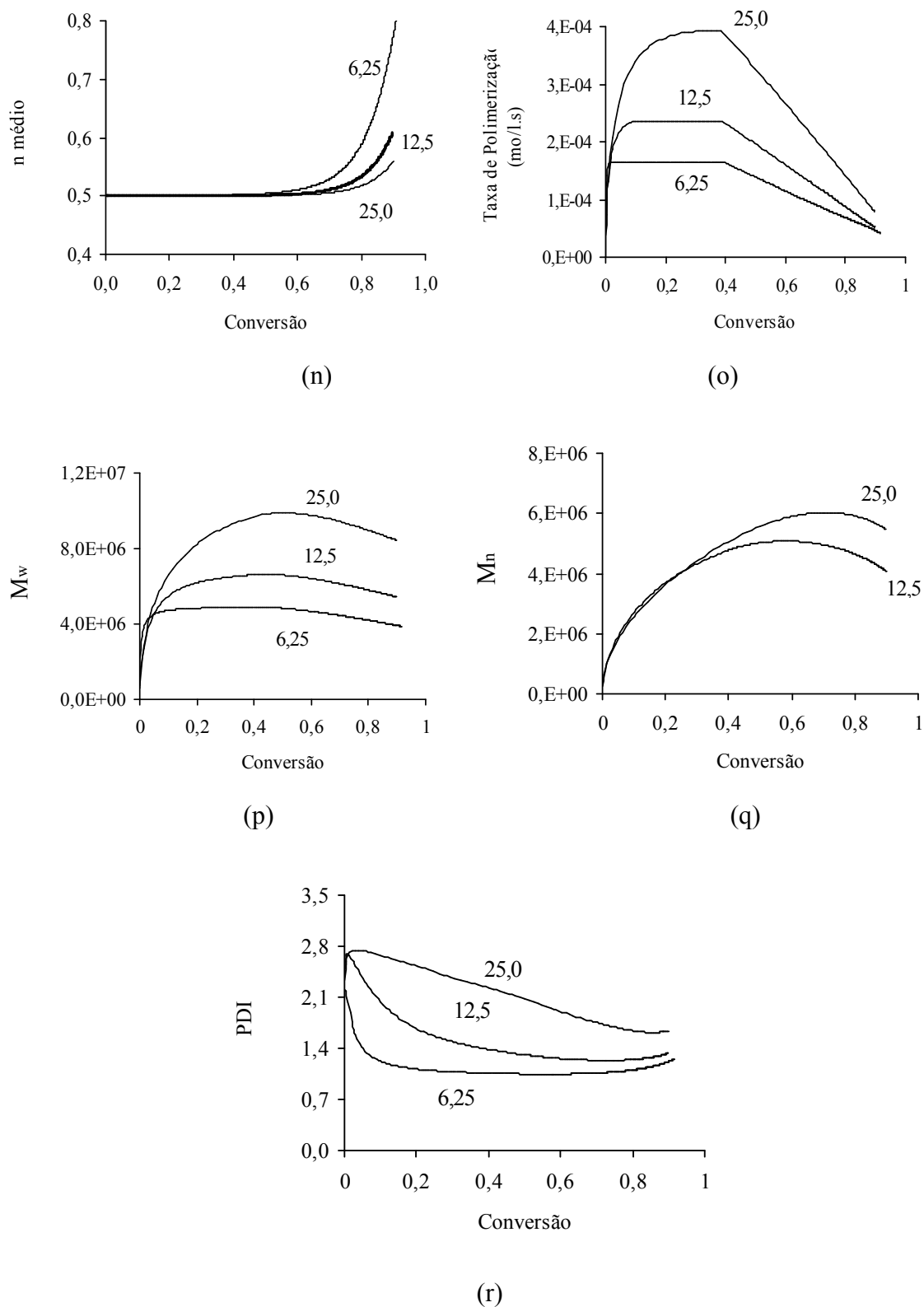


Figura 13: Continuação, sendo: (n) Número Médio de Radicais por Partícula *versus* Conversão, (o) Taxa de Polimerização *versus* Conversão, (p) Peso Molecular Mássico Médio Médios *versus* Conversão, (q) Peso Molecular Numérico Médio Médios *versus* Conversão e (r) Índice de Polidispersidade *versus* Conversão.

As Tabelas 13 e 14 resumem os principais resultados encontrados no tempo correspondente ao final de cada intervalo. Mais resultados de outras simulações (com diferentes concentrações de emulsificante na alimentação do reator) para conversão, N_p , diâmetro da partícula e pesos moleculares médios serão mostrados mais adiante para os dados experimentais de Massebeuf et al. (2003).

Tabela 13: Valores das Simulações para a Polimerização em Emulsão do Estireno ao Final de cada Intervalo. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador = 1,25 g/l, Emulsificante = 12,5 g/l, $T = 323,15$ K.

	Intervalo		
	I	II	III
Término, min	18	57	188
Conversão, %	10	39	90
$N_p/l_{\text{água}}$	6×10^{17}	6×10^{17}	6×10^{17}
Monômero no reator, g/l	445	301	49
Iniciador no reator, g/l	1,25	1,24	1,23
Polímero, mol/l	0,48	1,87	4,28
Micela/ $l_{\text{água}}$	$1,43 \times 10^{17}$	0	0
Gota de monômero, l	0,17	0,0005	0
Volume da partícula, l	0,054	0,21	0,19
Monômero na partícula, mol/l	5,5	5,5	0,99
Monômero na água, mol/l	0,0043	0,0043	0,0008
Taxa de polimerização, mol/l.s	$2,35 \times 10^{-4}$	$2,35 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^{-5}$
Diâmetro da partícula de polímero, nm	56	87	85
$\bar{n}$	0,50	0,50	0,61
k_t (l/mol.s)	$5,7 \times 10^6$	$1,15 \times 10^6$	$5,32 \times 10^3$

Tabela 14: Valores das Simulações para a Polimerização em Emulsão do Estireno no Tempo Correspondente ao Final de cada Intervalo. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador = 1,25 g/l, Emulsificante = 6,25 g/l, $T = 323,15$ K.

	Intervalo		
	I	II	III
Término, min	3	77	260
Conversão, %	1	39	92
$N_p/l_{\text{água}}$	$4,08 \times 10^{17}$	$4,17 \times 10^{17}$	$4,17 \times 10^{17}$
Monômero no reator, g/l	490	302	42
Iniciador no reator, g/l	1,24	1,24	1,22
Polímero, mol/l	0,049	1,86	4,35
Micela/ $l_{\text{água}}$	$2,4 \times 10^{17}$	0	0
Gota de monômero, l	0,21	0,002	0
Volume da partícula, l	0,005	0,21	0,19
Monômero na partícula, mol/l	5,5	5,5	0,85
Monômero na água, mol/l	0,0043	0,0043	0,0007
Taxa de polimerização, mol/l.s	$1,61 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-5}$
$\bar{n}$	0,50	0,50	0,82
Diâmetro da partícula de polímero, nm	29	98	95
k_t (l/mol.s)	$7,4 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$	$4,4 \times 10^3$

Além da conversão, a quantidade final de partículas de polímero por volume de água para as três concentrações de emulsificante também foi medida experimentalmente por Harada et al. (1972) e é comparada na Figura 13 (a) com os resultados do programa. Também nesse caso, uma boa concordância foi encontrada entre os valores experimentais e os simulados.

O número de partículas, conforme esperado, aumentou com a concentração de emulsificante (Figuras 13 a). A relação direta de N_p com a concentração de emulsificante tem sido observada por vários pesquisadores e resultou na famosa Equação de Smith-Ewart (Equação 104), uma equação empírica que foi a primeira tentativa de expressar quantitativamente a relação entre as concentrações de emulsificante e de iniciador com o número de partículas formado (Gao e Penlidis, 2002). A Equação de Smith-Ewart foi o ponto de partida para o desenvolvimento de muitas das equações para cálculo do número de partículas de polímero atualmente utilizadas.

$$N_p = 0,37 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{0,4} (a_s S)^{0,6} \quad (104)$$

onde: N_p é o número de partículas de polímero, ρ é a taxa de geração de radicais pela iniciação, μ é taxa de crescimento volumétrico da partícula, a_s é a área ocupada por massa de emulsificante e S é concentração mássica de emulsificante.

A Figura 13 (b) mostra o número de partículas de polímero em função da concentração de emulsificante, sendo que os resultados das simulações puderam ser ajustados pela equação $N_p = 1 \times 10^{17} [S]^{0,66}$, com $R^2 = 0,99$, ou seja, um ajuste próximo ao da Equação de Smith-Ewart onde $N_p \approx [S]^{0,6}$.

Na Figura 13 (a) também é possível observar que o fim do intervalo I foi adiantado com a diminuição da concentração de emulsificante, uma vez que existiu uma menor quantidade de micelas disponíveis nos sistemas com menos SDS (o número de micelas inicialmente presente foi $1,12 \times 10^{18}$, $4,7 \times 10^{18}$ e $1,2 \times 10^{19}$ micelas/l_{água} para 6,25, 12,5 e 25 g/l, respectivamente, Figura 13 c). O tempo de término de cada intervalo para cada concentração de emulsificante é mostrado nas Tabelas 12 a 14.

O consumo do monômero no reator é mostrado na Figura 13 (d). Como a reação com menos emulsificante é mais lenta, o monômero desapareceu mais lentamente do que nos processos com mais emulsificante, mas, ao final de cada reação, quando foram atingidos cerca de 90% de conversão em cada caso, o teor de monômero ainda restante no reator foi o mesmo (cerca de 49 g/l), como mostram as Tabelas 12 a 14. O mesmo raciocínio se aplica à variação na concentração do iniciador em função da conversão do monômero mostrada na Figura 13 (e). Como a reação com menos emulsificante levou muito mais tempo para atingir a mesma conversão de uma reação com mais SDS (com 6,25 g/l foram necessários 250 min para 90% de conversão, enquanto que com 25 g/l a mesma conversão foi atingida em 120 min), a concentração de iniciador no sistema naquele momento foi menor do que nos sistemas com mais emulsificante. De fato, um gráfico de concentração do iniciador *versus* tempo mostrará curvas idênticas para os três processos, uma vez que a taxa de decomposição do iniciador não é afetada pelo aumento no teor de emulsificante.

A concentração de polímero formada a um determinado tempo foi maior para maiores concentrações de emulsificante na alimentação (Figura 13 f).

As gotas de monômero desapareceram primeiro nos processos com mais emulsificante (Figura 13 g), ou seja, o intervalo III teve início mais cedo (aos 39, 57 e 77 min para 25, 12,5 e 6,25 g/l, respectivamente). Por outro lado, a conversão que marca essa transição, a conversão crítica, foi a mesma nos três casos (39%). O desaparecimento das gotas de monômero também pode ser observado nas Figuras 13 (h) e (i) que mostram os perfis de concentração do monômero no interior das partículas e na fase aquosa, respectivamente (após o desaparecimento das gotas, a concentração do monômero decresceu com o tempo).

O volume total de todas as partículas de polímero ao final de cada processo foi similar (Figura 13 j). É importante observar que a Figura 13 (j) mostra o volume total das partículas e não o volume de uma partícula.

Uma vez que os processos com menos emulsificante apresentaram menos partículas (Figura 13 a), o diâmetro médio das partículas nesse caso foi maior, como mostra a Figura 13 (l) (foram obtidas partículas com diâmetros iguais a 71, 85 e 95 nm para 25, 12,5 e 6,25 g/l, respectivamente). A formação das partículas de polímero na polimerização em emulsão é fortemente influenciada pela taxa de crescimento das partículas, portanto variações nas

condições operacionais que resultem em um aumento na taxa de crescimento volumétrico das partículas levam a uma diminuição na formação das partículas e vice-versa (Sajjadi, 2001 b). A Figura 13 (m) mostra que a relação entre o número de partículas e o volume das partículas (N_p/V_p) é proporcional à concentração de SDS na alimentação.

O maior diâmetro das partículas pode ter contribuído para o maior aumento no número médio de radicais por partícula (para 6,25 g/l, $\bar{n}$ passou de 0,5 para 0,82 aos 260 min, Figura 13 n), uma vez que há uma maior probabilidade de coexistência de dois radicais dentro de uma única partícula à medida que esta se torna maior (Friis e Hamielec, 1973).

A taxa de polimerização mostra que o monômero desapareceu mais rápido nos processos com mais emulsificante (Figura 13 o), onde há um maior número de partículas de polímero.

Conforme esperado, os pesos moleculares numérico e mássico médios aumentaram com o aumento na concentração de alimentação de emulsificante (Figuras 13 p e q), uma vez que existirão mais partículas no sistema. As simulações foram realizadas com $k_{fm} = 1,58 \times 10^{-3}$ l/mol.s. É interessante observar que uma das vantagens da polimerização em emulsão é que o aumento no teor de emulsificante pode permitir processos com elevadas conversões a altos pesos moleculares (Oadian, 1991). O índice de polidispersidade foi maior para os sistemas com mais emulsificante (Figura 13 r).

Efeito da Concentração de Iniciador

A influência da concentração de iniciador presente na alimentação na conversão pode ser observada na Figura 14. Nessa figura, os pontos são dados experimentais de Harada et al. (1972) e as linhas são resultados das simulações computacionais. O programa desenvolvido foi capaz de calcular o perfil de conversão para as três concentrações indicadas (0,625, 1,25 e 2,50 g/l).

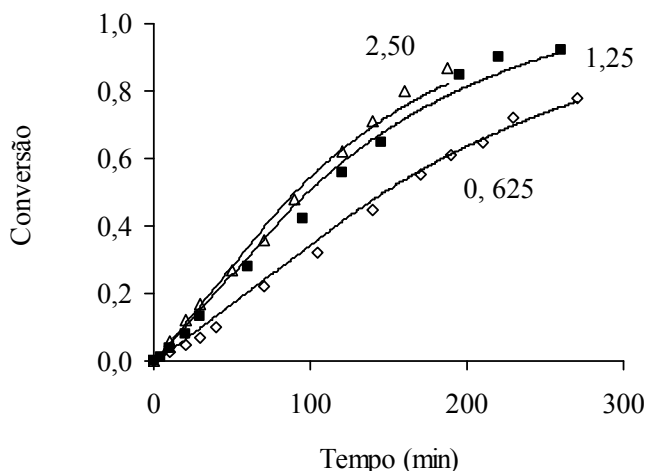


Figura 14: Conversão *versus* Tempo Variando-se a Concentrações de Iniciador KPS (g/l) na Polimerização em Emulsão do Estireno. As Linhas Representam o Modelo e os Pontos são Dados Experimentais de Harada et al. (1972). Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Emulsificante SDS = 6,25 g/l, Temperatura = 323,15 K.

A Figura 15 e as Tabelas 15 e 16 mostram mais resultados de simulações computacionais para as mesmas condições operacionais da Figura 14.

A Figura 15 (a) mostra que o número de partículas de polímero presentes no sistema é maior quando a concentração do iniciador é aumentada, uma vez que existe uma concentração maior de radicais na fase aquosa (Equação 50) e mais micelas podem ser nucleadas. A Equação de Smith-Ewart (Equação 104) também mostra uma relação direta entre N_p e a concentração do iniciador: $N_p \approx [I]^{0,4}$. Os resultados das simulações mostrados na Figura 15 (a) puderam ser ajustados pela equação: $N_p = 3 \times 10^{17} [I]^{0,35}$, com $R^2 = 0,88$, portanto um valor próximo ao da Equação de Smith-Ewart.

O intervalo I foi mais longo quando a concentração do iniciador foi reduzida (para 2,50 g/l, o intervalo I terminou aos 3 min enquanto que para 0,625 g/l o intervalo I terminou após 6 min, Tabelas 15 a 16), uma vez que foi necessário mais tempo para atingir o número estacionário de partículas (Odian, 1991). Na Figura 15 (c), também é possível observar o prolongamento do intervalo I. Nessa figura, conforme esperado, o aumento na concentração do iniciador levou a um aumento na taxa desaparecimento do estireno, uma vez que existiu um maior número de partículas no sistema.

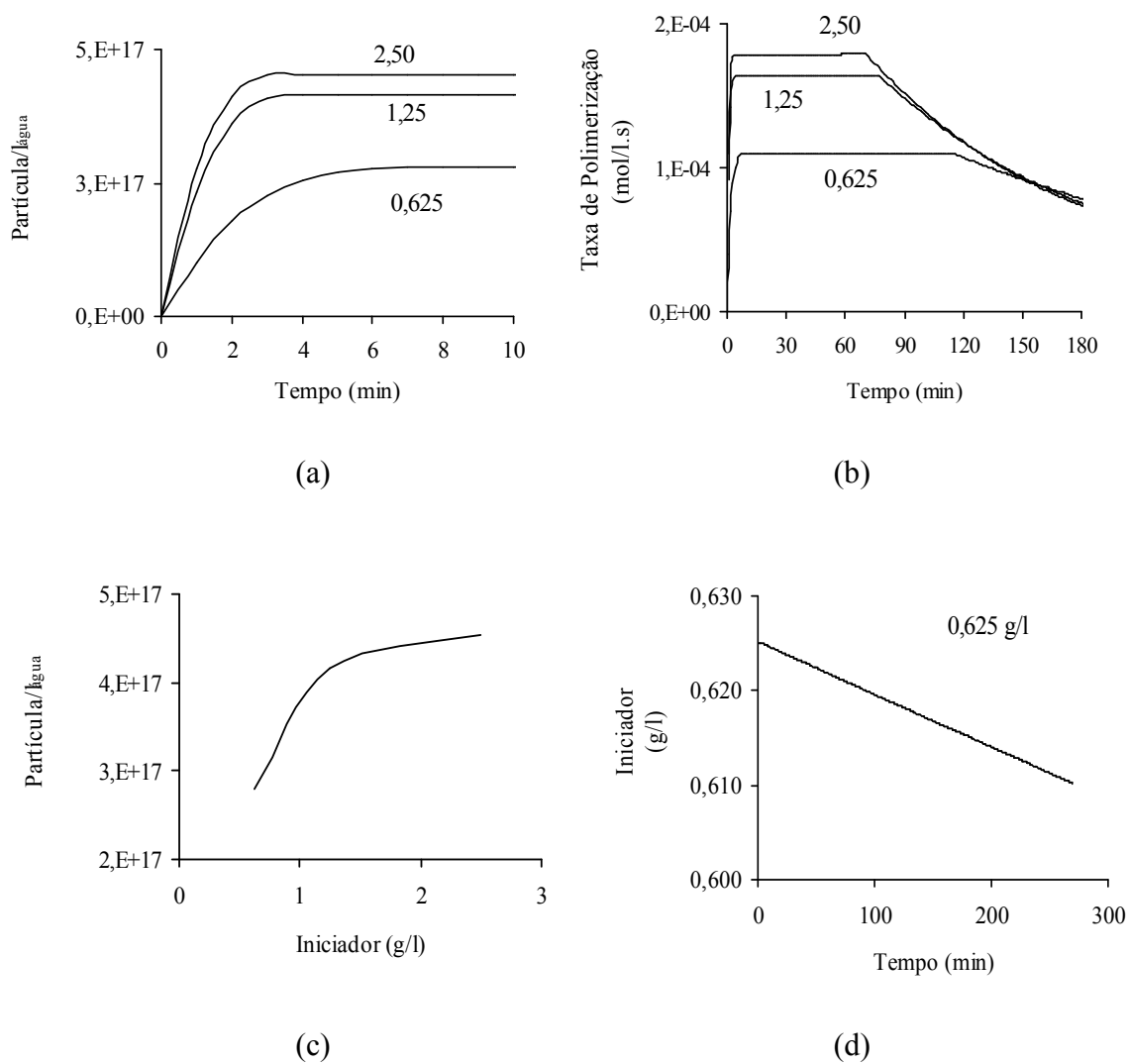
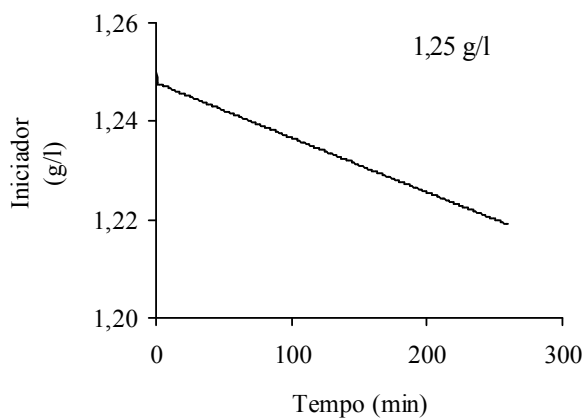
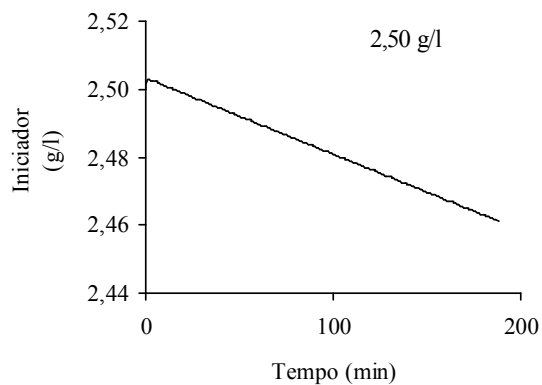


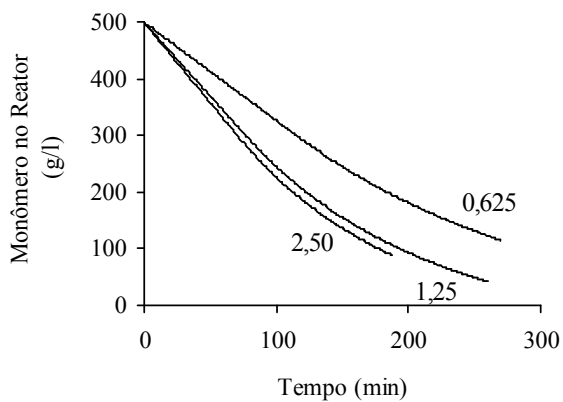
Figura 15: Simulações da Polimerização do Estireno em Emulsão para Diferentes Concentrações do Iniciador KPS (g/l) na Alimentação: (a) Número de Partículas de Polímero por Volume de Água *versus* Tempo, (b) Taxa de Polimerização *versus* Tempo, (c) Número de Partículas de Polímero por Volume de Água *versus* Concentração de Iniciador e (d) Concentração do Iniciador cuja Alimentação foi 0,625 g/l *versus* Tempo. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Emulsificante SDS = 6,25 g/l, Temperatura = 50 °C.



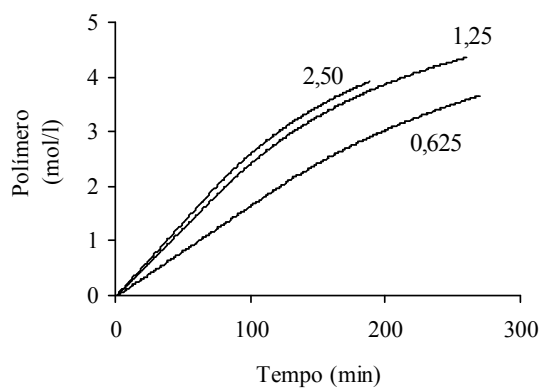
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 15: Continuação, sendo: (e) Concentração do Iniciador cuja Alimentação foi 1,25 g/l *versus* Tempo, (f) Concentração do Iniciador cuja Alimentação foi 2,5 g/l *versus* Tempo, (g) Concentração do Monômero no Reator *versus* Tempo e (h) Concentração do Polímero *versus* Tempo.

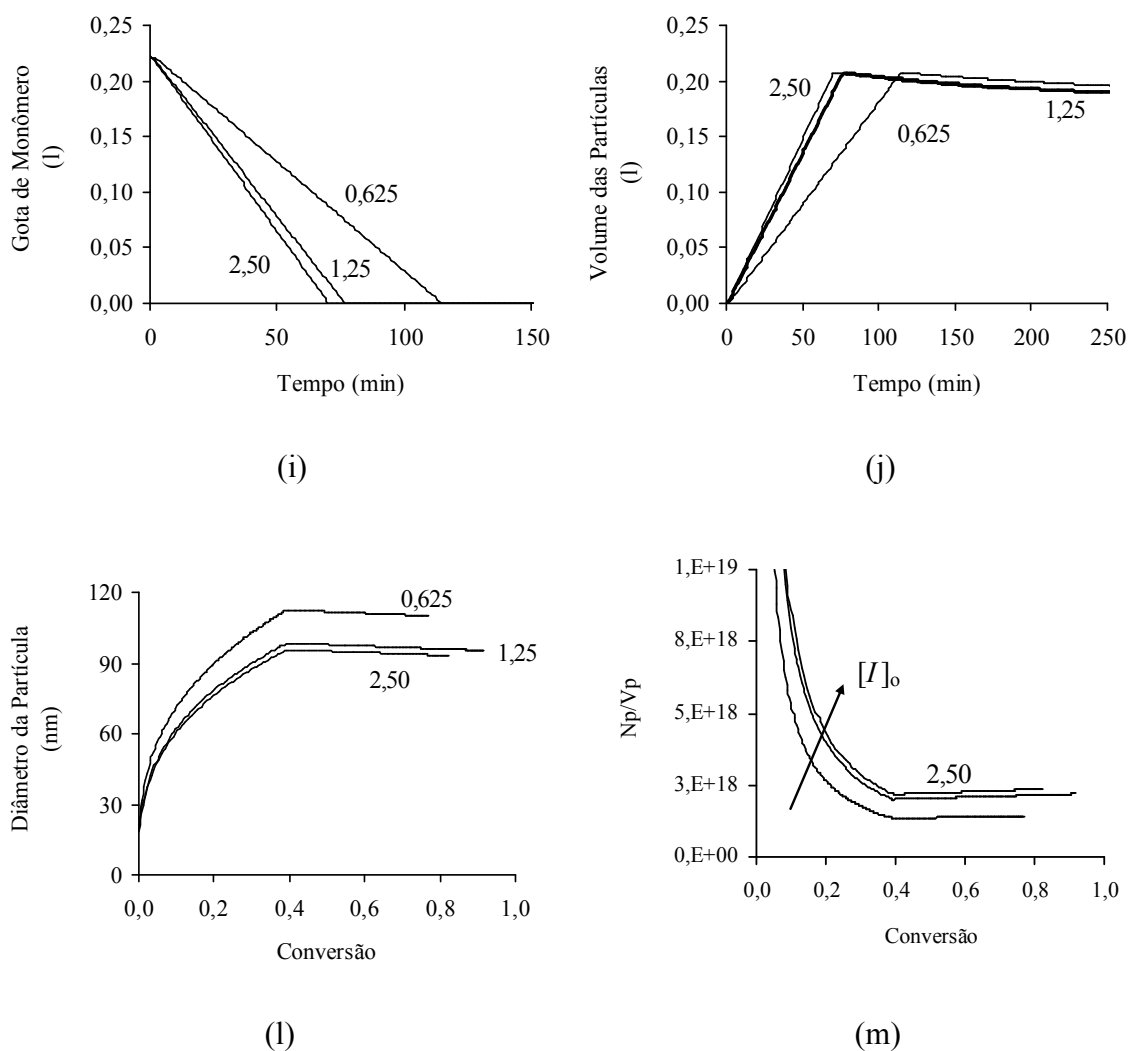


Figura 15: Continuação, sendo: (i) Volume das Gotas de Monômero *versus* Tempo, (j) Volume das Partículas de Polímero *versus* Tempo, (l) Diâmetro da Partícula *versus* Conversão e (m) N_p/V_p *versus* Conversão.

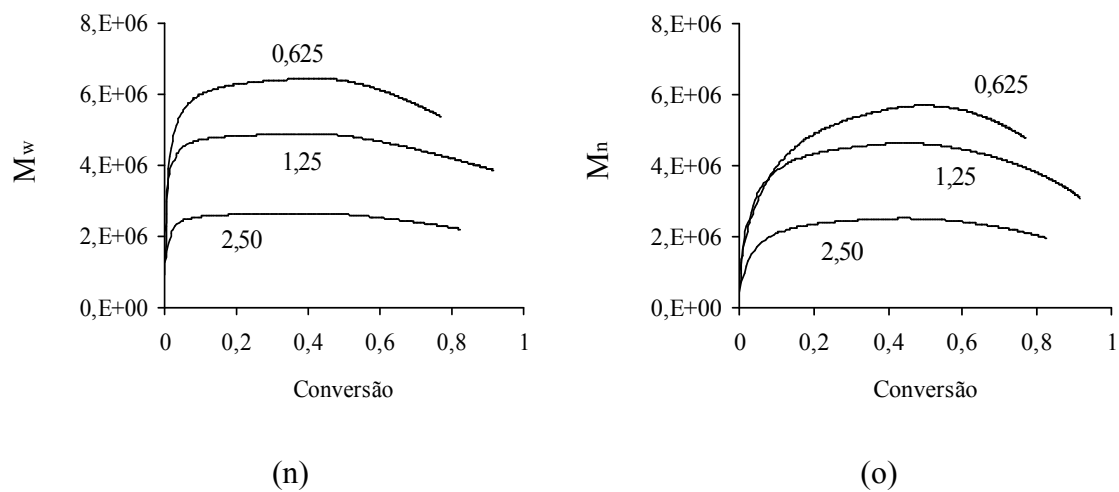


Figura 15: Continuação, sendo: (n) Peso Molecular Mássico Médio Médio *versus* Conversão e (o) Peso Molecular Numérico Médio Médio *versus* Conversão.

Tabela 15: Valores das Simulações para a Polimerização em Emulsão do Estireno no Tempo Correspondente ao Final de cada Intervalo. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Iniciador = 2,50 g/l, Emulsificante = 6,25 g/l, $T = 323,15$ K.

	Intervalo		
	I	II	III
Término, min	3	70	188
Conversão, %	1	39	82
$N_p/l_{\text{água}}$ ao final	$4,52 \times 10^{17}$	$4,54 \times 10^{17}$	$4,54 \times 10^{17}$
Monômero no reator, g/l	490	301	88
Iniciador no reator, g/l	2,50	2,49	2,46
Polímero, mol/l	0,056	1,87	3,91
Micela/ $l_{\text{água}}$	$1,22 \times 10^{17}$	0	0
Gota de monômero, l	0,215	0,0007	0
Volume da partícula, l	0,0062	0,21	0,19
Monômero na partícula, mol/l	5,49	5,49	1,73
Monômero na água, mol/l	0,0043	0,0043	0,0014
Taxa de polimerização, mol/l.s	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-4}$	$6,94 \times 10^{-5}$
Diâmetro da partícula de polímero, nm	30	96	93
$\bar{n}$	0,5	0,5	0,62
k_t (l/mol.s)	$7,34 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$	$1,47 \times 10^4$

Tabela 16: Valores das Simulações para a Polimerização em Emulsão do Estireno no Tempo Correspondente ao Final de cada Intervalo. Condições Iniciais: Monômero = 500 g/l, Emulsificante = 6,25 g/l, Iniciador = 0,625 g/l, $T = 323,15$ K.

	Intervalo		
	I	II	III
Término, min	6	114	270
Conversão, %	1,5	39	77
$N_p/l_{\text{água}}$ ao final	$2,77 \times 10^{17}$	$2,78 \times 10^{17}$	$2,78 \times 10^{17}$
Monômero no reator, g/l	488	301	115
Iniciador no reator, g/l	0,62	0,62	0,61
Polímero, mol/l	0,007	1,86	3,65
Micela/ $l_{\text{água}}$	$1,35 \times 10^{17}$	0	0
Gota de monômero, l	0,21	0,0015	0
Volume da partícula, l	0,0078	0,21	0,19
Monômero na partícula, mol/l	5,49	5,49	2,24
Monômero na água, mol/l	0,0043	0,0043	0,0018
Taxa de polimerização, mol/l.s	$1,09 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-4}$	$5,01 \times 10^{-5}$
$\bar{n}$	0,50	0,50	0,56
Diâmetro da partícula de polímero, nm	38	112	110
k_t (l/mol.s)	$7,30 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$	$2,88 \times 10^4$

Os perfis de consumo do iniciador nos três casos podem ser vistos nas Figuras 15 (d) a (f). O consumo de monômero e produção de polímero com o tempo são mostrados nas Figuras 15 (g) e (h), respectivamente.

As gotas de monômero desapareceram primeiro nos processos com mais iniciador (Figura 15 i), porém sempre à mesma conversão (40%, conversão crítica) como mostram as Tabelas 14 a 16. O volume total das partículas de polímero, que começou a decrescer a partir da conversão crítica, é mostrado na Figura 15 j.

A Figura 15 (l) mostra a variação no diâmetro das partículas. Nos processos com menor teor de iniciador, onde são formadas menos partículas, são obtidos diâmetros maiores (com 2,5 g/l, $d_p = 95$ nm enquanto que com 0,625g/l, $d_p = 112$ nm após 50% de conversão). A formação e o crescimento das partículas de polímero competem no decorrer de uma polimerização em emulsão. Uma variação na taxa de crescimento da partícula, portanto, poderá resultar no efeito oposto na taxa de formação das partículas de polímero (Sajaddi, 2001).

Um gráfico da razão do número de partículas de polímero pelo volume total das partículas (Figura 15 m) mostra que, assim como a conversão, a razão N_p/V_p é proporcional ao teor de iniciador na alimentação.

Os pesos moleculares médios são mostrados nas Figuras 15 (n) e (o). O aumento na quantidade de iniciador produziu polímeros com menor peso molecular, uma vez que o grau de polimerização é inversamente proporcional ao número de partículas de polímero na polimerização em emulsão (Odian, 1991).

Efeito da Concentração de Monômero

O efeito na conversão da concentração de estireno na alimentação é mostrado na Figura 16. Resultados experimentais de Harada et al. (1972) para quatro concentrações foram comparados aos resultados das simulações e uma boa concordância foi observada em todos os casos. Outras simulações computacionais para as mesmas condições operacionais da Figura 16 são mostradas na Figura 17.

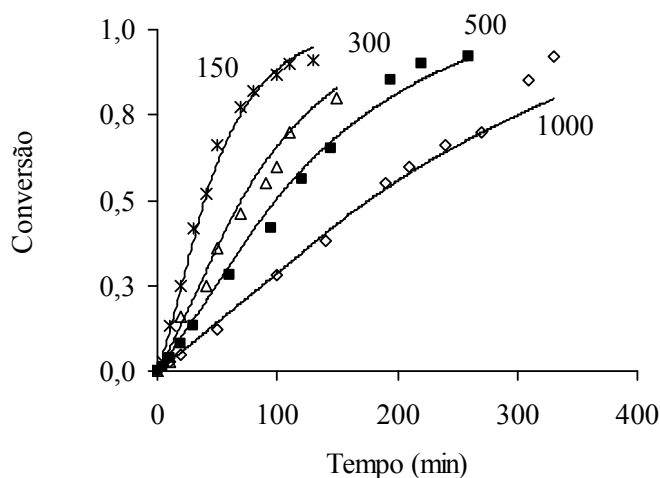


Figura 16: Conversão *versus* Tempo Variando-se a Concentrações de Monômero (g/l) na Polimerização em Emulsão do Estireno. As Linhas Representam o Modelo e os Pontos são Dados Experimentais de Harada et al. (1972). Condições Iniciais: Iniciador KPS = 1,25 g/l, Emulsificante SDS = 6,25 g/l, Temperatura = 323,15 K.

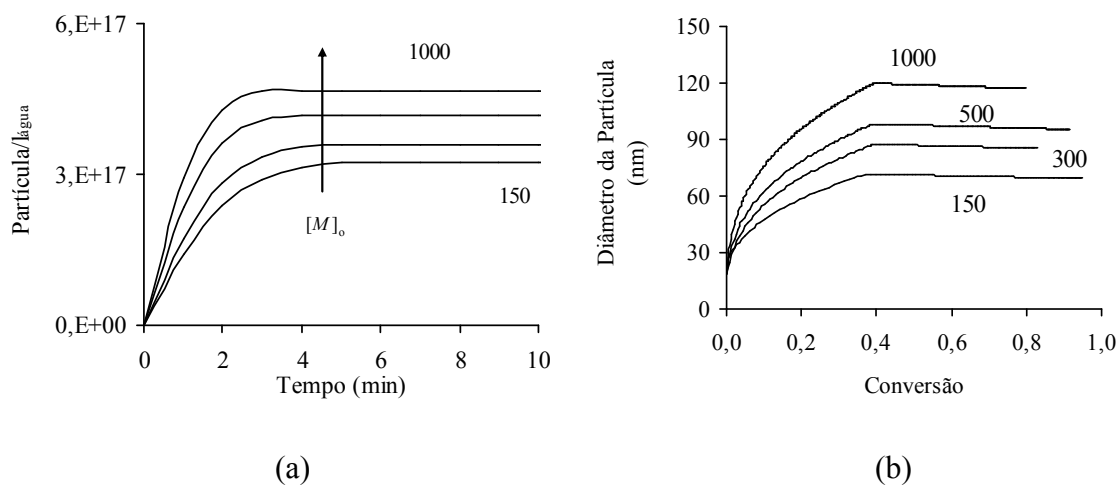
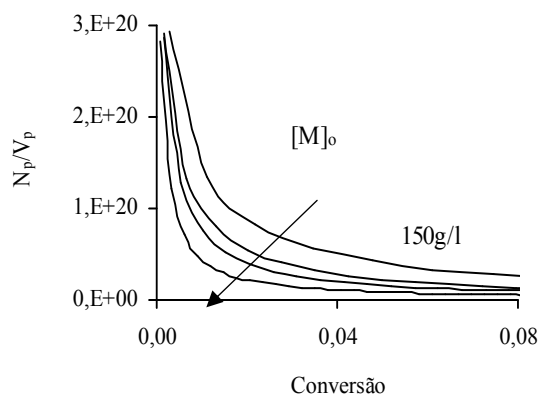
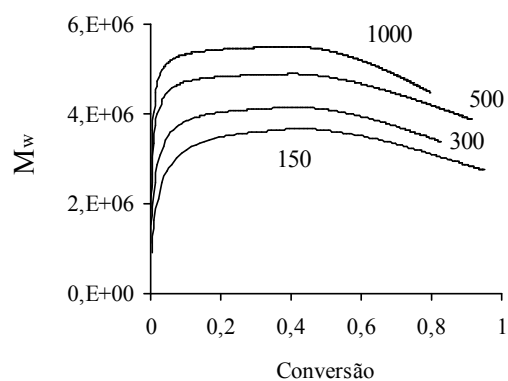


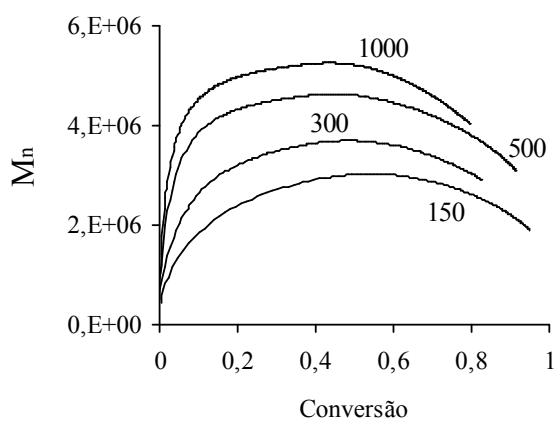
Figura 17: Simulações da Polimerização em emulsão do Estireno a Várias Concentrações de Monômero (g/l): (a) $N_p/l_{\text{água}}$ *versus* Tempo e (b) Diâmetro das Partículas *versus* Conversão. Condições Iniciais: Iniciador KPS = 1,25 g/l, Emulsificante SDS = 6,25 g/l, Temperatura = 323,15 K.



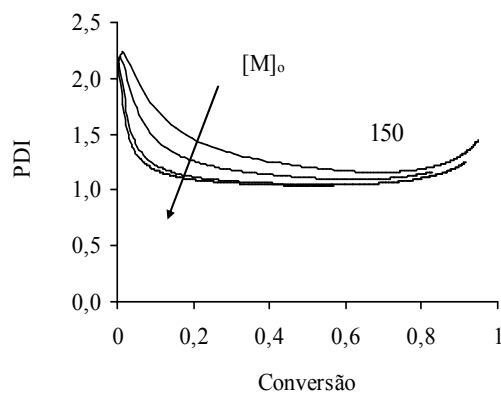
(c)



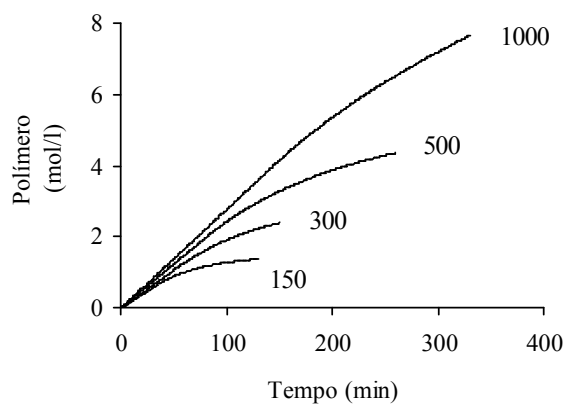
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 17: Continuação, sendo: (c) Razão entre Número de Partículas de Polímero e Volume Total das Partículas *versus* Conversão, (d) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão, (e) Peso Molecular Numérico Médio *versus* Conversão, (f) PDI *versus* Conversão e (g) Polímero Produzido *versus* Tempo.

A conversão diminuiu com o aumento na concentração de monômero na alimentação, como pode ser observado na Figura 16. O número de partículas de polímero, no entanto, aumentou com o aumento na concentração do monômero (Figura 17 a), embora não tenha sido um aumento significativo (por exemplo quando a concentração de estireno é duplicada, de 500 para 1000 g/l, N_p passa de $4,17 \times 10^{17}$ para $4,6 \times 10^{17}$ partículas/l_{água}).

Maiores concentrações de monômero também levaram a partículas com diâmetros maiores (Figura 17 b), o que fez com que a relação N_p/V_p fosse inversamente proporcional à concentração do monômero na alimentação como mostra a Figura 17 c, o que poderia explicar o decréscimo na conversão com o aumento na concentração do monômero. Barclay et al. (2003) também observaram em simulações com estireno/metacrilato de metila (onde a razão monômero/água foi variada de 0,34 para 0,55) que a conversão e a razão N_p/V_p foram inversamente proporcionais à concentração do monômero na alimentação, embora tenham mencionado que em suas simulações um número semelhante de partículas de polímero foi obtido nas duas concentrações de monômero. Sajjadi (2001 b), que realizou experimentos para a polimerização em emulsão do estireno em reator semi-batelada com concentração reduzida de monômero (*monomer-starved*), também observou que maiores conversões foram encontradas nas reações com menor diâmetro de partícula e menor N_p (infelizmente, o autor não explicou as razões que poderiam ser responsáveis pelos resultados encontrados). Nos resultados de Sajjadi (2001 b), no entanto, uma vez que se trata de outro sistema, maiores conversões foram associadas a maiores taxas de alimentação do monômero (e a conversão foi independente do teor de emulsificante ou iniciador).

As Figuras 17 (d) e (e) mostram que os pesos moleculares médios foram reduzidos com a diminuição no teor de estireno na alimentação, uma vez que menos partículas de polímero foram produzidas. Chatterjee et al (1979) também observaram o aumento na conversão e a redução no peso molecular viscosimétrico médio com a redução na concentração de estireno na alimentação.

A quantidade de polímero produzido também foi proporcional ao monômero da alimentação (Figura 17 f). Logo, conversões mais altas foram obtidas com a redução na concentração de estireno como mostra a Figura 16, porém, em um determinado tempo, essa

redução na concentração do monômero levou à produção de quantidades menores de polímeros como mostra a Figura 17 g, sendo que esses polímeros apresentaram pesos moleculares médios menores.

Massebeuf et al. (2003)

Em Massebeuf et al. (2003) é possível encontrar vários dados experimentais de conversão, número de partículas de polímero e peso molecular médio para a polimerização em emulsão do estireno em batelada a 60 °C. Os dados foram utilizados por aqueles pesquisadores para validar um modelo matemático simplificado por eles desenvolvido. Aqueles autores também estudaram a otimização do processo por meio da técnica de algoritmo genético.

A formulação empregada por Massebeuf et al. (2003) é mostrada na Tabela 17.

Tabela 17: Formulação Empregada na Polimerização em Emulsão do Estireno por Massebeuf et al. (2003).

Temperatura	60 °C
Monômero	200 g
Água	800 g
Iniciador (KPS)	1 g
Emulsificante (SDS)	1 a 7 g

A Figura 18 compara resultados simulados de conversão, número de partículas por volume de água e pesos moleculares médios considerando diferentes teores de emulsificante na alimentação com os resultados experimentais. Uma boa concordância foi encontrada em todos os casos. É importante observar que a determinação do número de partículas encerra grandes dificuldades (Gao e Penlidis, 2002) e portanto os resultados simulados (Figura 18 b) podem ser considerados satisfatórios. Nas simulações, considerou-se a concentração micelar crítica (*CMC*) como 2×10^{-3} mol/l.

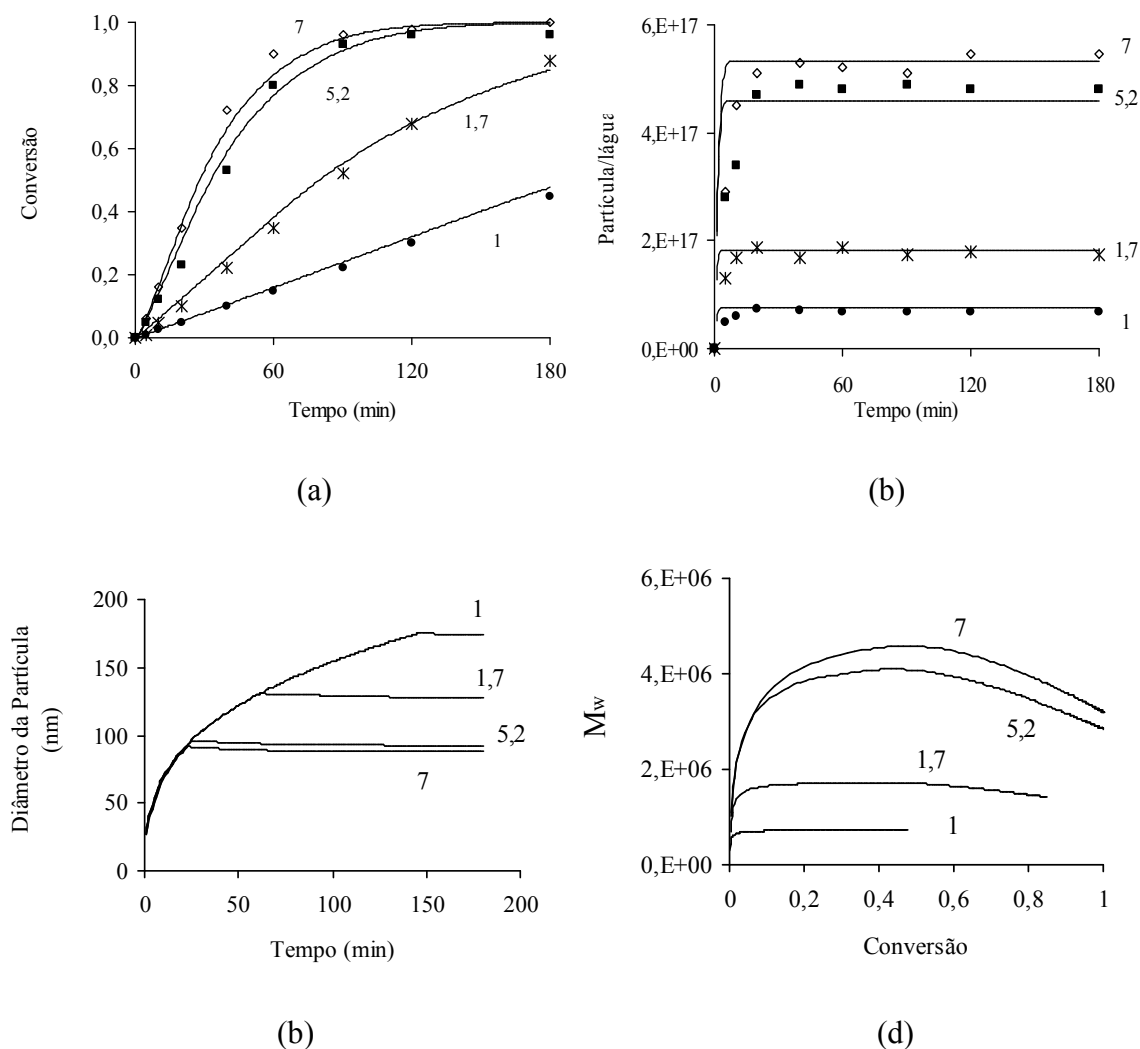
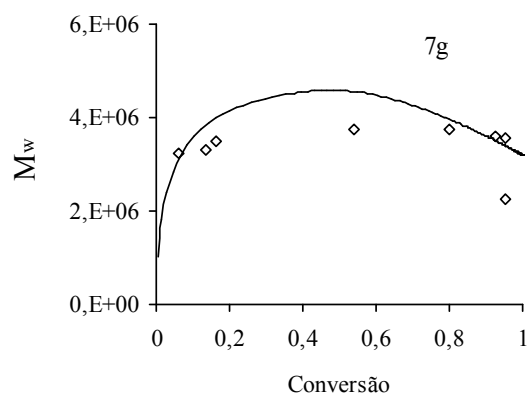
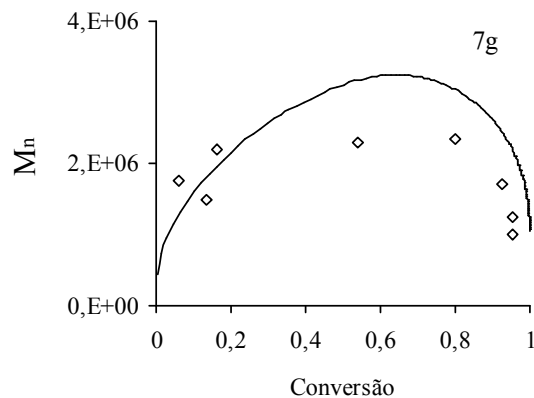


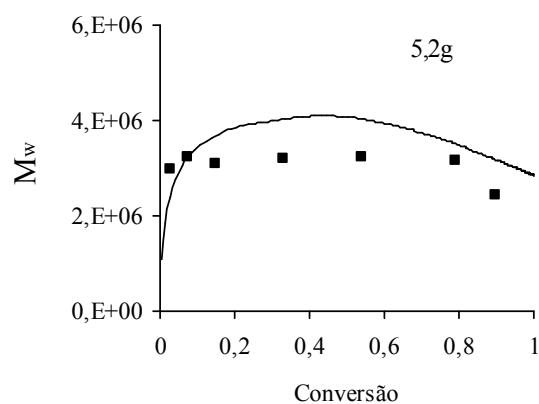
Figura 18: Polimerização em Emulsão do Estireno para Várias Massas (g) de Emulsificante SDS na Alimentação: (a) Conversão *versus* Tempo, (b) Número de Partículas de Polímero *versus* Tempo, (c) Diâmetro da Partícula *versus* Tempo e (d) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão. Condições Iniciais: Monômero = 200 g, Água = 800 g, Iniciador KPS = 0,0037 mol/l, Temperatura = 333,15 K. As Linhas são Resultados das Simulações e os Pontos são Dados Experimentais de Massebeuf et al. (2003).



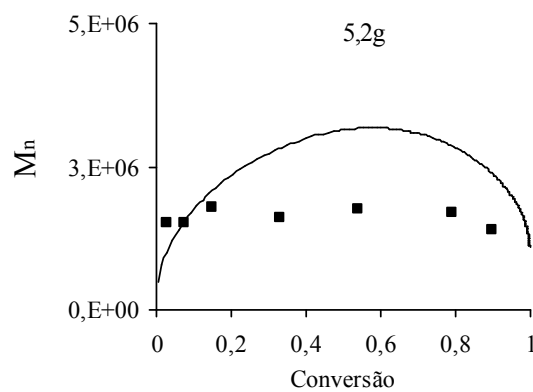
(e)



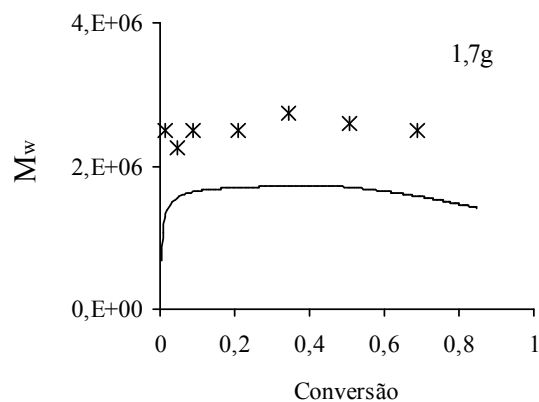
(f)



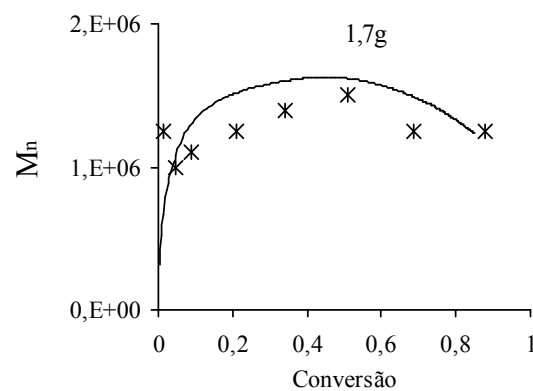
(g)



(h)



(i)



(j)

Figura 18: Continuação, sendo: (e) a (j) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão ou Peso Molecular Número Médio *versus* Conversão para a Massa de Emulsificante Indicada na Legenda.

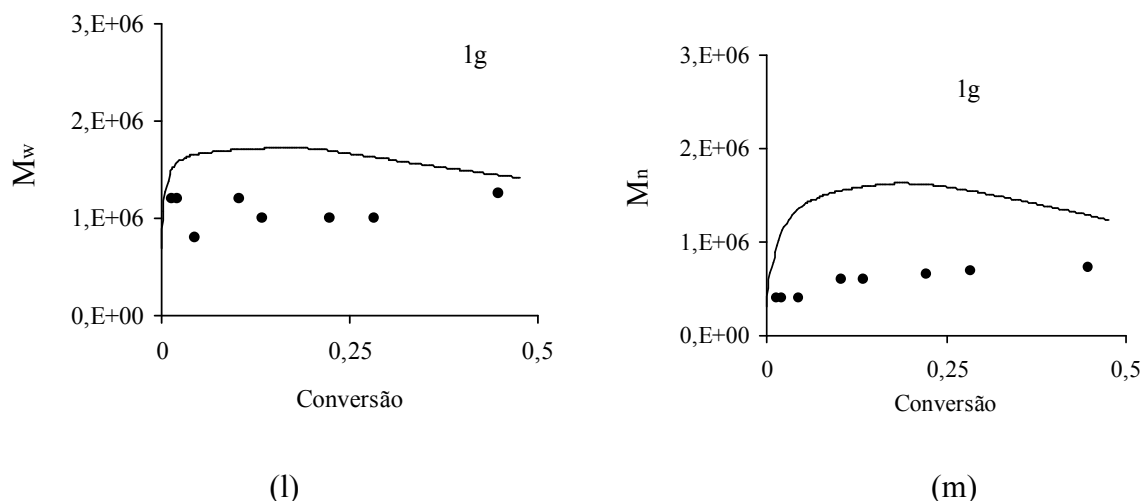


Figura 18: Continuação, sendo: (l) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão e (m) Peso Molecular Número Médio *versus* Conversão para a Massa de Emulsificante Indicada na Legenda.

A Figura 18 (c) mostra também os resultados das simulações para o diâmetro da partícula. As reações com mais emulsificante produziram partículas menores, uma vez que um maior número de partículas foi formado.

A Figura 18 (d) mostra, em um mesmo gráfico, as curvas de $\overline{M}_w$ para todas as concentrações de emulsificante (cada uma dessas curvas é comparada individualmente com os dados experimentais nas Figuras 18 e-m). O objetivo dessa figura foi mostrar que, assim como a conversão e o número de partículas, também o peso molecular foi proporcional ao teor de SDS na alimentação. Resultados mais próximos aos dos pesos moleculares médios experimentais foram obtidos para o valor da constante de transferência de cadeia para o estireno indicado em Massebeuf et al. (2003), ou seja, $k_{fm} = 9,35 \times 10^{-3}$ mol/l.s.

Cheung e Gaddan (2000)

Cheung e Gaddan (2000) apresentaram resultados de conversão do estireno a 70 °C em um trabalho cujo objetivo era avaliar o efeito da utilização de ultrassom na formação de radicais livres na polimerização em emulsão. A formulação empregada na polimerização é mostrada na Tabela 18.

Tabela 18: Formulação Empregada na Polimerização em Emulsão do Estireno por Cheung e Gaddan (2000).

Temperatura	70 °C
Monômero	60 g
Água	540 g
Iniciador (KPS)	0,06 g
Emulsificante (SDS)	3 g

A Figura 19 (a) compara os valores de conversão obtidos experimentalmente com os simulados, para a reação com iniciador convencional. Uma boa concordância foi observada. Para esse sistema, o programa computacional indicou que, aos 66 min, o intervalo I passou direto para o intervalo III, isto é, as gotas de monômero desapareceram antes que a formação das partículas tivesse cessado, um fenômeno que tem sido observado na literatura para alguns sistemas (Gilbert, 1995). Nesse caso, o número final de partículas de polímero por litro de água formado foi igual a 7×10^{16} (Figura 19 b).

As Figuras 19 (c) e (d) mostram os perfis do diâmetro das partículas e pesos moleculares médios, respectivamente.

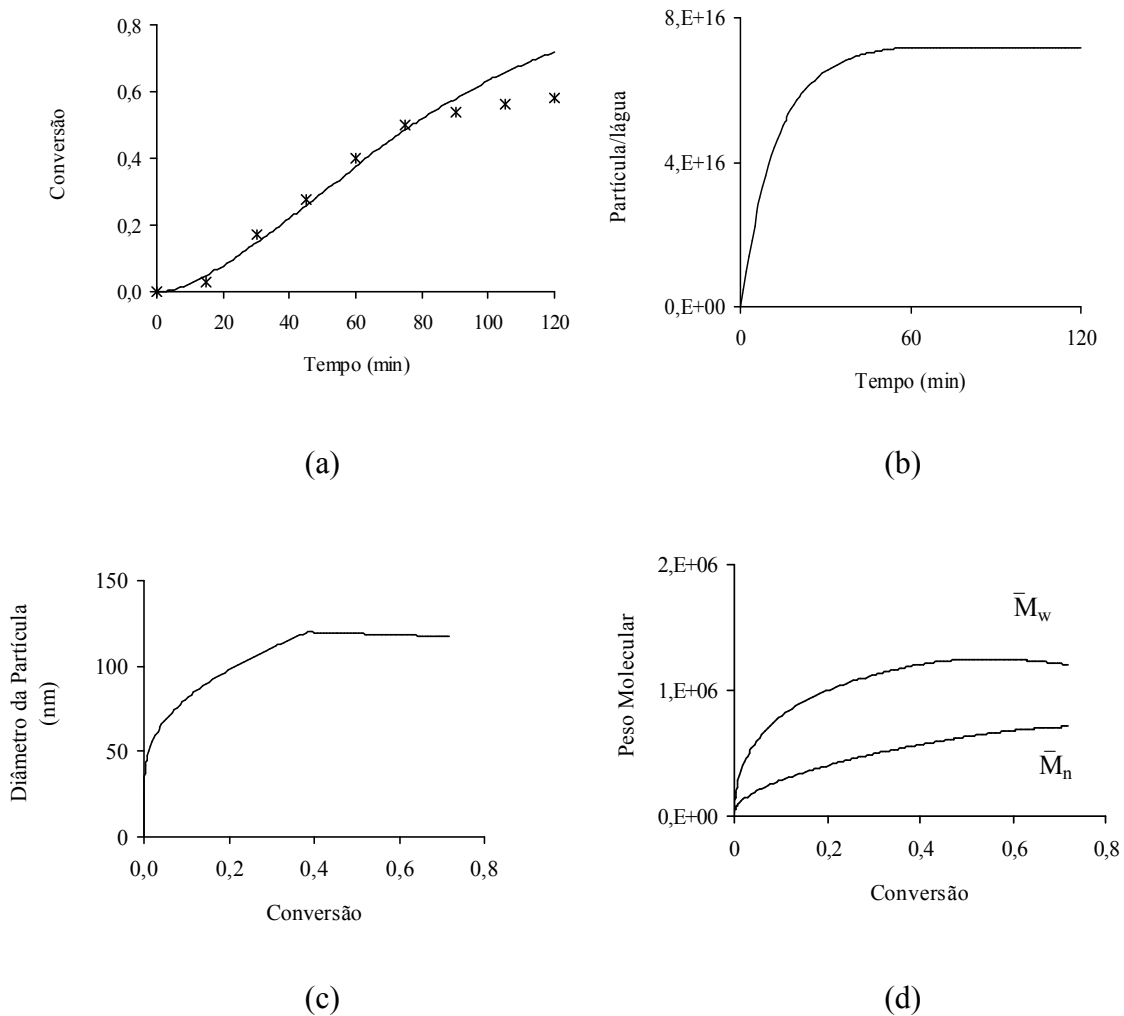


Figura 19: Polimerização em Emulsão do Estireno: (a) Conversão *versus* Tempo, (b) N_p *versus* Tempo, (c) Diâmetro das Partículas *versus* Conversão e (d) Pesos Moleculares Médios *versus* Conversão. Condições Iniciais: Monômero = 60 g, Iniciador = 0,06 g, Emulsificante = 3 g, Água = 540 g, Temperatura = 343,15 K. Dados Experimentais de Cheung e Gaddam (2000).

Cunningham et al. (2000)

A Tabela 19 mostra a formulação empregada nos experimentos de Cunningham et al. (2000).

Tabela 19: Formulação Utilizada nos Experimentos de Polimerização em Emulsão do Estireno por Cunningham et al. (2000).

Temperatura	60 °C
Estireno	204,50 g
Água	545,50 g
Emulsificante (SLS)	2,50 g
Iniciador (KPS)	0,54 g

A Figura 20 compara valores experimentais de conversão (Figura 20 a) e pesos moleculares médios (Figuras 20 e-f) com as predições do modelo. Uma boa concordância foi observada em ambos os casos.

Na Figura 20, também é possível observar outros resultados das simulações. A Figura 20 (b) mostra o perfil do número de partículas com o tempo. O intervalo I terminou aos 6 min, com $N_p = 3,63 \times 10^{17}$ partículas/l_{água} a uma conversão de 4%. O intervalo II terminou aos 47 min, com 39% de conversão (conversão crítica).

Foram obtidas partículas com 101 nm de diâmetro ao final do processo (Figura 20 c). O número médio de radicais por partícula, mostrado na Figura 20 (d), aumentou após 60% de conversão, o que pode ser decorrência do efeito gel (Friis e Hamielec, 1973). O índice de polidispersidade (PDI) manteve-se em torno de 1,5 e ao final do processo foi igual a 1,8 (Figura 20 g).

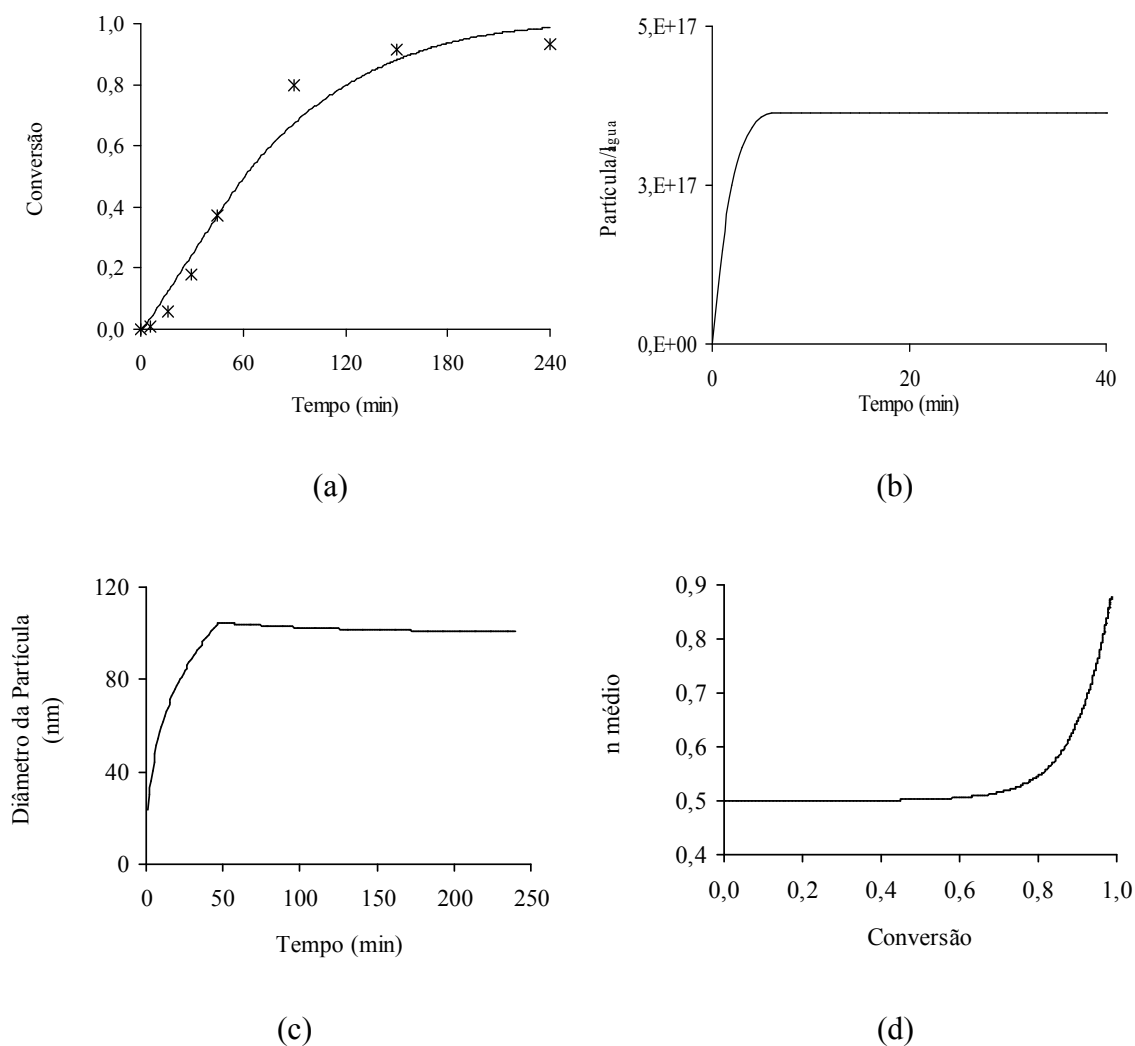
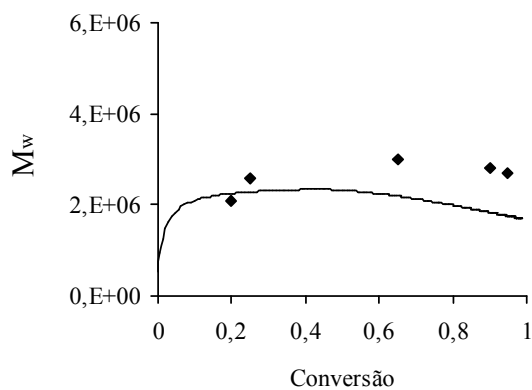
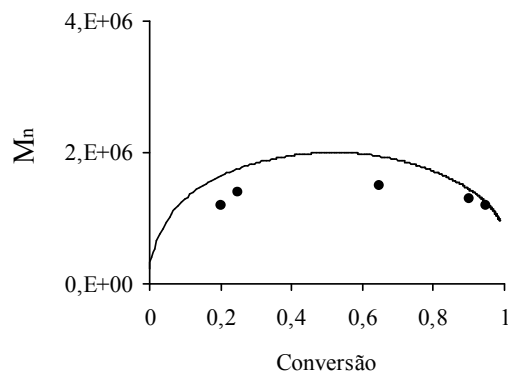


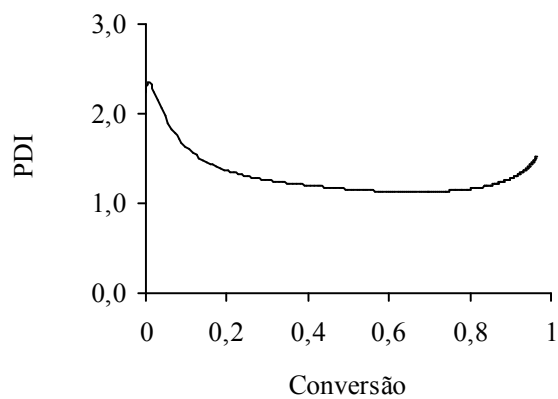
Figura 20: Polimerização em Emulsão do Estireno: (a) Conversão *versus* Tempo, (b) Número de Partículas de Polímero por Volume de Água *versus* Tempo, (c) Diâmetro da Partícula *versus* Tempo e (d) $\bar{n}$ *versus* Conversão. Condições Iniciais: Monômero = 204,50 g, Iniciador = 0,54 g, Emulsificante = 2,50 g, Água = 545,50 g, $T = 333,15$ K. As Linhas são Resultados das Simulações e os Pontos são Dados Experimentais de Cunningham et al. (2000).



(e)



(f)



(g)

Figura 20: Continuação, sendo: (e) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão, (f) Peso Molecular Número Médio *versus* Conversão e (g) Índice de Polidispersidade *versus* Conversão.

Bataille et al. (1984)

A formulação empregada nos experimentos de Bataille et al. (1984) é mostrada na Tabela 20.

Tabela 20: Formulação Empregada na Polimerização em Emulsão do Estireno por Bataille et al. (1984).

Temperatura	60 °C
Monômero	300 g
Água	700 g
Emulsificante (SLS)	14,28 g
Iniciador (KPS)	7,07 g

Os resultados de conversão e peso molecular mássico médio ($\overline{M}_w$) obtidos pelo programa desenvolvido são comparados aos valores experimentais de Bataille et al. (1984) nas Figuras 21 (a) e (b), respectivamente. Uma boa concordância foi observada em ambos os casos.

A Figura 21 (c) mostra o diâmetro das partículas obtido por meio das simulações. Ao final do processo, foram encontrados diâmetros iguais a 54 nm e $3,55 \times 10^{18}$ partículas/l_{água}.

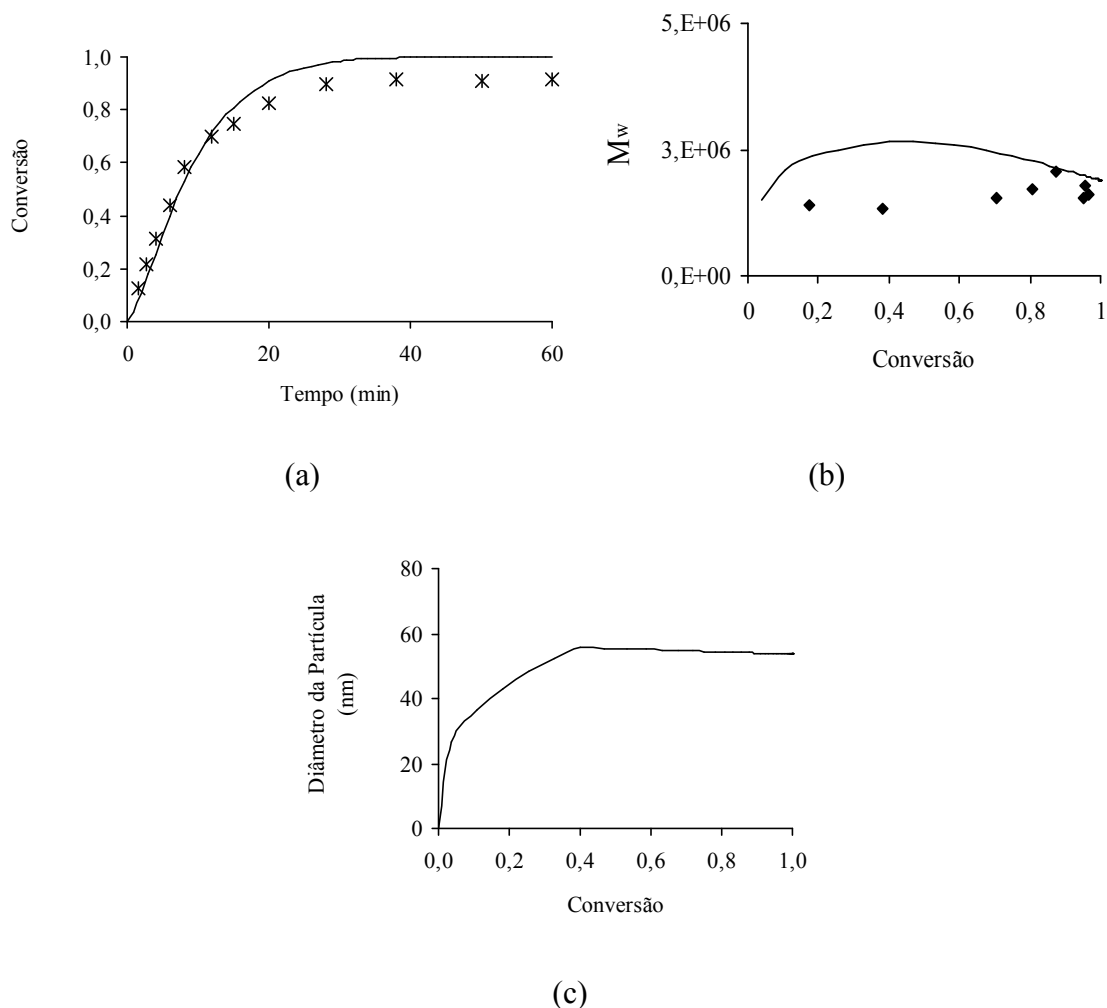


Figura 21: Polimerização em Emulsão do Estireno: (a) Conversão *versus* Tempo, (b) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão e (c) Diâmetro da Partícula de Polímero *versus* Conversão. Condições Iniciais: Monômero = 300 g, Iniciador = 7,07 g, Emulsificante = 14,28 g, Água = 700 g, Temperatura = 333,15 K. Os Pontos são Dados Experimentais de Bataille et al. (1984) e as Linhas Representam Simulações Computacionais.

Zeaiter et al. (2001)

A Figura 22 compara os valores experimentais de conversão de Zeaiter et al. (2001) com as previsões do modelo para uma operação em regime semibatelada. A receita empregada é mostrada na Tabela 21. Uma quantidade igual a 17,1% da massa total de monômero foi alimentada no início do processo e após 25 min o restante do monômero foi adicionado continuamente ao reator.

Como pode ser observado na Figura 22, o modelo conseguiu prever o perfil da conversão. O pico de conversão está relacionado ao momento do início da adição do monômero.

Tabela 21: Formulação Empregada na Polimerização em Emulsão do Estireno por Zeaiter et al. (2001).

Temperatura	70 °C
Monômero	166,6 g
Água	531,66 g
Emulsificante (SLS)	1,03 g
Iniciador (KPS)	1,16 g
$F_{estireno}$	2×10^{-4} mol/s

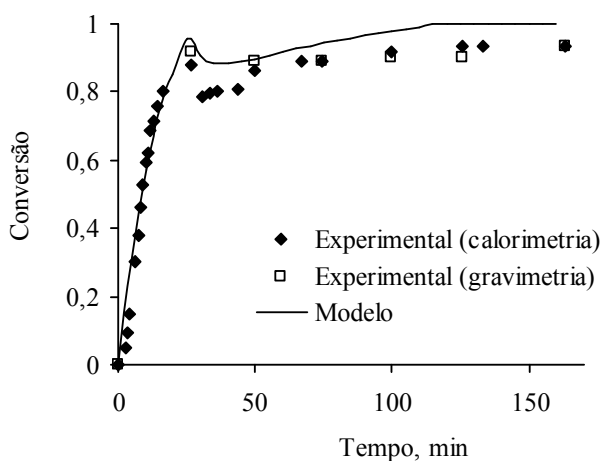


Figura 22: Conversão do Monômero *versus* Tempo para a Polimerização em Emulsão do Estireno em Regime Semi-Batelada sendo as Condições Iniciais: Monômero = 166,40 g, Iniciador = 1,16 g, Emulsificante = 1,03 g, Água = 531,66 g, Temperatura = 343,15 K. Adição Contínua de 2×10^{-4} mol/s de Estireno após 25 min de Reação. Dados Experimentais de Zeaiter et al. (2001).

3.5 - Copolimerização

O modelo determinístico utilizado para homopolimerização em emulsão foi ampliado para a copolimerização em emulsão. A copolimerização é uma alternativa utilizada quando se busca melhoria nas propriedades do material.

Neste trabalho, o sistema estudado envolve estireno e metacrilato de metila. Embora o copolímero formado apresente uma grande rigidez, esse sistema tem sido bastante estudado e uma boa quantidade de parâmetros cinéticos para a sua modelagem matemática está disponível na literatura.

Inicialmente neste capítulo, uma revisão bibliográfica sobre o assunto será apresentada. A seguir, as equações utilizadas no modelo determinísticos serão mostradas. O programa desenvolvido e os resultados obtidos serão mostrados em seguida.

3.5.1 - Revisão Bibliográfica

A Tabela 22 mostra alguns dos principais trabalhos publicados sobre a copolimerização em emulsão do estireno com metacrilato de metila, que é o sistema estudado nesse trabalho. Um dos exemplos citados na Tabela 22 é o modelo matemático de Forcada e Asúa (1990). Esse modelo considera a emulsão não semeada (isto é, desde o início do intervalo I. Modelos para a polimerização semeada consideram apenas os intervalos II e III) e leva em conta os efeitos gel e vítreo. A validação do modelo de Forcada e Asúa (1990) foi feita com dados experimentais obtidos pelos próprios autores. O cálculo dos pesos moleculares numérico e mássico médios foi descrito em um segundo artigo (Forcada e Asua, 1991), utilizando-se um modelo matemático complementar, sendo a modelagem para os pesos moleculares médios validada para apenas alguns dados experimentais. Um ponto positivo do artigo de Forcada e Asúa (1990) é que ele mostra valores de uma grande quantidade dos parâmetros cinéticos.

Em seu artigo, Gao e Penlidis (2002) estenderam o modelo de homopolimerização para copolimerização em emulsão e validaram o modelo com dados experimentais da

literatura. Em um outro artigo (Barclay et al., 2002), o mesmo grupo de pesquisadores ampliou o trabalho com a copolimerização, validando o modelo para outros sistemas poliméricos.

Tabela 22: Exemplos de Artigos Sobre Copolimerização em Emulsão do Estireno/Metacrilato de Metila.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Alhamad et al. (2005)	Univ of Sydney, Austrália	Modelagem, otimização e parte experimental. Análise da conversão, do diâmetro médio das partículas, da distribuição da fração de volume das partículas, dos pesos moleculares e da distribuição de pesos moleculares. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 70-85\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator semibatelada.
Araújo et al. (2001)	Rhodia e Univ. de São Paulo, Brasil, CID-GIRSA, México e Univ. of Wisconsin, EUA	Modelagem e experimental. Além do estireno, metacrilato de metila e outros sistemas poliméricos foram estudados. Um planejamento de experimentos (DOE) foi realizado. Iniciador = APS. Emulsificante = SLS. $T = 60-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Barclay et al. (2003)	Univ. of Waterloo	Simulação. Refinamento do simulador desenvolvido por Gao e Penlidis (2002).
Canegallo et al. (1993)	Politecnico di Milano e Univ. degli Studi di Padova, Itália	Experimental. Utilização da técnica de densitometria <i>on-line</i> para monitoramento da conversão. A homopolimerização do estireno e metacrilato de metila e a copolimerização da acrilonitrila com metacrilato de metila e do acetato de vinila com metacrilato de metila também são estudadas. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.
Chen e Wu (1988)	National Tsing Hua Univ., China	Modelagem matemática para a distribuição de tamanho de partícula (PSD). O modelo é uma extensão de outro modelo da literatura para homopolimerização. O sistema estireno-butadieno também é estudado.
Crowley e Choi (1999)	Univ. of Maryland, EUA	Modelagem e otimização. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator semibatelada.
Dubé et al. (1997)	Univ. of Ottawa, Univ. of Waterloo e McMaster Univ., Canadá	Modelagem matemática aplicável a vários sistemas multicomponente em reatores batelada, semibatelada e contínuo.
Forcada e Asúa (1985)	Univ. del País Vasco, Espanha	Modelagem matemática e cálculo da distribuição da sequência do copolímero (microestrutura do copolímero).
Forcada e Asúa (1990)	Univ. del País Vasco, Espanha	Modelagem e experimental. Análise da conversão global, do número de partículas, do coeficiente de dessorção, número médio de radicais por partícula e diâmetro das partículas. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator batelada.

Tabela 22: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Forcada e Asua (1991)	Univ. del País Vasco, Espanha	Modelagem e experimental. Modelo para peso molecular médio.
Gao e Penlidis (2002)	Univ. of Waterloo, Canadá	Programa computacional e validação com diversas fontes da literatura. A homopolimerização para estireno, acetato de vinila e monômeros acrílicos também foi estudada.
Goldwasser e Rudin (1982)	Univ. of Waterloo, Canadá	Modelagem e experimental. Determinação de vários parâmetros como constante de transferência de cadeia para monômero, fração de volume de monômero nas partículas e razão de reatividade. Dados experimentais da copolimerização em massa a 60 °C também foram obtidos. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 44 \pm 1$ °C. Reator batelada.
Gugliotta et al. (1995)	Univ. del País Vasco, Espanha	Simulação. Análise de vários modelos da literatura para o particionamento do monômero entre fase aquosa e partícula. Uma grande quantidade de parâmetros é mostrada. Outros sistemas também são considerados: acrilato de butila/estireno, acetato de vinila/acrilato de metila e acetato de vinila/ acrilato de butila. Reator batelada.
Nomura (1982, 1983)	Fukui Univ. e Kyoto Univ., Japão	Trabalhos experimentais e de modelagem investigando vários aspectos do processo como a dessorção de radicais das partículas e o número médio de radicais por partícula. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ °C. Reator batelada.
Saldívar e Ray (1997)	Univ. of Wisconsin, EUA	Modelagem e experimental. Um planejamento de experimentos foi realizado. O modelo inclui o cálculo da distribuição de tamanho de partículas. Dados experimentais de conversão, diâmetro médio das partículas e peso molecular mássico. As copolimerizações do etileno com acetato de vinila em semibatelada e acrilato de metila com acetato de vinila em CSTR também foram estudados. Iniciador = KPS. Emulsificante = SLS. $T = 50$ e 60 °C. Reator batelada e CSTR.
Saldívar et al. (2001)	Rhodia e Univ. de São Paulo, Brasil, CID-GIRSA, México e Univ. of Wisconsin, EUA	Simulação e experimental. O modelo de Araújo et al. (2001) foi usado. Outros monômeros também foram estudados para a copolimerização com o estireno: acrilato de butila, butadieno e ácido acrílico. Dados das simulações para conversão e diâmetro médio das partículas foram comparados aos experimentais. $T = 60$ e 70 °C. Reator batelada.

Tabela 22: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Suddaby (1996)	Univ. of Warwick, Reino Unido	Experimental. Investigação da utilização de agentes de transferência de cadeia para o controle do peso molecular. Dados de conversão, índice de polidispersidade, peso molecular numérico médio e composição do copolímero. A polimerização do metacrilato de metila também foi estudada. Iniciador = 4,4'-azobis(4-ácido cianoaléico). Emulsificante = Aerosol OT-100 (AOT). $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reator semibatelada.

APS = persulfato de amônio

KPS = persulfato de potássio

SLS = lauril sulfato de sódio

3.5.2 - Modelagem Determinística

O programa desenvolvido se baseou principalmente nas equações matemáticas mostradas em Gao e Penlidis (2002), Forcada e Asúa (1990) e Alhamad et al. (2005). O programa foi uma ampliação do programa de homopolimerização discutido anteriormente.

As reações envolvidas em uma copolimerização são mostradas na Figura 23: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia para monômero. A transferência de cadeia para polímero não foi considerada.

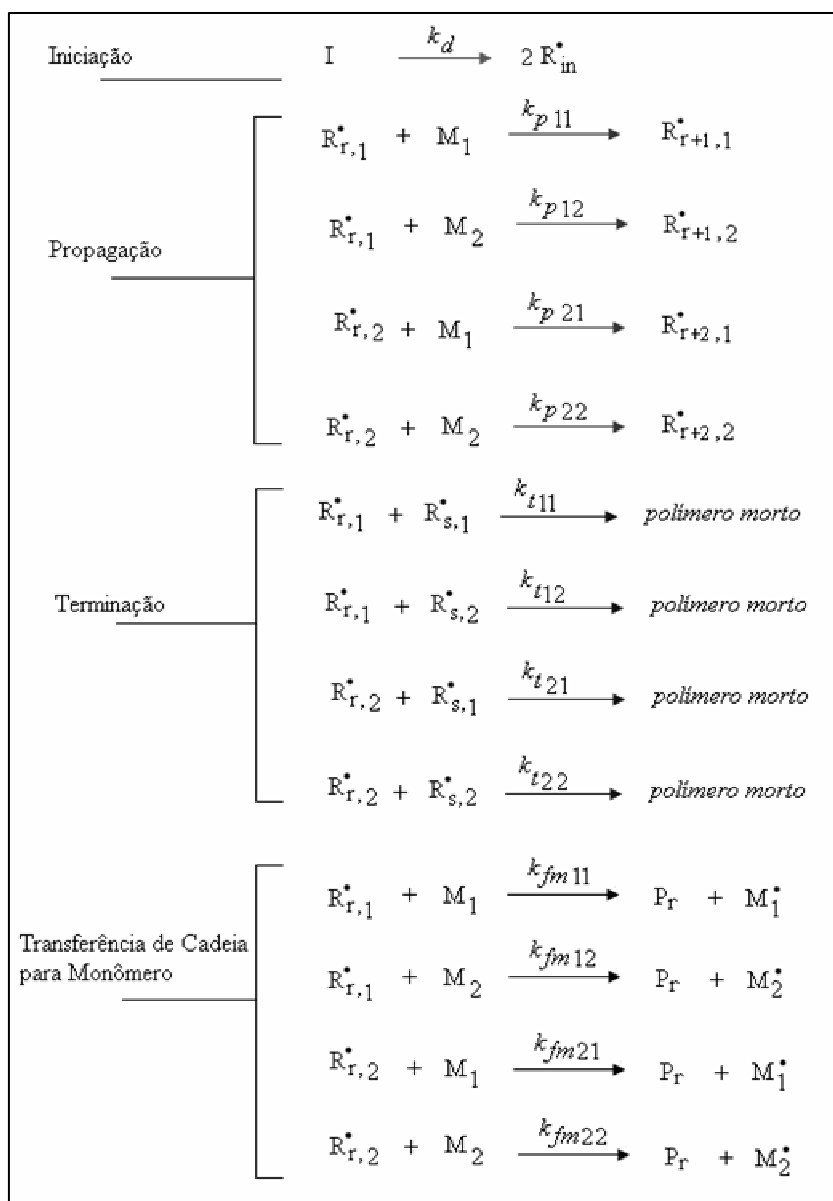


Figura 23: Reações em uma Copolimerização.

As constantes cinéticas nas fases orgânica e aquosa foram obtidas por meio do método das pseudo-constantes cinéticas, que também é conhecido como método do pseudo-homopolímero (Xie e Hamielec, 1993, Dubé et al., 1997).

Sendo N o número de componentes do sistema, tem-se:

$$\bar{k}_p = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{pij} \phi_i f_j = k_{pAA} \phi_A^\bullet f_A + k_{pAB} \phi_A^\bullet f_B + k_{pBA} \phi_B^\bullet f_A + k_{pBB} \phi_B^\bullet f_B \quad (105)$$

$$\bar{k}_t = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{tij} \phi_i \phi_j = k_{tAA} \phi_A^{\bullet 2} + 2\phi_A^\bullet \phi_B^\bullet + k_{tBB} \phi_B^{\bullet 2} \quad (106)$$

$$\bar{k}_{fm} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{fmij} \phi_i f_j = k_{fmAA} \phi_A^\bullet f_A + k_{fmAB} \phi_A^\bullet f_B + k_{fmBA} \phi_B^\bullet f_A + k_{fmBB} \phi_B^\bullet f_B \quad (107)$$

$$\phi_A^\bullet = \frac{k_{BA} f_A}{k_{BA} f_A + k_{AB} f_B} = \text{fração do radical do tipo A} \quad (108)$$

$$f_A = \frac{[M]_p^A}{[M]_p^A + [M]_p^B} = \text{fração de monômero A dentro da partícula} \quad (109)$$

$$\phi_B^\bullet = 1 - \phi_A^\bullet \quad (110)$$

$$f_B = 1 - f_A \quad (111)$$

Conforme discutido em Gao e Penlidis (2002), o método das pseudo-constantes cinéticas reduz o esquema cinético da copolimerização ao da homopolimerização, fazendo

com que a estrutura matemática do modelo de copolimerização apresente similaridades com o modelo envolvendo um só monômero.

A concentração do monômero i no interior da partícula foi obtida utilizando-se coeficientes de partição, k_{wp}^i :

$$[M]_p^i = \frac{k_{wp}^i}{[M]_w^i} \quad (112)$$

onde: $[M]_w^i$ é a concentração do monômero i na fase aquosa e $[M]_p^i$ é a concentração do monômero i na partícula.

Para cálculo das concentrações de monômero nas demais fases, as seguintes equações de equilíbrio podem ser utilizadas (Forcada e Asúa, 1990):

$$\phi_A^p + \phi_B^p + \phi_p^p = 1 \quad (113)$$

$$\phi_A^{aq} + \phi_B^{aq} + \phi_w^{aq} = 1 \quad (114)$$

$$\phi_A^d + \phi_B^d = 1 \quad (115)$$

$$\phi_A^{aq} V_{aq} + \phi_A^p V_p + \phi_A^d V_d = V_A \quad (116)$$

$$\phi_B^{aq} V_{aq} + \phi_B^p V_p + \phi_B^d V_d = V_B \quad (117)$$

$$\phi_w^{aq} V_{aq} = V_W \quad (118)$$

$$V_p = \frac{V_{pol}}{\phi_p^p} \quad (119)$$

onde: ϕ_i^k é a fração de volume do componente i na fase k , V_{aq} , V_p e V_d são os volumes da fase aquosa, partículas de polímero contendo monômero e gotas de monômero, respectivamente, e V_A , V_B , V_w e V_{pol} são os volumes de A , B , água e copolímero, respectivamente.

As equações anteriores são utilizadas para cálculo das concentrações de monômero nos intervalos I e II. No intervalo III, não existem gotas de monômero e portanto os termos correspondentes a essas gotas naquelas equações devem ser desconsiderados. A condição para o início do intervalo III é:

$$V_p(\phi_A^p + \phi_B^p) + V_w(\phi_A^{aq} + \phi_B^{aq}) = V_A + V_B \quad (120)$$

Número médio de radicais por partículas

O número médio de radicais por partículas, $\bar{n}$, foi calculado utilizando a solução aproximada de Ugelstad. A expressão utilizada foi obtida em Dubé et al. (1997).

$$\bar{n} = \frac{\alpha}{m + \frac{2\alpha}{m+1 + \frac{2\alpha}{m+2 + \frac{2\alpha}{m+3 + \dots}}}} \quad (121)$$

As expressões para α e m são dadas por:

$$\alpha = \frac{k_{cp} A_p ([R^\bullet] + [R^\bullet]_{des}) V_p N_A^2}{N_p^2 V_w k_t} \quad (122)$$

$$m = \frac{(k_{des} + k_{fmz} [Z]_p) V_p N_A}{N_p V_w k_t} \quad (123)$$

$$[R^\bullet]_{des} = \frac{k_{des} N_p V_w \bar{n}}{N_A k_{cp} A_p} \quad (124)$$

Dessorção de radicais

A dessorção na copolimerização em emulsão pode ser calculada como (Gao e Penlidis, 2002):

$$k_{des} = k_{desA} + k_{desB} \quad (125)$$

Para o monômero i , tem-se:

$$k_{des}^i = (k_{fmA} P_A + k_{fmB} P_B) \frac{K_0^i}{\beta^i K_0^i + k_{pA} [M]_p^A + k_{pB} [M]_p^B} \quad (126)$$

Os parâmetros K_0^i , β^i , P_A e P_B da equação anterior são calculados pelas seguintes equações:

$$K_0^i = \frac{12D_w / m_d^i d_p^2}{1 + 2D_w / m_d^i D_p} \quad (127)$$

$$\beta^i = \frac{k_{pwiB}[M]_w^B + k_{twiB}[R^\bullet]_w}{k_{pwiB}[M]_w^B + k_{twiB}[R^\bullet]_w + k_{cp}[N_p]/(N_A V_w) + k_{cm}[MIC] + k_z[Z]_w} \quad (128)$$

$$P_A = \frac{k_{pBA}[M]_p^A}{(k_{pBA}[M]_p^A + k_{pAB}[M]_p^B)} \quad (129)$$

$$P_B = 1 - P_A \quad (130)$$

Composição do Copolímero

A quantidade de monômero A na cadeia polimérica pode ser calculada por (Flory, 1953):

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (131)$$

As razões de reatividade são dadas por:

$$r_A = \frac{k_{pAA}}{k_{pAB}} \quad (132)$$

$$r_B = \frac{k_{pBB}}{k_{pBA}} \quad (133)$$

Balanços materiais

Os balanços materiais na copolimerização são mostrados a seguir, sendo que dN/dt é a variação no número de mols da espécie N , V_p é o volume total das partículas de polímero, V_w é o volume da fase aquosa e N_p é o número de partículas de polímero por volume de água e F_{Nin} e F_{Nout} são os mols de entrada e saída do componente N no reator, respectivamente.

Iniciador:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d[I]V_w + F_{in} - F_{out} \quad (134)$$

Monômeros:

$$\frac{dA}{dt} = F_{Ain} - R_{pAp}V_p - R_{pAw}V_w - F_{Aout} \quad (135)$$

$$\frac{dB}{dt} = F_{Bin} - R_{pBp}V_p - R_{pBw}V_w - F_{Bout} \quad (136)$$

As taxas de polimerização na partícula e na fase aquosa, para os componentes A e B , utilizadas nas equações de balanço são definidas pelas equações a seguir.

$$R_{pAp} = Y_o \frac{k_{pAA}k_{pBB}(r_A[M]_p^A[M]_p^A + [M]_p^A[M]_p^B)}{k_{pBB}r_A[M]_p^A + k_{pAA}r_B[M]_p^B} \quad (137)$$

$$R_{pBp} = Y_o \frac{k_{pAA}k_{pBB}(r_B[M]_p^B[M]_p^B + [M]_p^A[M]_p^B)}{k_{pBB}r_A[M]_p^A + k_{pAA}r_B[M]_p^B} \quad (138)$$

onde:

$$Y_o = \frac{\bar{n}N_p}{V_pN_A} \quad (139)$$

$$R_{pAw} = [R^\bullet]_w \frac{k_{pAA}k_{pBB}(r_A[M]_w^A[M]_w^A + [M]_w^A[M]_w^B)}{k_{pBB}r_A[M]_w^A + k_{pAA}r_B[M]_w^B} \quad (140)$$

$$R_{pBw} = [R^\bullet]_w \frac{k_{pAA}k_{pBB}(r_B[M]_w^B[M]_w^B + [M]_w^A[M]_w^B)}{k_{pBB}r_A[M]_w^A + k_{pAA}r_B[M]_w^B} \quad (141)$$

onde: r_A e r_B são as razões de reatividade ($r_A = k_{pAA}/k_{pAB}$ e $r_B = k_{pBB}/k_{pBA}$).

Polímeros:

$$\frac{dPol_A}{dt} = R_{pAp}V_p + R_{pAw}V_w \quad (142)$$

$$\frac{dPol_B}{dt} = R_{pBp}V_p + R_{pBw}V_w \quad (143)$$

Variação do Volume

O volume total das partículas de polímero (incluindo polímero e monômero) quando as gotas de monômero estão presentes (intervalos I e II) e ausentes (intervalo III) do sistema é dado pelas Equações 144 e 145, respectivamente (Dubé et al., 1996).

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{\sum_{i=A}^B MW_i (R_{pip} V_p + R_{piw} V_w)}{\phi_p \rho_p} \quad (144)$$

$$\frac{dV_p}{dt} = \frac{\sum_{i=A}^B MW_i R_{piw} V_w}{\rho_p} - \sum_{i=A}^B MW_i R_{pip} V_p \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_p} \right) \quad (145)$$

onde: MW_i é a massa molar do componente i , ρ_i é a densidade do monômero i e ρ_p é a densidade do polímero.

A conversão global foi calculada como:

$$x = \frac{[M]_o - [M]_t}{[M]_o} \quad (146)$$

onde: $[M]_t$ é a concentração de monômero no tempo t .

Pesos Moleculares

Os pesos moleculares médios foram obtidos por meio da equação de distribuição de peso molecular (Alhamad et al., 2005).

$$\bar{M}_w = \frac{\int M^2 P(M) dM}{\int M P(M) dM} \quad (147)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\int M P(M) dM}{\int P(M) dM} \quad (148)$$

onde: $P(M)$ é a distribuição de pesos moleculares.

A distribuição de pesos moleculares instantânea é dada pela Equação 149. A distribuição de pesos moleculares acumulada é a soma das distribuições instantâneas.

$$P_{inst}(M) = (k_{fm}[M]_p + \bar{\rho})\bar{n} \exp\left[\frac{-(\bar{k}_{fm}[M]_p + \rho)}{\bar{k}_p[M]_p} \frac{M}{MW}\right] \quad (149)$$

onde: MW é a massa molar média dos monômeros e $\bar{\rho}$ é a taxa média de entrada de radicais na partícula de polímero.

$$MW = f_A MW_A + f_B MW_B \quad (150)$$

$$[M]_p = P_A [M]_p^A + P_B [M]_p^B \quad (151)$$

Expressões para f_A e P_A foram mostradas anteriormente.

Efeitos Difusionais

As constantes de terminação levando em conta o efeito gel (que afeta as reações de terminação durante toda a polimerização em emulsão) são (Forcada e Asúa, 1990, Alhamad et al., 2005):

$$k_t = k_{t0}g \quad (152)$$

onde: k_{t0} é a constante de terminação inicial e g é um fator que leva em conta as limitações difusionais e que pode ser calculado pela Equação 116.

$$g = (g_A g_B)^{1/2} \quad (153)$$

onde: g_A e g_B são os termos de efeito gel para a homopolimerização do estireno e metacrilato de metila, respectivamente, e podem ser calculados pelas equações a seguir (expressões dadas em Forcada e Asúa, 1990).

$$g_A = \left[\frac{1}{1-x} \exp(-6,59x - 1,896x^2) \right]^2 \quad (154)$$

$$g_B = [\exp(-0,94x - 3,87x^2 + 0,49x^3)]^2 \quad (155)$$

onde: x é a conversão.

Os efeitos difusionais para a propagação (efeito vítreo) foram calculados pelas equações mostradas em Alhamad et al. (2005).

$$k_{p,A} = \frac{k_{p,Ao} k_{difA}}{k_{p,Ao} + k_{difA}} \quad (156)$$

$$k_{p,B} = \frac{k_{p,Bo} k_{difB}}{k_{p,Bo} + k_{difB}} \quad (157)$$

$$k_{difA} = 4\pi\sigma_A(D_{mA} + D_{rdA}) \quad (158)$$

$$k_{difB} = 4\pi\sigma_B(D_{mB} + D_{rdB}) \quad (159)$$

onde: σ é o raio de van der Waals do monômero.

$$D_{mA} = 10^{0,417-29,51\phi_{pA}+53,14\phi_{pA}^2-36,03\phi_{pA}^3}, \text{ para } \phi_{pA} < 0,8 \quad (160)$$

$$D_{mA} = 9 \times 10^{-8} \exp(-19,16\phi_{pA}), \text{ para } \phi_{pA} \geq 0,8 \quad (161)$$

$$D_{mB} = 10^{-4,386-3,2\phi_{pB}+9,049\phi_{pB}^2-12,079\phi_{pB}^3}, \text{ para } \phi_{pB} < 0,8 \quad (162)$$

$$D_{mB} = 75,651 \exp(-42,271\phi_{pB}), \text{ para } \phi_{pB} \geq 0,8 \quad (163)$$

onde: ϕ_p é a fração de volume de polímero.

$$D_{rdA} = 0,167 k_{p,A0} [M]_p^A \alpha_m^2 \quad (164)$$

$$D_{rdB} = 0,167k_{p,B0}[M]_p^B \alpha_m^2 \quad (165)$$

onde: α_m é a razão entre a raiz quadrada média da distância e a raiz quadrada do número de unidades de monômero na cadeia polimérica.

3.5.3 - Simulações Computacionais

Foi desenvolvido um programa em linguagem Fortran para a modelagem matemática da copolimerização em emulsão do estireno-metacrilato de metila, o qual foi uma ampliação do programa para a homopolimerização. Para resolução do sistema de equações diferenciais, no entanto, foi empregado o método de Gear da Library do Fortran (subrotina DIVPAG). Detalhes sobre o método numérico podem ser encontrados no Apêndice.

A Figura 24 mostra uma representação do programa computacional.

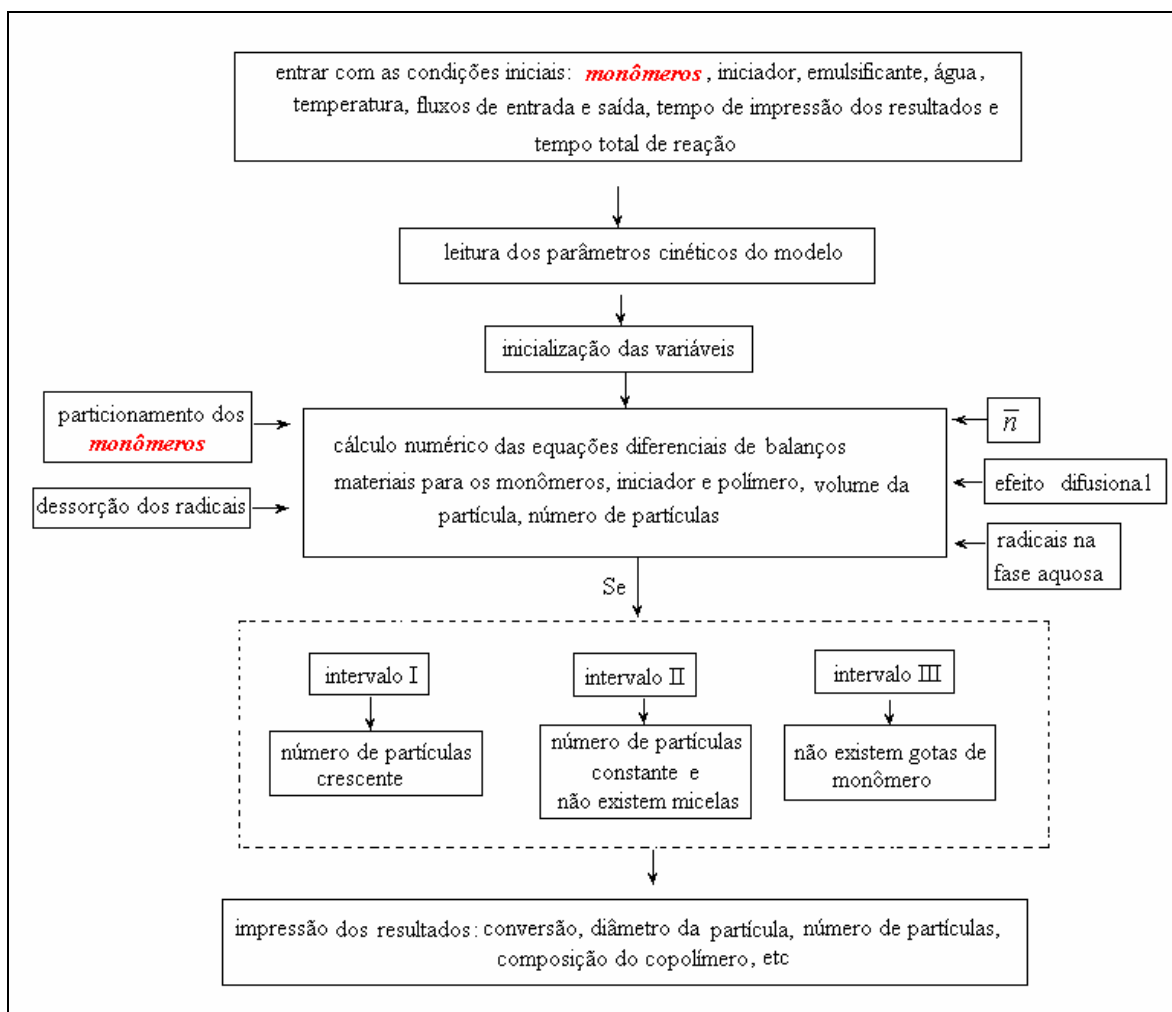


Figura 24: Representação do Programa para Modelagem Determinística da Copolimerização em Emulsão.

3.5.3.1 - Propriedades Físicas e Constantes de Taxa

Nas simulações computacionais, o emulsificante empregado foi o laurilsulfato de sódio (SLS) e o iniciador, persulfato de potássio.

A Tabela 23 mostra os valores das propriedades físicas e constantes de taxa para a modelagem da copolimerização em emulsão do estireno-metacrilato de metila encontrados na literatura. Para os parâmetros para os quais foram encontradas expressões matemáticas na literatura, são citados também os valores a 50 °C a fim de permitir uma comparação entre os diversos valores encontrados. Os valores utilizados nas simulações estão indicados

por um asterisco. O parâmetro F , que leva em conta a eficiência na absorção de radicais, foi considerado um parâmetro ajustável do modelo.

Tabela 23: Propriedades Físicas e Constantes de Taxa Referentes à Copolimerização do Estireno com Metacrilato de Metila em Emulsão.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
k_{pAA}	constante da taxa de propagação - estireno com estireno, l/mol.s	$2 \times 10^{7,63} \exp[-32500/(8,314T)]$	475,9 ⁽¹⁾
			173 ^{(2)*}
			900 ⁽³⁾
		$1,259 \times 10^7 \exp\{-6927/[R(T+273)]\}$	258,6 ⁽²²⁾
k_{pBB}	constante da taxa de propagação - MMA com MMA, l/mol.s	$3 \times 10^{6,4} \exp[-22200/(8,314T)]$	2040,5 ⁽¹⁾
			456,9 ^{(2)*}
			15900 ⁽³⁾
			580 ⁽²²⁾
k_{pAB}	constante da taxa de propagação - estireno com MMA, l/mol.s	k_{pAA}/r_A	1016,8 ⁽¹⁾
			370 ^{(2)*}
			3600 ⁽³⁾
k_{pBA}	constante da taxa de propagação - MMA com estireno, l/mol.s	k_{pBB}/r_B	4426,1 ⁽¹⁾
			991 ^{(2)*}
			28900 ⁽³⁾
k_{tAA}	coeficiente da taxa de terminação - estireno com estireno, l/mol.s	$1,703 \times 10^9 \exp[-9463,86/(8,314T)]$	5×10^7 ^{(3) *}
			5×10^7 ⁽²⁾
			$2,5 \times 10^8$ ⁽³⁾

Tabela 23: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
k_{tBB}	coeficiente da taxa de terminação - MMA com MMA, l/mol.s	$9,8 \times 10^7 \exp[-2931,58/(8,314T)]$	$3,29 \times 10^7$ ^{(1) *}
			$2,22 \times 10^7$ ⁽²⁾
			1×10^7 ⁽³⁾
k_{tAB}	coeficiente da taxa de terminação - estireno com MMA, l/mol.s	k_{tAA}/r_A	1×10^8 ^{(1) *}
			$3,33 \times 10^7$ ⁽²⁾
			5×10^7 ⁽³⁾
k_{tBA}	coeficiente da taxa de terminação - MMA com estireno, l/mol.s	k_{tBB}/r_B	7×10^7 ^{(1) *}
			$3,33 \times 10^7$ ⁽²⁾
			5×10^7 ⁽³⁾
m_{dA}	coeficiente de partição do estireno entre partículas de polímero e fase aquosa		1800 ^{(2) *}
			1200 ⁽³⁾
m_{dB}	coeficiente de partição do MMA entre partículas de polímero e fase aquosa		38 ^{(2) *}
			$3,6$ ⁽³⁾
D_w	coeficiente de difusão na fase aquosa, dm^2/s		10^{-8} ^{(2) *}
D_p	coeficiente de difusão nas partículas de polímero, dm^2/s		10^{-8} ^{(2) *}

Tabela 23: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
r_A	razão de reatividade		0,468 ⁽²⁾ *
			0,25 ⁽³⁾
			0,44 ⁽⁴⁾
			0,45 ^(5,6)
			0,501 ⁽²²⁾
r_B	razão de reatividade		0,461 ⁽²⁾ *
			0,55 ⁽³⁾
			0,46 ⁽⁴⁾
			0,47 ⁽⁵⁾
			0,53 ⁽⁶⁾
			0,472 ⁽²²⁾
k_{fAA}	coeficiente da taxa de transferência de cadeia para monômero - estireno com estireno, l/mol.s	$k_{pAA} \times 10^{-0,658} \exp[-23400/(8,314T)]$	1,73x10 ⁻² ⁽¹⁾ *
			2,7x10 ⁻³ ⁽²⁾
			6,75x10 ⁻² ⁽³⁾
k_{fBB}	coeficiente da taxa de transferência de cadeia para monômero - MMA com MMA, l/mol.s	$4 \times 10^{5,3} \exp[-45900/(8,314T)]$	3,04x10 ⁻² ⁽¹⁾ *
			8,22x10 ⁻³ ⁽²⁾
			3,975x10 ⁻¹ ⁽³⁾
k_{fAB}	coeficiente da taxa de transferência de cadeia para monômero - estireno com MMA, l/mol.s	k_{fAA}/r_A	3,69x10 ⁻² ⁽¹⁾ *
			38,5x10 ⁻³ ⁽²⁾
			3,972x10 ⁻² ⁽³⁾

Tabela 23: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
k_{fBA}	coeficiente da taxa de transferência de cadeia para monômero - MMA com estireno, l/mol.s	k_{fBB}/r_B	$6,59 \times 10^{-2}$ (1) *
			$10,54 \times 10^{-3}$ (2)
			$6,75 \times 10^{-3}$ (3)
MW_A	massa molar do estireno		104,2 *
MW_B	massa molar do metacrilato de metila		100,3 *
MW_{Emul}	massa molar do emulsificante SLS		288,35 (8)*
MW_I	massa molar do iniciador KPS		271,3 *
ρ_w	densidade da água, g/l	$-3,6 \times 10^{-3}(T^2) + 1,9331T + 742,11$	991 (7)*
ρ_A	densidade do estireno, g/l	$94,9 - 1,28(T - 273,15)$	885 (8)
			878 (9)
		$923,6 - 0,887(T - 273,15)$	879,25 (1, 10, 11, 12)*
			879,3 (13)
			909 (14)
		$924 - 0,918(T - 273,15)$	878 (15, 16, 17)
			1178 (1)
			903 (22)
		$919,3 - 0,665(T - 273,15)$	886 (23)
ρ_B	densidade do MMA, g/l		909 (1)*
			936 (5b)

Tabela 23: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
ρ_{polA}	densidade do poliestireno, g/l	$1084,8-0,605(T-273,15)$	1054,55 ^{(15)*}
			1044 ⁽⁹⁾
		$1050,1-0,621(T-273,15)$	1019,95 (1, 10, 11, 12)
		$1050,5-2,67 \times 10^{-3}(T-253,15)$, válida para $T < 353,15K$	1050,6 ⁽¹⁷⁾
			1042,1 ⁽¹³⁾
			1050 ⁽¹⁴⁾
		$992,6-0,265(T-273,15)$	979,4 ⁽²²⁾
ρ_{polB}	densidade do PMMA, g/l		1178 ^{(1)*}
			1050 ⁽¹⁸⁾
k_{pw}	constante da taxa para propagação na fase aquosa, l/mol.s	k_p	^{(19)*}
k_{tw}	constante da taxa para terminação na fase aquosa, l/mol.s	k_t	^{(19)*}
CMC	concentração micelar crítica, mol/l		3×10^{-3} ⁽¹⁾
			2×10^{-3} ^{(2)*}
			8×10^{-3} ⁽⁵⁾
			$6,25 \times 10^{-4}$ ⁽⁵⁾
a_{sup}	área de uma micela, dm ²		$1,26 \times 10^{-13}$ ^{(2)*}
S_a	área coberta por uma molécula de emulsificante SDS, dm ² /molécula		3×10^{-17} ^{(8)*}
			$4,3 \times 10^{-15}$ ⁽²²⁾
r_{mic}	raio da micela, dm		2,5 a $5,0 \times 10^{-8}$ ^{(8)*}
R	constante dos gases, cal/mol.K	1,987	

Tabela 23: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 50 °C
j_{crit}	comprimento de cadeia crítico para o MMA		65 ^{(2)*}
			10 ⁽¹⁾
k_d	constante da taxa para decomposição do iniciador KPS, s ⁻¹	$1,5 \times 10^{-6} \exp\{-1,6148 \times 10^4 [(1/T) - (1/323,15)]\}$	$1,5 \times 10^{-6}$ ^{(20)*}
			$1,333 \times 10^{-6}$ ⁽¹⁴⁾
		$2,57 \times 10^{16} \exp(-1,68 \times 10^4/T)$	$6,8 \times 10^{-7}$ ⁽⁸⁾
		$6,6 \times 10^{16} \exp(-3,34 \times 10^4/RT)$	$1,5 \times 10^{-6}$ ⁽²¹⁾
		$2,288 \times 10^{16} \exp[-3,294 \times 10^4/R(T+273)]$	$1,17 \times 10^{-6}$ ⁽²²⁾
f	fator de eficiência do iniciador KPS		0,7 ^(10, 12)
			0,5 ^{(8)*}
σ_A	raio de van der Waals para o estireno, dm		$6,02 \times 10^{-9}$ ^{(1)*}
σ_B	raio de van der Waals para o MMA, dm		$6,02 \times 10^{-9}$ ^{(1)*}
α_m	razão entre distância e número de unidades de monômero em uma cadeia, dm		$7,4 \times 10^{-9}$ ^{(10)*}

 A = estireno B = metacrilato de metila

Iniciador = KPS

Emulsificante = SLS

 T = temperatura em K

* = valor utilizado nas simulações

(1) Alhamad et al. (2005), (2) Forcada e Asúa (1991), (3) Gugliotta et al. (1995) - não menciona a temperatura, (4) Goldwasser e Rudin (1982), (5) Saldivar et al. (2001) - ^b = a 20 °C, (6) Flory (1953), (7) Fox e McDonalds (1995), (8) Gao e Penlidis (2002), (9) Gilbert (1995), (10) Zeaiter et al. (2002), (11) Li e Brooks (1993), (12) Valappil e Georgakis (2002), (13) Liotta et al. (1997), (14) Chern (1995), (15) Hui e Hamielec (1972), (16) Marten e Hamielec (1982), (17) Herrera-Ordóñez e Olayo (2000 a), (18) Canegallo et al. (1993), (19) Barandiaran et al. (1995), (20) Meadows et al. (2003), (21) Reynhout et al. (2005), (22) Richard et al. (1989), (23) Zhang e Ray (2002 a) - homopolimerização controlada do estireno em massa

3.5.3.2 - Validação

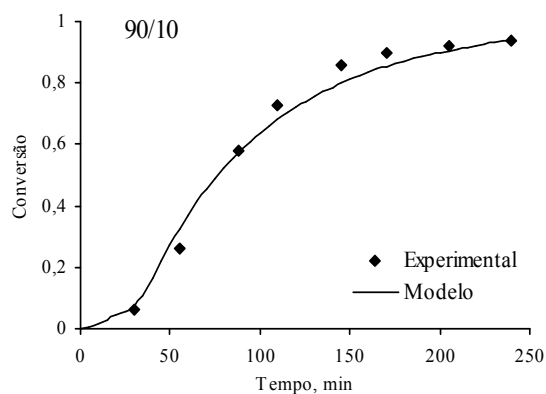
Forcada e Asúa (1990)

A Figura 25 compara os valores obtidos pelo programa desenvolvido com os valores obtidos experimentalmente por Forcada e Asúa (1990) de conversão global para quatro concentrações de alimentação dos monômeros: 90/10, 70/30, 50/50 e 30/70 $\text{mol}_{\text{estireno}}/\text{mol}_{\text{MMA}}$. A formulação empregada é mostrada na Tabela 24. Em todos os casos, uma boa concordância foi observada entre os valores simulados e os valores reais.

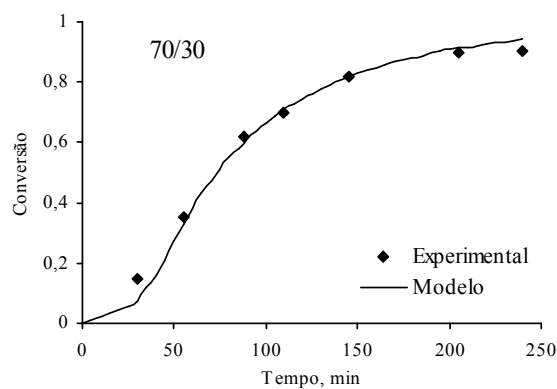
Tabela 24: Formulação Empregada na Copolimerização em Emulsão do Estireno-Metacrilato de Metila por Forcada e Asúa (1990).

Temperatura	50 °C
Monômero (estireno + MMA)	90 g
Água	270 g
Razão Molar de Estireno/MMA mol/mol	90/10, 70/30, 50/50, 30/70
Razão Mássica de Estireno/MMA, g/g	81,32/8,68, 63,74/26,26, 45,89/44,11, 27,78/62,22
Iniciador (KPS)	0,18 g
Emulsificante (SLS)	2,25 g

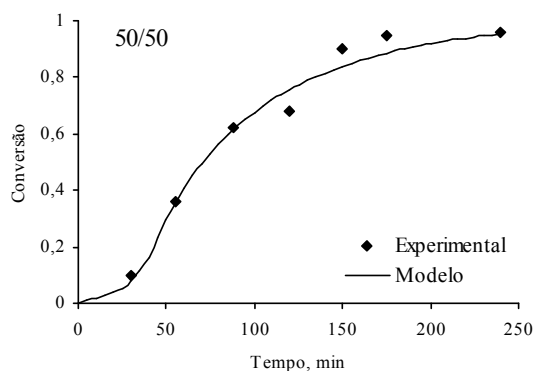
Para a concentração 90/10 em mol de estireno-metacrilato de metila (que corresponde a 81,32 g de estireno e 8,68 g de MMA), foram obtidos pelo modelo $1,24 \times 10^{18}$ partículas de polímero por litro de água. Experimentalmente, Forcada e Asúa (1990) obtiveram $1,86 \times 10^{18}$ partículas/l. Para a concentração 50/50 (que corresponde a 45,89 g de estireno e 44,11 g de MMA), foram obtidos pelo modelo $2,5 \times 10^{18}$ partículas de polímero por l de água. Experimentalmente, Forcada e Asúa (1990) obtiveram $2,9 \times 10^{18}$ partículas/l.



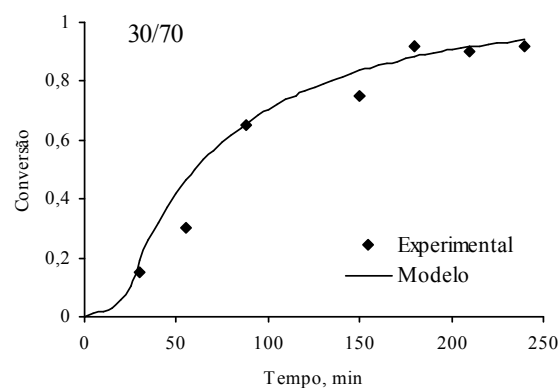
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 25: Conversão Global *versus* Tempo para a Copolimerização em Emulsão do Estireno-Metacrilato de Metila com a Razão Molar de Estireno/MMA: (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 50/50 e (d) 30/70. Condições Iniciais: Água = 270 g, Monômeros (Estireno + MMA) = 90 g, Iniciador = 0,18 g, Emulsificante = 2,25 g, $T = 323,15$ K. Dados Experimentais de Forcada e Asúa (1990).

A Figura 26 compara valores experimentais de composição cumulativa do copolímero com os resultados do modelo. Para baixas conversões, o programa gerou resultados mais distantes dos observados experimentalmente.

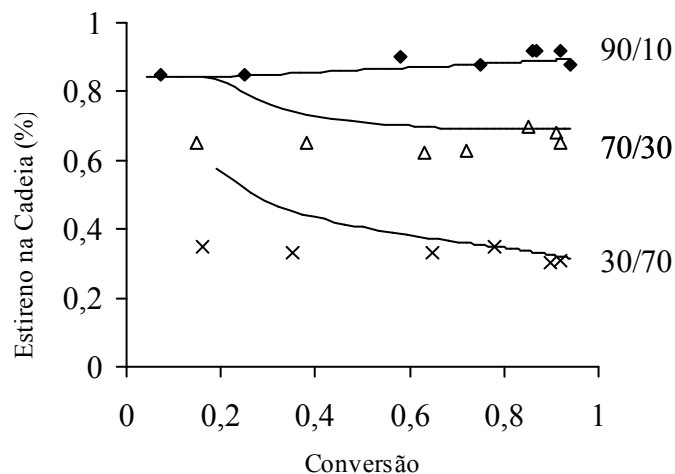


Figura 26: Conversão Global *versus* Composição do Copolímero para Copolimerização em Emulsão do Estireno-Metacrilato de Metila. Condições Iniciais: Água = 270 g, Monômeros (Estireno + MMA) = 90 g, Iniciador = 0,18 g, Emulsificante = 2,25 g, Temperatura = 323,15 K. Os Pontos são Dados Experimentais de Forcada e Asúa (1990) e as Linhas Representam o Modelo.

A Figura 27 ilustra alguns dos resultados de simulação em regime semi-batelada para alguns fluxos de entrada de estireno.

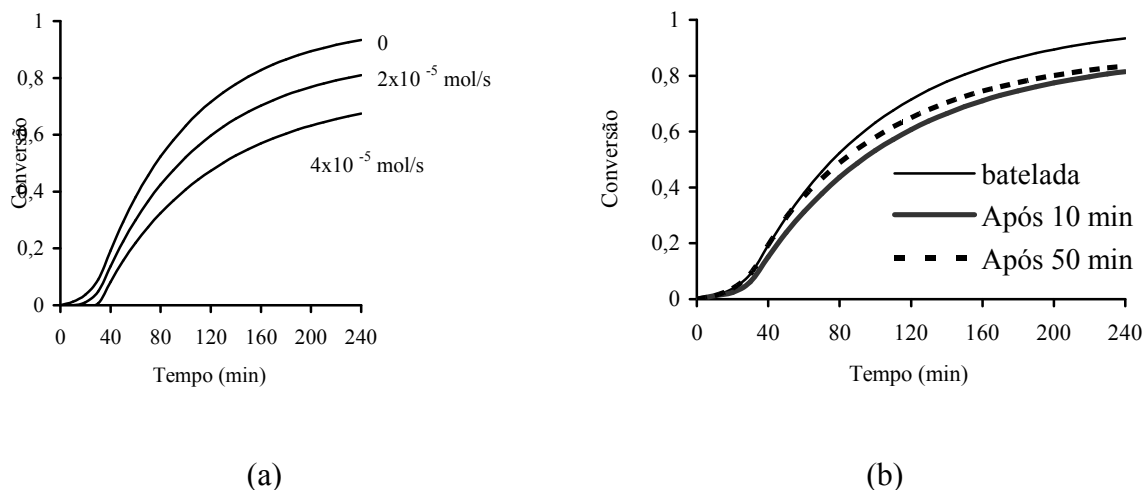


Figura 27: Conversão Global *versus* Tempo para a Copolimerização em Emulsão do Estireno-Metacrilato de Metila em Regime Semi-Batelada: (a) Fluxo de Entrada desde o Início da Reação e (b) 2×10^5 mols de Estireno Alimentados Durante a Reação. Condições Iniciais: Estireno = 81,32 g, Metacrilato de Metila = 8,68 g, Água = 270 g, Iniciador = 0,18 g, Emulsificante = 2,25g, $T = 323,15$ K.

3.6 - Conclusão

Neste capítulo, a homopolimerização e a copolimerização em emulsão foram estudadas. Inicialmente, os fundamentos da reação em emulsão foram discutidos, incluindo as vantagens e desvantagens da técnica, os componentes presentes no processo, os tipos de reatores empregados e as características de cada um dos três intervalos que compõem o processo.

Em seguida, foi estudada a homopolimerização do estireno. Uma revisão bibliográfica, resumida em uma tabela, mostrou alguns detalhes dos principais trabalhos publicados sobre o assunto. A modelagem determinística foi discutida, sendo mostradas as reações químicas e as equações matemáticas que descrevem os diferentes fenômenos acontecendo nesse complexo processo. Para o programa computacional, foi levantado um extenso banco de dados de propriedades físicas e constantes de taxa, os quais foram

mostrados em uma tabela. Os resultados das simulações foram comparados a resultados experimentais de diversas fontes da literatura para diferentes condições operacionais e mostraram uma boa concordância. O efeito das concentrações de monômero, de iniciador e de emulsificante em diversas variáveis como diâmetro das partículas, conversão, pesos moleculares médios, número médio de radicais por partícula e número de partículas foi analisado.

Para a copolimerização, o sistema estudado foi o estireno com metacrilato de metila. Na revisão bibliográfica, uma tabela mostrou os principais artigos publicados sobre esse sistema. As equações matemáticas para a modelagem determinística foram mostradas e um programa computacional foi desenvolvido, o qual contou com um amplo banco de dados de propriedades físicas e constantes de taxa. Resultados de simulações computacionais foram comparados a resultados experimentais da literatura.

CAPÍTULO 4 - POLIMERIZAÇÃO CONTROLADA MEDIADA POR NITRÓXIDO

Neste capítulo, inicialmente será mostrada uma fundamentação teórica sobre a polimerização controlada, com ênfase na polimerização mediada por nitróxido. Em seguida, os principais trabalhos sobre o assunto serão mostrados na revisão bibliográfica. Na sequência, serão mostradas as equações para a modelagem determinística do processo e os resultados obtidos com o programa utilizado.

4.1 - Fundamentação Teórica

A polimerização controlada via radical livre, PCRL, também conhecida como polimerização viva, *living*, *quasi-living* ou CRP (do inglês *controlled radical polymerization*) é uma importante técnica para produção de polímeros com microestrutura altamente controlada. A PCRL, que abrange um conjunto de técnicas de polimerização, tem atraído a atenção dos pesquisadores devido à possibilidade de obtenção de polímeros com microestrutura controlada usando técnicas relativamente simples e baratas (Cunningham, 2002).

Um processo de polimerização é considerado vivo se as cadeias em crescimento não sofrem terminação e/ou transferência durante o curso da polimerização. Se as cadeias ativas experimentam ciclos de ativação-desativação frequentes durante um período da polimerização, todas as cadeias ativas terão uma chance aproximadamente igual de crescimento, o que leva a uma polidispersidade baixa do produto final. Goto e Fukuda (2004) definem a PCRL como "o processo de polimerização radicalar que é estruturalmente controlado pelo trabalho de cadeias ativas". Normalmente, a razão entre a concentração de cadeias ativas e cadeias dormentes é menor que 10^{-5} , ou seja, durante a polimerização as cadeias ficam a maior parte do tempo no estado dormente (Goto e Fukuda, 2004). Relações lineares entre peso molecular e conversão e entre o logaritmo da razão das concentrações de monômero inicial e no tempo t ($\ln[M]_0/[M]_t$) com o tempo são encontradas nos processos controlados (Qiu et al., 2001).

Os processos de PCRL podem ser divididos em: (i) polimerização via radical livre estável, SFRP, do inglês *stable free-radical polymerization*, também conhecida como polimerização via radical livre mediada por nitróxido, NMLFRP, do inglês *nitroxide mediated living free radical polymerization*, ou também conhecida como dissociação-combinação, (ii) polimerização radicalar por transferência de átomo catalisada por metal, ATRP, do inglês *atom transfer radical polymerization* (Matyjaszewski, 2000, Queffelec et al., 2000), (iii) polimerização por transferência de cadeia reversível de adição-fragmentação, RAFT, do inglês *reversible addition-fragmentation chain transfer* (Feldermann et al., 2004, Rivera et al., 2005, Norisuye, 2005), (iv) polimerização por iniciador-agente de transferência-terminador, iniferter, das iniciais do termo em inglês *initiator-transfer agente-terminator* (Otsu, T., 2000, Ward and Peppas, 2000) e (v) polimerização via radical livre mediada por organotelúrio, que combina características da PCRL por transferência de cadeia e dissociação-combinação (Goto e Fukuda, 2004). Esses processos, representados simplificados na Figura 28, têm em comum o equilíbrio dinâmico entre os radicais livres em crescimento e os vários tipos de espécies dormentes e se diferenciam nos mecanismos e na química dos processos de equilíbrio/troca (Bonilla et al., 2002). Nesse trabalho, apenas a NMLFRP será estudada. Detalhes sobre os demais processos de PCRL, que não são o escopo deste trabalho, podem ser encontrados por exemplo em Goto e Fukuda (2004).

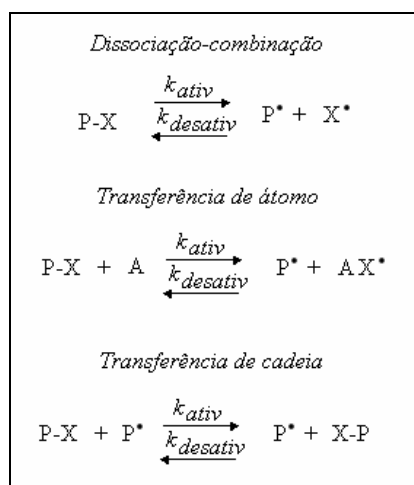


Figura 28: Representação Simplificada de Alguns dos Mecanismos da Polimerização Controlada via Radical Livre (Goto e Fukuda, 2004).

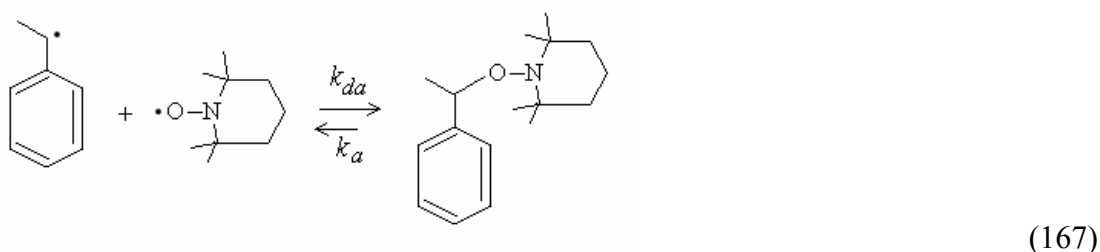
O primeiro pesquisador a obter um polímero vivo foi Szwarc em 1956 (Szwarc, 1956), que estudou a polimerização aniônica do estireno. Relatos sobre a história da polimerização controlada podem ser encontrados por exemplo em Qiu et al. (2001).

A polimerização controlada via radical livre mediada por nitróxido (NMLFRP) é um dos mais efetivos e versáteis processos de PCRL. O princípio básico desse processo consiste em introduzir no sistema reacional um agente controlador, tipicamente uma espécie (conhecida como radical nitróxido estável, radical persistente ou agente controlador) como por exemplo o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (conhecido como TEMPO), capaz de transformar as cadeias em crescimento em espécies que se propagam de maneira reversível (Butté et al, 1999), como mostrado abaixo.



onde: $[R^{\bullet}]$ representa a concentração de cadeias em propagação (ativas), $[CA]$ é a concentração do agente controlador e $[R-CA]$ representa a concentração de cadeias dormentes ou inativas temporariamente.

Para o agente TEMPO com um radical de estireno, a reação acima é:



onde: k_{da} é a constante de desativação da cadeia em crescimento e k_a é a constante de ativação.

Essa reação com TEMPO não é reversível à temperatura ambiente e portanto polimerizações controladas típicas são feitas a temperaturas acima de 100 °C.

A reação anterior conduz a dois efeitos: (i) reduz-se de forma significativa a concentração de cadeias ativas, fazendo com que a terminação seja quase negligenciável e (ii) cada cadeia cresce em períodos alternantes regulares, onde as cadeias são ora ativas e ora dormentes. Durante os períodos ativos, as cadeias têm a possibilidade de adicionar somente um número limitado de monômero antes de se tornarem novamente reversivelmente inativas. Como resultado, todas as cadeias crescem em uma mesma taxa durante toda a duração do processo de polimerização, levando a um comprimento de cadeia muito uniforme no final da polimerização. Além disso, é possível um controle do grupo final da cadeia e também a obtenção de copolímeros bloco sintetizados na forma pura, isto é, sem a contaminação dos respectivos homopolímeros.

A NMLFRP é considerada um dos mais seguros e simples processos de PCRL e o polímero formado, ao contrário do que acontece em outras técnicas, não precisa ser purificado de metais (Díaz-Camacho et al., 2004). Essa polimerização pode ser realizada sem iniciador na autopolimerização do estireno (Boutevin and Bertin, 1999) ou com iniciadores convencionais. Quando são empregados iniciadores convencionais (como BPO ou AIBN), o iniciador pode ser utilizado de duas formas: (i) para sintetizar alcóxiaminas (na literatura, também são utilizados os termos éter nitroxil, Lemoine-Nava et al., 2006, e triálquilhidroxilamina, Marque et al., 2000) que vão ser adicionadas na reação de polimerização (como por exemplo PS-TEMPO em Fukuda et al., 1996) ou (ii) adicionados juntamente com o monômero e o agente controlador para gerar alcóxiaminas *in situ* na polimerização (como por exemplo em Veregin et al., 1996). Alguns autores como Bonilla et al. (2002) e Lemoine-Nava et al. (2006) usam os termos “processo monomolecular” e “processo bimolecular” para se referir aos processos com geração de alcóxiamina antes e *in situ* na polimerização, respectivamente. Bisht e Chatterjee (2001) usam os termos “sistema de iniciação unimolecular” e “sistema de iniciação bimolecular”, respectivamente. Neste trabalho, apenas o processo bimolecular foi estudado.

Alguns exemplos de agentes controladores da NMLFRP são mostrados a título de ilustração na Figura 29. Dentre esses, o TEMPO é um dos mais utilizados devido a vantagens como baixo custo quando comparado a outros nitróxidos (Díaz-Camacho et al., 2004).

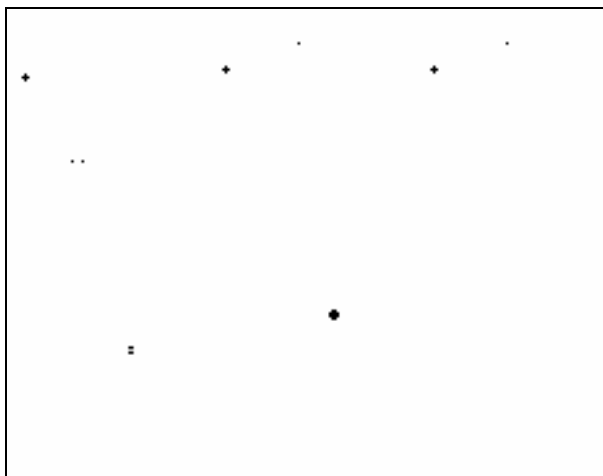


Figura 29: Exemplos de Agentes Nitróxidos da Polimerização Controlada via Radical Livre (Goto e Fukuda, 2004, Farcet et al., 2000).

A maioria dos trabalhos da literatura sobre NMLFRP em massa utiliza o agente TEMPO; portanto, é para esse agente controlador que existe a maioria de dados experimentais e parâmetros cinéticos. Esse agente, no entanto, apresenta a desvantagem de requerer o emprego de altas temperaturas (acima de 100 °C) para que ocorra a homólise da ligação C-O da alcoxiamina e a polimerização aconteça de forma controlada. Em temperaturas mais baixas, os agentes controladores como o TEMPO têm sido empregados como inibidores da polimerização via radical livre convencional (por exemplo, na polimerização do estireno, metacrilato de metila e acrilonitrila a 60 °C com iniciadores AIBN e BPO, Bevington et al., 2003). Outra desvantagem do agente TEMPO é que ele não é adequado para a polimerização de muitos tipos de monômero (trabalhos recentes têm buscado alternativas para solucionar esse problema; exemplos são os artigos de Georges et al., 2004, e Debuigne et al., 2006, que mostram a polimerização do acrilato de butila com TEMPO na presença de aditivos).

4.2 - Revisão Bibliográfica

Vários artigos vêm sendo publicados nos últimos anos mostrando a produção de polímeros via NMLFRP. Novas rotas de produção têm sido propostas e novos compostos têm sido sintetizados. De acordo com uma pesquisa de Matyjaszewski and Spanswick (2005), cerca de 1000 artigos foram publicados na área de NMLFRP desde 1995. Entre os artigos de revisão sobre o assunto estão os trabalhos de Bisht e Chatterjee (2001), Cunningham (2002), Goto e Fukuda (2004) e Matyjaszewski e Spanswick (2005), que mostram os progressos recentes nessa área.

A Tabela 25 lista alguns dos mais importantes trabalhos de NMLFRP do estireno em massa. Como pode ser observado naquela tabela, a maioria dos artigos trata de trabalhos experimentais.

Conforme citado em Bonilla et al. (2002), um dos trabalhos pioneiros na área de modelagem da NMLFRP é o artigo de Johnson et al. (1990), um trabalho que pode ser considerado bastante recente. Outros trabalhos sobre a modelagem da NMLFRP são os artigos de Butté et al. (1999), Zhu (1999), Zhang e Ray (2002 a,b), Bonilla et al. (2002), Kruse et al. (2003) e Mesa (2003).

Em seu artigo, um dos primeiros na área de modelagem, Butté et al. (1999) trazem modelos sucintos para a NMLFRP e ATRP. Dados experimentais de conversão, peso molecular numérico médio e índice de polidispersidade dos próprios autores e da literatura são utilizados para validar os modelos. A NMLFRP foi estudada para o processo da polimerização do estireno com o iniciador AIBN e o agente TEMPO a 125 °C para três razões [TEMPO]/[BPO]. No mesmo ano, Zhu (1999) publicaram um modelo para a NMLFRP usando o método dos momentos. O artigo mostra uma análise paramétrica, mas não valida o modelo com dados experimentais.

Em 2002, Zhang e Ray (2002 a,b) publicaram dois artigos com modelos para a NMLFRP do estireno e a ATRP do *n*-acrilato de butila em reatores CSTR e tubulares. Os modelos foram validados com uma ampla faixa de dados da literatura. A NMLFRP foi estudada para o processo da polimerização do estireno com os iniciadores AIBN e BPO e com o agente TEMPO. No mesmo ano, Bonilla et al. (2002) também apresentaram um modelo matemático para a NMLFRP do estireno à temperatura fixa de 130 °C. O modelo

de Bonilla et al. (2002) levou em consideração as reações de decomposição da alcoxiamina monomérica (apesar de não considerar a de decomposição da alcoxiamina polimérica), reação adicional para formação de radical dimérico e transferência de cadeia para o dímero, que são reações não incluídas nos modelos anteriormente publicados. No entanto, Bonilla et al. (2002) trabalharam com agentes controladores comerciais produzidos pela empresa Ciba (CGX PR 298 ou AT-298, e CGX PR 299 ou NOe-299) e não especificaram a estrutura química dos agentes, informando apenas que eles contêm o grupo $\text{NO}^\bullet$. Bonilla et al. (2002) ajustaram os parâmetros para seu modelo a partir de dados cinéticos do agente TEMPO.

Em 2003, Mesa (2003) defendeu uma tese de mestrado em que desenvolveu um programa computacional para a NMLFRP a várias temperaturas. O programa foi baseado no modelo de Bonilla et al. (2002). Mesa (2003) estudou os processos mono e bimolecular e validou o modelo com uma ampla faixa de dados da literatura. Análises paramétricas dos processos também foram realizadas por Mesa (2003).

Tabela 25: Artigos Sobre Polimerização Controlada do Estireno via Radical Livre Mediada Por Nitróxido em Massa.

Autor	Instituição/País	Comentários
Bisht e Chatterjee (2001)	Indian Inst. of Petroleum, Índia	Artigo de revisão.
Bonilla et al. (2002)	Univ. Iberoamericana, Univ. Nac. Autónoma de México, Inst. Tec. de Celaya, CID, México e Ciba GmbH, Alemanha	Experimental, modelagem e simulação. Estudo dos processos monomolecular e bimolecular. Polimerização com agentes controladores cujas estruturas químicas não foram reveladas (CGX PR 299 ou NO _E -298 e CGC PR 298 or AT-298). Iniciador: BPO. $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Boutevin e Bertin (1999)	ENSCM, França	Experimental. Autopolimerização do estireno com TEMPO a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Butté et al. (1999)	Laboratorium fur Technische Chemie, Suíça	Experimental, modelagem e simulação. Polimerização do estireno com AIBN a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ e poliestireno-TEMPO com BHP a $114\text{ }^{\circ}\text{C}$. A polimerização controlada via transferência de átomo (ATRP) também é estudada.
Catala et al. (2001)	Inst. Charles Sadron, França	Experimental envolvendo estudos cinéticos e ESR. Polimerização com nitroso-terc-octano e AIBN a 90 e $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Connolly e Scaiano (1997)	Univ. of Ottawa, Canadá	Experimental e teórico. Autopolimerização do estireno com TEMPO a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teorias sobre reações do agente controlador.
Cuatepotzo-Díaz et al. (2004)	Univ. Nac. Autónoma de México e CID, México	Experimental. Polimerização com BPO ou AIBN e nitróxidos de difenil-azobutano a 100 e $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Díaz-Camacho et al. (2004)	Univ. Nac. Autónoma de México e Centro de Invest. en Química Aplicada, México	Experimental. Polimerização com TEMPO e AIBN a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Processo semi-batelada.
Faliks et al. (2001)	Princeton Univ. e Drexel Univ., EUA	Otimização. Polimerização com TEMPO e BPO em reator <i>plug flow</i> .
Fukuda et al. (1996)	Kyoto Univ. e Osaka City Univ., Japão	Experimental com estudos de ESR. Polimerização do estireno com PS-TEMPO a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.
Georges et al. (1993)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Polimerização com TEMPO e BPO.
Georges et al. (1994)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Polimerização com TEMPO, BPO e CSA (ácido canforsulfônico, aditivo para aumento da taxa de reação).

Tabela 25: Continuação.

Autor	Instituição/País	Comentários
Goto e Fukuda (1997)	Kyoto Univ., Japão	Experimental. Polimerização do estireno com PS-TEMPO com BHP a 114 °C.
Goto (2004)	Kyoto Univ., Japão	Artigo de revisão. Sistemas mássicos.
Greszta e Matyjaszewski (1996)	Carnegie Mellon Univ., EUA	Experimental. Polimerização com TEMPO e BPO ou AIBN a 120 °C.
Greszta e Matyjaszewski (1997)	Carnegie Mellon Univ., EUA	Experimental. Polimerização com TEMPO e BPO ou AIBN e 1-feniletil-TEMPO com peróxido de dicumil a 120 °C.
Gridnev (1997)	DuPont, EUA	Experimental e modelagem. Polimerização com TEMPO, TEMPH, TEMPOH e TEMIOH a 90 °C.
He et al. (2000)	Fudan Univ. e State Education Commission, China	Experimental. Polimerização com TEMPO e AIBN a 115 °C.
Hua and Yang (2001)	Fudan Univ., China	Experimental com estudos de ESR. Copolimerização em massa. Polimerização aniônica controlada do óxido de etileno seguida por uma polimerização controlada do estireno para formação de copolímero bloco.
Huang et al. (2002)	Ecole Normale Supérieure e Univ. Pierre et Marie Curie, França	Experimental. Polimerização com birradicais nitróxidos a 130 °C.
Ide e Fukuda (1997)	Kyoto Univ., Japão	Experimental e modelagem. Copolimerização com 4,4-divinilbifenil, TEMPO e BPO a 125 °C.
Ide e Fukuda (1999)	Kyoto Univ., Japão	Experimental. Copolimerização com 4,4-divinilbifenil a 125 °C. Estudo da formação de gel e ligações cruzadas.
Jianying et al., (2005)	Xiamen Univ., China	Experimental. Aditivos para a aceleração da taxa de polimerização. Homo e copolimerização (estireno com MMA) com BPO e TEMPO a 125 e 130 °C.
Khuong et al. (2005)	Univ of California e Louisiana State Univ., EUA	Teórico. Autopolimerização do estireno.
Knoop e Studer (2003)	Philipps-Univ. Marburg, Alemanha	Experimental. Obtenção de uma série de novos compostos derivados do TEMPO. Polimerização do estireno e acrilato de butila. A copolimerização também é estudada.

Tabela 25: Continuação.

Autor	Instituição/País	Comentários
Kojima et al. (2001)	Nagoya Univ. e Toyohashi Univ. of Tech., Japão	Experimental. Polimerização com TEMPO e iniciação por ultrassom a 110-135 °C.
Kruse et al (2003)	Northwestern Univ., EUA	Modelagem, peso molecular. Polimerização em massa. Validação a 77, 87 e 97 °C.
Lemoine-Nava et al. (2006)	Univ. Iberoamericana, Centro de Invest. en Química Aplicada, México e Carnegie Mellon Univ., EUA	Simulação com o modelo de Bonilla et al. (2002). Reator CSTR. Análise da importância das variáveis do processo.
Li et al. (2003)	Colorado School of Mines, The Dow Chemical Company e Central Michigan Univ., EUA	Experimental. Síntese de novos agentes baseados no TEMPO. Reator batelada, polimerização a 140 °C.
MacLeod et al. (1997)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Polimerização em massa com TEMPO e BPO a 135 °C. O trabalho analisa o que acontece com a taxa de reação e a característica controlada da polimerização quando é usada baixa concentração de TEMPO.
MacLeod et al. (1998)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental com estudos de ESR. Polimerização com TEMPO e BPO a 135 °C.
Matyjaszewski (1996)	Carnegie Mellon Univ., EUA	Fundamentos sobre polimerização controlada via radical livre. Homo e copolimerização.
Matyjaszewski e Spanswick (2005)	Carnegie Mellon Univ., EUA	Artigo de revisão.
Mesa (2003)	UNICAMP, Brasil	Modelagem. Tese de mestrado. Polimerização a diferentes temperaturas e com diferentes condições operacionais. BPO, TEMPO e outros agentes controladores. Processos mono e bimolecular. Análise paramétrica.
Miura et al. (2001)	Osaka City Univ., Japão	Experimental. Polimerização em massa com vários nitróxidos a 70-110 °C. BPO e alcóxiaminas como iniciadores.
Odell et al. (1995)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Polimerização com TEMPO e BPO.
Saban et al. (1995)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Polimerização com TEMPO e BPO. Dados de conversão, M_n e PDI. Investigação do efeito gel.

Tabela 25: Continuação.

Autor		Comentários
Schulte et al. (2004)	Philipps Univ. Marburg, Alemanha	Experimental. Polimerização com quatro alcóxiaminas diferentes como iniciadores a 125 °C.
Studer et al. (2004)	Philipps Univ. Marburg, Alemanha	Experimental. Síntese e caracterização de novas alcóxiaminas. Polimerização do estireno, acrilato de butila e copolímeros bloco.
Tsoukatos et al. (2000)	Univ. of Athens, Grécia	Experimental. Combinação de polimerização controlada aniônica e via radical livre para a síntese de estruturas complexas de estireno e outros monômeros. Polimerização com TEMPO.
Veregin et al. (1993)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Estudos de ESR. Polimerização com TEMPO e BPO a 135 °C.
Veregin et al. (1995)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental e teorias. Estudos de ESR. Polimerização com TEMPO, BPO e 3-carboxi-PROXYL.
Veregin et al. (1996)	Xerox Research Centre of Canada, Canadá	Experimental. Estudos de ESR. Polimerização com TEMPO e BPO em temperaturas de 115 a 135 °C.
Yoshikawa et al. (2001)	Kyoto Univ., Japão	Experimental e teorias. Polimerização do estireno com poliestireno-DEPN, com e sem BPO a 80 °C.
Zhang e Ray (2002 a)	Univ. of Wisconsin-Madison, EUA	Modelagem da polimerização controlada via radical livre do estireno e da copolimerização via ATRP do estireno e <i>n</i> -acrilato de butila. Validação com dados da literatura. Polimerização em reatores batelada, semibatelada e CSTR.
Zhang e Ray (2002 b)	Univ. of Wisconsin-Madison, EUA	Modelagem da polimerização controlada via radical livre do estireno e da copolimerização via ATRP do estireno e <i>n</i> -acrilato de butila. Validação com dados da literatura. Polimerização em reatores tubulares.
Zhu (1999)	McMaster Univ., Canadá	Modelagem. Cálculo da distribuição de pesos moleculares para a NMLFRP. Análise paramétrica. Não valida o modelo com dados experimentais.

4.3 - Modelagem Determinística

O modelo utilizado neste trabalho para simular o processo de polimerização controlada via radical livre mediada por nitróxido é o modelo de Mesa (2003) ao qual foram introduzidas algumas modificações que serão descritas adiante.

4.3.1 - Reações

O mecanismo cinético adotado por Mesa (2003), que é o mesmo proposto por Bonilla et al. (2002), é mostrado nas reações a seguir. Inicialmente, as reações são mostradas de forma genérica e, a seguir, é mostrado o mecanismo com as estruturas químicas dos compostos estudados. Nas reações, *CA* representa o agente controlador.

Na etapa de iniciação, se o processo for bimolecular, os radicais são gerados por iniciação com iniciador convencional. Se o processo for monomolecular, os radicais são gerados por uma alcóxiamina (também chamada de éter nitroxil por Bonilla et al., 2002). As demais reações são as mesmas para os dois processos. Nesse trabalho, apenas o processo bimolecular foi estudados, mas a reação para o processo monomolecular também foi incluída, a título de ilustração.

Muitas das reações químicas da NMLFRP mostradas anteriormente são as mesmas de uma polimerização via radical livre convencional (descritas na Introdução); na NMLFRP, no entanto, tem-se:

- As cadeias em crescimento podem se tornar dormentes quando se ligam ao agente controlador. O composto resultante é chamado de alcóxiamina.
- As cadeias dormentes podem se tornar novamente ativas.
- O agente TEMPO só é ativo a altas temperaturas (superiores a 100 °C). A altas temperaturas, há evidência experimental que o estireno pode se reagir com outra molécula de estireno e gerar um composto conhecido como dímero por meio da reação de Mayo, provocando uma iniciação térmica. Na verdade, o estireno pode se

polimerizar mesmo à temperatura ambiente, embora lentamente (Hui e Hamielec, 1972).

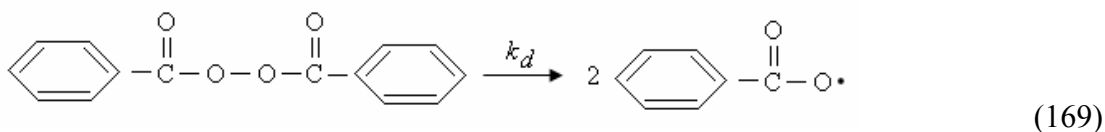
- As alcoxiaminas podem se decompor gerando um subproduto chamado de hidroxilamina (Goto et al., 1997).
- O agente controlador, ao se acoplar com um dímero pode produzir um radical dimérico e hidroxilamina. Essa reação é chamada por Bonilla et al. (2002) de “reação de aumento da taxa”, pois é considerada responsável pelo aumento da taxa de formação de radicais. Como será mostrado adiante, essa reação tem um papel importante no processo.

Iniciação no Processo Bimolecular

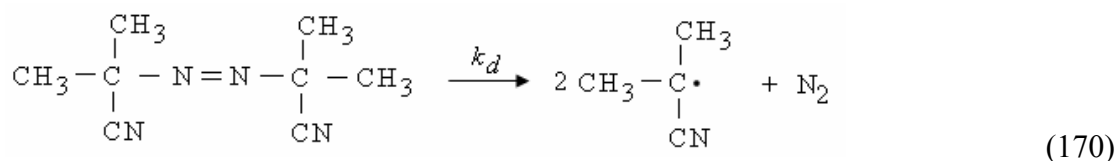


onde: I é o iniciador, k_d é a constante da taxa para decomposição do iniciador e $R^\bullet$ é um radical livre.

Para o peróxido de benzoíla, BPO, tem-se:



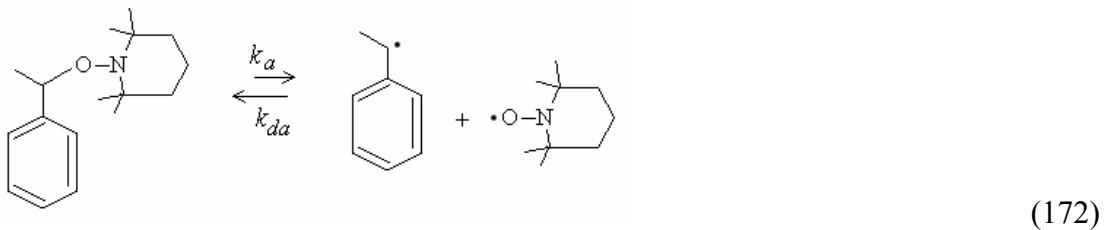
Para o azobisisobutironitrila, AIBN, tem-se:



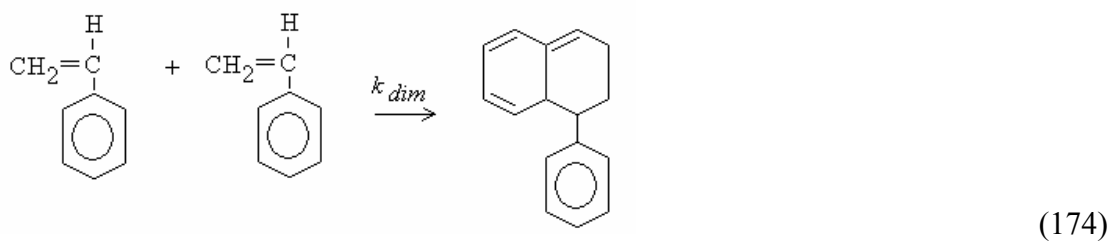
Iniciação no Processo Molecular



Para uma alcoxiamina como S-TEMPO, tem-se:

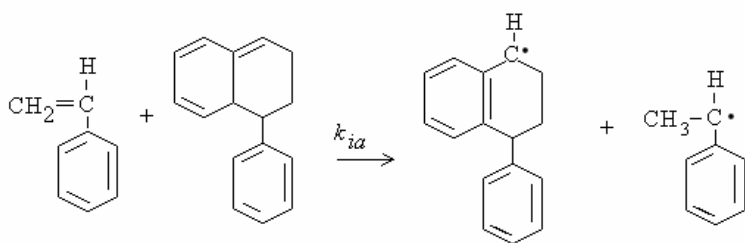


Dimerização de Mayo



Iniciação Térmica



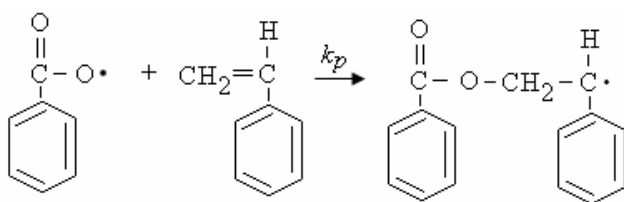


(176)

Propagação dos Radicais Primários Derivados do Iniciador

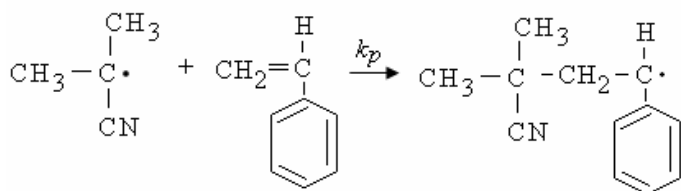


Para a reação com BPO:



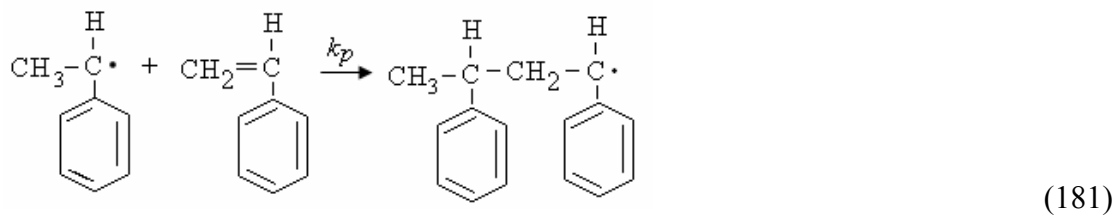
(178)

Para a reação com AIBN:

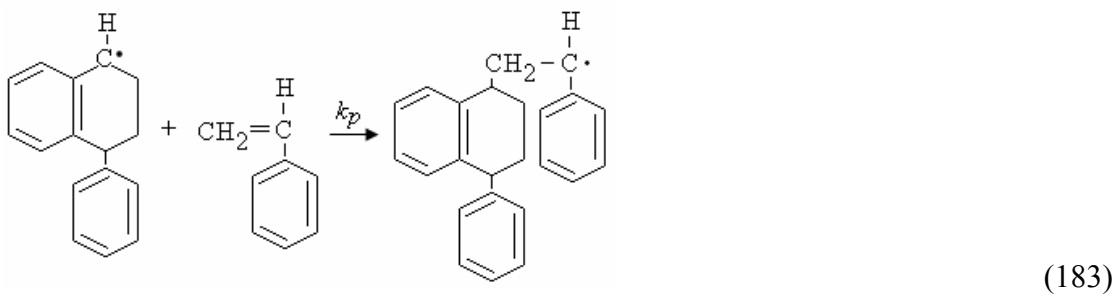


(179)

Propagação dos Radicais Primários Monoméricos

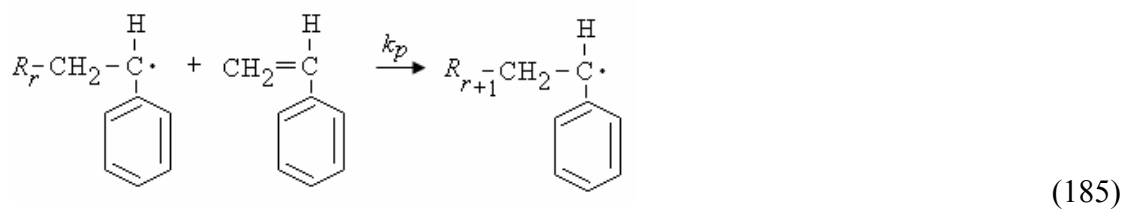


Propagação dos Radicais Primários Diméricos



Propagação

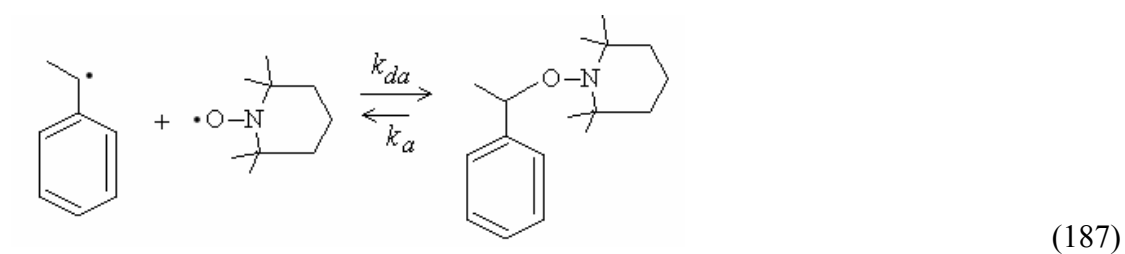




Ativação e Desativação dos Radicais Monoméricos



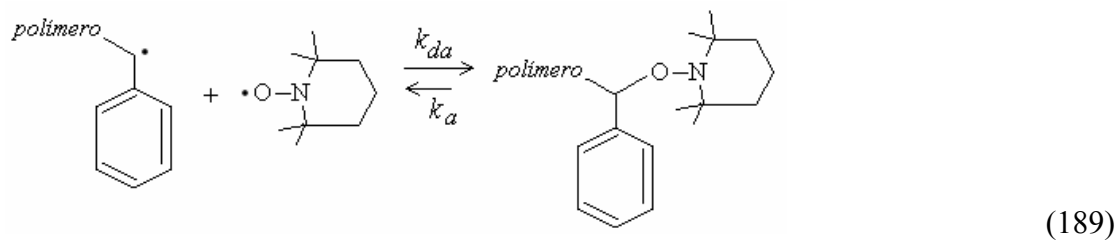
No caso da reação do agente TEMPO e de um radical de estireno:



Ativação e Desativação das Cadeias Poliméricas



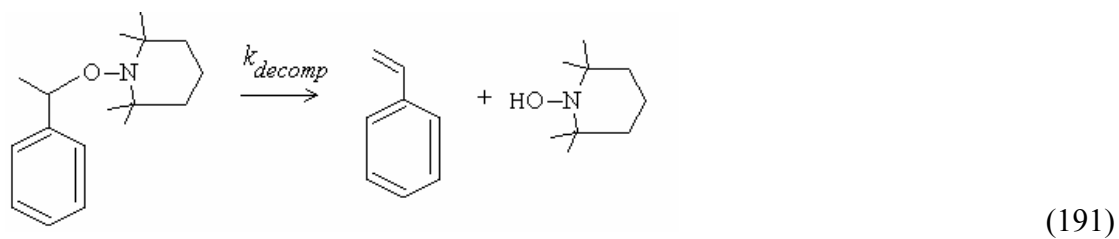
A reação envolvendo o agente TEMPO é:



Decomposição da Alcoxiamina Monomérica (MCA)

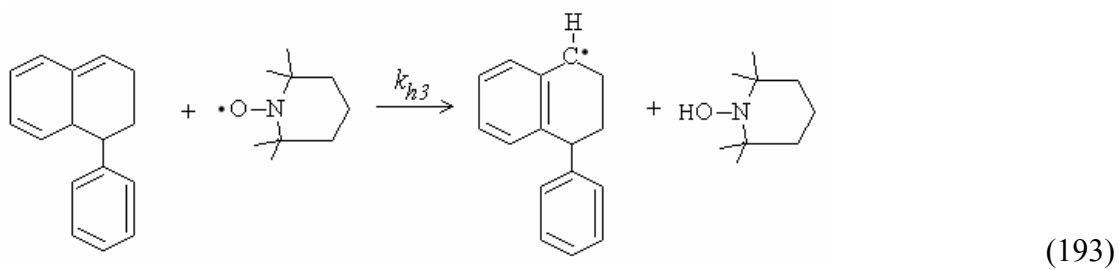


O composto *HCA* é chamado de hidroxilamina.



Reação Adicional para Formação de Radicais Diméricos ou Reação de Aumento da Taxa





Terminação por Combinação



Terminação por Desproporcionamento



Transferência de Cadeia para Monômero



Transferência de Cadeia para Dímero



4.3.2 - Equações

Uma modificação em relação ao modelo de Mesa (2003) está no cálculo da conversão (a equação para o cálculo da conversão será mostrada adiante). Além do polímero, também é formada uma quantidade significativa de dímero durante o curso da reação de polimerização. Experimentalmente, durante a etapa de secagem do polímero, existe a possibilidade do dímero evaporar junto com o solvente (que é adicionado na etapa experimental para a dissolução do monômero e polímero e precipitação do polímero). Quando a evaporação do dímero é levada em consideração no cálculo da conversão, os resultados das simulações computacionais se aproximam mais dos resultados observados experimentalmente.

Outra modificação em relação ao modelo de Mesa (2003) foi a inclusão de correlações para o cálculo do efeito gel. Além disso, parâmetros cinéticos diferentes dos adotados por Mesa (2003) foram utilizados neste trabalho.

As principais equações empregadas são mostradas a seguir, considerando um reator batelada. Para um reator semi-batelada, devem ser incluídos os termos de entrada dos respectivos compostos no reator.

Balanço de Massa para o Monômero:

$$\frac{d(V[M])}{dt} = -2k_{dim}[M]^2V - k_{ia}[M][D]V - k_p[M]([D^\bullet] + [M^\bullet] + [R_{in}^\bullet])V - k_p[M][R^\bullet]V - k_{fm}[M][R^\bullet]V + k_{decomp}[MCA]V \quad (198)$$

onde: k_{dim} é a constante da reação de dimerização, $[M]$ é concentração do monômero, V é o volume, k_{ia} é a constante de iniciação térmica, $[D]$ é a concentração do dímero, k_p é a constante de propagação, $[D^\bullet]$ é a concentração de radicais diméricos, $[M^\bullet]$ é a concentração de radicais monoméricos, $[R_{in}^\bullet]$ é a concentração de radicais primários do iniciador, k_{fm} é a constante de transferência para monômero, k_{decomp} é a constante de decomposição da alcóxiamina e $[MCA]$ é a concentração das cadeias monoméricas dormentes.

Balanço de Massa para o Iniciador:

$$\frac{d(V[I])}{dt} = -k_d[I] \quad (199)$$

onde: k_d é a constante da decomposição do iniciador e $[I]$ é a concentração do iniciador.

Balanço de Massa para o Agente Controlador:

$$\frac{d(V[NOx^\bullet])}{dt} = -k_{da}[CA][R^\bullet]V + k_a[RCA]V - k_{da}[CA][M^\bullet]V + k_a[MCA]V - k_{h3}[CA][D]V \quad (200)$$

onde: k_{da} é a constante da reação de desativação, $[CA]$ é a concentração do agente controlador do processo, $[R^\bullet]$ é a concentração de radicais ativos, $[RCA]$ é a concentração de cadeias dormentes, k_{h3} é a constante da reação adicional para formação de radicais diméricos e $[D]$ é a concentração do dímero.

Balanço de Massa para as Cadeias Monoméricas Dormentes:

$$\frac{d(V[MCA])}{dt} = k_{da}[CA][M^\bullet]V - k_a[MCA]V - k_{dec}[MCA]V \quad (201)$$

onde: $[MCA]$ é a concentração das cadeias monoméricas dormentes.

Balanço de Radicais do Iniciador:

$$\frac{d(V[R_{in}^\bullet])}{dt} = 2fk_d[I]V - k_p[M][R_{in}^\bullet]V \quad (202)$$

onde: $[R_{in}^\bullet]$ é a concentração de radicais do iniciador e f é o fator de eficiência do iniciador.

Balanço de Radicais Monoméricos:

$$\frac{d(V[M^\bullet])}{dt} = k_{ia}[M][D]V + k_p[M][M^\bullet]V - k_{da}[CA][M^\bullet]V + k_a[MCA]V + k_{fm}[M][R^\bullet]V \quad (203)$$

onde: $[M^\bullet]$ é a concentração de radicais monoméricos.

Balanço de Radicais Diméricos:

$$\frac{d(V[D^\bullet])}{dt} = k_{ia}[M][D]V - k_p[M][D^\bullet]V - k_{h3}[CA][D^\bullet]V + k_{fm}[M][R^\bullet]V \quad (204)$$

onde: $[D^\bullet]$ é a concentração de radicais diméricos.

Conversão:

$$x = \frac{[M]_o - [M]_t - [D]_t}{[M]_o} \quad (205)$$

Pesos Moleculares Médios:

O modelo de Mesa (2003) calcula os pesos moleculares médios pelo método dos momentos, um método laborioso que requer a resolução de nove equações diferenciais para os momentos zero, um e dois dos polímeros mortos, vivos e dormentes.

Balanço para o momento zero do polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_0)}{dt} = & k_p[M]([M^\bullet] + [D^\bullet] + [R_{in}^\bullet])V - k_t[\lambda_0]^2V - k_{fm}[\lambda_0][M]V - k_{fd}[\lambda_0][D]V - \\ & k_{da}[\lambda_0][CA]V + k_a[\delta_{dor0}]V \end{aligned} \quad (206)$$

onde: λ_0 é o momento zero do polímero vivo, $[\lambda_0]$ é o momento zero do polímero vivo por volume, δ_{dor0} é o momento zero do polímero dormente, $[\delta_{dor0}]$ é o momento zero do polímero dormente por volume, k_{fd} é a constante de transferência para o dímero, k_t é a constante de terminação, k_{da} é a constante da reação de desativação e k_a é a constante de ativação.

Balanço para o momento um do polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_1)}{dt} = & k_p[M]([M^\bullet] + [D^\bullet] + [R_{in}^\bullet])V + k_p[M][\lambda_0]V + k_t[\lambda_0][\lambda_1]V - k_{fm}[\lambda_1][M]V - \\ & k_{fd}[D][\lambda_1]V - k_{da}[\lambda_1][CA]V + k_a[\delta_{dor1}]V \end{aligned} \quad (207)$$

onde: λ_1 é o momento um do polímero vivo, $[\lambda_1]$ é o momento um do polímero vivo por volume e $[\delta_{dor1}]$ é o momento um do polímero dormente por volume.

Balanço para o momento dois do polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V\lambda_2)}{dt} = & k_p[M]([M^\bullet] + [D^\bullet] + [R_{in}^\bullet] + [\lambda_0] + 2[\lambda_1])V - k_t[\lambda_0][\lambda_2]V - k_{fm}[\lambda_2][M]V - \\ & k_{fd}[D][\lambda_2]V - k_{da}[\lambda_2][CA]V + k_a[\delta_{dor2}]V \end{aligned} \quad (208)$$

onde: λ_2 é o momento dois do polímero vivo, $[\lambda_2]$ é o momento dois do polímero vivo por volume e $[\delta_{dor2}]$ é o momento dois do polímero dormente por volume.

Balanço para o momento zero do polímero morto:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_0)}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc}[\lambda_0]^2 V + k_{td}[\lambda_0]^2 V + k_{fm}[\lambda_0][M]V + k_{fd}[\lambda_0][D]V \quad (209)$$

onde: μ_0 é o momento zero do polímero morto, k_{tc} é a constante de terminação por combinação e k_{td} é a constante de terminação por desproporcionamento.

Balanço para o momento um do polímero morto:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_1)}{dt} = k_{ic}[\lambda_0][\lambda_1]V + k_{id}[\lambda_0][\lambda_1]V + k_{fm}[\lambda_1][M]V + k_{fd}[\lambda_1][D]V \quad (210)$$

onde: μ_1 é o momento um do polímero morto.

Balanço para o momento dois do polímero morto:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\mu_2)}{dt} = k_{ic}([\lambda_0][\lambda_2] + [\lambda_1]^2)V + k_{id}[\lambda_0][\lambda_2]V + k_{fm}[\lambda_2][M]V + k_{fd}[\lambda_2][D]V \quad (211)$$

onde: μ_2 é o momento dois do polímero morto.

Balanço para o momento zero do polímero dormente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\delta_{dor0})}{dt} = k_{da}[CA][\lambda_0]V - k_a[\delta_{dor0}]V \quad (212)$$

onde: δ_{dor0} é o momento zero do polímero dormente.

Balanço para o momento um do polímero dormente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\delta_{dor1})}{dt} = k_{da}[CA][\lambda_1]V - k_a[\delta_{dor1}]V \quad (213)$$

onde: δ_{dor1} é o momento um do polímero dormente.

Balanço para o momento dois do polímero dormente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V\delta_{dor2})}{dt} = k_{da}[CA][\lambda_2]V - k_a[\delta_{dor2}]V \quad (214)$$

onde: δ_{dor2} é o momento dois do polímero dormente.

Após calcular os momentos zero, um e dois dos polímeros mortos, vivos e dormentes, os pesos moleculares médios baseados no método dos momentos podem ser obtidos pelas equações a seguir.

$$\bar{M}_n = \frac{(\lambda_1 + \mu_1 + \delta_{dor1})}{(\lambda_0 + \mu_0 + \delta_0)} MW_m \quad (215)$$

onde: MW_m é a massa molar do monômero.

$$\bar{M}_w = \frac{(\lambda_2 + \mu_2 + \delta_{dor2})}{(\lambda_1 + \mu_1 + \delta_1)} MW_m \quad (216)$$

O índice de polidispersidade, PDI , pode ser obtido pela seguinte equação:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (217)$$

Efeitos Difusionais

Correlações de efeito gel foram incorporadas ao modelo de Mesa (2003).

Existem algumas correlações na literatura para o efeito gel na polimerização via radical livre controlado mediada por nitróxido do estireno, que é o monômero que será estudado nesse trabalho. Butté et al. (1999) usam em seu modelo uma equação denominada função de Fermi:

$$\ln\left(\frac{k_t(x)}{k_{to}}\right) = \frac{c \exp[a(x-b)]}{1 + \exp[a(x-b)]} \quad (218)$$

onde: k_t = constante da taxa para a terminação, k_{to} = valor inicial da constante da taxa para a terminação, x = conversão do monômero, $a = 8$, $b = 0,5$ e $c = -2,5$.

Zhang and Ray (2002 a) usaram a correlação mostrada abaixo em seu modelo matemático.

$$k_t = k_{to} \exp(-0,4404x - 6,362x^2 - 0,1704x^3) \quad (219)$$

onde: k_t = constante da taxa para a terminação, k_{to} = valor inicial da constante da taxa para a terminação, x = conversão do monômero.

Outra equação para efeito gel na NMLFRP (Equação 220) é dada em Faliks et al. (2001). Esses autores desenvolveram um modelo e consideraram a presença do efeito gel somente após 30% de conversão do monômero.

$$k_t = k_{to} (0,5093 + 2,4645x - 3,7473x^2) \quad (220)$$

4.3.3 - Simulações Computacionais

Para as simulações, foi utilizado um programa computacional desenvolvido por Mesa (2003) ao qual foram introduzidas as modificações descritas anteriormente. Detalhes sobre o método numérico para resolução das equações diferenciais do modelo podem ser encontrados no Apêndice.

4.3.3.1 - Propriedades Físicas e Constantes de Taxa

Foi realizada uma busca na literatura de valores para as propriedades físicas e constantes de taxa do modelo da homopolimerização do estireno, os quais são mostrados na Tabela 26. Além das expressões matemáticas encontradas, para efeito de comparação, são mostrados também os valores a 120 °C. Os dados utilizados por Bonilla et al. (2002), que foram parâmetros ajustados a 130 °C, também são mostrados a título de ilustração. Como pode ser observado, valores muito distintos para muitos dos parâmetros foram encontrados nas diferentes fontes consultadas.

A constante da taxa de terminação (k_t) mostrada na Tabela 26 foi modificada durante as simulações para levar em consideração o efeito gel. O fator de eficiência do iniciador (f) foi considerado um parâmetro ajustável do modelo (Butté et al., 1999, Zhang e Ray, 2002 a). Os valores utilizados nas simulações são marcados com asterisco. Como iniciadores químicos considerou-se o peróxido de benzoíla (BPO) e o azobisisobutironitrila (AIBN) e como agente controlador do processo considerou-se o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO).

Tabela 26: Propriedades Físicas e Constantes de Taxa para a Homopolimerização Controlada Mediada por Nitróxido via Radical Livre do Estireno em Massa.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 120 °C
k_{dBPO}	constante de decomposição do iniciador BPO, s^{-1}	$1,7 \times 10^{15} \exp(-3 \times 10^4/RT)$	$3,57 \times 10^{-2}$ (1,2)*
			$9,26 \times 10^{-3}$ (11)
k_{dAIBN}	constante de decomposição do iniciador AIBN, s^{-1}	$1,0533 \times 10^{14} \exp(-30704/RT)$	$8,97 \times 10^{-4}$ (2)*
		$2 \times 10^{14} \exp(-1,49 \times 10^4/T)$	$6,95 \times 10^{-3}$ (3)
			8×10^{-3} (7)
MW_{BPO}	massa molar do iniciador BPO		242,2 *
MW_{AIBN}	massa molar do iniciador AIBN		164,2 *
MW_{TEMPO}	massa molar do agente controlador TEMPO		156,12 *
$MW_{estireno}$	massa molar do estireno		104,12 *
k_{dim}	constante da dimerização de Mayo, $l/mol.s$	$188,97 \exp(-16185,1/RT)$	$1,90 \times 10^{-7}$ (1)*
			3×10^{-8} (6)
		$10^{4,4} \exp(-11246,1/T)$	$9,5 \times 10^{-9}$ (9)
			$3,5 \times 10^{-7}$ (11)
			$4,42 \times 10^{-7}$ (12)

Tabela 26: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 120 °C
k_{ia}	constante da iniciação térmica, l ² /mol ² .s	$6,359 \times 10^{12} \exp(-36598,55/RT)$	$2,86 \times 10^{-8}$ (1)
		$2,19 \times 10^5 \exp(-2,744 \times 10^4/RT)$	$1,22 \times 10^{-10}$ (2,3)*
		$\exp(7,0233) \exp(-7616,7/T)$	$4,33 \times 10^{-6}$ (9)
			6×10^{-7} (11)
			$6,44 \times 10^{-7}$ (12)
k_p	constante de propagação, l/mol.s	$4,266 \times 10^7 \exp(-7769,17/RT)$	$2,05 \times 10^3$ (1,2,3,9)*
		$1,051 \times 10^7 \exp(-7060/RT)$	$1,25 \times 10^3$ (4)
			2×10^3 (6,7,11)
			$1,96 \times 10^3$ (12)
k_t	constante de terminação, l/mol.s	$2,002 \times 10^{10} \exp(-3081,84/RT)$	$3,87 \times 10^8$ (1,3)
		$(k_p)^2 1,1 \times 10^{-5} \exp(12452,2/RT)$	$3,87 \times 10^8$ (2)*
		$1,10 \times 10^7 \exp(-3750/RT)$ + $9,98 \times 10^5$	$9,98 \times 10^5$ (4)
			10^7 (6,7)
		$1,7 \times 10^9 \exp(-843/T)$	2×10^8 (9)
			8×10^8 (11)
			$1,023 \times 10^9$ (12)
k_{fd}	constante de transferência de cadeia para dímero, l/mol.s		50 (1,6)
		k_{fm}	$3,46 \times 10^{-1}$ *
			0 (9)

Tabela 26: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 120 °C
k_{fm}	constante de transferência de cadeia para monômero, l/mol.s	$9,376 \times 10^6 \exp(-13372/RT)$	$3,45 \times 10^{-1}$ (1)
		$(k_p)2,198 \times 10^{-1} \exp(-2,820 \times 10^3/T)$	$3,46 \times 10^{-1}$ (2,3)*
		$2,31 \times 10^6 \exp(-12670/RT)$	$2,09 \times 10^{-1}$ (4)
			$2,8 \times 10^{-1}$ (6)
			0 (9,11,12)
k_a	constante de ativação, s ⁻¹	$2 \times 10^{13} \exp(-29683/RT)$	$6,296 \times 10^{-4}$ (1,2)*
		$3 \times 10^{13} \exp(-14910/T)$	$1,016 \times 10^{-3}$ (3,9,10)
			8×10^{-4} (6)
			10^{-2} (7)
k_{da}	constante de desativação, l/mol.s	$5,03 \times 10^9 \exp(-3722/RT)$	$4,289 \times 10^7$ (1,2,4,8)*
		$(k_a)4,76 \times 10^{10}$	$4,83 \times 10^7$ (3)
			8×10^7 (6)
			10^9 (7)
		$4,7 \times 10^9 \exp(-1158/T)$	$2,47 \times 10^8$ (9)
K_{eq}	constante de equilíbrio (k_a/k_{da})		$1,468 \times 10^{-11}$ (1,2)
			$2,10 \times 10^{-11}$ (3,5)
			10^{-11} (6,7)

Tabela 26: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 120 °C
k_{decomp}	constante de decomposição das cadeias monoméricas dormentes, s^{-1}	$5,17 \times 10^{14} \exp(-36639,6/RT)$	$2,21 \times 10^{-6}$ (1)*
			3×10^{-5} (6)
		$5,7 \times 10^{14} \exp(-36639,6/RT)$	$2,44 \times 10^{-6}$ (9)
			$1,5 \times 10^{-5}$ (11)
			$1,29 \times 10^{-5}$ (11)
k_{h3}	constante da reação adicional para formação de radicais diméricos, l/mol.s		1×10^{-3} (1)
			5×10^{-3} *
			1×10^{-2} (11)
			$1,04 \times 10^1$ (12)
R	constante dos gases, cal/mol.K	1,987	
ρ_m	densidade do monômero, g/l	$[0,9193 - 6,65 \times 10^{-4}(T - 273,15)] \times 1000$	840 (2)*
		$[0,949 - 0,00128(T - 273,15)] \times 1000$	885 (13)
			878 (14)
		$923,6 - 0,887(T - 273,15)$	879 (15, 16, 17)
			879 (18)
			909 (19)
		$924 - 0,918(T - 273,1)$	878 (20, 21, 22)

Tabela 26: Continuação.

Símbolo	Parâmetro	Expressão	Valor a 120 °C
ρ_p	densidade do polímero, g/l	$[0,9926-2,65 \times 10^{-4}(T-273,15)] \times 1000$	961 ^{(2)*}
		$1084,8-0,605(T-273,15)$	1055 ⁽²⁾
			1044 ⁽¹⁴⁾
		$1050,1-0,621(T-273,15)$	1020 ^(15, 16,17)
		$1050,5-2,67 \times 10^{-3}(T-253,15)$, válida para $T < 353,15$ K	1051 ⁽²²⁾
			10421 ⁽¹⁸⁾
			1050 ⁽¹⁹⁾

(1) Mesa (2003) - mono e bimolecular, (2) Zhang e Ray (2002) - bimolecular, (3) Butté et al. (1999) - bimolecular, (4) Faliks et al. (2001) - bimolecular, (5) Cuatrecasas-Díaz et al. (2004) - bimolecular, (6) Greszta e Matyjaszewski (1996) - bimolecular, (7) He et al. (2000) para T entre 110 e 130 °C - bimolecular, (8) Veregin et al. (1996) - bimolecular, (9) Lemoine-Nava et al. (2006) - monomolecular, (10) Goto et al. (1997) – monomolecular, (11) Bonilla et al. (2002) - bimolecular, parâmetros ajustados para 130 °C, (12) Bonilla et al. (2002) - monomolecular, parâmetros ajustados para 130 °C, (13) Gao e Penlidis (2002), (14) Gilbert (1995), (15) Hawket et al. (1981), (16) Li e Brooks (1993), (17) Valappil e Georgakis (2002), (18) Liotta et al. (1997), (19) Chern (1995), (20) Hui e Hamielec (1972), (21) Marten e Hamielec (1982), (22) Herrera-Ordóñez e Olayo (2000 a)

(15) a (22): polimerização convencional em emulsão

T = temperatura em Kelvin

Os dados da Tabela 26 são válidos tanto para o processo monomolecular quanto para o bimolecular. A única diferença é que no processo monomolecular não há iniciador químico para geração dos radicais e portanto a constante cinética k_d que é a constante de decomposição do iniciador e f que é a eficiência do iniciador são utilizados somente no processo bimolecular. No processo monomolecular, os radicais são gerados não por um iniciador químico mas por meio de uma alcóxiamina. Normalmente, assume-se valores iguais para as constantes de ativação (k_{amono}) e desativação (k_{damono}) de cadeias da reação dessa alcóxiamina inicialmente adicionada e das alcóxiaminas geradas ao longo do processo (Bonilla, 2002, Mesa, 2003, Lemoine-Nava et al., 2006), ou seja, $k_{amono} = k_a$ e $k_{damono} = k_{da}$ nas reações químicas. Alguns autores (Goto et al., 1997) também chamam k_a de constante de dissociação e k_{da} de constante de combinação.

4.3.3.2 - Validação

Foram procurados trabalhos da literatura que não foram utilizados na tese de Mesa (2003), com exceção do artigo de Veregin et al. (1996 a) que tem sido utilizado como referência por vários pesquisadores.

Veregin et al. (1996 a)

A Figura 30 compara valores de conversão, pesos moleculares médios e índice de polidispersidade (até 360 min de reação) obtidos pelo modelo com os valores experimentais de Veregin et al., (1996 a). A formulação empregada é mostrada na Tabela 27. O fator de eficiência do iniciador (f) foi igual a 0,55. Os dados experimentais de Veregin et al., (1996 a) também foram utilizados no trabalho de Mesa (2003) e foram novamente utilizados nesse trabalho a fim de verificar a eficiência do modelo com os parâmetros selecionados mostrados na Tabela 26.

Uma boa concordância é observada entre os valores simulados e os valores reais na Figura 30. Três temperaturas de operação são comparadas na Figura 30 (a). Para a menor temperatura (115 °C), é observado experimentalmente um pequeno período de indução no início do processo. Veregin et al. (1996 a) atribuem esse período de indução a uma menor taxa de liberação do agente controlador das cadeias menores comparada à das cadeias poliméricas mais longas.

Tabela 27: Formulação Empregada na Polimerização Controlada via Radical Livre Mediada por Nitróxido do Estireno (Veregin et al., 1996 a).

Temperatura	115 a 135 °C
Iniciador (BPO)	0,036 mol/l
Agente controlador (TEMPO)	0,0396 mol/l
razão [TEMPO] ₀ /[BPO] ₀	1,1 e 1,3

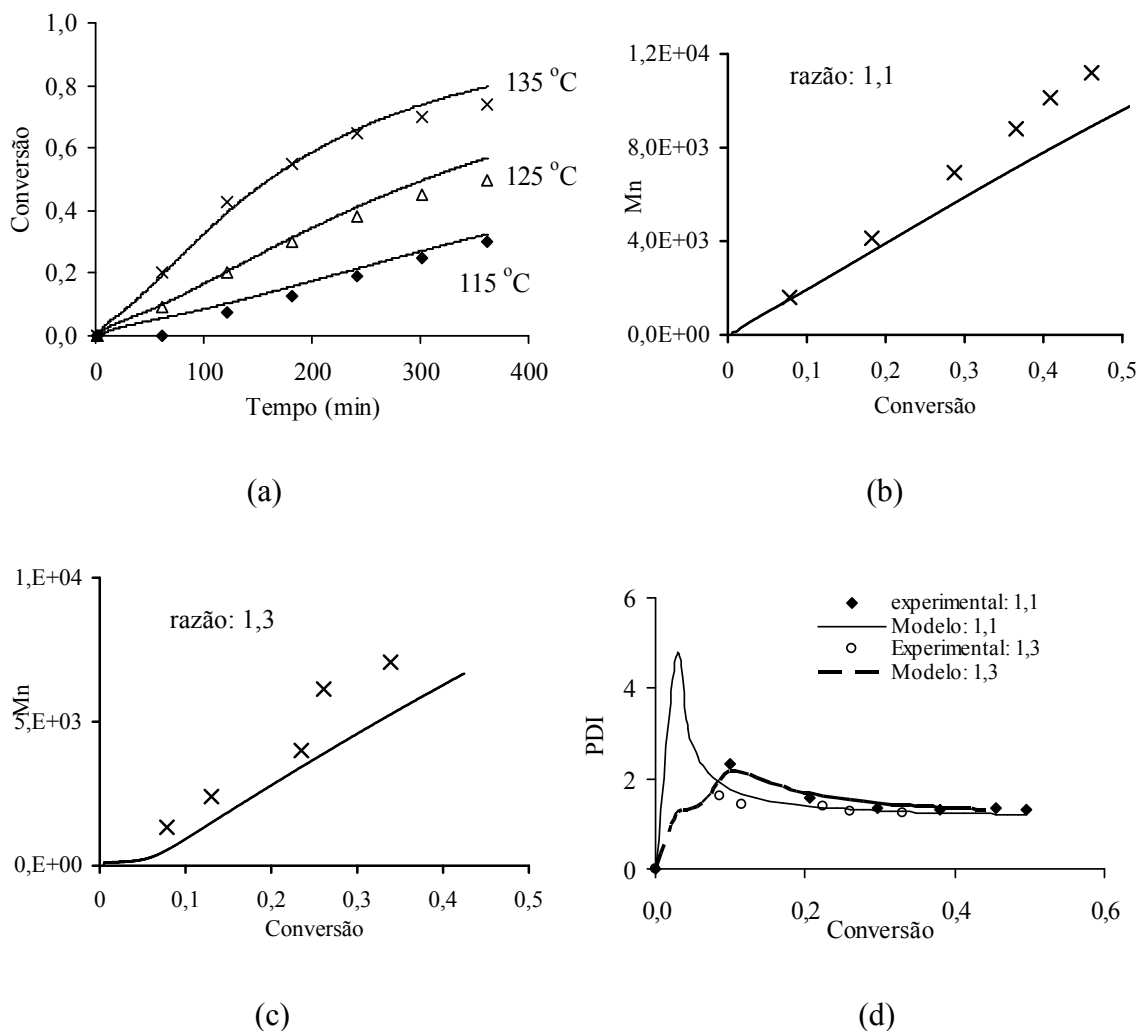


Figura 30: Polimerização Controlada em Massa do Estireno via Radical Livre: (a) Conversão *versus* Tempo Variando-se a Temperatura, (b) Peso Molecular Numérico Médio *versus* Conversão para $[TEMPO]_0/[BPO]_0 = 1,1$, (c) Peso Molecular Numérico Médio *versus* Conversão para $[TEMPO]_0/[BPO]_0 = 1,3$ e (d) Índice de Polidispersidade *versus* Conversão. As Linhas Representam o Modelo e os Pontos são Dados Experimentais de Veregin et al. (1996 a). Condições Iniciais: Iniciador BPO = 0,036 mol/l, TEMPO = 0,0396 mol/l.

As Figuras 30 (b), (c) e (d) comparam valores de pesos moleculares mássico e numérico médios e índice de polidispersidade, respectivamente, obtidos pelo modelo com os valores da literatura para duas razões $[TEMPO]_0/[BPO]_0$ (iguais a 1,1 e a 1,3) a 125 °C. Um aumento linear do peso molecular com a conversão é observado, o que confirma o caráter controlado da polimerização. A polidispersidade, conforme esperado, é baixa (menor que 1,4), exceto no início do processo.

Roa-Luna et al. (2007)

A formulação empregada na polimerização é mostrada na Tabela 28. A Figura 31 compara valores experimentais de Roa-Luna et al. (2007) com as simulações computacionais para conversão, pesos moleculares médios e PDI a duas temperaturas diferentes (120 e 130 °C). O fator de eficiência do iniciador foi considerado 0,65 para 130 °C e 0,55 para 120 °C.

Uma boa concordância foi observada para as duas temperaturas no gráfico de conversão (Figura 31 a). Nas simulações, resultados mais próximos dos experimentais foram observados quando as correlações de efeito gel não foram incluídas e quando a conversão foi calculada considerando-se a evaporação do dímero.

As curvas de pesos moleculares médios (Figuras 31 b e c) mostram um aumento linear dos pesos com a conversão, característicos da polimerização controlada. Os resultados das simulações computacionais, assim como os resultados experimentais, mostram uma redução nos pesos moleculares médios com o aumento da temperatura, uma vez que um maior número de cadeias é gerado para maiores temperaturas.

O índice de polidispersidade obtido ao final da reação é, conforme esperado, um valor baixo (Figura 31 d).

Tabela 28: Formulação Empregada na Polimerização Mediada por Nitróxido do Estireno (Roa-Luna et al., 2007).

Temperatura	120 e 130 °C
[BPO] ₀	0,036 mol/l
[TEMPO] ₀	0,0396 mol/l
razão [TEMPO] ₀ /[BPO] ₀	1,1

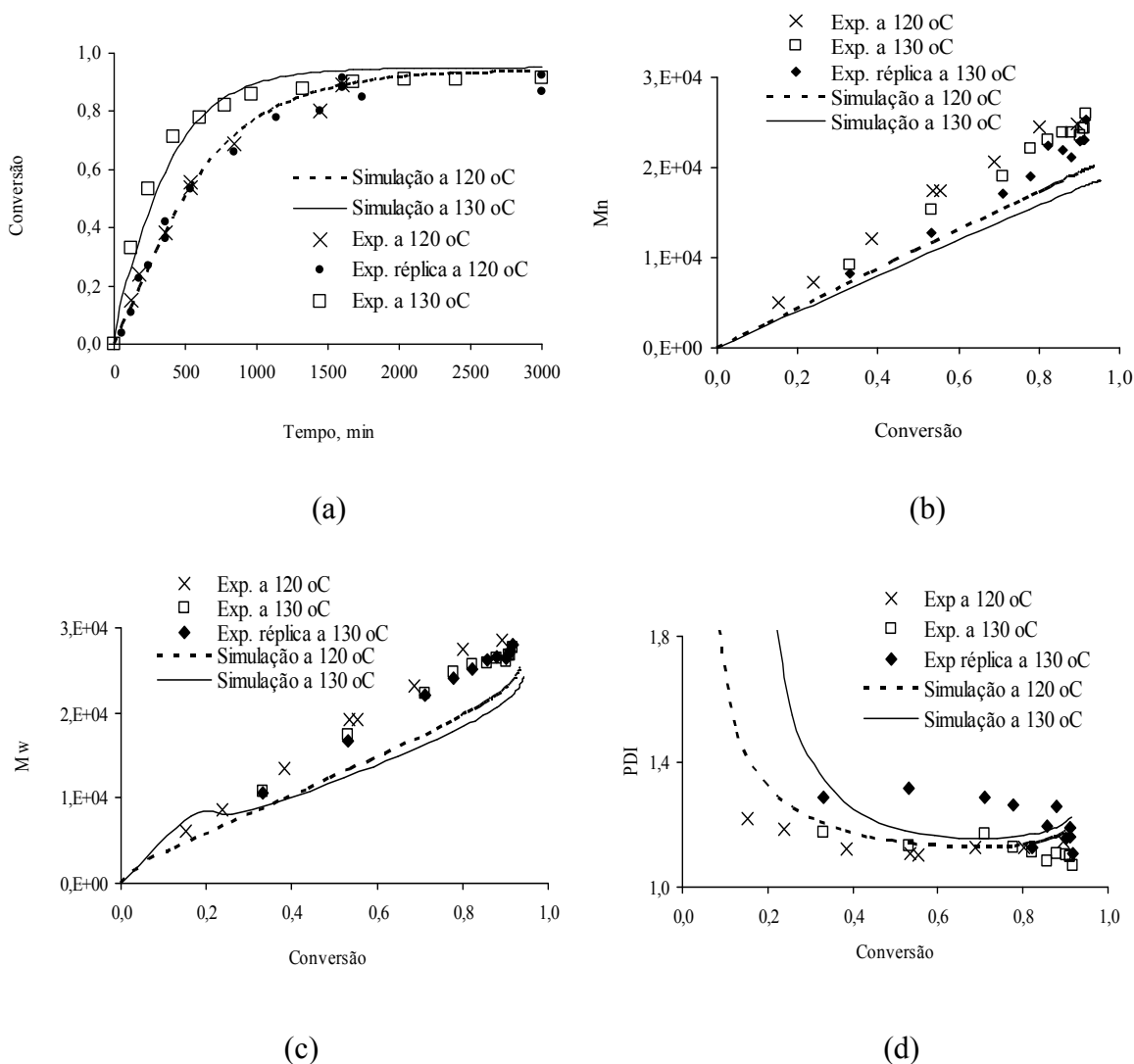


Figura 31: Polimerização Controlada via Radical Livre em Massa do Estireno a duas Temperaturas: (a) Conversão *versus* Tempo, (b) Peso Molecular Numérico Médio *versus* Conversão, (c) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão e (d) Índice de Polidispersidade *versus* Conversão. Dados Experimentais de Roa-Luna et al. (2007). Condições Iniciais: $[\text{TEMPO}]_0 = 0,0396 \text{ mol/l}$, $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1,1$.

Simulações computacionais para conversão e pesos moleculares médios desconsiderando a ocorrência da reação de aumento da taxa, ou seja $k_{h3} = 0$ nas Reações 192 e 193, são mostradas na Figura 32. Essa reação é chamada por Bonilla et al. (2002) de “reação de aumento da taxa”, pois é considerada responsável pelo aumento da taxa de formação de radicais. As simulações mostraram que essa reação parece ser importante no processo, uma vez que resultados bastante distantes dos experimentais são obtidos quando essa reação não é incorporada ao modelo. Uma conversão abaixo de 80% é obtida ao final

do processo quando a reação não é incorporada ao modelo (Figura 32 a), enquanto que uma conversão bastante próxima dos valores experimentais é obtida quando a reação é considerada e $k_{h3} = 0,005 \text{ l/mol.s}$ (Figura 31 a). Além disso, os pesos moleculares numérico médios para o modelo sem a reação de aumento da taxa são, ao contrário do observado experimentalmente, idênticos para as duas temperaturas consideradas (Figura 32 b).

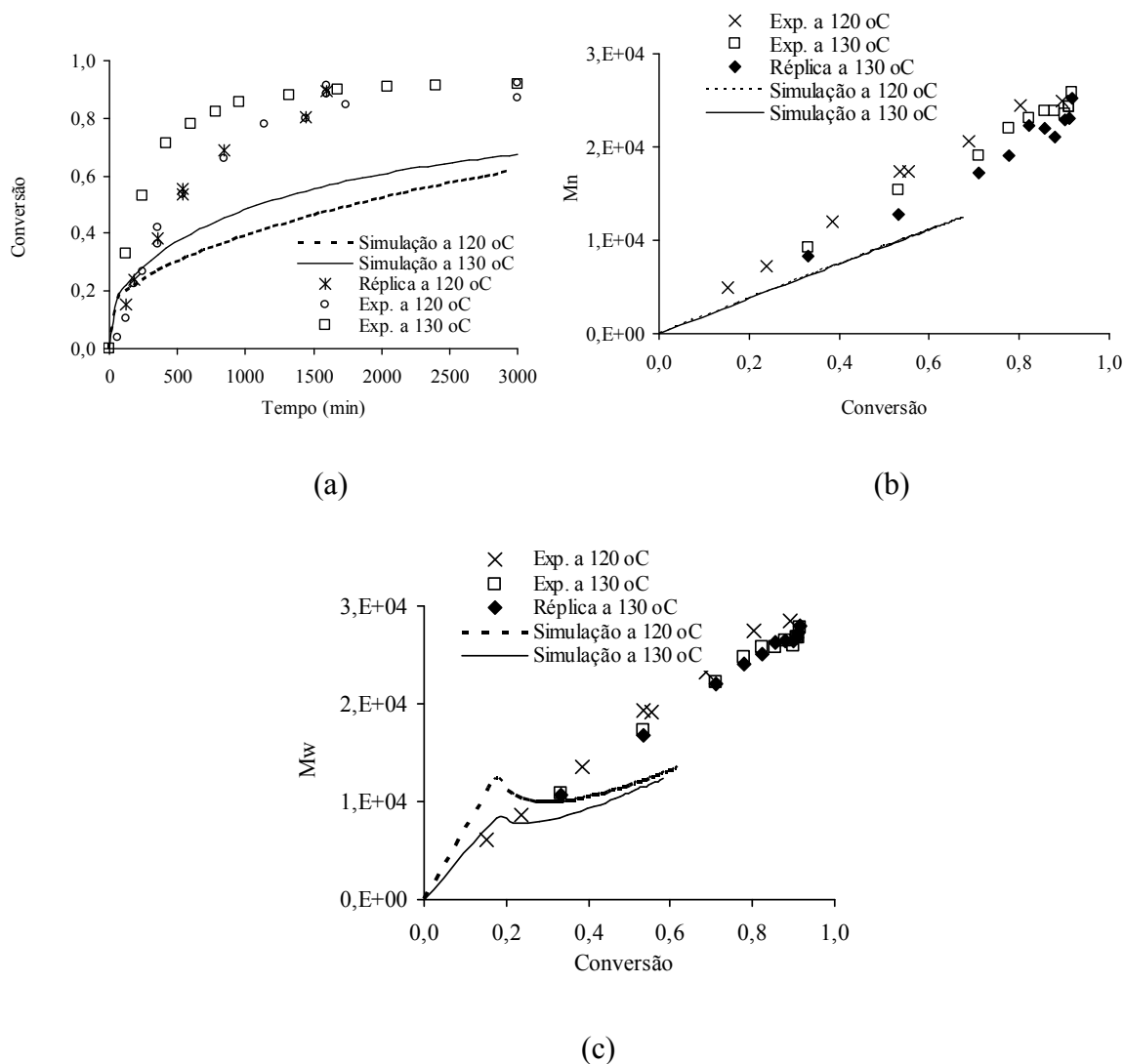


Figura 32: Simulações da Polimerização Controlada via Radical Livre em Massa do Estireno a duas Temperaturas sem Considerar a Reação de Aumento da Taxa no Modelo: (a) Conversão *versus* Tempo, (b) Peso Molecular Numérico Médio *versus* Conversão e (c) Peso Molecular Mássico Médio *versus* Conversão. Dados Experimentais de Roa-Luna et al. (2007). Condições Iniciais: $[\text{TEMPO}]_0 = 0,0396 \text{ mol/l}$, $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1,1$.

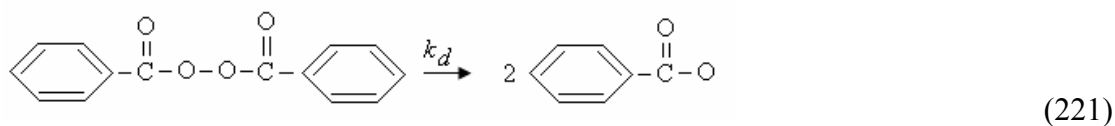
Butté et al. (1999)

Butté et al. (1999) realizaram experimentos na NMLFRP do estireno com AIBN como iniciador, a 125 °C variando-se a razão de alimentação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{AIBN}]_0$ em 1,1, 1,3 e 1,5. A Tabela 29 mostra a formulação empregada na polimerização.

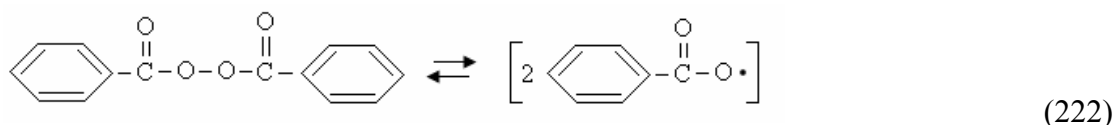
Tabela 29: Formulação Empregada na Polimerização do Estireno via Radical Livre Controlado Mediada por Nitróxido (Butté et al., 1999).

Temperatura	125 °C
Iniciador (AIBN)	0,036 mol/l
$[\text{Estireno}]_0/[\text{TEMPO}]_0 = 300$	0,0396 mol/l
razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{AIBN}]_0$	1,1, 1,3 e 1,5

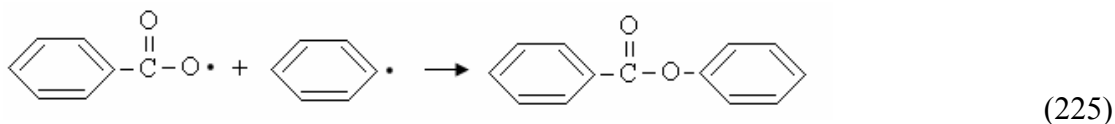
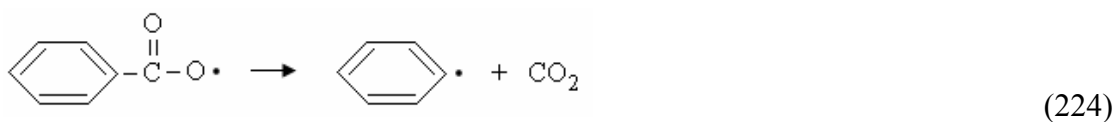
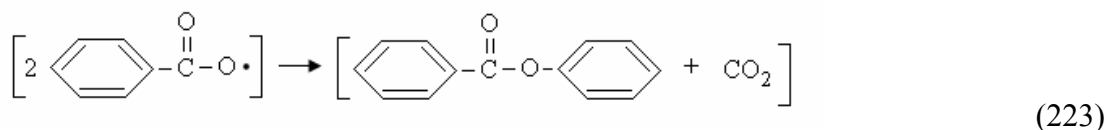
A Figura 33 compara resultados das simulações para diferentes valores do fator de eficiência do iniciador, f , com os resultados experimentais. O fator de eficiência do iniciador é definido como a fração de radicais produzidos na reação de iniciação que efetivamente inicia as cadeias poliméricas (Odian, 1991). O fator f é geralmente menor do que a unidade devido a reações paralelas dos radicais que são formados na etapa inicial de decomposição do iniciador. Para o BPO por exemplo, a etapa de iniciação é mostrada na Reação 221.



O par de radicais formado na etapa de iniciação, no entanto, pode ter restrições na sua mobilidade devido às moléculas do monômero líquido ao seu redor, ficando “presos em uma gaiola” por um certo tempo, como mostra a Equação 222, onde podem por exemplo se recombinar e restaurar a molécula original.



Outras reações possíveis são a reação de um radical com outro radical dentro da “gaiola” (Equação 223), decomposição do radical (Equação 224), reação do radical com um radical benzílico (Equação 225), entre outras (Odian, 1991). Essas reações são conhecidas por acontecerem em uma polimerização via radical livre convencional e acredita-se que possam também acontecer em uma polimerização controlada, afetando a eficiência do iniciador.



Como pode ser observado na Figura 33, o modelo matemático é bastante sensível às variações em f , que foi considerado um parâmetro ajustável do modelo. Em todos os casos estudados (tanto com BPO quanto com AIBN), o modelo mostrou-se bastante sensível ao fator f .

A Figura 34 mostra simulações realizadas com a correlação de efeito gel de Butté (Equação 218) e sem efeito gel. As simulações com efeito gel tendem a gerar resultados mais próximos dos experimentais, em especial para a razão 1,3. Entre as três correlações

testadas (Equações de Butté, Zhang e Ray, e Faliks, Equações 218 a 219), a correlação de efeito gel de Butté foi a que levou a melhores resultados.

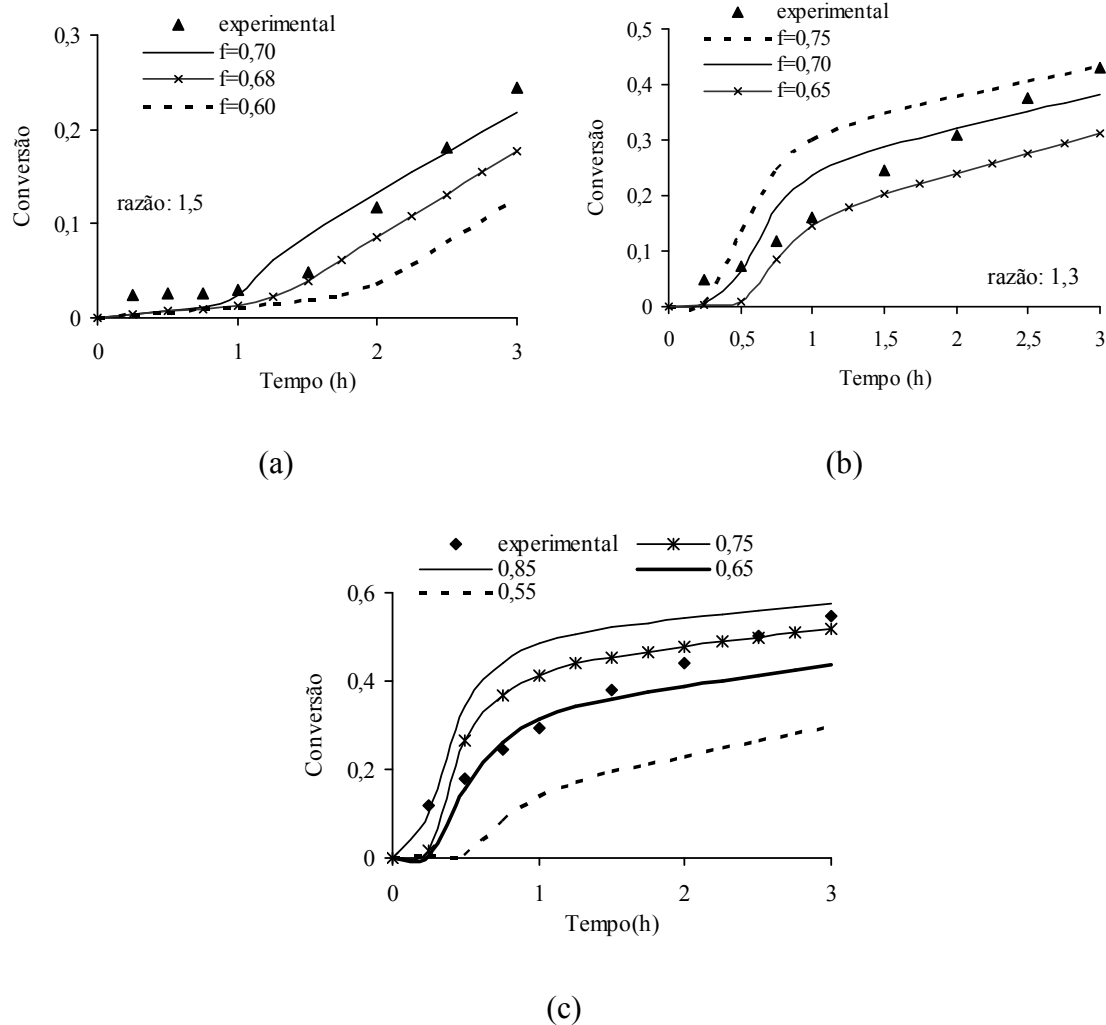


Figura 33: Influência da Eficiência do Iniciador (f) nas Simulações para Conversão *versus* Tempo na Polimerização Controlada via Radical Livre em Massa do Estireno: (a) $[TEMPO]_0/[AIBN]_0 = 1,5$, (b) $[TEMPO]_0/[AIBN]_0 = 1,3$ e (c) $[TEMPO]_0/[AIBN]_0 = 1,1$. As Linhas Representam os Resultados das Simulações e os Pontos são Dados Experimentais de Butté et al. (1999). Condições Iniciais: $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[M]_0/[TEMPO]_0 = 300$.

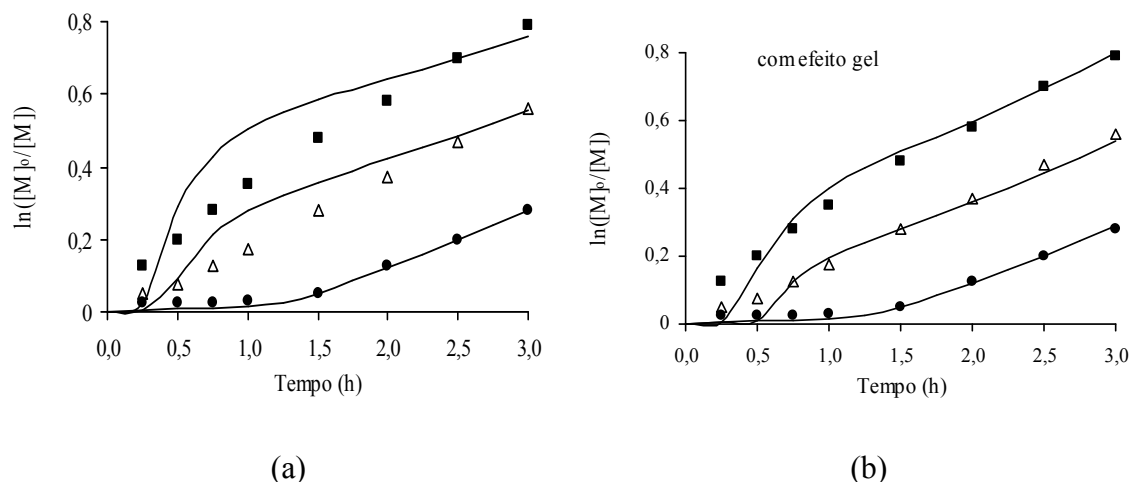


Figura 34: Simulações para $\ln([M]_0/[M])$ versus Tempo na Polimerização Controlada via Radical Livre em Massa do Estireno: (a) Sem Efeito Gel e (b) Considerando a Correlação de Efeito Gel de Butté. As Linhas Representam os Resultados das Simulações e os Pontos são Dados Experimentais de Butté et al. (1999): $[\text{TEMPO}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 1,5$ (círculos), $[\text{TEMPO}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 1,3$ (triângulos) e $[\text{TEMPO}]_0/[\text{AIBN}]_0 = 1,1$ (quadrados). Condições Iniciais: $T = 125^\circ\text{C}$, $[M]_0/[\text{TEMPO}]_0 = 300$.

A polimerização em massa do estireno via radical livre convencional em condições isotérmicas é afetada pelo efeito gel (Odian, 1991). Na polimerização controlada mediada por nitróxido, no entanto, a presença do efeito gel é um ponto em discussão. Saban et al. (1995) compararam as polimerizações convencional e controlada mediada por TEMPO. Esses autores realizaram experimentos com os iniciadores BPO e LUPERSOL TAEC a temperaturas de 80 a 130 °C e verificaram que a taxa de reação não variou significativamente durante o curso da polimerização sob as condições testadas, sugerindo que a NMLFRP do estireno parece não exibir efeito gel. Zhang and Ray (2002 a) assumiram em seu modelo matemático que se o número médio do comprimento de cadeia é abaixo de 150 o efeito gel não é importante. Em seu artigo, simulações com e sem efeito gel são mostradas para poucos dados experimentais da literatura e os autores afirmam não ter sido possível determinar se os efeitos difusionais foram ou não importantes. Outros autores, no entanto, tem apontado a importância dos efeitos difusionais (Díaz-Camacho et al., 2004).

Díaz-Camacho et al. (2004) estudaram a NMLFRP do estireno com iniciador AIBN e agente TEMPO a 120 °C em reator semi-batelada. No início da reação, foi adicionada metade da quantidade total do iniciador e a cada 50 min quantidades fixas do iniciador foram adicionadas. A Tabela 30 mostra a formulação empregada.

Tabela 30: Formulação Empregada na Polimerização do Estireno Mediada por Nitróxido (Díaz-Camacho et al., 2004).

Temperatura	120 °C
Iniciador (AIBN)	0,006 mol/l no início e 0,003 mol/l a cada 50 min
Agente Controlador (TEMPO)	0,008 mol/l

A Figura 35 mostra simulações do logarítmo da concentração inicial do monômero pela concentração atual do monômero ($\ln[M]_0/[M]$) e do peso molecular numérico médio feitas com e sem correlações de efeito gel no modelo. As três correlações previamente mostradas foram testadas. Nas simulações, também foi incluído o aumento no volume reacional pela adição de tolueno nos experimentos do processo semi-batelada. Os resultados do modelo são comparados aos resultados experimentais.

As simulações sem incluir o efeito gel (Figura 35 a-b) mostram os resultados mais distantes dos resultados experimentais, tanto para a conversão quanto para $\overline{M}_n$. A altas conversões, o peso molecular tende a diminuir com o tempo quando o efeito gel não é considerado. A função de Fermi (correlação de Butté) parece ter gerado os melhores resultados nas simulações (Figura 35 c-d).

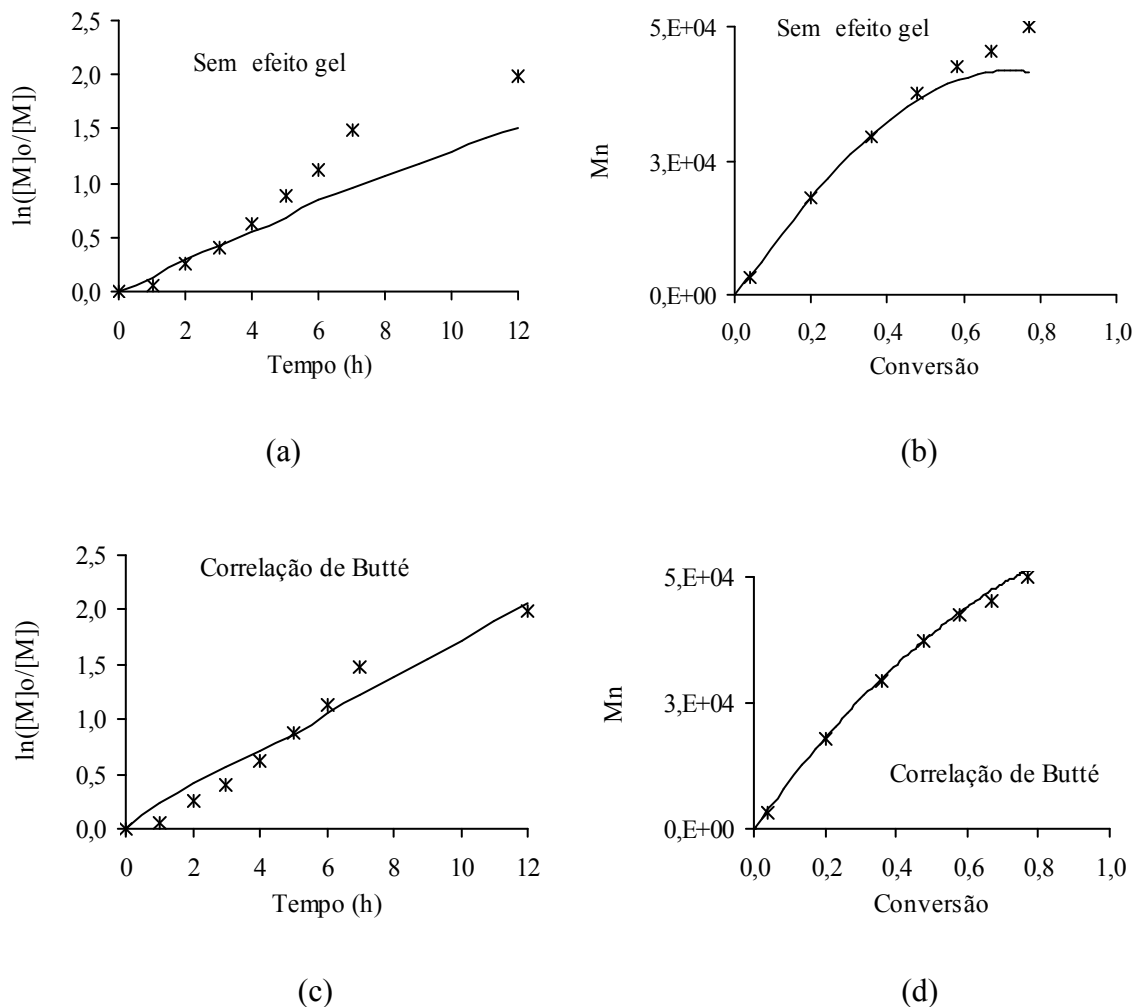
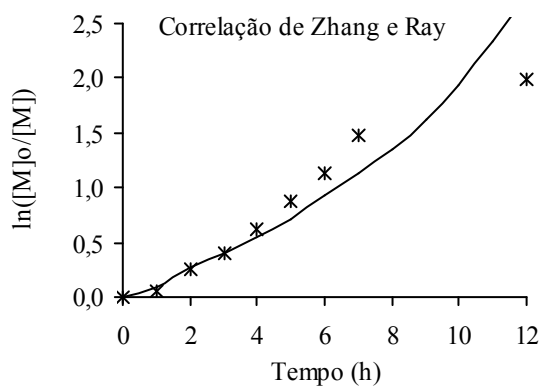
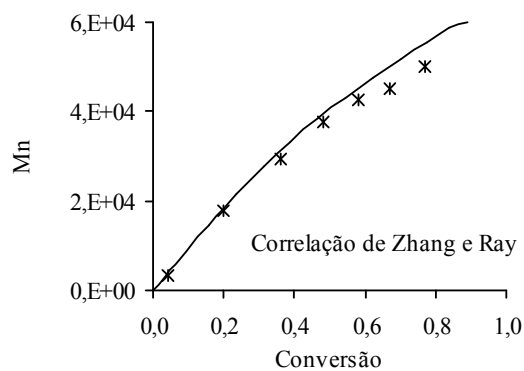


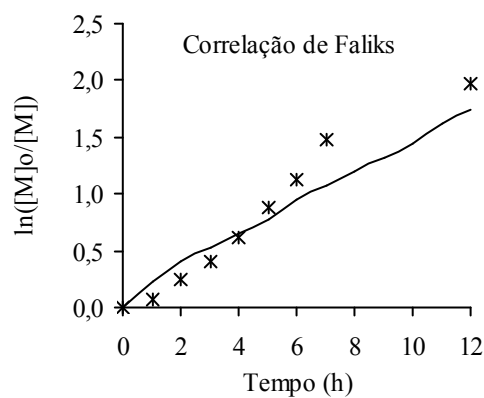
Figura 35: Simulações para $\ln([M]_0/[M])$ versus t e Peso Molecular Numérico Médio versus Conversão na Polimerização Controlada via Radical Livre em Massa do Estireno com e sem Correlações de Efeito Gel. Os Pontos são Dados Experimentais de Díaz-Camacho et al. (2004). Condições Iniciais: $T = 120^\circ\text{C}$, $[\text{TEMPO}]_0 = 0,008 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] = 0,006 \text{ mol/l}$ no Início e Adições Únicas de $0,003 \text{ mol/l}$ a Cada 50 min.



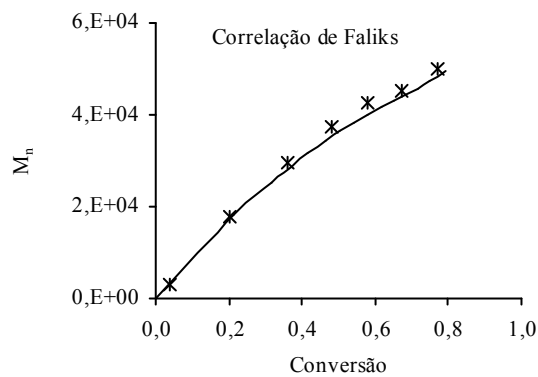
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 35: Continuação.

4.4 - Conclusão

Neste capítulo, a polimerização controlada via radical livre no processo mediado por nitróxido foi estudada para a reação em massa para produção de poliestireno.

No início do capítulo, uma introdução sobre os fundamentos da polimerização viva, com ênfase na polimerização radicalar, foi apresentada, onde foram mostradas as vantagens dessa técnica. Uma tabela com 48 dos principais trabalhos publicados sobre a polimerização controlada do estireno em massa foi mostrada na revisão bibliográfica.

As reações químicas e as equações matemáticas do modelo determinístico foram mostradas para um sistema com estireno, agente controlador TEMPO e iniciadores BPO e AIBN.

Simulações matemáticas foram comparadas a vários resultados experimentais da literatura, permitindo uma validação do modelo determinístico.

CAPÍTULO 5 - REDES NEURAI

Neste capítulo, a modelagem dos processos de polimerização com redes neurais será discutida. Inicialmente, será apresentada uma fundamentação teórica sobre o assunto. Em seguida, será mostrada uma revisão bibliográfica de trabalhos envolvendo a modelagem inversa de processos por meio de redes neurais. Na sequência, o programa computacional desenvolvido será discutido, bem como os resultados encontrados nas simulações para os diferentes processos de polimerização.

5.1 - Fundamentação Teórica

Nos últimos anos, as redes neurais artificiais têm atraído a atenção de profissionais de diversas áreas, em especial das engenharias e ciências exatas, sendo considerada por alguns autores, conforme citado em Baughman e Liu (1995), uma das melhores ferramentas computacionais já desenvolvidas, devido a sua capacidade para imitar a habilidade do cérebro humano para aprender por meio de exemplos e manipular sistemas altamente complexos. Atualmente, a rede neural é uma técnica consolidada que é amplamente utilizada tanto no meio acadêmico quanto comercialmente para a resolução de diversos tipos de problemas.

A Tabela 31 mostra exemplos de aplicações comerciais das redes neurais.

Tabela 31: Aplicações Comerciais das Redes Neurais (Baughaman e Liu, 1995).

Empresa/Orgão	Software	Aplicação
Departamento do Tesouro - EUA	NestorReader (Nestor Inc.)	Leitura e conversão de formulários de taxas escritos à mão ou à máquina em dados eletrônicos. Estimativa para 2001: 312 milhões de formulários processados, com uma redução de 60 a 90% do custo em relação ao método anterior.
Governo da Holanda e Governo de New York - EUA	NestorReader (Nestor Inc.)	Processamento de formulários de taxas.
NIBS Pte - Singapura	NeuroForecast	<i>Software</i> financeiro: análises de investimentos, conversões, taxas de interesse, etc. Treinado com dados históricos e com interface para o Windows e Macintosh.
Bank of America, Canadian Imperial Bank of Commerce, Europay International	Fraud Detection System (Nestor Inc.)	Identificação de fraudes em cartões de crédito.
Pfizer Inc. - EUA	Próprio	Gerenciamento do processo de aprovação de novos medicamentos
Microsoft - EUA	Próprio	<i>Software</i> para determinar pessoas em uma lista de correspondência que devam receber uma segunda correspondência.
Georgia Tech - EUA	Próprio	<i>Software</i> para predição de catástrofes aéreas por meio da análise de fatores de risco e interpretação de padrões a partir de dados do <i>National Transportation Safety Board</i> .
Anderson Memorial Hospital - EUA	Próprio	Elaboração de um sistema de informações do hospital e dos pacientes: redução da taxa de mortalidade, melhoria do tratamento e redução de custos.
Lockheed Research Lab. - EUA	Próprio	Identificação da ocorrência de câncer de mama por meio da análise de mamogramas.
Glidden Company e Lord Corp. - EUA	Próprio	Desenvolvimento de modelos de formulação de produtos para revestimentos e adesivos.
Science Applications International Corporation - EUA	Próprio	Circuito integrado baseado em redes neurais para controle de processos e reconhecimento de padrões.

Tabela 31: Continuação.

Empresa/Orgão	Software	Aplicação
AIWARE Inc. - EUA	CAD/CHEM	Sistema de formulação, estimativa de propriedades e otimização de produtos como revestimentos, plásticos e materiais de construção.
Sandia National Lab. - EUA	Próprio	Identificação de plásticos para reciclagem.
China Petrochemical Corp. - China	PPDSS	Identificação do preço de produtos petroquímicos.
Dow Chemical Company, Eastman Chemical Company e outras - EUA	CEM (Pavilion Tech.)	Analisador virtual para monitoramento de emissões de SO ₂ , NO ₂ , CO ₂ e outros.
AlphaMOS - França, e Neural Computer Sciences - Reino Unido	Fox 2000	Monitoramento online de odores como por exemplo perfumes em cosméticos, aromas na indústria alimentícia e gases tóxicos.
Fujitsu e Nippon Steel Corp. - Japão	Próprio	Monitoramento e identificação de falhas em processos de moldagem do aço, com redução de custo em milhões de dólares/ano.
AT&T, DuPont, Kopin Corp., Intel, National Semiconductor, Pavilion Tech., TI/ND/Lam, Georgia Tech., MIT, Univ. da Calif. em Berkeley - EUA	Vários	Fabricação de semicondutores: modelagem e otimização do processo, monitoramento e controle.
BP Chemicals - França	Próprio	Produção de etileno.
Fisher-Rosemount - EUA	Intelligent Sensor	Controle em indústrias farmacêuticas e do papel.
Texaco e NeuralWare - EUA	NeuCOP	Controle e otimização em colunas de destilação.
Gekkeinkan Sake Company - Japão	Próprio	Controle.

Tabela 31: Continuação.

Empresa/Orgão	Software	Aplicação
Eastman Kodak e Pavilion Tech. - EUA	Process Insights	Controle e otimização utilizando apenas dados do histórico do desempenho da planta.
Star Enterprise Refinery - EUA	Próprio	Controle de torre de destilação.

O primeiro modelo matemático descrevendo um neurônio foi desenvolvido por Warren McCulloch e Walter Pitts em 1943. Em seu famoso e revolucionário artigo, os pesquisadores mostraram que uma rede construída com um número suficiente de unidades simples (neurônios) e com conexões adequadamente ajustadas e operando em sincronia seria capaz de realizar, a princípio, a computação de qualquer função computável. Esse resultado marca o início das pesquisas em redes neurais artificiais. É interessante observar que o primeiro computador eletrônico de propósito geral (ENIAC) foi construído na Universidade da Pensilvânia de 1943 a 1946.

Os primeiros anos após a publicação daquele artigo foram de grande atividade, mas, a esse período, seguiu-se um outro de estagnação nas pesquisas, o que se deveu, dentre outros fatos, à publicação do livro *Perceptrons* de Minsky e Papert, em 1969, que demonstraram matematicamente a existência de limites fundamentais nas tarefas realizadas por um perceptron de uma única camada, e afirmaram (sem provas) que uma estrutura multicamadas não conseguiria superar essas limitações. A partir da década de 80, o interesse pelas redes neurais ressurgiu, principalmente devido a trabalhos de pesquisadores como Hopfield e Rumelhart e também devido à existência de computadores mais poderosos e acessíveis. O primeiro artigo mostrando a aplicação de redes neurais na engenharia química foi publicado em 1988 pelo prof. David M. Himmelblau da Universidade do Texas e seu aluno, Josiah C. Hoskins, que estudaram falhas em um reator químico (Hoskins e Himmelblau, 1988). Uma revisão histórica sobre as redes neurais pode ser encontrada em Haykin (2001).

Inteligência artificial (IA ou AI, do inglês *artificial intelligence*) é a parte da ciência da computação que trata do desenvolvimento de sistemas computacionais inteligentes, ou seja, sistemas que exibem características que nós associamos com a inteligência no

comportamento humano. As três principais técnicas de IA são os sistemas especialistas, sistemas de lógica nebulosa ou lógica *fuzzy* e as redes neurais (Baughman e Liu, 1995).

A rede neural artificial (RNA ou ANN, do *inglês artificial neural network*), também denominada rede neuronal, neurocomputador, rede conexcionista, processador paralelo distribuído e rede neural computacional pode ser definida como um processador massivamente paralelo constituído de unidades simples de processamento que possuem uma propensão natural para armazenar conhecimento (dados) experimental e disponibilizá-lo para uso (Haykin, 2001). Outra definição interessante para a rede neural é (Baughman e Liu, 1995): uma rede neural é um sistema computacional formado por elementos de processamento (neurônios) simples e altamente interconectados, que processam informações por meio de respostas dinâmicas a *inputs* externos.

A rede neural pode ser implementada usando componentes eletrônicos ou pode ser simulada em um *software* em um computador digital convencional (essa é a forma abordada neste trabalho), e se assemelha ao cérebro humano em dois aspectos principais (Haykin, 2001): o conhecimento do ambiente é adquirido pela rede por meio de um processo de aprendizagem e conexões inter-neurônios que possuem uma certa força, conhecidas como pesos sinápticos são usadas para armazenar o conhecimento adquirido.

A aprendizagem, no contexto das redes neurais, pode ser definida como um processo por meio do qual os parâmetros da rede são adaptados por meio de um processo contínuo de estímulos do ambiente. Em outras palavras, o objetivo do aprendizado em redes neurais é a obtenção de um modelo implícito do sistema em estudo, por meio do ajuste dos parâmetros da rede (pesos).

O processo de aprendizagem é caracterizado pelo paradigma e algoritmo de aprendizagem. Algoritmo de aprendizagem é um conjunto de regras bem definidas para a solução do problema de aprendizagem (basicamente, os algoritmos diferem entre si na maneira pela qual o ajuste dos pesos é formulado) enquanto que o paradigma de aprendizagem se refere ao modelo do ambiente no qual a rede neural opera.

O aprendizado supervisionado ou aprendizado associativo faz uso de exemplos de estímulo-resposta no processamento interno visando minimizar a diferença entre a saída gerada pela rede e a saída desejada. Um elemento essencial desse paradigma de aprendizagem é a presença de um "professor" externo cujo papel é providenciar o

conhecimento do ambiente, isto é, conjuntos de exemplos de entrada e saída que representem o comportamento que deve ser apresentado pela rede neural. As entradas (*inputs*) são apresentadas à rede, a qual processa os dados para produzir saídas (*outputs*) que são comparadas com os resultados conhecidos. O erro determinado por essa comparação é usado para ajustar os pesos.

Entre os algoritmos que possibilitam a resolução de problemas de aprendizado supervisionado, o algoritmo de *backpropagation* ou algoritmo de retropropagação tem sido amplamente utilizado devido a sua facilidade de implementação e comprovada história de sucessos, entre outras características. Esse o algoritmo apresenta duas etapas: propagação ou etapa *forward* e retropropagação ou etapa *backward*. Na fase da propagação, os sinais de entrada se propagam pela rede, camada a camada, e valores de saída são gerados. Esses valores de saída são comparados com os valores esperados e, em uma segunda fase (fase da retropropagação), os pesos são modificados de acordo com a diferença entre os valores desejados e calculados.

A Figura 36 ilustra uma rede neural tipo perceptron de múltiplas camadas que é formada por vários elementos que processam informações (neurônios) distribuídos em três tipos de camadas:

- Camada de entrada ou camada *input*: recebe as informações referentes aos dados de entrada
- Camada oculta ou camada *hidden*: processa as informações e gera as entradas da próxima camada
- Camada de saída ou camada *output*: fornece os resultados das saídas da rede

Para cada conexão que liga os neurônios é atribuído um número real chamado peso. O treinamento (ou fase de aprendizado) da rede consiste basicamente em um ajuste desses pesos.

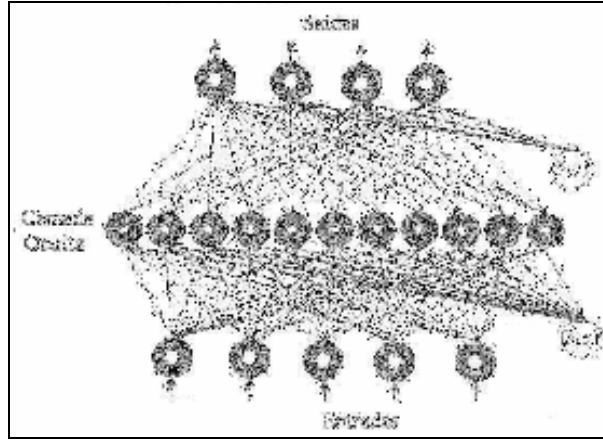


Figura 36: Rede Neural Tipo Perceptron de Múltiplas Camadas.

Sejam i , k e j neurônios das camadas de entrada, oculta e de saída, respectivamente. O tipo de processamento realizado por um neurônio k da camada oculta (*hidden*) é mostrado a seguir para a iteração n . Esse neurônio recebe as informações dos neurônios i da camada de entrada e gera uma saída, v_k , que é chamada campo local induzido (uma soma ponderada de todas as entradas acrescida do *bias*).

$$v_k(n) = \sum_{i=1}^{N_{inp}} w_{ki}(n)x_i + \theta_k \quad (226)$$

onde: w_{ki} é o peso da conexão que liga os neurônios i (camada de entrada) e k (camada oculta), x_i é a entrada da rede correspondente ao neurônio i , N_{inp} é o número de neurônios na camada de entrada e θ_k é o *bias*.

O *bias*, θ_k , é um parâmetro externo do neurônio k . É um peso especial correspondente a uma entrada de valor 1 (ou seja, $x_o = 1$).

A saída do neurônio oculto k (que vai ser a entrada dos neurônios da camada de saída), é dada por:

$$y_k(n) = f(v_k(n)) \quad (227)$$

A função f mostrada na Equação 227 é chamada função de transferência, função de ativação ou função restritiva e define a saída de um neurônio em termos do campo local induzido. Um exemplo é a função logística definida por:

$$f(v_k(n)) = \frac{1}{1 + e^{-v_k(n)}} \quad (227)$$

A partir dos valores das saídas da camada oculta (y_k), os neurônios da camada de saída calculam, de maneira análoga, as saídas da rede (y_j):

$$v_j(n) = \sum_{k=1}^{N_{hid}} w_{jk}(n) y_k + \theta_j \quad (228)$$

$$y_j(n) = f(v_j(n)) \quad (229)$$

onde: w_{jk} é o peso da conexão que liga os neurônios j (camada de saída) e k (camada de oculta) e N_{hid} é o número de neurônios na camada oculta.

Após o cálculo da saída da rede, esse valor é comparado com a saída real ou desejada (d_j) e, baseado no erro encontrado os pesos sofrem modificações até que a rede consiga aprender a relação existente entre os conjuntos de dados. As equações que descrevem a atualização dos pesos no algoritmo de retropropagação podem ser encontradas no Apêndice.

Uma rede neural pode ser treinada para a modelagem inversa de um processo. Nesse trabalho, a modelagem inversa foi realizada por meio do aprendizado direto ou generalizado que consiste em alimentar a rede com as saídas do processo e treinar essa rede para gerar as entradas do processo que produziriam aquelas saídas. As diferenças (erros) entre as saídas produzidas pela rede e os valores desejados de saída são utilizadas para ajustar os pesos durante a etapa de aprendizado (Pham e Oh, 1999).

A modelagem inversa por meio de modelos determinísticos em geral requer esforços consideráveis. A elaboração de um modelo determinístico requer um grande conhecimento do processo e os resultados gerados serão dependentes da faixa de validade das equações matemáticas empregadas e das propriedades físicas e constantes de taxa adotadas. Muitas vezes, esse modelo requer o ajuste de uma grande quantidade de parâmetros, que terão influência direta nos resultados gerados.

A aplicação de redes neurais tem se mostrado muito atrativa na modelagem inversa pois essa técnica dispensa o conhecimento de fórmulas e equações matemáticas específicas que representem o processo em estudo, é capaz de trabalhar com problemas de alta complexidade, é capaz de fornecer resultados confiáveis mesmo sendo treinada com conjuntos de dados incompletos ou contendo erros e depois de treinar a rede realizar predições é uma tarefa bastante simples e rápida. No entanto, a rede não é adequada para trabalhar com dados que estejam fora do espaço do conjunto de entrada/saída de aprendizado, isto é, a rede neural não é capaz de extrapolar. Outras limitações dessa técnica discutidas em Baughman e Liu (1995) incluem: o treinamento da rede pode ser uma etapa demorada, uma grande quantidade de dados de treinamento pode ser necessária e requer a seleção adequada das variáveis a serem utilizadas como neurônios de entrada e saída.

5.2 - Revisão Bibliográfica

As redes neurais começaram a ser estudadas na década de 40, mas somente no final da década de 80 essa técnica começou a ganhar destaque. Desde então, o número de publicações que tratam da sua utilização na análise dos mais diferentes tipos de problemas cresceu significativamente. Tomás-Vert e colaboradores (2000) por exemplo demonstraram a possibilidade de construção de um modelo de redes neurais para a definição da atividade antibacterial de substâncias diretamente a partir de suas estruturas. Nascimento et al. (2000) por exemplo estudaram a aplicação das redes neurais na otimização de processos químicos industriais. Recentemente, têm surgido vários trabalhos aplicando modelos inversos usando redes neurais. A Tabela 32 mostra alguns dos principais trabalhos da literatura nessa área.

Tabela 32: Artigos sobre Redes Neurais: Modelagem Inversa.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Baughman e Liu (1995)	Virginia Polytechnic Institute e State Univ., EUA	Controle inverso de uma operação de neutralização. No exemplo mostrado por esses autores, um reator CSTR é alimentado com ácido acético e hidróxido de sódio e um modelo inverso usando redes neurais do tipo recorrentes é empregado como um controlador baseado no <i>setpoint</i> do pH da corrente de saída.
Berdinik Mukramedyarov (2003)	Institute of Aerospace Instrument Making, Rússia	Problema de coeficiente de transferência de calor.
Fernandes et al. (2004)	UNICAMP, Brasil e Univ. of Waterloo, Canadá	Modelagem inversa da polimerização em emulsão do acetato de vinila. Algoritmo de retropropagação.
Frattini Fileti et al. (2006)	UNICAMP e CSN, Brasil	Processo de fabricação de aço da Companhia Siderúrgica Nacional. Rede com duas camadas ocultas, retropropagação, função de transferência logística.
Garcia e Shigid (2006)	Colorado State Univ., EUA e Sudan Univ. of Science and Technology, Sudão	Hidrologia. Simulações utilizando o <i>software Matlab</i> ®.
Köker et al. (2004)	Sakarya Univ., Turquia	Problema de cinética inversa de braços robóticos (predição de ângulos a partir de coordenadas cartesianas). Retropropagação, função de transferência logística.
Krasnopolski Schiller (2003)	National Centers for Environmental Prediction, EUA e GKSS Research Center, Alemanha	Problemas diretos e inversos na área das ciências ambientais, em particular envolvendo o monitoramento remoto. Esses pesquisadores citam um grande número de trabalhos em que a modelagem inversa via redes neurais foi bem sucedida como por exemplo para estimar perfis de umidade atmosférica, de ozônio atmosférico, de umidade do solo e parâmetros de neve.
Li et al. (2004)	Heriot-Watt Univ., Univ. of Leeds, Malvern Instr. Ltd., Reino Unido e SSCI Inc., EUA	Determinação da distribuição de tamanhos de cristais e concentração em processos de cristalização.
McGreavy et al. (1994)	The Univ. of Leeds, Reino Unido	Craqueamento catalítico. Determinação da temperatura de operação.

Tabela 32: Continuação.

Autor	Instituição/País	Contribuição
Mikami et al. (2004)	Keio Univ., Kanagawa Acad. of Sci. and Tech. e Core Res. for Evol. Sci. and Tech., Japão	Processamento de dados espectrofotométricos. Quantificação de misturas ternárias de mercúrio, zinco e cádmio em soluções aquosas. Uma camada oculta, retropropagação, função de transferência logística.
Palancar et al. (1998)	Univ. Complutense de Madrid, Espanha	Controle de pH através de modelagem direta e inversa com redes neurais. Algoritmo de retropropagação.
Parfenov et al. (2005)	Ufa State Aviation Technical Univ. e Russian Institute of Finances and Economics, Rússia	Sistema de controle para remoção de recobrimentos de titânio de peças de aço inoxidável. Uma camada oculta, função de ativação Gaussiana.
Pedreño-Molina et al. (2005)	Univ. Politécnica de Cartagena, Espanha	Processos de secagem assistida por microondas.
Pham e Oh (1999)	Univ. of Wales Cardiff, Reino Unido	Identificação da dinâmica inversa de plantas operacionais.
Savkovic-Stevanovic (1996)	Univ. of Belgrade, Iugoslávia	Controle da composição do produto de plantas de destilação. Algoritmo de retropropagação.
Simon e Fernandes (2004)	New Jersey Institute of Technology, EUA	Estimativa das propriedades requeridas por solventes/membranas para obtenção de taxas ótimas de liberação controlada de drogas. Simulações utilizando o <i>software</i> Mathematica [®] .
Smith et al. (2002)	Univ. of the West of England, Reino Unido e Univ. Park, EUA	Problema da área de metalurgia. Esses pesquisadores empregaram com sucesso redes neurais (treinadas com propriedades finais dos materiais como entradas da rede) na predição dos parâmetros do processo. Para as simulações computacionais, foi empregado o <i>toolbox</i> do <i>software</i> Matlab [®] .
Zhang et al. (1999)	Univ. of Newcastle, Reino Unido e Aristotle Univ. of Thessaloniki, Grécia	Modelagem inversa de reatores de polimerização do metacrilato de metila em batelada. Um conjunto de redes foi utilizado para predição da quantidade efetiva de iniciador para o processo e do coeficiente de transferência de calor efetivo, sendo essas variáveis utilizadas para determinação da quantidade de impurezas e resíduos resultantes do processo de polimerização.

5.3 - Simulações Computacionais

5.3.1 - Desenvolvimento do Programa Computacional

Para a realização das simulações computacionais, foi desenvolvido um programa em linguagem Fortran[®]. Esse programa foi baseado em um programa desenvolvido previamente por Contant (2002) que utiliza o algoritmo de retropropagação. Foram introduzidas as seguintes modificações em relação ao programa desenvolvido anteriormente:

Inicialização dos Pesos e *Bias*:

Antes de começar o treinamento da rede é preciso primeiramente atribuir valores iniciais para os pesos e *bias* ligando todos os neurônios da rede. Embora para redes relativamente simples a distribuição inicial dos pesos e *bias* não seja particularmente crítica (Baughman e Liu, 1996), alguns autores afirmam que o conjunto inicial de pesos a ser utilizado no treinamento supervisionado de redes multicamadas possui grande influência na velocidade do aprendizado e na qualidade da solução obtida.

Geralmente, inicializa-se randomicamente os pesos e *bias* com valores baixos. Nas simulações realizadas por Baughman e Liu (1996), esses autores observaram que a inicialização através de uma distribuição Gaussiana levou a melhores resultados. Logo, no programa desenvolvido o usuário tem a opção de inicializar randomicamente os pesos e *bias* com valores baixos ou através de uma distribuição Gaussiana dada pela Equação 230 (por exemplo com amplitude -1 a 1 e valor máximo em 1, ou seja $B = 1$, $E = 0$ e $G = 0,5$).

$$y = B \exp \left[- \left(\frac{x - E}{G} \right)^2 \right] \quad (230)$$

Camadas Ocultas:

A literatura mostra que muitos dos problemas estudados com o auxílio de redes neurais têm sido resolvidos utilizando apenas uma, e algumas vezes, duas camadas ocultas (Swingler, 1996). Alguns autores como por exemplo Baughman e Liu (1996), no entanto, acreditam que a adição de mais uma camada oculta é capaz de melhorar bastante a eficiência da rede sem comprometer a generalização dos dados de teste. Aqueles autores afirmam ainda que a utilização de três camadas ocultas gera capacidades de predição equivalentes às de redes com duas camadas ocultas, porém requer tempos de treinamento muito maiores devido a maior complexidade do sistema.

Foram implementadas equações no programa computacional que permitem a operação com duas camadas ocultas.

Função de Transferência:

Foram implementadas equações que permitem a escolha entre duas das mais comuns funções de transferência: logística (Equação 231) e tangente hiperbólica (Equação 232).

$$f(S) = \frac{1}{1 + e^{-S}} \quad (231)$$

$$f(S) = \frac{e^S - e^{-S}}{e^S + e^{-S}} \quad (232)$$

Subrotina para Predição:

Uma nova subrotina foi acrescentada ao programa que permite a realização de predições após as etapas de treinamento e teste. Dessa forma, determinados os melhores pesos e *bias*, a rede neural faz, logo na seqüência, as predições desejadas para um terceiro e novo conjunto de dados.

O programa desenvolvido conta resumidamente com as etapas mostradas na Figura 37. O usuário deve apenas entrar com os parâmetros do problema (número de dados no conjunto de treinamento, número de dados no conjunto de teste, número de dados no conjunto de predição, número de neurônios na camada de entrada e número de neurônios na camada de saída) e valores iniciais para os parâmetros da rede (número de camadas ocultas: uma ou duas, número de neurônios na camada oculta, taxa de aprendizagem, termo de momento, total de iterações desejadas, frequência de impressão dos resultados, escolha da função de transferência desejada: logística ou tangente hiperbólica, escolha do método de escalonamento das variáveis de entrada e saída: dados da camada de entrada na faixa de 0 a 1 e dados da camada de saída na faixa de 0 a 1 ou 0,1 a 0,9, e normalização por média zero para -1 a +1, escolha do método de inicialização dos pesos: randomicamente com valores baixos ou distribuição Gaussiana, ativar ou não a randomização do conjunto de treinamento durante as iterações, ativar ou não a escolha automática dos parâmetros: taxa de aprendizagem, termo de momento e número de neurônios nas camadas ocultas). O usuário deve também, ao final, analisar e decidir se a resposta da rede é adequada ou não.

O programa inicialmente pré-processa os dados: randomiza as linhas do conjunto de treinamento e escalona as variáveis. Os erros de treinamento e teste são avaliados simultaneamente e o programa identifica, ao final, qual o menor erro de teste e em que iteração isso aconteceu.

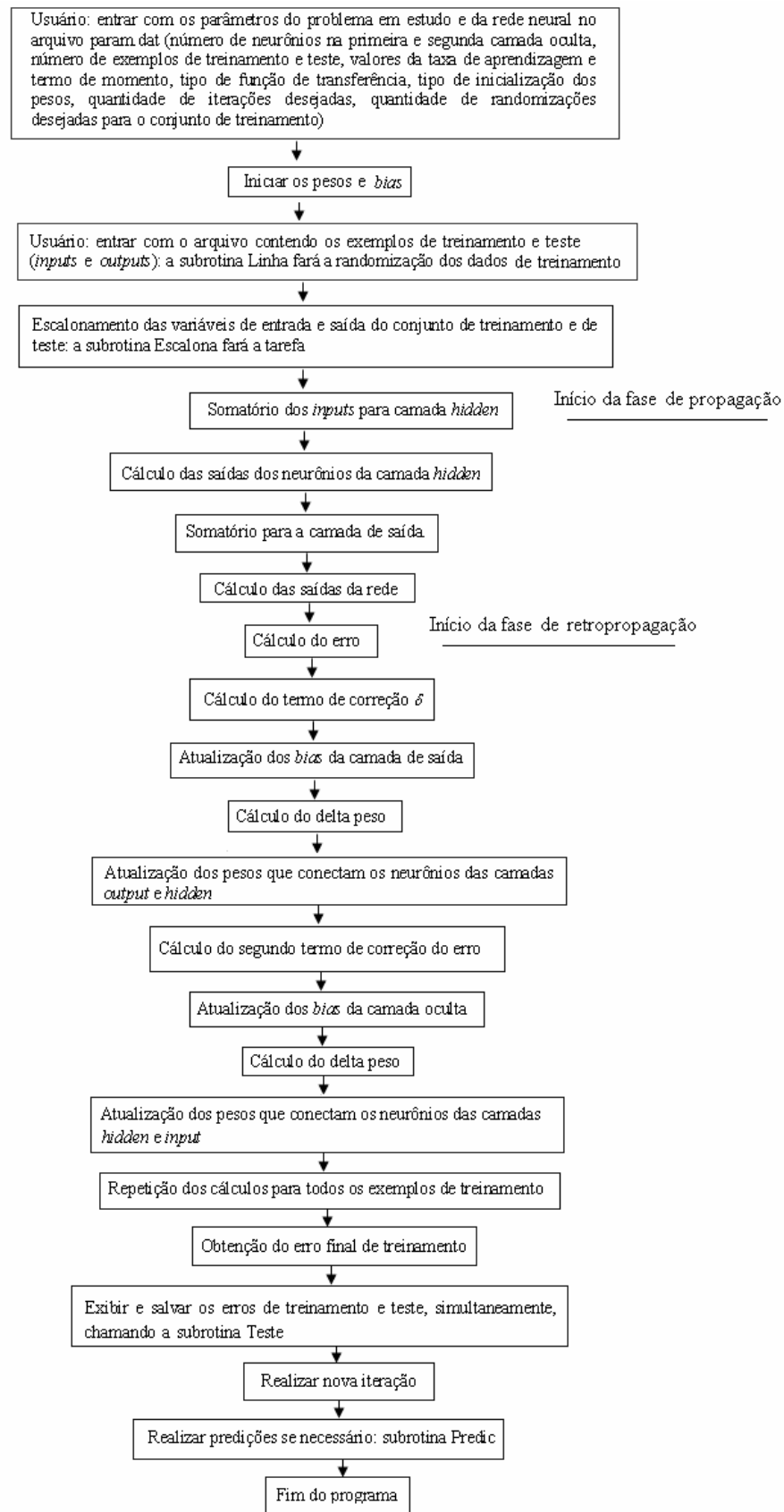


Figura 37: Representação do Programa de Redes Neurais.

5.3.2 - Homopolimerização em Emulsão

Um modelo inverso de redes neurais foi construído para um reator batelada de produção de poliestireno. O modelo foi desenvolvido para predição das condições operacionais para polímeros e látexes com propriedades desejadas.

As variáveis de entrada da rede foram:

1. Conversão
2. Número de partículas de polímero por litro de água
3. Peso molecular mássico médio
4. Peso molecular numérico médio
5. Diâmetro da partícula
6. Índice de fluidez
7. Tensão de tração

A conversão foi incluída como variável restritiva na rede neural, de forma a contribuir para que a solução seja única e portanto minimizar a ocorrência de múltiplas soluções que é freqüente em problemas de modelagem inversa.

As variáveis de saída da rede foram:

1. Concentração de estireno na alimentação
2. Concentração de iniciador na alimentação
3. Concentração de emulsificante na alimentação
4. Temperatura de operação

O índice de fluidez, MI (do inglês *melt flow index*, em g/min), e a tensão de tração, σ (em psi), foram obtidos de Valappil e Georgakis (2002), que estudaram a polimerização em emulsão do estireno.

$$MI = \frac{30}{(\bar{M}_w^{3,4} \times 10^{-18} - 0,2)} \quad (233)$$

$$\sigma = 7390 - 4,51 \times 10^8 \bar{M}_n^{-1} \quad (234)$$

A faixa de valores utilizada é mostrada na Tabela 33.

Tabela 33: Faixa dos Valores Utilizados nas Simulações de Redes Neurais para a Modelagem Inversa do Processo de Homopolimerização em Emulsão.

Variável	Menor Valor	Maior Valor
Temperatura (°C)	50	70
Estireno (mol/l)	1,05	9,60
Emulsificante (mol/l)	0,016	0,087
Iniciador (mol/l)	0,00043	0,037
$\bar{M}_n$	$6,9 \times 10^5$	$5,3 \times 10^6$
$\bar{M}_w$	$1,2 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$
N_p (partículas/l de água)	$7,2 \times 10^{16}$	$3,6 \times 10^{18}$
Diâmetro da partícula (nm)	54	117
Conversão	70%	100%
σ (psi)	$6,7 \times 10^3$	$7,3 \times 10^3$
MI (g/min)	$8,11 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-2}$

Além da fase de treinamento, uma etapa bastante importante do trabalho com as redes neurais é a fase de teste ou generalização. Essa etapa é realizada simultaneamente com a etapa de treinamento e consiste na aplicação dos pesos obtidos naquela etapa em um novo conjunto de dados. A evolução dos erros de treinamento e teste é mostrada na Figura 38.

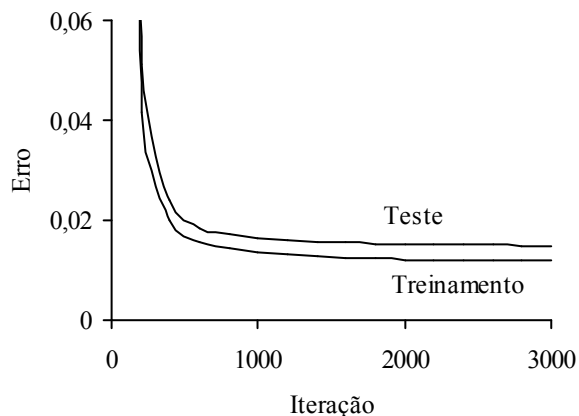


Figura 38: Evolução dos Erros na Rede Neural para Modelagem Inversa da Homopolimerização em Emulsão.

A melhor configuração de rede foi encontrada para os seguintes parâmetros: camadas ocultas: 1, número de neurônios na camada oculta: 5, taxa de aprendizagem: 0,3, termo de momento: 0,8, função de transferência: logística, inicialização dos pesos e *bias*: randomicamente, como mostra a Figura 39.

Foram utilizados 170 exemplos no treinamento e 30 exemplos (arbitrariamente escolhidos) na etapa de teste.

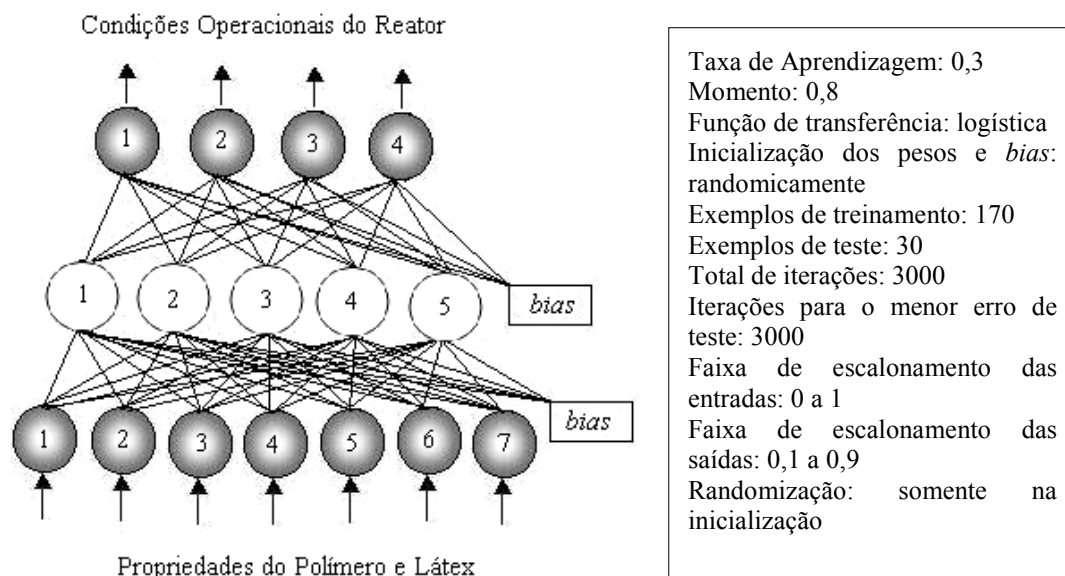


Figura 39: Configuração para a Rede Neural de Modelagem Inversa da Homopolimerização do Estireno em Emulsão.

As condições operacionais encontradas no modelo de redes neurais são comparadas aos valores esperados na Figura 40. Um conjunto de teste contendo 30 exemplos foi utilizado. Uma vez que muitos dos valores das condições operacionais (variáveis de saída da rede) foram os mesmos para muitos dos exemplos de teste utilizados, valores repetidos são mostrados na Figura 40.

O coeficiente de determinação (R^2) do ajuste por mínimos quadrados revelou uma boa correlação entre os valores simulados e os desejados em todos os casos. O coeficiente de determinação foi calculado pelo programa a partir da implementação de um ajuste por mínimos quadrados para uma reta passando pela origem:

$$\hat{Y}_j = a \cdot d_j \quad (235)$$

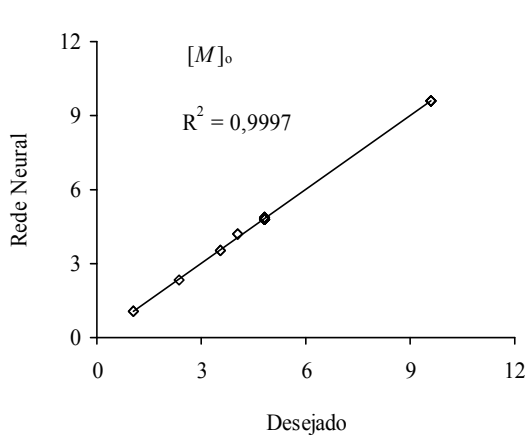
onde: a é o coeficiente angular e d é o valor desejado.

$$R^2 = \left(1 - \frac{SSE}{SST}\right) \quad (236)$$

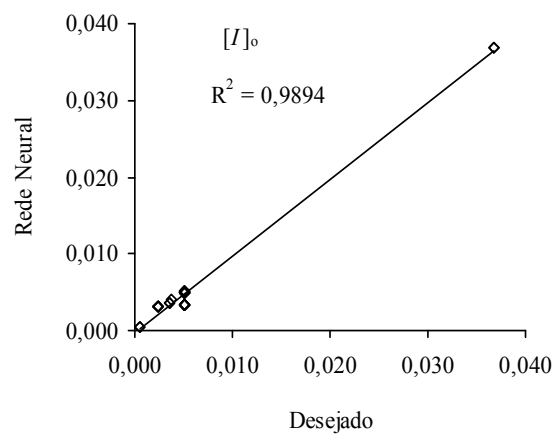
$$SSE = \sum_{j=1}^M (y_j - \hat{Y}_j)^2 \quad (237)$$

$$SST = \sum_{j=1}^M (y_j^2) - \frac{(\sum_{j=1}^M y_j)^2}{M} \quad (238)$$

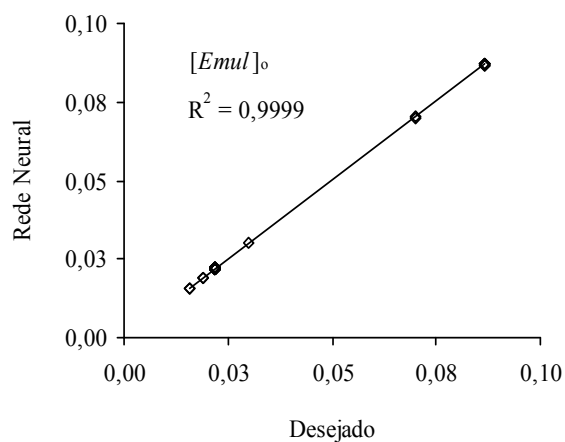
onde: M é o número de exemplos de teste e y é a saída da rede.



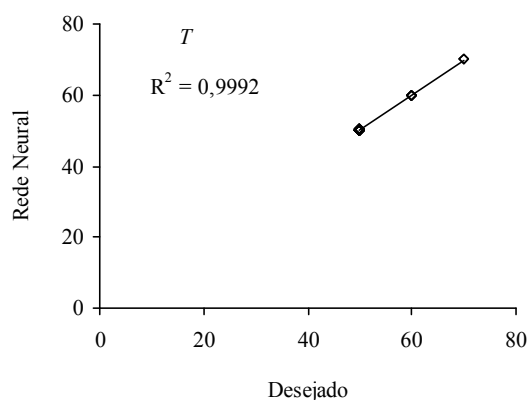
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 40: Comparação entre os Valores Desejados e os Gerados pela Rede Neural para a Modelagem Inversa do Processo de Homopolimerização em Emulsão: (a) Concentração de Estireno (mol/l), (b) Concentração de Iniciador KPS (mol/l), (c) Concentração de Emulsificante SDS (mol/l) e (d) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

5.3.3 - Copolimerização em Emulsão

Neste trabalho, foi estudada a modelagem inversa de redes neurais para a copolimerização em emulsão em reator semi-batelada. Para o desenvolvimento do modelo inverso, inicialmente foram definidas funções de alimentação dos monômeros da forma:

$$F_1 = a_1t + b_1 \quad (239)$$

$$F_2 = a_2t + b_2 \quad (240)$$

onde: F_1 e F_2 são mol/s dos monômeros estireno e MMA a serem alimentados e t é o tempo.

A rede neural contou com seis neurônios na camada de entrada, sendo cinco propriedades do polímero e do látex e uma variável restritiva do sistema. A conversão (variável restritiva) foi incluída como *input* da rede uma vez que sistemas poliméricos podem estar sujeitos ao problema de soluções múltiplas (Fernandes et al., 2004). Diferentes condições de operação (diferentes concentrações dos monômeros, do iniciador, do emulsificante e temperatura) podem produzir o mesmo tipo de polímero (com os mesmos pesos moleculares médios, etc). Portanto, para restringir a ocorrência de múltiplas soluções, variáveis restritivas devem ser incluídas na rede, por exemplo variáveis como conversão e produtividade que contribuem para tornar a solução única. Em Fernandes et al. (2004), onde é estudada a modelagem inversa da polimerização em emulsão do acetato de vinila, a inclusão da produtividade como variável restritiva na camada de entrada da rede mostrou-se eficiente para evitar a ocorrência de múltiplas soluções.

As variáveis de entrada da rede foram:

1. Peso molecular mássico médio
2. Peso molecular numérico médio
3. Número de partículas de polímero por litro de água
4. Raio da partícula
5. Composição do copolímero
6. Conversão

Como variáveis de saída da rede foram utilizadas nove, representando condições operacionais do reator. As variáveis a_1 , b_1 , a_2 e b_2 são os parâmetros das equações de alimentação do reator semi-batelada.

As variáveis de saída da rede foram:

1. Concentração inicial de estireno na alimentação
2. Concentração inicial de MMA na alimentação
3. Concentração de iniciador na alimentação
4. Concentração de emulsificante na alimentação
5. Temperatura de operação
6. a_1
7. b_1
8. a_2
9. b_2

A Tabela 34 mostra a faixa dos valores das variáveis em estudo.

Tabela 34: Faixa dos Valores Utilizados nas Simulações de Redes Neurais para a Modelagem Inversa do Processo de Copolimerização em Emulsão.

Variável	Menor Valor	Maior Valor
Temperatura (°C)	50	65
Estireno (mol/l)	1,61	2,87
MMA (mol/l)	0,32	1,61
Emulsificante (mol/l)	0,0284	0,0922
Iniciador (mol/l)	0,00242	0,0047
$\bar{M}_n$	4004	2673651
$\bar{M}_w$	24182	5197236
N_p (partículas/l de água)	$3,8 \times 10^{16}$	$1,5 \times 10^{17}$
Raio da partícula (nm)	42	97
Conversão	0,01	0,99
a_1	0	0,00003
b_1	0	0,00005
a_2	0	0,00002
b_2	0	0,00003
Fração de estireno na cadeia polimérica	0,14	0,97

Foram utilizados 100 exemplos no conjunto de treinamento da rede e 14 dados no conjunto de teste (escolhidos aleatoriamente).

Redes com uma ou duas camadas ocultas foram testadas. Funções de transferência logística e tangente hiperbólica foram testadas. O número ótimo de neurônios nas camadas ocultas bem como os melhores valores para os dois parâmetros do algoritmo de *backpropagation* ou retropropagação (taxa de aprendizagem e termo de momento) foram determinados pela comparação entre o desempenho de um grande número de redes neurais.

Antes do treinamento das redes, o programa fez o pré-processamento dos dados através da normalização das variáveis e randomização das linhas do conjunto de

treinamento. Após o treinamento das redes, as saídas geradas foram automaticamente pós-processadas.

Para um número grande de iterações, foram calculados simultaneamente os erros de treinamento e teste (através da subrotina Teste), de modo a permitir observar a evolução dos erros com o decorrer do tempo (Figura 41). Como pode ser observado, o erro de treinamento diminuiu continuamente com o tempo e atingiu seu valor mínimo em cerca de 3000 iterações. À medida que o treinamento vai sendo efetuado, a rede vai identificando a relação existente entre as condições de entrada e saída, criando um modelo interno. Quanto mais longo é o treinamento, maiores são os detalhes incorporados a esse modelo. Se o treinamento for excessivamente longo, as peculiaridades individuais do conjunto de treinamento serão acuradamente modeladas e a rede tenderá a não conseguir generalizar os conceitos para um novo conjunto, o que é chamado de sobreajuste (Anderson, 1995). Na Figura 41, observa-se a ocorrência de sobreajuste em torno de 2000 iterações (esse foi o critério de parada). Portanto, o programa utilizou nas suas predições os pesos e *bias* correspondentes a 2000 iterações.

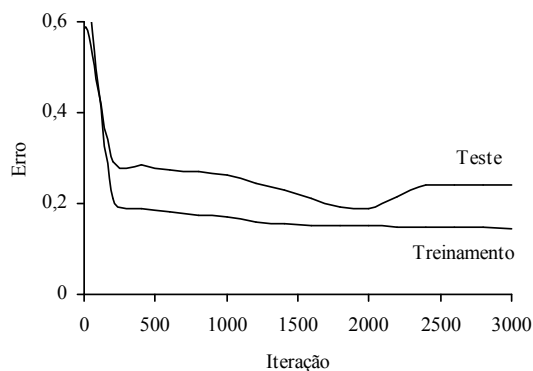


Figura 41: Evolução dos Erros na Rede Neural para Modelagem Inversa da Copolimerização em Emulsão.

Observou-se que as redes empregando funções de transferência logística apresentaram uma melhor performance quando comparadas às redes treinadas com funções de transferência de tangente hiperbólica. Redes com duas camadas ocultas não mostraram um desempenho melhor do que o das redes com uma única camada oculta. De fato, muitos dos problemas mostrados na literatura têm sido resolvidos com redes neurais com a

configuração tradicional de apenas uma camada oculta, algoritmo de retropropagação e função logística, mesmo no caso de modelagem inversa, como mostra a Tabela 32.

A configuração ótima obtida para o caso em estudo foi uma camada oculta com cinco neurônios, taxa de aprendizagem igual a 0,3 e termo de momento igual a 0,8, como mostra a Figura 42. Essa mesma configuração foi encontrada no caso da homopolimerização.

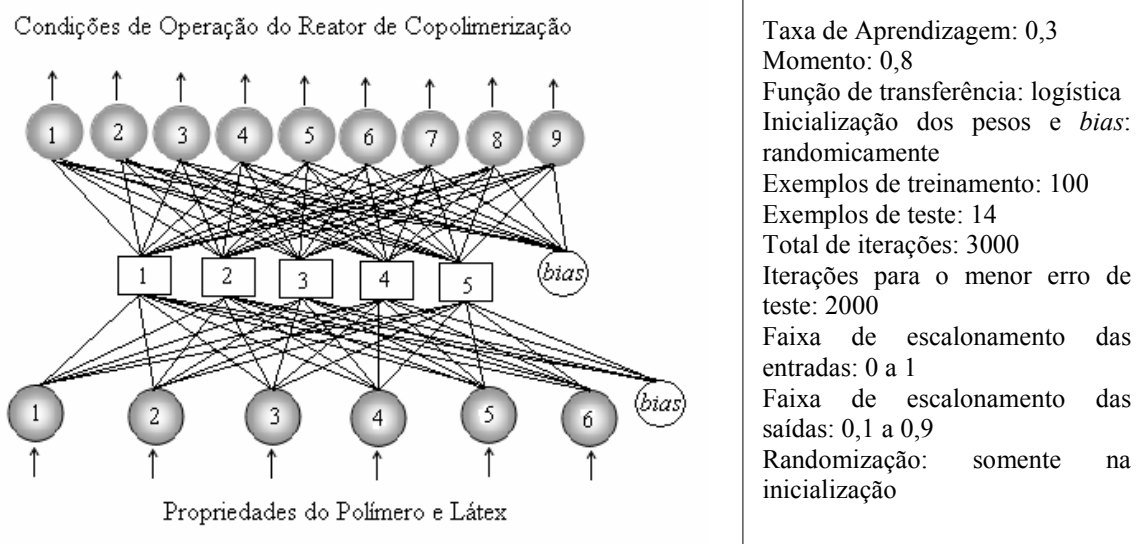
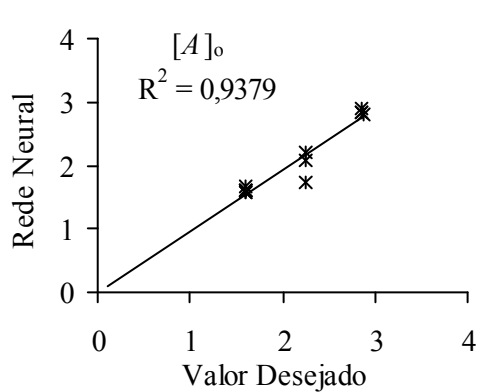
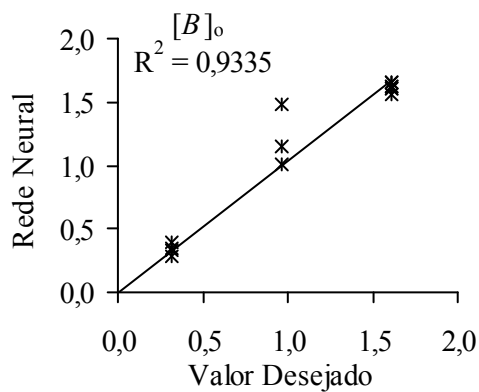


Figura 42: Configuração Ótima para a Rede Neural de Modelagem Inversa na Copolimerização em Emulsão.

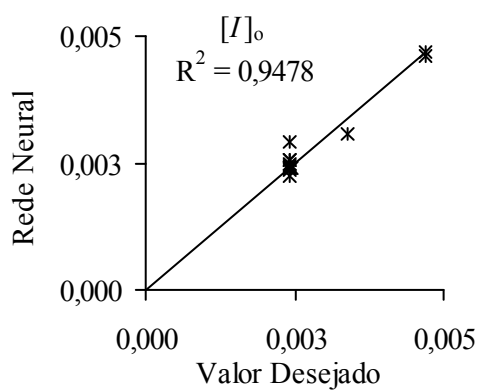
A Figura 43 compara os valores gerados pela rede com os valores desejados para as nove saídas da rede (condições operacionais). Esses resultados revelam uma boa correlação entre os valores desejados e os gerados pela rede neural em todos os casos (coeficientes de determinação R^2 próximos de 1), para os quatorze exemplos de teste considerados. Muitas das variáveis de saída apresentaram valores coincidentes, portanto, valores repetidos são mostrados nos gráficos.



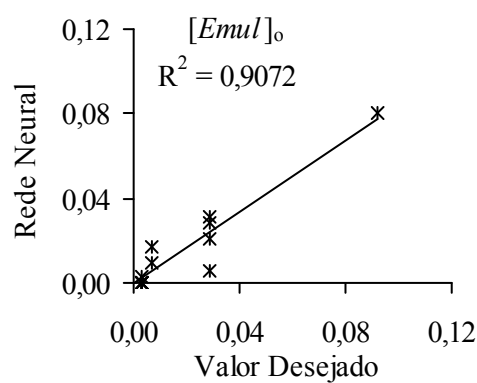
(a)



(b)

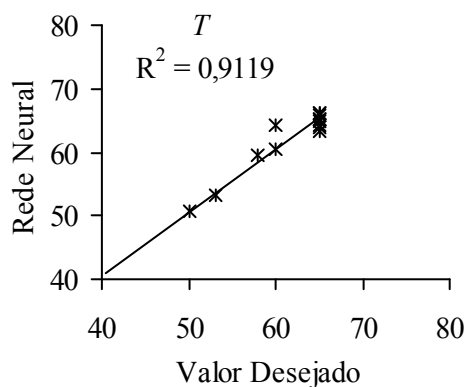


(c)

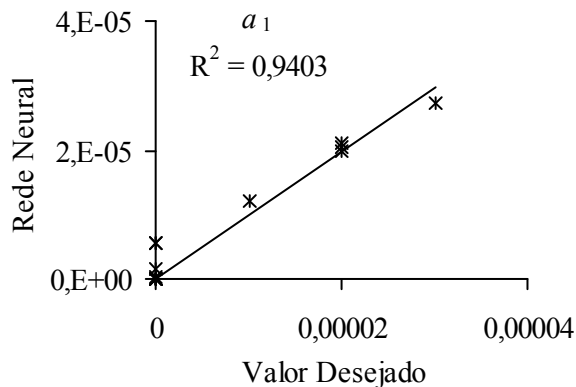


(d)

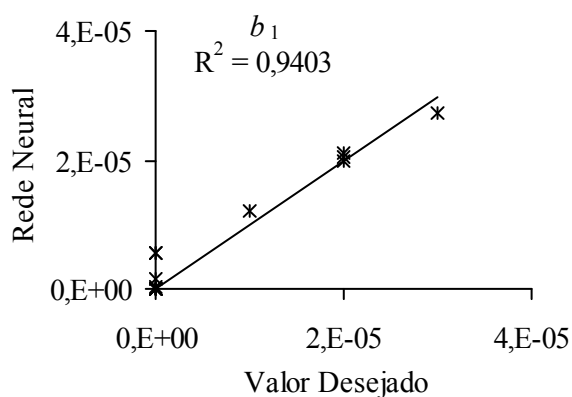
Figura 43: Comparação entre os Valores Desejados e os Gerados pela Rede Neural para a Rede de Modelagem Inversa do Processo de Copolimerização em Emulsão: (a) Concentração de Estireno (mol/l), (b) Concentração de MMA (mol/l), (c) Concentração de Iniciador KPS (mol/l) e (d) Concentração de Emulsificante SDS (mol/l).



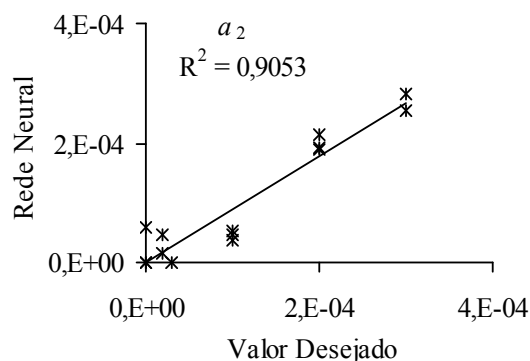
(e)



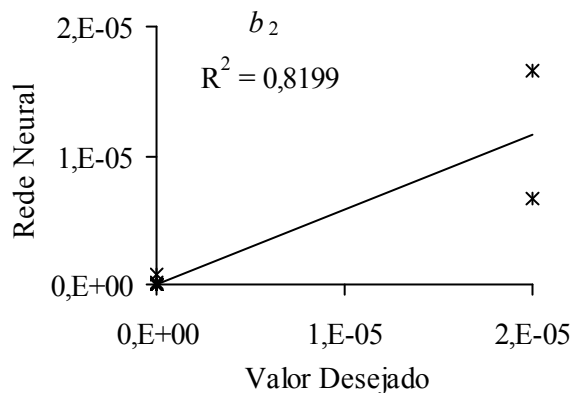
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 43: Continuação, sendo: (e) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), (f) Coeficiente Angular da Equação de Alimentação do Estireno, (g) Coeficiente Linear da Equação de Alimentação do Estireno, (h) Coeficiente Angular da Equação de Alimentação do MMA, (i) Coeficiente Linear da Equação de Alimentação do MMA no Reator Semi-batelada.

5.3.4 - Polimerização Controlada em Massa via Radical Livre

No caso da polimerização controlada do estireno, duas abordagens para as redes neurais foram estudadas: a modelagem direta e a modelagem inversa.

5.3.4.1 - Modelagem Direta

Inicialmente, redes neurais foram utilizadas para construir um modelo direto do processo de polimerização via radical livre mediado por nitróxido do estireno. A rede neural foi simulada com cinco neurônios na camada de entrada e quatro neurônios na camada de saída. A Tabela 35 mostra a faixa das variáveis em estudo.

As variáveis de entrada da rede foram:

1. Temperatura
2. Tempo
3. Concentração de monômero alimentado no reator
4. Concentração de agente controlador alimentado no reator
5. Razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$

As variáveis de saída da rede foram:

1. Índice de polidispersidade
2. $\overline{M}_n$
3. Quantidade de polímero produzido
4. Conversão

Tabela 35: Faixa dos Valores Utilizados nas Simulações de Redes Neurais para a Modelagem Direta do Processo de Polimerização Controlada via Radical Livre.

Variável	Menor Valor	Maior Valor
Temperatura (K)	383,15 (109,9 °C)	413,15 (140 °C)
Estireno (mol/l)	6,0	10,0
Razão [TEMPO] ₀ /[BPO] ₀	0,3	1,9
TEMPO (mol/l)	0,02	0,06
PDI	1,216	2,624
$\overline{M}_n$	405,7	25583,9
Tempo de processo (h)	10	50
Polímero produzido (g/l)	55,75	1144,63
Conversão	0,06	0,98

O conjunto de treinamento consistiu de 160 exemplos e o conjunto de teste foi composto de 25 exemplos.

Os erros de treinamento e teste da rede foram obtidos simultaneamente para um número grande de iterações (mais de 10000). O programa computacional interrompeu o treinamento da rede quando detectou o momento da ocorrência de sobreajuste. O programa identificou o menor erro de teste e, utilizando os pesos e *bias* correspondentes à iteração com o menor erro de teste, realizou as predições para as quatro variáveis de saída. Os resultados da rede foram então comparados aos resultados desejados. Todos os passos foram repetidos para vários valores de número de neurônios nas camadas ocultas, taxa de aprendizagem e termo de momento (parâmetros do algoritmo de retropropagação).

Observou-se que as redes empregando funções de transferência logísticas apresentaram um melhor desempenho quando comparadas às redes treinadas com funções de transferência de tangente hiperbólica. Redes com duas camadas ocultas não mostraram uma performance melhor do que a das redes com uma única camada oculta.

A configuração ótima obtida para o caso em estudo foi uma camada oculta com sete neurônios, taxa de aprendizagem igual a 0,6 e termo de momento igual a 0,2, mostrada na Figura 44.

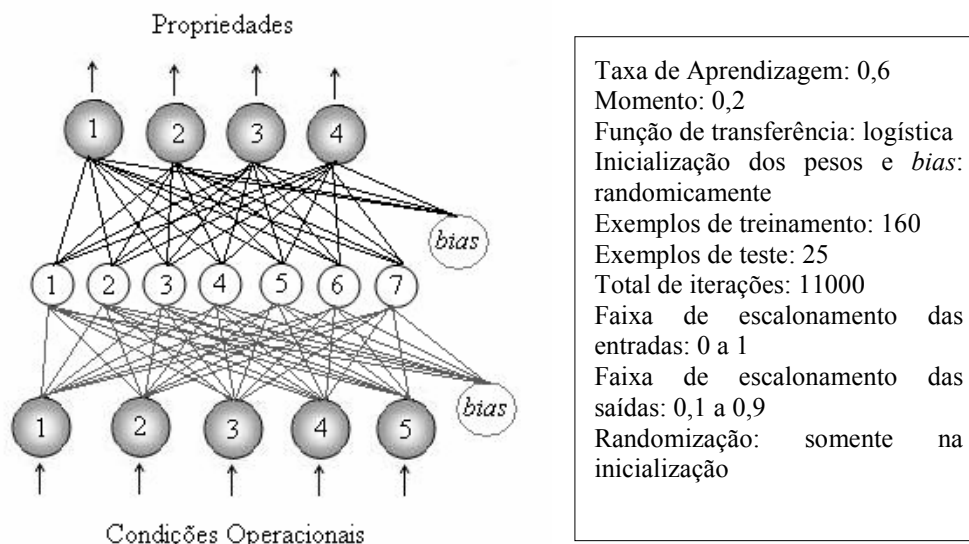


Figura 44: Configuração da Rede Neural para Modelagem Direta do Processo de Polimerização Controlada do Estireno.

A Figura 45 compara os valores desejados e preditos pelas redes para as quatro variáveis do conjunto de teste empregando a configuração de rede neural selecionada pelo programa. Como pode ser observado, o modelo direto de rede neural foi capaz de gerar resultados adequados em todos os casos, sendo os coeficientes de determinação (R^2) iguais a 0,8793, 0,8976, 0,9500 e 0,9542 para $\overline{M}_n$, PDI, conversão e produtividade, respectivamente.

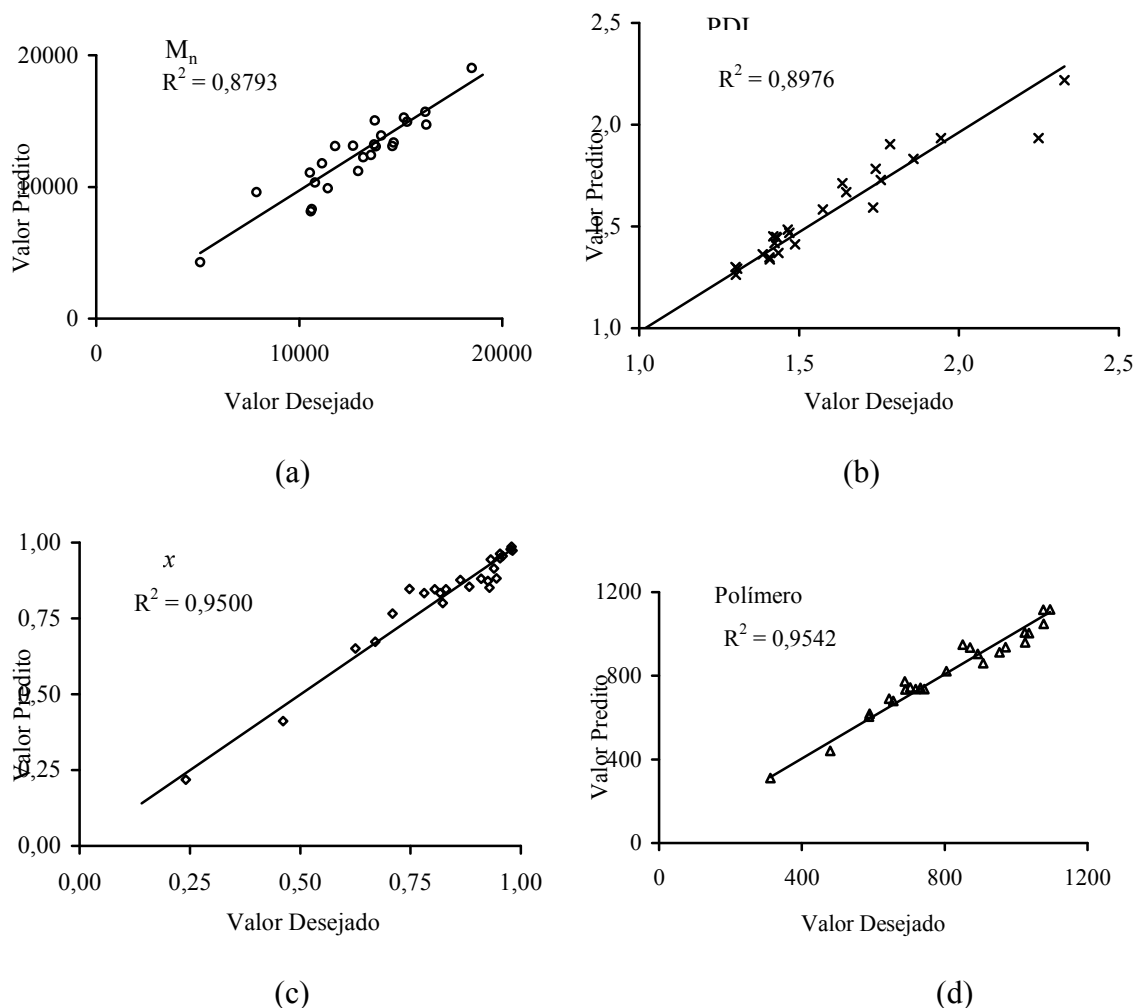


Figura 45: Comparação Entre Valores Desejados e Preditos pela Rede Neural de Modelagem Direta do Processo de Polimerização Controlada do Estireno: (a) Peso Molecular Numérico Médio (g/gmol), (b) Índice de Polidispersidade, (c) Conversão e (d) Produtividade (g/l).

5.3.4.2 - Modelagem Inversa

Para o modelo inverso do processo de polimerização, redes neurais foram treinadas com 150 exemplos de treinamento e testadas com um conjunto de 35 dados. As redes foram simuladas com cinco neurônios na camada de entrada: índice de polidispersidade e peso molecular numérico médio (representando propriedades desejadas para o polímero), polímero produzido, tempo de processamento e conversão. As três últimas variáveis foram incluídas devido a um problema que pode surgir quando se trabalha com sistemas de

polimerização (não-lineares) que é a possibilidade de múltiplas soluções. Portanto, foram incluídas três variáveis restritivas de forma a contribuir para a solução ser única.

Variáveis de entrada da rede:

1. Índice de polidispersidade, *PDI*
2. Peso molecular numérico médio - $\overline{M}_n$
3. Polímero produzido
4. Tempo de processamento
5. Conversão

Na camada de saída, foram incluídos quatro neurônios representando condições operacionais do processo.

Variáveis de saída da rede:

1. Temperatura do processo
2. Concentração do monômero na alimentação
3. Concentração do agente TEMPO na alimentação
4. Concentração inicial do iniciador BPO

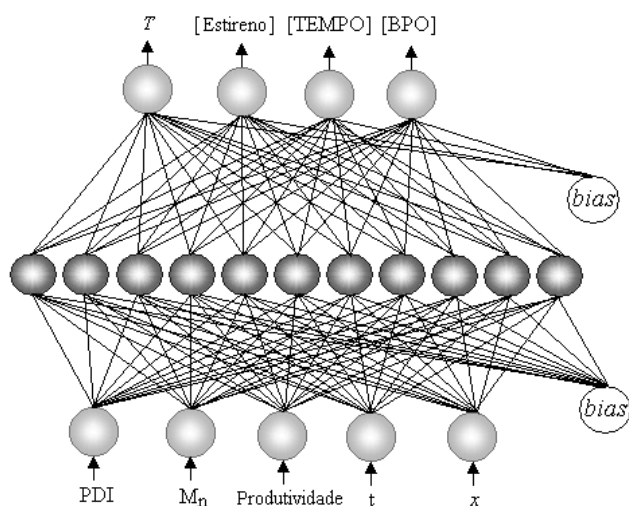
A Tabela 36 mostra a faixa de valores das variáveis empregadas. Antes de iniciar o treinamento, o programa desenvolvido escalonou todas as variáveis e randomizou as linhas do conjunto de treinamento.

Tabela 36: Faixa dos Valores Utilizados nas Simulações de Redes Neurais para a Modelagem Inversa do Processo de Polimerização Controlada Mediada por Nitróxido.

Variável	Menor Valor	Maior Valor
Temperatura (K)	383,15	413,15
Estireno (mol/l)	6,0	10,0
BPO (mol/l)	0,02	0,06
TEMPO (mol/l)	0,02	0,06
PDI	1,216	2,624
$\overline{M}_n$	405,7	25583,9
Tempo de processo (h)	10	50
Polímero produzido (g/l)	55,75	1144,63
Conversão	0,06	0,98

Após o treinamento de várias redes neurais com diferentes valores dos parâmetros da rede, chegou-se a uma configuração ótima (rede capaz de gerar o melhor desempenho): uma camada oculta com onze neurônios, taxa de aprendizagem igual a 0,95 e termo de momento igual a 0,3. À semelhança do modelo direto de redes neurais (e também das polimerizações em emulsão), o emprego de duas camadas ocultas na rede neural para modelagem inversa também não melhorou o desempenho da rede.

A Figura 46 ilustra a rede neural utilizada nas simulações. Outras configurações de rede também foram testadas (redes com outras variáveis nas camadas de entrada, por exemplo, $\overline{M}_w$ ao invés da polidispersidade ou a retirada de um neurônio como por exemplo a conversão, e com outras variáveis de saída, por exemplo a razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ ao invés de $[\text{BPO}]_0$), mas não produziram melhores resultados.



Taxa de Aprendizagem: 0,3
 Momento: 0,95
 Função de transferência: logística
 Inicialização dos pesos e *bias*:
 randomicamente
 Exemplos de treinamento: 150
 Exemplos de teste: 35
 Total de iterações: 20000
 Iterações para o menor erro de teste:
 15631
 Faixa de escalonamento das
 entradas: 0 a 1
 Faixa de escalonamento das saídas:
 0,1 a 0,9
 Randomização: somente na
 inicialização

Figura 46: Rede Neural para a Modelagem Inversa do Processo de Polimerização Controlada em Massa.

A Figura 47 mostra a evolução dos erros de treinamento e teste para 20000 iterações do programa de redes neurais.

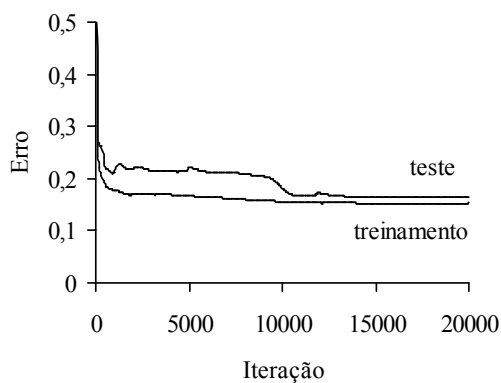


Figura 47: Evolução dos Erros de Treinamento e Teste da Rede Neural de Modelagem Inversa do Processo de Polimerização Controlada do Estireno em Massa.

A Figura 48 compara os valores desejados com os valores preditos pelo modelo de rede neural para quatro condições operacionais: temperatura e concentrações do monômero, agente controlador e iniciador na corrente de alimentação. Como pode ser observado pelos

valores dos coeficientes de determinação (R^2), uma boa concordância foi observada em todos os casos, em especial para a concentração de estireno (Figura 48 b). O menor coeficiente de determinação foi encontrado na predição da concentração de BPO ($R^2 = 0,7827$).

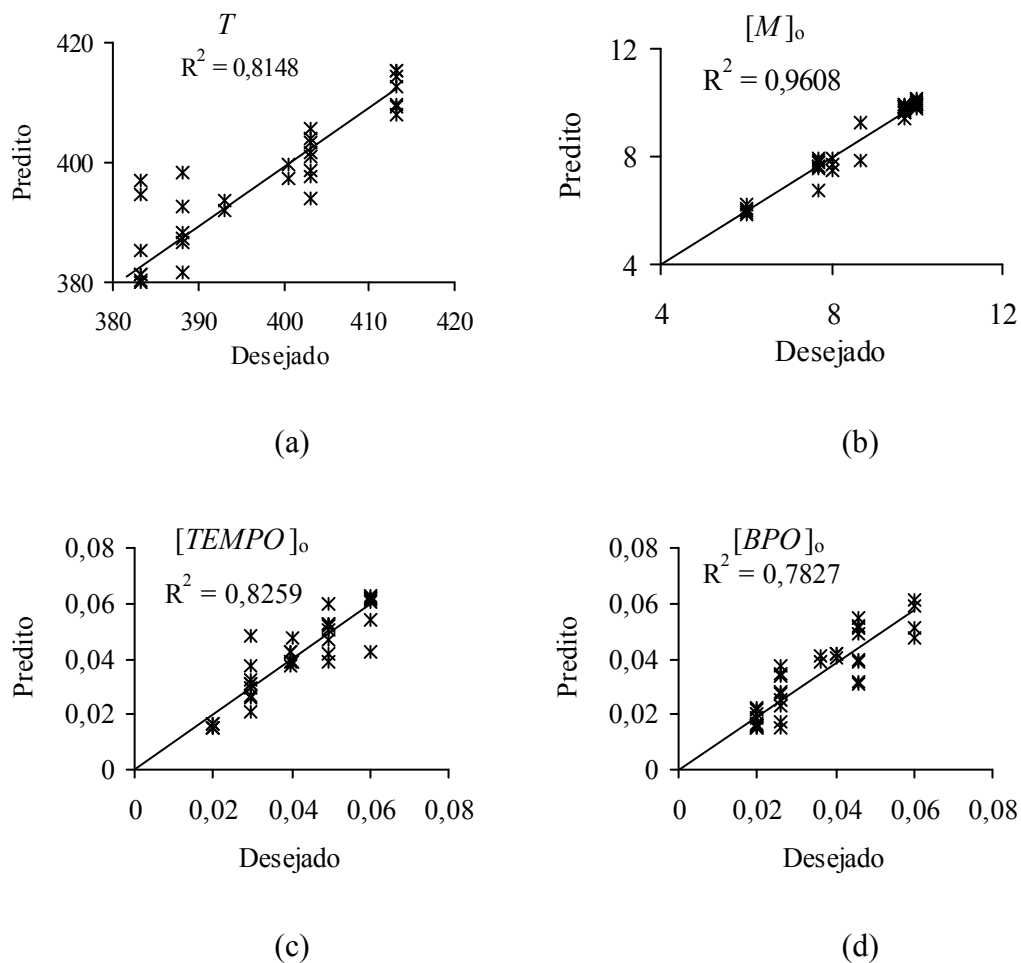


Figura 48: Comparação Entre Valores Desejados e Preditos pela Rede Neural de Modelagem Inversa do Processo de Polimerização do Estireno Mediada por Nitróxido: (a) Temperatura (K), (b) Concentração de Estireno (mol/l), (c) Concentração de TEMPO (mol/l) e (d) Concentração do Iniciador BPO na Alimentação (mol/l).

Uma vez treinada, a rede neural pode utilizar os seus valores de pesos e *bias* na busca por novas condições operacionais que permitam a produção de polímeros com propriedades desejadas. A Figura 49 ilustra como o processo pode ser otimizado para produção por exemplo de um polímero com um índice de polidispersidade reduzido (que é

uma das características procuradas nos polímeros produzidos via polimerização controlada), porém mantendo outras características constantes (nesse exemplo, tem-se: $t = 30$ h, $\overline{M}_n = 15160$, produtividade = 1077 g/l e conversão = 0,96). As correspondentes condições operacionais são mostradas na Tabela 37. A otimização não é uma tarefa complexa empregando-se redes neurais uma vez que o programa computacional é capaz de gerar instantaneamente várias condições operacionais a partir de novas entradas.

Um importante ponto a ser mencionado é que as predições com o modelo proposto de redes neurais partindo-se de valores fora do limite dos valores das variáveis do conjunto de treinamento pode levar a resultados não confiáveis, uma vez que a rede neural não é capaz de extrapolar (Baughman e Liu, 1995).

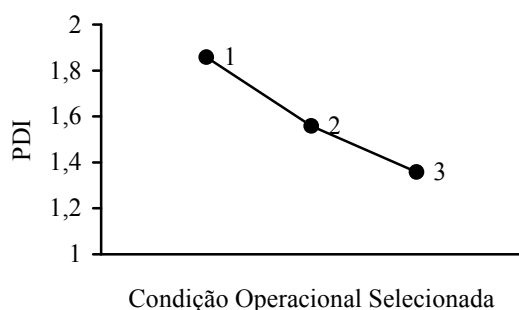


Figura 49: Exemplo de Otimização do Índice de Polidispersidade com o Auxílio do Modelo de Redes Neurais.

Tabela 37: Condições Preditas na Figura 49.

Variável	Condição Operacional		
	1	2	3
T (K)	403,2	399,8	391,3
[Estireno] _o (mol/l)	9,7	8,9	9,8
[BPO] _o (mol/l)	0,0269	0,0345	0,0522
[TEMPO] _o (mol/l)	0,0296	0,038	0,047

5.4 - Conclusão

Neste capítulo, a modelagem dos processos de polimerização foi estudada por meio de redes neurais. Essa técnica computacional mostra-se bastante interessante para o tratamento de problemas complexos, não lineares e para os quais existe uma quantidade grande de dados que possam ser usados no treinamento das redes.

Para o trabalho com as redes neurais, foi desenvolvido um programa computacional baseado no algoritmo de retropropagação contando com duas camadas ocultas. Para a polimerização em emulsão, a modelagem inversa do processo foi estudada. No caso da polimerização controlada, foram utilizadas redes neurais para as modelagens direta e inversa. Em todos os casos estudados, as redes neurais mostraram-se eficientes.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

6.1 - Conclusão

Neste trabalho, foram estudados os reatores de polimerização em emulsão (homopolimerização do estireno e copolimerização do estireno-metacrilato de metila) via radical livre convencional e polimerização controlada em massa do estireno via radical livre mediada por nitróxido. Para a modelagem matemática dos processos, foram utilizadas duas metodologias diferentes: inicialmente, modelagens determinísticas e, a partir de resultados gerados por aqueles programas, redes neurais foram utilizadas na modelagem dos sistemas.

Programas computacionais baseados em equações da literatura foram elaborados para a modelagem determinística e simulação dos processos em emulsão. Os programas contaram com extensos bancos de dados de parâmetros cinéticos. Os modelos foram validados com dados da literatura para diversas condições operacionais.

Os programas desenvolvidos para a emulsão incluíram as três etapas da polimerização em emulsão (intervalos I, II e III) e consideraram os processos de nucleação (formação das partículas de polímero: micelar e homogênea) e de desorção de radicais das partículas e os cálculos do particionamento do monômero entre as fases aquosa e orgânica e do número médio de radicais por partícula. Equações para cálculo dos pesos moleculares médios também foram incluídas.

O modelo estudado para a polimerização controlada considerou os processos de iniciação química e térmica, produção de espécies dormentes, transferência para monômero e dímero, reação de aumento da taxa, entre outros. O sistema de polimerização em estudo empregou o agente TEMPO e dois tipos de iniciador (BPO e AIBN). Diferentes condições operacionais foram estudadas.

A modelagem inversa dos processos foi realizada por meio de redes neurais e um programa computacional foi desenvolvido. Em todos os casos estudados, verificou-se que a introdução de mais uma camada oculta não melhorou o desempenho das redes.

Um modelo inverso de redes neurais foi construído para predição de condições operacionais para polímeros com propriedades desejadas. O modelo para a

homopolimerização em emulsão incluiu a predição de variáveis como pesos moleculares médios, diâmetro da partícula, índice de fluidez e tensão de tração. A rede neural para copolimerização em emulsão contou com nove neurônios na camada de saída representando condições operacionais do reator. Modelos diretos e inversos de redes neurais foram estudados para a polimerização controlada em massa via radical livre. O modelo inverso contou com quatro neurônios na camada de saída e três variáveis restritivas foram incluídas na camada de entrada, contribuindo para evitar soluções múltiplas. A rede neural mostrou-se uma poderosa ferramenta, gerando resultados rápidos e adequados para os processos estudados.

As duas metodologias utilizadas para a modelagem matemática abordam os processos de maneiras distintas. Com a modelagem determinística tem-se um amplo conhecimento do processo e muitos tipos de resultados podem ser obtidos, uma vez que o modelo envolve em geral um grande número de equações (é possível analisar por exemplo como a concentração do monômero confinado no interior da partícula de polímero está diminuindo com o tempo, como o número médio de radicais por partícula muda com a conversão em uma polimerização em emulsão ou qual a concentração de cadeias dormentes na polimerização controlada). A utilização das redes neurais, por outro lado, poderia por exemplo rapidamente fornecer resultados confiáveis de condições operacionais sendo alimentada com dados de uma planta industrial de polimerização. Na verdade, uma ferramenta computacional ainda mais poderosa seria integrar as duas metodologias em um sistema híbrido, extraindo das duas técnicas os seus pontos fortes.

6.2 - Trabalhos Futuros

Neste trabalho, foram estudadas as polimerizações em emulsão via radical livre convencional e em massa via radical livre no processo controlado. Uma sugestão para trabalhos futuros é o estudo da polimerização controlada via radical livre em sistemas dispersos como em miniemulsão e em emulsão. A homopolimerização controlada via radical livre em massa também poderia ser estendida para a copolimerização.

Outra sugestão de trabalhos futuros é o estudo de outros sistemas de polimerização em emulsão e em massa envolvendo outros componentes (por exemplo, outros monômeros

como o acetato de vinila e acrilato de butila, outros agentes controladores, outros iniciadores, etc).

Análises paramétricas detalhadas também poderiam ser alvo de trabalhos futuros, uma vez que valores muito distintos para os parâmetros podem ser encontrados na literatura tanto na polimerização convencional quanto na polimerização controlada. Um planejamento fatorial detalhado poderia ser realizado para determinar quais as variáveis mais importantes do processo. Redes neurais também poderiam ser utilizadas, por meio de métodos como os de Garson (1991) e Olden e Jackson (2002) que utilizam os pesos de redes treinadas nos cálculos da porcentagem de influência das variáveis nos resultados desejados.

Outra sugestão é o desenvolvimento de um modelo determinístico mais rigoroso para a polimerização controlada via radical livre em massa, onde fenômenos como a reação envolvendo o agente nitróxido (Aldabbagh et al., 2000, Babiarz et al., 2002) poderiam ser incluídos.

Modelos determinísticos mais rigorosos para a polimerização em emulsão também poderiam ser estudados em trabalhos futuros, os quais poderiam incluir por exemplo a distribuição de tamanho de partícula (PSD). Muitos trabalhos da literatura (exemplo: Gao e Penlidis, 2002, Forcada e Asúa, 1990) reportam valores de concentração micelar crítica, CMC , e da área coberta por uma única molécula de emulsificante, S_a . CMC e S_a , no entanto, podem ser influenciados pela presença de eletrólitos e componentes insolúveis na fase aquosa (Sajjadi, 2001 b). Alternativamente, CMC e S_a poderiam ser calculadas pelas Equações 241 e 242, respectivamente (Meadows et al., 2003):

$$CMC = 0,15439 - 9,7902 \times 10^{-1}T + 1,6391 \times 10^{-6}T^2 \left(\frac{0,9995 + 2,1955I}{1,0 + 29,34I} \right) \quad (241)$$

$$S_a = 1 \times 10^{-20} (-0,13304 + 0,20316T)(1 - 2,418I) \quad (242)$$

onde: T é a temperatura e I é a força iônica.

A força iônica é definida como (Meadows et al., 2003):

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (243)$$

onde: c é a concentração da espécie i na fase aquosa e z é a carga elétrica.

A concentração de monômero no interior da partícula na polimerização em emulsão poderia ser calculada pela Equação de Morton (Gilbert, 1995) e a eficiência do iniciador, ao invés de ser mantida como um valor constante, poderia ser calculada através de expressões matemáticas como a mostrada em Alhamad et al. (2005), onde f é função da constante de propagação na fase aquosa e da concentração de monômero na fase aquosa (Equação 244).

$$f = \left[\frac{(k_d[I]k_{tw})^{0,5}}{k_{pw}[M]_w} + 1 \right]^{(1-z)} \quad (244)$$

Para sistemas envolvendo monômeros para os quais não existem coeficientes de partição na literatura, o particionamento do monômero na reação em emulsão poderia ser calculado, no modelo determinístico, pelo método empírico (Gao e Penlidis, 2002).

BIBLIOGRAFIA

- Aldabbagh, F., Busfield, W. K., Jenkins, I. D., Thang, S. H., 2000. The Reactivity of Nitroxides Towards Alkenes. *Tetrahedron Letters*, 41, 3673-3676.
- Alhamad, B., Romagnoli, J. A., Gomes, V. G., 2005. Advanced Modelling and Optimal Operating Strategy in Emulsion Copolymerization: Application to Styrene/MMA System. *Chemical Engineering Science*, 60, 2795-2813.
- Anderson, J. A., 1995. *An Introduction to Neural Networks*, MIT Press, EUA.
- Araújo, O., Giudici, R., Saldívar, E., Ray, W. H., 2001. Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. I. Experimental Results. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2360-2379.
- Araújo, P. H. H., Cal, J. C., Asua, J. M., Pinto, J. C., 1997. Estudo da Polimerização em Emulsão de um Látex de Características Comerciais em um Reator *Loop*. *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Salvador, Bahia.
- Arbina, L. L., Barandiaran, M. J., Gugliotta, L. M., Asua, J. M., 1996. Emulsion Polymerization: Particle Growth Kinetics. *Polymer*, 37, 5907-5916.
- Arbina, L. L., Gugliotta, L. M., Barandiaran, M. J., Asua, J. M., 1998. Effect of Oxygen on Emulsion Polymerisation Kinetics: a Study by Reaction Calorimetry. *Polymer*, 39, 17, 4047-4055.
- Asua, J. M., 2004. Highlight - Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 1025-1041.
- Babiarz, J. E., Cunkle, G. T., DeBellis, A. D., Eveland, D., Pastor, S. D., Shum, S. P., 2002. The Thermal Reaction of Sterically Hindered Nitroxyl Radicals with Allylic and Benzylic Substrates: Experimental and Computational Evidence for Divergent Mechanisms. *Journal of Organic Chemistry*, 67, 6831-6834.
- Bader, G., Deuflhard, P., 1983. *Numerische Mathematik*, 41, 373-398.

- Bao, Y.-Z., Huang, Z.-M., Weng, Z.-X., 2004. Particle Features of a Poly(methyl methacrylate) Resin Prepared by a New Emulsion Polymerization Process. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1905-1911.
- Barandiaran, M. J., Arbina, L. L., De La Cal, J. C., Gugliotta, L. M., Asua, J. M., 1995. Parameter Estimation in Emulsion Copolymerization Using Reaction Calorimeter Data. *Journal of Applied Polymer Science*, 55, 1231-1239.
- Barclay, B. R., Penlidis, A., Gao, J., 2002. Modelling and Simulation of Complex Aspects of Multicomponent Emulsion Polymerization. *Polymer Reaction Engineering Journal*, 11, 737-827.
- Bataille, P., Van, B. T., Pham, Q. B., 1982 a. Emulsion Polymerization of Styrene. I. Review of Experimental Data and Digital Simulation. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20, 795-810.
- Bataille, P., Van, B. T., Pham, Q. B., 1982 b. Emulsion Polymerization of Styrene. II. Effect of Ag(I) and Fe(II) on the Polymerization of Styrene Initiated by Potassium Persulfate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20, 811-815.
- Bataille, P., Gonzales, A., 1984. Emulsion Polymerization of Syrene. III. Effect of Ti(III) and Cl(1) on the Polymerization of Styrene Initiated by Potassium Persulfate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22, 1409-1417.
- Bataille, F., Bataille, P., Fortin, R., 1988. Emulsion Polymerization of Styrene. IV: Effect of Co(II), Ni(II) and PB(II) on the Polymerization of Styrene Initiated by Potassium Persulfate. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 1471-1477.
- Baughman, D. R., Liu, Y. A., 1995. *Neural Networks in Bioprocessing and Chemical Engineering*. Academic Press, EUA.
- Berdinik, V. V., Mukhamedyarov, R. D., 2003. Application of the Method of Neural Networks to Solution of the Inverse Problem of Heat Transfer. *High Temperature*, 41, 839-843.
- Bevington, J. C., Hunt, B. J., Warburton, J., 2003. Effects of Stabilized Radicals upon Polymerizations Initiated by Benzoyl Peroxide. *Polymer*, 44, 3469-3475.

- Bisht, H. S., Chatterjee, A. K., 2001. Living Free-Radical Polymerization - a Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 41, 139-174.
- Blackley, D. C., 1997. *Polymer Latices: Science and Technology*. Chapman & Hall, 2^a ed., Londres.
- Boger, Z., 1997. Experience in Industrial Plant Model Development using Large-Scale Artificial Neural Networks. *Information Sciences*, 101, 203-216.
- Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R., Tiscareno-Lechuga, F., 2002. Detailed Modeling, Simulation and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene. *Polymer Reaction Engineering*. 10, 227-263.
- Boutevin, B., Bertin, D., 1999. Controlled Free Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxide Radicals. I. Thermal Initiation. *European Polymer Journal*, 35, 815-825.
- Bovey, F. A., Kolthoff, I. M., Medalia, A. I., Meehan, E. J., 1965. *Emulsion Polymerization*. Interscience Publishers, 3^a ed., EUA.
- Britton, D., Heatley, F., Lovell, P. A., 2000. Effect of Monomer Feed Rate on Chain Transfer to Polymer in Semibatch Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Studied by NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 33, 5048-5052.
- Butté, A., Storti, G., Morbidelli, M., 1999. Kinetics of "Living" Free Radical Polymerization. *Chemical Engineering Science*, 54, 3225-3231.
- Canegallo, S., Storti, G., Morbidelli, M., Carrà, S., 1993. Densimetry for On-Line Conversion Monitoring in Emulsion Homo- and Copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 961-979.
- Capek, I., Lin, S.-Y., Hsu, T.-J., Chern, C.-S., 2000. Effect of Temperature on Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate. II. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 1477-1486.
- Carro, S., Herrera-Ordonez, J., 2006. Styrene Emulsion Polymerization above the CMC: New Evidence on Particle Nucleation by means of AFFFF. *Macromolecular Rapid Communication*, 27, 274-278.

- Catala, J.-M., Jousset, S., Lamps, J.-P., 2001. Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene Mediated by Nitroso Compound: Kinetic and ESR Studies. *Macromolecules*, 34, 8654-8656.
- Chatterjee, S. P., Banerjee, M., Konar, R. S., 1979. Molecular Weight of Polystyrene Polymer Obtained in the Emulsion Polymerization at Low Monomer Concentration and the Harkins-Smith-Ewart-Gardon (HSEG) Theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17, 2193-2207.
- Chen, S.-A., Wu, K.-W., 1988. Emulsion Polymerization: Theory of Particle Size Distribution in Copolymerization System. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 26, 1487-1506.
- Chern, C.S., 1995. Diffusion-Controlled Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 56, 221-230.
- Cheung, H. M., Gaddam, K., 2000. Ultrasound-Assisted Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 101-104.
- Coen, E. M., Gilbert, R. G., Morrison, B. R., Leube, H., Peach, S., 1998. Modelling Particle Size Distribution and Secondary Particle Formation in Emulsion Polymerization. *Polymer*, 39, 7099-7112.
- Connolly, T. J., Scaiano, J. C., 1997. Reactions of the "Stable" Nitroxide Radical TEMPO. Relevance to "Living" Free Radical Polymerizations and Autopolymerization of Styrene. *Tetrahedron Letters*, 38, 7, 1133-1136.
- Contant, S., 2002. Aplicação de Redes Neurais no Processo de *Filament Winding*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP.
- Crowley, T. J., Choi, K. Y., 1999. Control of Copolymer Hydrodynamic Volume Distribution in a Semibatch Free Radical Copolymerization Process. *Computers and Chemical Engineering*, 23, 1153-1165.
- Crowley, T. J., Meadows, E. S., Kostoulas, E., Doyle III, F. J., 2000. Control of Particle Size Distribution Described by a Population Balance Model of Semibatch Emulsion Polymerization. *Journal of Process Control*, 10, 419-432.

- Cuatepotzo-Díaz, R., Albores-Velasco, M., Saldívar-Guerra, E., Jiménez, F. B., 2004. Nitroxide Mediated Polymerization Using Diphenyl Azabutane *N*-Oxides. A Study of Electronic Effects and of the [Nitroxide]/[Initiator] Ratio on the Polymerization Control. *Polymer*, 45, 815-824.
- Cunningham, M. F., 2002. Living/Controlled Radical Polymerization in Dispersed Phase Systems. *Progress in Polymer Science*, 27, 1039-1067.
- Cunningham, M. F., Geramita, K., Ma, J. W., 2000. Measuring the Effects of Dissolved Oxygen in Styrene Emulsion Polymerization. *Polymer*, 41, 5385-5392.
- Debuigne, A., Radhakrishnan, T., Georges, M. K., 2006. Stable Free Radical Polymerization of Acrylates Promoted by α -Hydroxycarbonyl Compounds. *Macromolecules*, 39, 5359-5363.
- Díaz-Camacho, F., López-Morales, S., Vivaldo-Lima, E., Saldívar-Guerra, E., Vera-Graziano, R., Alexandrova, L., 2004. Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene. *Polymer Bulletin*, 52, 339-347.
- Dong, Y., 2005. Radical Entry in Emulsion Polymerization: Propagation at Latex Particles/Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 390-395.
- Dotson, N. A., Galván, R., Laurence, R. L., Tirrell, M., 1996. *Polymerization Process Modeling*. Wiley-VCH, EUA.
- Dubé, M. A., Soares, J. B. P., Penlidis, A., Hamielec, A., 1997. Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: a Review. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 36, 966-1015.
- Dubé, M. A., Penlidis, A., Mutha, R. K., Cluett, W. R., 1996. Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile/Butadiene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 4434-4448.
- Echevarría, A., Leiza, J. R., La Cal, J. C., Asua, J. M., 1988. Molecular-Weight Distribution Control in Emulsion Polymerization. *AIChE Journal: Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena*, 44, 1667-1679.

- Faliks, A., Yetter, R. A. Floudas, C. A., Wei, Y., Rabitz, H., 2001. Optimization of Living Polymerization Through Distributed Control of a Nitroxide Radical. *Polymer*, 42, 2061-2065.
- Farcet, C., Lansalot, M., Charleux, B., Pirri, R., Vairon, J. P., 2000. Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator. *Macromolecules*, 33, 8559-8570.
- Feldermann, A., Toy, A. A., Phan, H., Stenzel, M. H., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., 2004. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Copolymerization: Influence of the RAFT Process on the Copolymer Composition. *Polymer*, 45, 3997-4007.
- Fernandes, F. A. N., Lona, L. M. F., Penlidis, A., 2004. Inverse Modeling Applications in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. *Chemical Engineering Science*, 59, 3159-3167.
- Frattini Fileti, A. M., Pacianotto, T. A., Cunha, A. P., 2006. Neural Modeling Helps the BOS Process to Achieve Aimed End-Point Conditions in Liquid Steel. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 19, 9-17.
- Flory, P. J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. Academic Press, EUA.
- Fonteix, C., Massebeuf, S., Pla, F., Kiss, L. N., 2004. Multicriteria Optimization of an Emulsion Polymerization Process. *European Journal of Operational Research*, 153, 350-359.
- Forcada, J., Asúa, J. M., 1985. Modelling the Microstructure of Emulsion Copolymers. *Journal Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23, 1955-1962.
- Forcada, J., Asúa, J. M., 1990. Modeling of Unseeded Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 28, 987-1009.
- Forcada, J., Asúa, J. M., 1991. Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. II. Molecular Weights. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 29, 1231-1242.
- Fox, A., McDonalds, R., 1995. *Introdução à Mecânica dos Fluidos*. Bookman, São Paulo.

- Friis, N., Hamielec, A. E., 1973. Notes: Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 11, 3321-3325.
- Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., Miyamoto, T., 1996. Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 29, 6393-6398.
- Gan, L. M., Lee, K. C., Chew, C. H., Ng, S. C., 1995. Effects of Surfactant Concentration on Polymerizations of Methyl Methacrylate and Styrene in Emulsions and Microemulsions. *Langmuir*, 11, 449-454.
- Gao, J., Penlidis, A., 2002. Mathematical Modeling and Computer Simulator/Database for Emulsion Polymerizations. *Progress in Polymer Science*, 27, 403-535.
- Garcia, L. A., Shigidi, A., 2006. Using Neural Networks for Parameter Estimation in Ground Water. *Journal of Hydrology*, 318, 215-231.
- Gardon, J. L., 1968 a. Emulsion Polymerization. I. Recalculation and Extension of the Smith-Ewart Theory. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 6, 623-641.
- Gardon, J. L., 1968 b. Emulsion Polymerization. II. Review of Experimental Data in the Context of the Revised Smith-Ewart Theory. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 6, 643-664.
- Gardon, J. L., 1968 c. Emulsion Polymerization. III. Theoretical Prediction of the Effects of Slow Termination Rate within Latex Particles. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 6, 643-685.
- Gardon, J. L., 1968 d. Emulsion Polymerization. IV. Experimental Verification of the Theory Based on Slow Termination Rate with Latex Particles. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 6, 687-710.
- Garson, G. D., 1991. Interpreting Neural-Networks Connection Weights. *AI Expert*, April, 47-59.
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., 1993. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process of Styrene. *Macromolecules*, 26, 2987-2988.

- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., Saban, M., 1994. Narrow Polydispersity Polystyrene by a Free-Radical Polymerization Process-Rate Enhancement. *Macromolecules*, 27, 7228-7229.
- Georges, M. K., Lukkarila, J. L., Szkurhan, A. R., 2004. TEMPO-Mediated *n*-Butyl Acrylate Polymerizations. *Macromolecules*, 37, 1297-1303.
- Gilbert, R. G., 1995. *Emulsion Polymerization, a Mechanistic Approach*. Academic Press, Londres.
- Goldwasser, J. M., Rudin, A., 1982. Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 20, 1993-2006.
- Goto, A., Fukuda, T., 1997. Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 30, 4272-4277.
- Goto, A., Terauchi, T., Fukuda, T., Miyamoto, T., 1997. Gel Permeation Chromatographic Determination of Activation Rate Constants in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization, 1 - Direct Analysis by Peak Resolution. *Macromol. Rapid Communications*, 18, 673-681.
- Goto, A., Fukuda, T., 2004. Kinetics of Living Radical Polymerization. *Progress in Polymer Science*, 29, 329-385.
- Grancio, M. R., Williams, D. J., 1970 a. The Morphology of the Monomer-Polymer Particle in Styrene Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 8, 2617-2629.
- Grancio, M. R., Williams, D. J., 1970 b. Molecular Weight Development in Constant-Rate Styrene Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 8, 2733-2745.
- Greszta, D., Matyjaszewski, K., 1996. Mechanism of Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations. *Macromolecules*, 29, 7661-7670.
- Greszta, D., Matyjaszewski, K., 1997. TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide. *Journal of Polymer Science, A: Polymer Chemistry*, 35, 1857-1861.

- Gridnev, A. A., 1997. Hydrogen Transfer Reactions of Nitroxides in Free Radical Polymerizations. *Macromolecules*, 30, 7651-7654.
- Gugliotta, L. M., Arzamendi, G., Asua, J. M., 1995. Choice of Monomer Partition Model in Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 55, 1017-1039.
- Harada, M., Nomura, M., Kojima, H., Eguchi, W., Nagata, S., 1972. Rate of Emulsion Polymerization of Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 811-833.
- Harkins, W. D., 1947. A General Theory of Mechanism of Emulsion Polymerization. *Journal of American Chemical Society*, 69, 1428-1444.
- Hawket, B., Napper, D. H., Gilbert, R. G., 1981. Radical Capture Efficiencies in Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Chemistry Edition*, 19, 3173-3179.
- Haykin, S., 2001. *Redes Neurais, Princípios e Práticas*. Bookman, 2^a ed., Porto Alegre.
- He, J., Chen, J., Li, L., Pan, J., Li, C., Cao, J., Tao, Y., Hua, F., Yang, Y., McKee, G. E., Brinkmann, S., 2000. Rate Enhancement of Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization by Continuous Addition of Initiator. *Polymer*, 41, 4573-4577.
- Herrera-Ordóñez, J., Olayo R., 2000 a. On the Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC. I. A Mathematical Model. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 2201-2218.
- Herrera-Ordóñez, J., Olayo R., 2000 b. On the Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization Above CMC. II. Comparison with Experimental Results. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 2219-2231.
- Hoskins, J. C., Himmelblau, D. M., 1988. Artificial Neural Network Models of Knowledge Representation in Chemical Engineering. *Computers and Chemical Engineering*, 12, 9/10, 881-890.
- Hua, F. J., Yang, Y. L., 2001. Synthesis of Block Copolymer by “Living” Radical Polymerization of Styrene with Nitroxyl-Functionalized Poly(Ethylene Oxide). *Polymer*, 42, 1361-1368.

- Huang, W, Chiarelli, R., Charleux, B., Rassat, A., Vairon, J.-P., 2002. Unique Behavior of Nitroxide Biradicals in the Controlled Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, 35, 2305-2317.
- Hui, A., Hamielec, A. E., 1972. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 749-769.
- Ide, N., Fukuda, T., 1997. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity. *Macromolecules*, 30, 4268-4271.
- Ide, N., Fukuda, T., 1999. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation. *Macromolecules*, 32, 95-99.
- Jiaying, H., Jian, L., Minghua, L., Qiang, L., Lizong, D., Yousi, Z., 2005. Some Novel Accelerating Agents for Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 5246-5256.
- James, D. R., Sundberg, D. C., 1980. An Experimental Study of Ideal and Nonideal Behaviour in Styrene Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18, 903-911.
- Johnson, C. H. J., Moad, G., Solomon, D. H., 1990. The Application of Supercomputers in Modelling Chemical Reaction Kinetics: Kinetic Simulation of "Quasi-Living" Radical Polymerization. *Australian Journal of Chemistry*, 43, 1215.
- Kao, C. I., Gundlach, D. P., Nelsen, R. T., 1984. Kinetics of Emulsion Polymerization of Styrene - Simulation Model with Varying Free Radical Capture Efficiency. *Journal of Polymer Chemistry Edition*, 22, 3499-3519.
- Kemmere, M. F., Meuldijk, J., Drinkenburg, A. A. H., German, A. L., 1999. Emulsification in Batch Emulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 3225-3241.
- Kemmere, M. F., Meuldijk, J., Drinkenburg, A. A. H., German, A. L., 2001. Emulsification in Batch-Emulsion Polymerization of Styrene and Vinyl Acetate: A Reaction Calorimetric Study. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 944-957.

- Khuong, K. S., Jones, W. H., Pryor, W. A., Houk, K. N., 2005. The Mechanism of the Self-Initiated Thermal Polymerization of Styrene. Theoretical Solution of a Classic Problem. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 4, 1265-1277.
- Kiparissides, C., 1996. Polymerization Reactor Modeling: a Review of Recent Developments and Future Directions. *Chemical Engineering Science*, 51, 1637-1659.
- Kissa, E., 1999. *Dispersions, Characterization, Testing, and Measurements*. Marcel Dekker, EUA.
- Knoop, C. A., Studer, A., 2003. Hydroxy- and Silyloxy-Substituted TEMPO Derivatives for the Living Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate: Synthesis, Kinetics, and Mechanistic Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 16327-16333.
- Kojima, Y., Koda, S., Nomura, H., Kawagushi, S., 2001. Effect of Sonication on Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization of Styrene. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 81-83.
- Köker, R., Öz, C., Çakar, T., Ekiz, H., 2004. A Study of Neural Network Based Inverse Kinematics Solution for a Three-Joint Robot. *Robotics and Autonomous Systems*, 49, 227-234.
- Krasnopolski, V. M., Schiller, H., 2003. Some Neural Network Applications in Environmental Sciences. Part I: Forward and Inverse Problems in Geophysical Remote Measurements. *Neural Networks*, 16, 321-334.
- Kruse, T. M., Woo, O. S., Wong, H.-W., Khan, S. S., Broadbelt, L. J., 2002. Mechanistic Modeling of Polymer Degradation: A Comprehensive Study of Polystyrene. *Macromolecules*, 35, 7830-7844.
- Kruse, T. M., Souleimonova, R., Cho, A., Gray, M. K., Torkelson, J. M., Broadbelt, L. J., 2003. Limitations in the Synthesis of High Molecular Weight Polymers via Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization: Modeling Studies. *Macromolecules*, 36, 7812-7823.
- La Rosa, L. V., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., Klein, A., 1996. Details of the Emulsion Polymerization of Styrene Using a Reaction Calorimeter. *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, 34, 461-473.

- La Rosa, L. V., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., Klein, A., 1999 a. Emulsion Polymerization of Styrene Using Reaction Calorimeter. I. Above and Below Critical Micelle Concentration. *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, 37, 4054-4065.
- La Rosa, L. V., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., Klein, A., 1999 b. Emulsion Polymerization of Styrene Using Reaction Calorimeter. II. Importance of Maximum in Rate of Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, 37, 4066-4072.
- La Rosa, L. V., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., Klein, A., 1999 c. Emulsion Polymerization of Styrene Using Reaction Calorimeter. III. Effect of Initial Monomer/Water Ratio. *Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry*, 37, 4073-4089.
- Lamb, D. J., Fellows, C. M., Gilbert, R. G., 2005. Radical Entry Mechanisms in Redox-Initiated Emulsion Polymerizations. *Polymer*, 46, 7874-7895.
- Lemoine-Nava, R., Flores-Tlacuahuac, A., Saldívar-Guerra, E., 2006. Non-Linear Bifurcation Analysis of the Living Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in a CSTR. *Chemical Engineering Science*, 61, 370-387.
- Li, B., Brooks, B. W., 1993. Modeling and Simulation of Semibatch Emulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 48, 1811-1823.
- Li, I. Q., Knauss, D. M., Priddy, D. B., Howell, B. A., 2003. Synthesis and Reactivity of Functionalized Alkoxyamine Initiators for Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene. *Polymer International*, 52, 805-812.
- Li, M., Wilkinson, D., Patchigolla, K., Mougin, P., Roberts, K. J., Tweedie, R., 2004. On-Line Crystallization Process Parameter Measurements Using Ultrasonic Attenuation Spectroscopy. *Crystal Growth & Design*, 4, 955-963.
- Lichti, G., Gilbert, R. G., Napper, D. H., 1983. The Mechanisms of Latex Particles Formation and Growth in the Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21, 269-291.
- Lin, S.-Y., Chern, C.-S., Hsu, T.-J., C.-T. Hsu, Capek, I., 2001. Emulsion Polymerization of Styrene: Double Emulsion Effect. *Polymer*, 42, 1481-1491.

- Liotta, V., Georgakis, C., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., 1997. Manipulation of Competitive Growth for Particle Size Control in Emulsion Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 3252-3263.
- Lona, L. M. F., 2002. Engenharia de Polimerização. Notas de Aula do Curso IQ302E - Tópicos em Desenvolvimento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas.
- Luther, M., Hueck, C., 1932. I.G. Farbenindudtrie A. G., U.S. Pat.: 1864078.
- MacLeod, P. J., Veregin, R. P. N., Odell, P. G., Georges, M. K., 1997. Stable Free Radical Polymerization of Styrene: Controlling the Process with Low Levels of Nitroxide. *Macromolecules*, 30, 2207-2208.
- MacLeod, P. J., Veregin, R. P. N., Odell, P. G., Georges, M. K., 1998. Electron Spin Resonance Studies of the Stable Free-Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, 31, 530-531.
- Mano, E. B., Mendes, L. C., 1999. Introdução a Polímeros. Edgard Blücher, 2^a ed., São Paulo.
- Manrich, S., Cordebello, F. S., 1997. ABPol: o Início de uma Nova Etapa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, n. 3, Jul./Set., 12-17.
- Marque, S., Le Mercier, C., Tordo, P., Fischer, H., 2000. Factors Influencing the C-O-Bond Homolysis of Trialkylhydroxylamines. *Macromolecules*, 33, 4403-4410.
- Massebeuf, S., Fonteix, C., Hoppe, S., Pla, F., 2003. Development of New Concepts for Control of Polymerization Process: Multiobjective Optimization and Decision Engineering. I. Application to Emulsion Homopolymerization of Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 2383-2396.
- Matyjaszewski, K., 1996. Controlled Radical Polymerization. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 1, 769-776.
- Matyjaszewski, K., 2000. Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations. In: *Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series, 768, Washington, 2-26.

- Matyjaszewski, K., Spanswick, J., 2005. Controlled/Living Radical Polymerization. *Materials Today*, Março, 26-33.
- McCulloch, W. S., Pitts, W., 1943. A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5, 115-133.
- McGreavy, C., Lu, M. L., Wang, X. Z., Kam, K. T., 1994. Characterization of the Behavior and Product Distribution in Fluid Catalytic Cracking Using Neural Networks. *Chemical Engineering Science*, 49, 4717-4724.
- Meadows, E. S., Crowley, T. J., Immanuel, C. D., Doyle III, F. J., 2003. Nonisothermal Modeling and Sensitivity Studies for Batch and Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 555-567.
- Meert, K., Rijckaert, M., 1998. Intelligent Modelling in the Chemical Process Industry with Neural Networks: a Case Study. *Computers and Chemical Engineering*, 22, S587-593.
- Mesa, P. V. R., 2003. Modelagem da Homopolimerização via Radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitróxido. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP.
- Mikami, D., Ohki, T., Yamaji, K., Ishihara, S., Citterio, D., Hagiwara, M., Suzuki, K., 2004. Quantification of Ternary Mixtures of Heavy Metal Cations from Metallochromic Absorbance Spectra Using Neural Network Inversion. *Analytical Chemistry*, 76, 5726-5733.
- Miller, C. M., Clay, P. A., Gilbert, R. G., El-Aasser, M. S., 1997. An Experimental Investigation on the Evolution of the Molecular Weight Distribution in Styrene Emulsion Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 989-1006.
- Minsky, M. L., Papert, S. A., 1969. *Perceptrons*. MIT Press, EUA.
- Miura, Y., Nakamura, N., Taniguchi, I., 2001. Low-Temperature “Living” Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxides with Spiro Structures. *Macromolecules*, 34, 447-455.

- Morbidelli, M., Storti, G., Carrà, S., 1983. Role of Micellar Equilibria on Modelling of Batch Emulsion Polymerization Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 901-919.
- Nascimento, C. A. O., Giudici, R., Guardani, R., 2000. Neural Network Based Approach for Optimization of Industrial Chemical Processes. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2303-2314.
- Nicholson, J. W., 1991. *The Chemistry of Polymers*. The Royal Society of Chemistry, Inglaterra.
- Nomura, M., Harada, M., Nakagawara, K., Eguchi, W., Nagata, S., 1971. The Role of Polymer Particles in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4, 160-166.
- Nomura, M., Kubo, M., Fujita, K., 1983. Kinetics of Emulsion Copolymerization. III. Prediction of the Average Number of Radicals per Particle in an Emulsion Copolymerization System. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 2767-2776.
- Nomura, M., Yamamoto, K., Horie, I., Fujita, K., 1982. Kinetics of Emulsion Copolymerization. II. Effect of Free Radical Desorption on the Rate of Emulsion Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 2483-2501.
- Norisuye, T., Morinaga, T., Tran-Cong-Miyata, Q., Goto, A., Fukuda, T., Shibayama, M., 2005. Comparison of the Gelation Dynamics for Polystyrenes Prepared by Conventional and Living Radical Polymerizations: a Time-Resolved Dynamic Light Scattering Study. *Polymer*, 46, 1982-1994.
- Odell, P. G., Veregin, R. P. N., Michalak, L. M., Brousmiche, D., Georges, M. K., 1995. Rate Enhancement of Living Free-Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt. *Macromolecules*, 28, 8453-8455.
- Odian, G., 1991. *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons, 3^a ed., EUA.
- Olden, J. D., Jackson, D. A., 2002. Illuminating the “Black Box”: a Randomization Approach for Understanding Variable Contributions in Artificial Neural Networks. *Ecological Modelling*, 154, 135-150.

- Otsu, T., 2000. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 38, 2121-2136.
- Palancar, M. C., Aragón, J. M., Torrecilla, J. S., 1998. pH-Control System Based on Artificial Neural Networks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 2729-2740.
- Parfenov, E. V., Nevyantseva, R. R., Gorbatkov, S. A., 2005. Process Control for Plasma Electrolytic Removal of TiN Coatings. Part 2: Voltage Control. *Surface & Coatings Technology*, 199, 198-204.
- Pedreño-Molina, J. L., Monzó-Cabrera, J., Toledo-Moreo, A., Sánchez-Hernández, D., 2005. A Novel Predictive Architecture for Microwave-Assisted Drying Processes Based on Neural Networks. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 32, 1026-1033.
- Penlidis, A. 1999. Emulsion, Dispersion and Suspension Polimerization and Relevant Modelling Methods. *Industrial Intensive Short Course Notes*, Universidade de Waterloo, Canadá.
- Pham, D. T., Oh, S. J., 1999. Identification of Plant Inverse Dynamics using Neural Networks. *Artificial Intelligence in Engineering*, 13, 309-320.
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B., 1992. *Numerical Recipe in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, EUA.
- Queffelec, J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., 2000. Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(Dimethylamino)Ethyl)Amine as a Catalyst. *Macromolecules*, 33, 8629-8639.
- Qiu, J., Charleux, B., Matyjaszewski, K., 2001. Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Media: Homogeneous and Heterogeneous Systems. *Progress in Polymer Science*, 26, 2083-2134.
- Revista do Plástico Reforçado, 2000, n. 16, Nov./Dez., 40.
- Richards, J. R., Congalidis, J. P., Gilbert, R. G. 1989, Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 2727-2756.

- Reynhout, X. E. E., Meuldijk, J., Drinkenburg, B. A. H., 2005. A Novel Method to Model Emulsion Polymerization Kinetics: The Explicit Radical-Particle Size Distribution Approach. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 707-740.
- Rivera, M. R., Rodríguez-Hernández, A. A., Hernández, N., Castillo, P., Saldívar, E., Rios, L., 2005. Controlled/Living Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate in Bulk and Emulsion with Industrial Monomers. Influence of Monomer Addition on Polymer Properties. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44, 2792-2801.
- Roa-Luna, M., Nabifar, A., Díaz-Barber, M. P., McManus, N. T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., Penlidis, A., 2007. Another Perspective on the Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO). *Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, 1-13.
- Saban, M., Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Hamer, G. K., Kazmaier, P. M., 1995. Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization of Styrene. Absence of the Gel Effect. *Macromolecules*, 28, 7032-7034.
- Sajjadi, S., 2001 a. Study of Different Types of Monomer Emulsion Feedings to Semibatch Emulsion Polymerization Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2472-2477.
- Sajjadi, S., 2001 b. Particle Formation under Monomer-Starved Conditions in the Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. I. Experimental. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39, 3940-3952.
- Sajjadi, S., 2003. Particle Formation under Monomer-Starved Conditions in the Semibatch Emulsion Polymerisation of Styrene. Part II. Mathematical Modelling. *Polymer*, 44, 223-237.
- Salazar, A., Gugliotta, L. M., Vega, J. R., Meira, G. R., 1998. Molecular Weight Control in a Starved Emulsion Polymerization of Styrene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 3582-3591.
- Saldívar, E., Araujo, O., Giudici, R., López-Barrón, C., 2001. Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. II. Styrenics. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2380-2397.

- Saldívar, E., Ray, W. H., 1997. Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors: Experimental Validation and Application to Complex Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1322-1336.
- Savkovic-Stevanovic, J., 1996. Neural Net Controller by Inverse Modeling for a Distillation Plant. *Computers and Chemical Engineering*, 20, S925-930.
- Schulte, T., Knoop, A., Studer, A., 2004. Nitroxide-Mediated Living Free-Radical Polymerization of Styrene: A Systematic Study of the Variation of the Alkoxyamine Concentration. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42, 3342-3351.
- Simon, L., Fernandes, M., 2004. Neural Network-Based Prediction and Optimization of Estradiol Release From Ethylene-Vinyl Acetate Membranes. *Computers and Chemical Engineering*, 28, 2407-2419.
- Smith, L. N., German, R. M., Smith, M. L., 2002. A Neural Network Approach for Solution of the Inverse Problem for Selection of Powder Metallurgy Materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 120, 419-425.
- Smith, W. V., Ewart, R. H., 1948. Kinetics of Emulsion Polymerization. *Journal of Chemical Physics*, 16, 592-599.
- Studer, A., Harms, K., Knoop, C., Müller, C., Schulte, T., 2004. New Sterically Hindered Nitroxides for the Living Free Radical Polymerization: X-Ray Structure of an α -H-Bearing Nitroxide. *Macromolecules*, 37, 27-34.
- Suddaby, K. G., Haddleton, D. M., Hastings, J. J., Richards, S. N., O'Donnell, J. P., 1996. Catalytic Chain Transfer for Molecular Weight Control in the Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate and Methyl Methacrylate-Styrene. *Macromolecules*, 29, 8083-8091.
- Swingler, K., 1996 *Applying Neural Networks: a Practical Guide*, Academic Press, Londres.
- Szkurhan, A. R., Georges, M. K., 2004. Stable Free-Radical Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, 37, 4776-4782.
- Szwarc, M., 1956. Living Polymers. *Nature*, 178, 1168-1169.

- Tian, Y., Zhang, J., Morris J., 2002. Optimal Control of a Batch Emulsion Copolymerisation Reactor Based on Recurrent Neural Network Models. *Chemical Engineering and Processing*, 41, 531-538.
- Tomás-Vert, F. T., Giménez, F. P., Salvador, M. T. S., March, F. J. G., Oltra, J. J., 2000. Artificial Neural Network Applied to the Discrimination of Antibacterial Activity by Topological Methods. *Journal of Molecular Structure*, 504, 249-259.
- Tsoukatos, T., Pispas, S., Hadjichristidis, N., 2000. Complex Macromolecular Architectures by Combining TEMPO Living Free Radical and Anionic Polymerization. *Macromolecules*, 33, 9504-9511.
- Valappil, J., Georgakis, C., 2002. Nonlinear Model Predictive Control of End-Use Properties in Batch Reactors. *AIChE Journal*, 48, 2006-2021.
- Veregin, R. P. N., Georges, M. K., Hamer, G. K., Kazmaier, P. M., 1995. Mechanism of Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity: Electron Spin Resonance and Kinetic Studies. *Macromolecules*, 28, 4391-4398.
- Veregin, R. P. N., Georges, M. K., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., 1993. Free Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism. *Macromolecules*, 26, 5316-5320.
- Veregin, R. P., Odell, P. G., Michalak, L. M., Georges, M. K., 1996 a. The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, 29, 2746-2754.
- Veregin, R. P., Odell, P. G., Michalak, L. M., Georges, M. K., 1996 b. Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria Between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*, 29, 3346-3352.
- Wang, X., Sudol, E. D., El-Aasser, M. S., 2001. Emulsion Polymerization of Styrene Using the Homopolymer of a Reactive Surfactant. *Langmuir*, 17, 6865-6870.
- Ward, J. H., Peppas, N. A., 2000. Kinetic Gelation Modeling of Controlled Radical Polymerizations. *Macromolecules*, 33, 5137-5142.

- Xie, T. Y., Hamielec, A. E., 1993. Modeling Free Radical Copolymerization Kinetics – Evaluation of the Pseudo-Kinetic Rate Constant Method. *Makromol. Chem. Theory Simul.*, 2, 455-483.
- Yin, N., Chen, K., 2005. Particle Formation Mechanism and Kinetic Model of Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization. *European Polymer Journal*, 41, 1357-1372.
- Yoshikawa, Y., Goto, A., Fukuda, T., 2002. Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecules*, 35, 5801-5807.
- Zeaiter, J., Romagnoli, J. A., Barton, G. W., Gomes, V. G., Hawke, B. S., Gilbert, R. G., 2002. Operation of Semi-Batch Emulsion Polymerisation Reactors: Modelling, Validation and Effect of Operating Conditions. *Chemical Engineering Science*, 57, 2955-2969.
- Zhang, J., Morris, A. J., Martin, E. B., Kiparissides, C., 1999. Estimation of Impurity and Fouling in Batch Polymerization Reactors Through the Application of Neural Networks. *Computers and Chemical Engineering*, 23, 301-314.
- Zhang, M., Ray, W. H., 2002 a. Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Process. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1630-1662.
- Zhang, M., Ray, W. H., 2002 b. Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Process. II. Tubular Reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1047-1056.
- Zhu, S., 1999. Modeling Stable Free-Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 2692-2704.

APÊNDICE

Neste apêndice serão fornecidos mais detalhes sobre os métodos numéricos utilizados na resolução das equações diferenciais dos modelos determinísticos de polimerização e também sobre o algoritmo de retropropagação para treinamento das redes neurais.

1 - Métodos Numéricos

Para resolução numérica do sistema de equações diferenciais do modelo determinístico de homopolimerização em emulsão, foram empregadas subrotinas do livro Numerical Recipe (Press et al., 1992), que empregam um método de extrapolação semi-implícito (isto é, um método que emprega uma linearização de um método implícito) para equações diferenciais rígidas (equações *stiff*), o método de Bader-Deuflhard ou método de Burlirsch-Stoer modificado (Bader e Deuflhard, 1983, Press et al., 1992). A rigidez de um sistema pode ocorrer quando há duas ou mais escalas muito diferentes das variáveis independentes. As equações diferenciais rígidas incluem termos que podem levar a uma variação rápida na solução e o método numérico pode ficar instável.

A subrotina utilizada no programa principal foi a subrotina *odeint*, que chama a subrotina *stifbs*, que por sua vez chama as subrotinas *simpr* (que chama *derivs*, *ludcmp* e *lubksb*), *pzextr*, *derivs* e *jacobn*. A subrotina *simpr* é uma "algorithm routine": implementa o método, começa com a variável dependente y_i em x e retorna os novos valores de y em $x+h$. A subrotina *stifbs* é uma "stepper routine": chama a "algorithm routine" e verifica a acurácia do resultado. A subrotina *odeint* é uma "driver routine": inicia e pára a integração, armazena os resultados intermediários e age como uma interface com o usuário (podendo ser alterada pelo usuário, por exemplo na equação de escalonamento). Para utilizar as referidas subrotinas, o usuário precisa fornecer as subrotinas *derivs* (contendo as equações diferenciais do problema) e *jacobn* (contendo a matriz jacobiana do problema em estudo).

A motivação para a utilização das subrotinas acima mencionadas foi a possibilidade de acesso ao código computacional que descreve todas as etapas do método numérico. De

acordo com Press et al. (1992) as subrotinas utilizadas são excelentes para a resolução de todos os problemas rígidos e são competitivas com as melhores subrotinas baseadas no método de Gear (método freqüentemente utilizado para resolução de equações diferenciais). Além disso, com a implementação dessas subrotinas, o programa desenvolvido pode funcionar em qualquer compilador Fortran, sem depender da instalação do pacote de subrotinas da sua biblioteca para a resolução de equações diferenciais.

O programa de homopolimerização em emulsão contou com as 10 equações diferenciais e 32 equações algébricas mostradas no Capítulo 3.

No modelo de copolimerização, por envolver um maior número de equações, o sistema de equações diferenciais do modelo foi resolvido numericamente por meio da subrotina DIVPAG da biblioteca do *software* Compaq Visual Fortran que é baseada no método de Gear. A vantagem de se usar a biblioteca do Fortran nesse caso é que a matriz jacobiana não precisa ser fornecida pelo usuário, sendo avaliada numericamente pela subrotina FCNJ da Library do Fortran. O programa de copolimerização em emulsão contou com as 10 equações diferenciais e 64 equações algébricas mostradas no Capítulo 3.

Para as simulações da polimerização controlada em massa, foi utilizado um programa computacional desenvolvido por Mesa (2003), o qual utiliza o método de Gear da biblioteca do Fortran (subrotina DIVPAG) para a resolução numérica das equações diferenciais do modelo matemático. Neste trabalho, o referido programa computacional foi testado com a subrotina DIVPAG e também foi modificado para trabalhar com as subrotinas mencionadas anteriormente do livro Numerical Recipe (Press et al., 1992), que empregam o método de Bader-Deuflhard. Nesse último caso, as equações da matriz Jacobiana foram calculadas analiticamente. Verificou-se que resultados semelhantes foram obtidos com os dois programas contendo os diferentes métodos numéricos.

O programa de polimerização controlada em massa contou com as 16 equações diferenciais e 7 equações algébricas mostradas no Capítulo 4.

2 - Algoritmo de Retropropagação

O algoritmo de retropropagação utilizado nas redes neurais conta com dois passos (Bishop, 1994, Haykin, 2001):

- Propagação: nessa etapa, as entradas são alimentadas na camada de entrada da rede e seu efeito se propaga através da rede, camada por camada, produzindo um conjunto de saídas.
- Retropropagação: nessa etapa, os pesos da rede são ajustados de acordo com o erro entre as saídas produzidas pela rede e as saídas desejadas.

Sejam i , k e j neurônios das camadas de entrada, oculta e de saída, respectivamente, e n a iteração. As equações para as camadas oculta e de saída serão definidas separadamente a seguir. Por simplificação, será considerada uma rede neural com apenas uma camada oculta.

Camada de Saída

Para o neurônio j da camada de saída, na iteração n , o erro é dado pela diferença entre a saída desejada (d_j) e a saída da rede (y_j):

$$e_j(n) = d_j(n) - y_j(n) \tag{1}$$

O erro considerando todos os neurônios da camada de saída da rede é:

$$E(n) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_{out}} e_j^2(n) \quad (2)$$

onde: N_{out} é o número de neurônios na camada de saída.

O erro quadrado médio, para todos os exemplos de treinamento, que representa a função de custo como uma medida do desempenho da aprendizagem da rede, é dado por:

$$E_{med} = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M E(n) \quad (3)$$

onde: M é o total de exemplos de treinamento.

E é portanto uma função dos pesos e *bias* da rede, uma vez que a saída da rede, como mostrado no Capítulo 5, é dada por:

$$y_j(n) = f(v_j(n)) \quad (4)$$

$$v_j(n) = \sum_{k=1}^{N_{hid}} w_{jk}(n) y_k + \theta_j \quad (5)$$

onde: y_j é a saída do neurônio j da camada de saída, w_{jk} é o peso, θ_j é o *bias* e N_{hid} é o número de neurônios na camada oculta.

Para minimizar a função erro, deve-se seguir na direção da maior taxa de decréscimo do erro, isto é, na direção do negativo do gradiente, ∇E . A minimização procede em uma série de passos, com os pesos sendo atualizados a cada passo de acordo com a expressão (que será válida posteriormente também para a camada oculta):

$$\Delta w_{ji}(n) = w_{jk}(n) - w_{jk}(n-1) = -\eta \frac{\partial E}{\partial w_{jk}} + \mu \Delta w_{jk}(n-1) \quad (6)$$

onde: n é a iteração, η é o parâmetro da taxa de aprendizagem e μ é o termo de momento (também chamado de constante de momento, que normalmente assume valores na faixa de 0 a 1).

A equação anterior é chamada regra delta generalizada. A taxa de aprendizagem controla a taxa na qual a rede aprende. Quanto menor for o η , menor serão as variações dos pesos da rede de uma iteração para outra, mas a aprendizagem será mais lenta. Por outro lado, se o η for muito grande, as grandes modificações nos pesos podem tornar a rede instável (isto é, oscilatória). A incorporação do termo de momento pode evitar essa instabilidade, além de evitar também que o processo de aprendizagem termine em um mínimo local.

A derivada parcial do erro com relação ao peso pode ser calculada por meio da regra da cadeia:

$$\frac{\partial E(n)}{\partial w_{jk}(n)} = \frac{\partial E(n)}{\partial e_j(n)} \frac{\partial e_j(n)}{\partial y_j(n)} \frac{\partial y_j(n)}{\partial v_j(n)} \frac{\partial v_j(n)}{\partial w_{jk}(n)} \quad (7)$$

Diferenciando a Equação 2, obtém-se:

$$\frac{\partial E(n)}{\partial e_j(n)} = e_j(n) \quad (8)$$

Diferenciando a Equação 1, obtém-se:

$$\frac{\partial e_j(n)}{\partial y_j(n)} = -1 \quad (9)$$

Diferenciando a Equação 3, chega-se a:

$$\frac{\partial y_j(n)}{\partial v_j(n)} = f'(v_j(n)) \quad (10)$$

onde: f' é a derivada da função de ativação.

Diferenciando a Equação 4, tem-se:

$$\frac{\partial v_j(n)}{\partial w_{jk}(n)} = y_k(n) \quad (11)$$

onde: y_k é a saída do neurônio k da camada oculta

Substituindo-se as equações anteriores em (7):

$$\frac{\partial E(n)}{\partial w_{jk}(n)} = -e_j(n) f'(v_j(n)) y_k(n) \quad (12)$$

A equação de ajuste dos pesos (Equação 6) pode então ser escrita como:

$$\Delta w_{jk}(n) = \eta \delta_j(n) y_k(n) + \mu \Delta w_{jk}(n-1) \quad (13)$$

Na equação anterior, o termo δ_j é o gradiente local definido por:

$$\delta_j = -\frac{\partial E(n)}{\partial v_j(n)} \quad (14)$$

Pela regra da cadeia, tem-se:

$$\frac{\partial E(n)}{\partial v_j(n)} = \frac{\partial E(n)}{\partial e_j(n)} \frac{\partial e_j(n)}{\partial y_j(n)} \frac{\partial y_j(n)}{\partial v_j(n)} \quad (15)$$

Resolvendo-se a equação anterior, tem-se:

$$\delta_j(n) = e_j(n) f'(v_j(n)) \quad (16)$$

O termo δ_j , que é o gradiente local, por ser proporcional ao termo $e_j(n)$ que é a diferença entre as saídas desejadas e geradas, é chamado de termo de erro.

Camada Oculta

Para a camada oculta, o campo local induzido e a ativação dos neurônios na fase da propagação foram definidos no Capítulo 5 como:

$$v_k(n) = \sum_{i=1}^{N_{inp}} w_{ki}(n)x_i + \theta_k \quad (17)$$

$$y_k(n) = f(v_k(n)) \quad (18)$$

onde: y_k é a saída do neurônio k da camada oculta e θ_k é o *bias*.

O termo de erro para um neurônio k será:

$$\delta_k = -\frac{\partial E(n)}{\partial y_k(n)} \frac{\partial y_k(n)}{\partial v_k(n)} = -\frac{\partial E(n)}{\partial y_k(n)} f'(v_k(n)) \quad (19)$$

$$\frac{\partial E(n)}{\partial y_k(n)} = \sum_j e_j(n) \frac{\partial e_j(n)}{\partial y_k(n)} = \sum_j e_j(n) \frac{\partial e_j(n)}{\partial v_j(n)} \frac{\partial v_j(n)}{\partial y_k(n)} \quad (20)$$

O termo $e_j(n)$ mostrado na Equação (1) também pode ser escrito como:

$$e_j(n) = d_j(n) - y_j(n) = d_j(n) - f(v_j(n)) \quad (21)$$

Logo:

$$\frac{\partial e_j(n)}{\partial v_j(n)} = -f'(v_j(n)) \quad (22)$$

Da Equação 17:

$$\frac{\partial v_j(n)}{\partial y_k(n)} = w_{jk}(n) \quad (23)$$

A partir das duas equações anteriores, chega-se à derivada parcial desejada:

$$\frac{\partial E(n)}{\partial y_k(n)} = -\sum_j e_j(n) f'(v_j(n)) w_{jk}(n) \quad (24)$$

Usando a expressão para o termo de erro (Equação 16) na equação anterior, tem-se:

$$\frac{\partial E(n)}{\partial y_k(n)} = -\sum_j \delta_j(n) w_{jk}(n) \quad (25)$$

Utilizando-se a Equação 25 em 19, chega-se à expressão para o termo de erro para um neurônio da camada oculta:

$$\delta_k(n) = f'(v_k(n)) \sum_j \delta_j(n) w_{jk}(n) \quad (26)$$

Resumo do Algoritmo

Para todos os neurônios da camada de entrada, oculta e de saída:

1. Calcular o campo local induzido para a camada oculta
2. Calcular a saída dos neurônios ocultos
3. Calcular o campo local induzido para a camada de saída
4. Calcular as saídas da rede
5. Calcular o erro
6. Calcular o termo de erro para a camada de saída
7. Calcular o delta peso
8. Atualizar os pesos e *bias* da camada de saída
9. Calcular o termo de erro para a camada oculta
10. Calcular o delta peso para a camada oculta
11. Atualizar os pesos e *bias* da camada oculta

Função de Ativação

A função de ativação f utilizada nas equações do algoritmo de retropropagação define a saída de um neurônio em termo do campo local induzido (v). O cálculo do termo de erro (δ) para cada neurônio requer o cálculo da derivada dessa função de ativação. Um exemplo de uma função de ativação não-linear bastante utilizada no trabalho com as redes neurais é a não-linearidade sigmóide. Exemplos são a função logística e a função tangente hiperbólica.

A função logística é dada por:

$$f(v) = \frac{1}{1 + e^{-av}} \quad (27)$$

onde: a é o parâmetro de inclinação da função sigmóide.

A função logística pode assumir valores entre 0 e 1 e é diferenciável, sendo a sua derivada igual a:

$$f'(v) = \frac{a \exp(-av)}{[1 + \exp(-av)]^2} \quad (28)$$

Como a saída de um neurônio é $y = f(v)$, a derivada pode ser expressa em termos de y como:

$$f' = ay(1 - y) \quad (29)$$

A Figura 1 mostra a função logística e sua derivada para $a = 1$ (valor adotado neste trabalho).

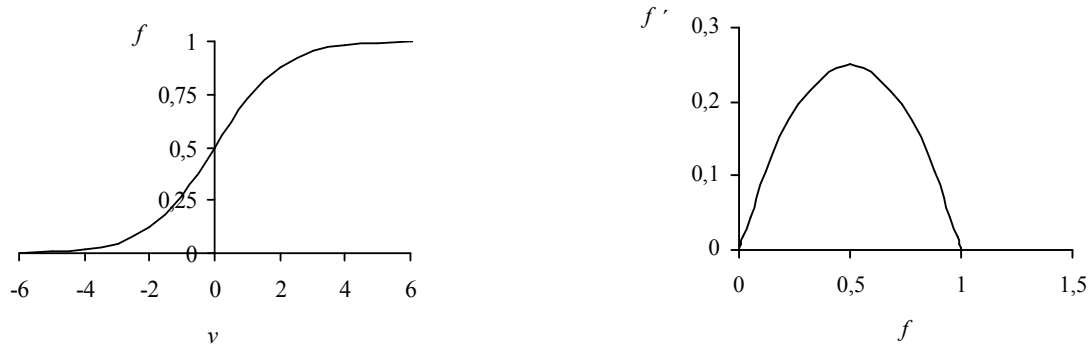


Figura 1: Função Logística e Sua Derivada.

Para um neurônio j na camada de saída, a expressão para o termo de erro com a função logística é:

$$\delta_j(n) = [d_j(n) - y_j(n)]y_j(n)[1 - y_j(n)] \quad (30)$$

Para um neurônio k na camada oculta, a expressão para o termo de erro com a função logística é:

$$\delta_k(n) = y_k(n)[1 - y_k(n)] \sum_j \delta_j(n) w_{jk}(n) \quad (31)$$

Uma outra função de transferência utilizada com as redes neurais é a tangente hiperbólica, dada por:

$$f(v) = a \tanh(bv) \quad (32)$$

onde: a e b são constantes.

A sua derivada é:

$$f'(v) = ab[1 - \tanh^2(bv)] \quad (33)$$

Em termos da saída do neurônio (sendo $y = f(v)$), a expressão para a derivada é:

$$f'(v) = \frac{b}{a}(a - y)(a + y) \quad (34)$$

A Figura 2 ilustra as curvas da função tangente hiperbólica e de sua derivada, para $a = b = 1$.

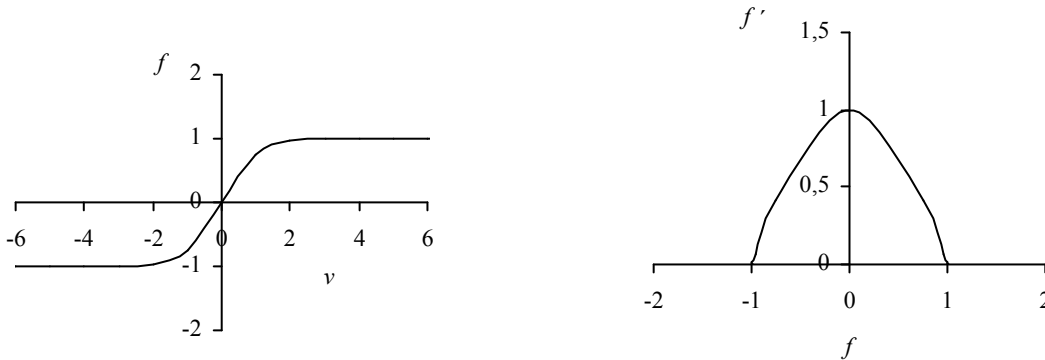


Figura 2: Função de Ativação Tangente Hiperbólica e sua Derivada.

Para um neurônio j na camada de saída, a expressão para o termo de erro com a função tangente hiperbólica para $a = b = 1$ fica:

$$\delta_j(n) = [d_j(n) - y_j(n)][1 - y_j(n)][1 + y_j(n)] \quad (35)$$

Para um neurônio k na camada oculta, a expressão para o termo de erro com a função tangente hiperbólica é:

$$\delta_k(n) = [1 - y_k(n)][1 + y_k(n)] \sum_j \delta_j(n) w_{jk}(n) \quad (36)$$