



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Implementação do Método das Distribuições Instantâneas usando os softwares EMSO e Excel[®]

Autor: Thiago Bastos Silva

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientador: Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, julho de 2019.

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Mecanismo de polimerização	3
2.2 Distribuição de massa molar (DMM)	4
2.3 Métodos de modelagem e previsão de DMM	8
2.4 Método das distribuições instantâneas	9
2.5 Dados da literatura sobre a utilização do MDI	10
3 Metodologia	13
3.1 Mecanismo cinético e reações consideradas	13
3.2 Balanço material	14
3.3 Equacionamento do Método das Distribuições Instantâneas	16
3.4 Implementação do método	17
3.5 Sistema utilizado no estudo	19
4 Resultados	20
4.1 Evolução temporal das concentrações das espécies de interesse e dos parâmetros do método das distribuições instantâneas	20
4.2 Distribuições de tamanho de cadeia	24
4.2.1 Influência do intervalo de tamanho de cadeia considerado no cálculo de in e iw .	24
4.2.2 Avaliação da curva de distribuição final (ou acumulada)	26
4.3 Estudos de caso para o método das distribuições instantâneas	28
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	31
6 Bibliografia	33

Agradecimentos

Agradeço a minha grande família pelo apoio e por estarem ao meu lado durante todos os momentos. Aos meus pais, Alexandro “Kinho” e Luciane “Lucinha” e minha irmã, Thamiris, por, com muito sacrifício, sempre me proporcionarem o melhor. A minha namorada, Laura, por estar sempre ao meu lado, me incentivando e me entendendo. Aos meus tios Marco e Rosália, por terem acreditado em mim e me acolhido em Porto Alegre antes mesmo de passar no vestibular. Ao meu padrinho e madrinha Sílvio e Marília, além da prima Beatriz por também abrirem as portas de casa para mim durante o período do curso.

Ao Eng. Volnei Pasa por me apresentar o curso. Foi a tua paixão em ser engenheiro químico que me fez querer atuar nesta área e hoje vejo que fiz a escolha certa.

Agradeço aos meus amigos e colegas de faculdade. Vocês me ensinaram muitas coisas e fazem com que eu busque ser melhor a cada dia. Agradeço aos meus colegas da Braskem, os quais me ensinaram muito sobre o tema desse trabalho, mas também ensinaram a ser um profissional e uma pessoa melhor. Agradeço ao meu professor orientador, Nilo, e coorientador, Rafael, por compartilharem seus conhecimentos e pelas diversas dúvidas solucionadas.

Resumo

A predição da distribuição de massa molar (DMM) é um dos aspectos mais relevantes na modelagem de reações de polimerização, sendo que existem diversos métodos para modelar as distribuições de tamanho de cadeia. Devido a isto, a inclusão destes métodos no conteúdo de disciplinas relacionadas a este tópico é de fundamental importância. Neste contexto, o presente estudo visa implementar códigos computacionais para a aplicação do método das distribuições instantâneas para a avaliação da distribuição de massa molar (DMM) em reações de polimerização em cadeia. A implementação do método foi feita utilizando o simulador EMSO e o software Excel[®]. O EMSO foi utilizado na integração no tempo das equações de interesse, enquanto os cálculos finais para determinação da DMM acumulada e dos valores médios finais de massa molar e polidispersão foram implementados no Excel[®]. A polimerização de estireno via radicais livres foi utilizada como caso de teste no desenvolvimento e avaliação dos códigos implementados. Devido a limitações de memória computacional, foi necessário propor uma forma aproximada para a expressão original do método para o cálculo da DMM final do polímero formado, usando intervalos com incrementos não unitários no grau de polimerização. Esta aproximação mostrou-se adequada, gerando uma estimativa interna do nível de precisão obtido. Os resultados do método são bastante visuais e trazem grande número de informações sobre a distribuição de massa molar, propriedade importante na caracterização de resinas poliméricas; por isso, os arquivos gerados no trabalho poderão ser utilizados como ferramenta de ensino na cadeira eletiva de engenharia química Introdução aos polímeros (ENG07751). Por outro lado, para possibilitar o uso do método de distribuições instantâneas em outras tarefas mais complexas, como otimização e controle de processos, será necessário utilizar plataformas alternativas que evitem o uso de planilhas do Excel[®]. Dessa forma, como trabalho futuro, deve-se, principalmente, incluir todas as etapas realizadas em um único software.

Lista de Figuras

Figura 1: Relação entre propriedade e massa molar da cadeia polimérica final. (CANEVAROLO JR, S, 2006)	5
Figura 2: Distribuição de tamanho de cadeia geral para polímero genérico.	6
Figura 3: Distribuição de tamanho de cadeia expressa em termos de $\log(i)$ para polímero genérico.....	6
Figura 4: Ilustração de exemplos de distribuição de cadeia. AUTOR, 2019.	8
Figura 5: Distribuição de tamanho de cadeia em função da concentração de hidrogênio. Tempo aumenta na direção da flecha acima das curvas. (MCKENNA; SOARES, 2012).	11
Figura 6: Fluxograma para implementação do modelo de polimerização. (AUTOR, 2019).	13
Figura 7: Variação da concentração de monômero (ordenada a esquerda) e iniciador (ordenada a direita) durante o tempo de reação do caso estudado.....	21
Figura 8: Variação de MI em função do tempo de polimerização.	22
Figura 9: Variação de τ_d e τ_c no tempo de polimerização.	23
Figura 10: Variação da média de tamanho de cadeia em número e ponderal no tempo.	24
Figura 11: Variação da distribuição de tamanho de cadeia no tempo.....	27
Figura 12: Distribuição de tamanho de cadeia representante a cada fração de polímero produzido no reator e curva acumulada.	28
Figura 13: Comparação de In do polímero final para casos estudados.	29
Figura 14: Distribuição de tamanho de cadeia em escala logarítmica para o estudo de caso.....	30

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reações geralmente utilizadas em modelagem de polimerização por radicais livres. Adaptado de (SOARES, 2014).	4
Tabela 2: Balanço material por componente. (AUTOR, 2019).	15
Tabela 3: Propriedades do sistema implementado em EMSO.	18
Tabela 4: Valor das constantes cinéticas. (GUILHERMANO, 2018)	19
Tabela 5: Comparação entre resultados da equação (26) e (27) com (19) e (20).25	

Lista de Símbolos

τ : Parâmetro do método das distribuições instantâneas que representa a razão entre as frequências de formação de polímero morto e de propagação.

τ_c : Valor do parâmetro τ para terminação por combinação.

τ_d : Valor do parâmetro τ para terminação por desproporcionamento.

i : Tamanho de cadeia.

\bar{i}_n : Média em número do tamanho de cadeia instantâneo.

\bar{i}_w : Média em peso do tamanho de cadeia instantâneo.

\bar{M}_n : Massa molar média em número.

\bar{M}_w : Massa molar média em peso.

M_i : Massa molar de cadeia com tamanho i .

N_i : Numero de unidades com tamanho de cadeia i .

I : Concentração de iniciador.

f : Eficiência de decomposição do iniciador.

R^* : Concentração de radical livre.

M : Concentração de monômero.

P_i : Concentração de polímero vivo com tamanho i .

P_j : Concentração de polímero vivo com tamanho j .

P_1 : Concentração de polímero vivo com tamanho 1.

D_i : Concentração de polímero morto com tamanho i .

D_j : Concentração de polímero morto com tamanho j .

$D_{(i+j)}$: Concentração de polímero morto com tamanho $(i + j)$.

k_{di} : Constante cinética de decomposição do iniciador.

k_i : Constante cinética de iniciação.

k_p : Constante cinética de propagação.

k_{tcm} : Constante cinética de transferência de cadeia para o monômero.

k_{td} : Constante cinética de terminação por desproporcionamento.

k_{tc} : Constante cinética de terminação por combinação.

x_i : Fração molar de polímero formado de tamanho i .

w_i : Fração mássica de polímero formado de tamanho i .

$w_{\log i}$: Fração mássica de polímero formado de tamanho i após transformação de escala.

$w(t)$: Fração mássica de polímero produzida no instante de tempo em relação ao total de polímero produzido.

$m(t)$: Massa de monômero no instante considerado.

$m(t - \Delta t)$: Massa de monômero no instante anterior.

$m(t_f)$: Massa de monômero no instante final de polimerização.

$m(0)$: Massa de monômero no instante inicial de polimerização.

Lista de Abreviaturas e Siglas

SEC (*Size Exclusion Chromatography*, Cromatografia por exclusão de tamanho)

GPC (*Gel Permeation Chromatography*, Cromatografia por permeação a gel)

MDI (Método das Distribuições Instantâneas)

DMM (Distribuição de massa molar)

PDI (Índice de polidispersão)

LCB (*Long-chain branch*, ramificação de cadeia longa)

CFD (*Computational Fluid Dynamic*, Fluido-dinâmica computacional)

1 Introdução

A relação entre estrutura e propriedade de polímeros é muito estudada e métodos de modelagem para este problema são desenvolvidos e aperfeiçoados constantemente. Um dos principais aspectos nesta modelagem é a predição da distribuição de massa molar (DMM) do polímero obtido no processo de polimerização, a qual constitui um dos fatores que mais influem nas características de processamento e propriedades finais dos polímeros. Existem diversos métodos para modelar as distribuições de tamanho de cadeia, entre os quais se pode citar os modelos clássicos estatísticos propostos por Flory (FLORY, 1953), a função aproximada de distribuição de massa molar, balanços populacionais, método dos momentos e o método das distribuições instantâneas (BRANDÃO, 2017).

Cada um dos métodos existentes para predição apresenta benefícios e limitações, sendo que as diferenças entre eles incluem quantidade de informação gerada sobre a DMM, complexidade de equacionamento e custo computacional, sendo que este último é um aspecto fundamental, principalmente quando o método é utilizado como parte de simuladores para otimização e controle de processos.

Assim, o conhecimento das características dos diferentes métodos de predição de DMM é um aspecto importante na formação de engenheiros químicos que pretendem atuar na área de Processos de Polimerização. Por este motivo, no âmbito específico do curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pretende-se incluir este tópico no conteúdo da disciplina Introdução aos Polímeros (ENG07751). No que se refere à modelagem de DMM, atualmente esta disciplina inclui somente as teorias clássicas de Carothers e Flory (FLORY, 1953). Para possibilitar tal inclusão, foi iniciado um esforço para o desenvolvimento e implementação de ferramentas para aplicação de diferentes métodos usando os softwares disponíveis em nossa instituição para uso em ensino de graduação. A primeira ação neste sentido foi a implementação dos métodos dos momentos no simulador EMSO, efetuada por Guilhermano (2018).

Dando continuidade a este esforço, o presente trabalho visa implementar o método das distribuições instantâneas usando softwares que permitam sua utilização como ferramenta de ensino no curso de Graduação em Engenharia Química da UFRGS. Esse método tem como características fornecer uma grande quantidade de informações sobre a polimerização com baixo custo computacional e simples implementação. No desenvolvimento desse trabalho, o autor busca apresentar um passo a passo simples e direto da implementação, elencando as maiores dificuldades e benefícios do método. O software escolhido para a modelagem da cinética das reações e balanços de massa foi o EMSO, tendo sido necessário utilizar o Excel[®] para obter as distribuições de tamanho de cadeia completas a partir dos resultados de concentração instantânea de espécies obtido na integração com o EMSO. Como sistema modelo para a implementação, foi utilizada a reação de polimerização do estireno via radicais livres, para a qual se dispunha dos valores dos parâmetros cinéticos.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Levando em consideração os objetivos definidos no capítulo anterior, o foco principal desse trabalho será a modelagem da evolução da distribuição de massa molar em reações de polimerização pelo método das distribuições instantâneas. Assim, este capítulo apresenta inicialmente alguns conceitos relativos a reações de polimerização e distribuição de massa molar, que são importantes para a compreensão do trabalho.

2.1 Mecanismo de polimerização

As reações de polimerização podem ser divididas em dois grandes grupos, em função do mecanismo que seguem: polimerizações por condensação e polimerizações por adição (CAROTHERS; ARVIN, 1929). Essas reações também são referenciadas na literatura como polimerizações por etapas e em cadeia, respectivamente, sendo neste caso nomeadas conforme o processo e não quanto ao mecanismo (ODIAN, 2004). A polimerização via radicais livres, a qual foi implementada no presente trabalho, é um dos tipos de polimerização pelo mecanismo de adição. Esse tipo de reação tem como característica monômeros com ligações duplas, como o estireno e eteno, e a necessidade de centros ativos, como iniciadores, para que essas moléculas possam reagir.

É usual, na indústria de polímeros, utilizar a decomposição térmica ou fotoquímica de iniciadores instáveis, como peróxidos, formando radicais livres que atuarão como centros ativos. Chama-se essa reação de decomposição do iniciador. O radical livre formado na decomposição do iniciador participará de outra reação, a reação de iniciação. Nela, o radical reage com os átomos do monômero transferindo o centro ativo. Conseqüentemente, o centro ativo transferido para o monômero reagirá com outros monômeros ou cadeias que já estão sendo formadas aumentando o tamanho da cadeia até que haja reações que resultam na estabilidade da molécula. Transferência de cadeia para o monômero, terminação por desproporcionamento e terminação por combinação são as reações mais comuns observadas no término da propagação para radicais livres, com possibilidade de ocorrência das três formas no mesmo sistema de

reação. A transferência de cadeia para monômero ocorre quando um radical reage com hidrogênio ligado ao monômero e resulta em duas cadeias desprovidas de centro ativo. Quando duas cadeias que estão em crescimento, denominadas de polímero vivo, reagem entre si gerando uma cadeia insaturada e outra saturada, chama-se de terminação por desproporcionamento. Por outro lado, quando os centros ativos de duas cadeias de polímero vivo reagem entre si gerando uma única macromolécula, é dito que ocorreu terminação por combinação. Estas reações são esquematizadas na Tabela 1, onde k_{di} representa constante de decomposição do iniciador, k_i a constante de iniciação, k_p a constante de propagação, k_{tcm} a constante de transferência de tamanho de cadeia, k_{td} a constante de terminação por desproporcionamento e k_{tc} a constante de terminação por combinação.

Tabela 1: Reações geralmente utilizadas em modelagem de polimerização por radicais livres. Adaptado de (SOARES, 2014).

Tipo de Reação	Reação
Decomposição do Iniciador	$I \xrightarrow{k_{di}} 2R$
Iniciação	$R + M \xrightarrow{k_i} P_1$
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$
Transferência de cadeia para o monômero	$P_i + M \xrightarrow{k_{tcm}} D_i + P_1$
Terminação por Desproporcionamento	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} D_i + D_j$
Terminação por Combinação	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} D_{i+j}$

2.2 Distribuição de massa molar (DMM)

As propriedades do produto final variam conforme a quantidade de unidades repetitivas presentes na cadeia do polímero. A partir de uma determinada massa molar, as propriedades variam cada vez menos com o aumento da cadeia, atingindo assintoticamente propriedades constantes. A partir desse ponto é necessário aumentar muito o tamanho da cadeia de polímero final obter pequenos ganhos em propriedades, ou seja, a partir desse ponto (CANEVAROLO JR, S,

2006) denomina a substância como polímero sintético. Este conceito está representado esquematicamente na Figura 1.

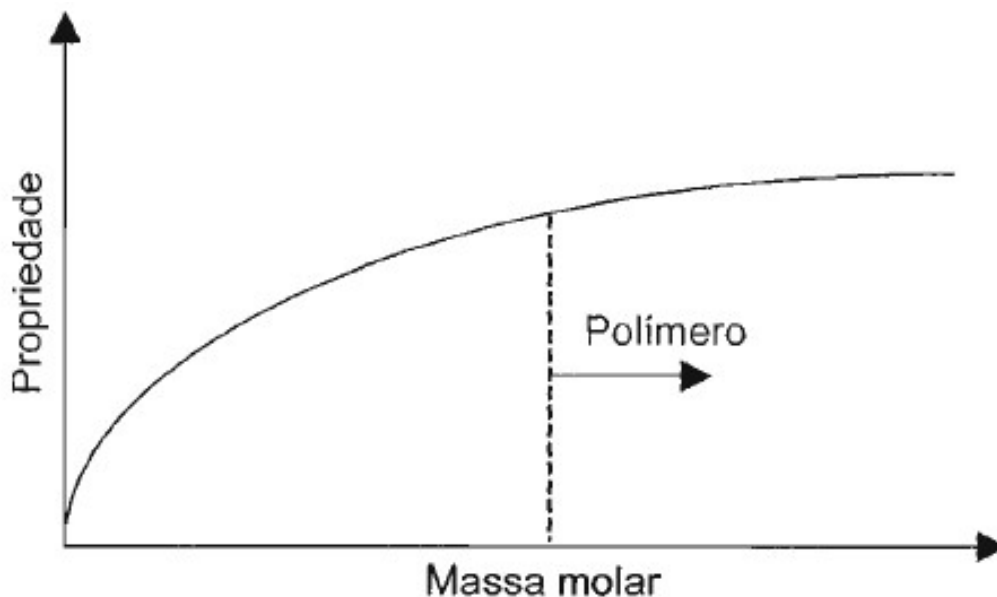


Figura 1: Relação entre propriedade e massa molar da cadeia polimérica final. (CANEVAROLO JR, S, 2006)

Os métodos mais utilizados para a caracterização da distribuição de massa molar são: análise de grupos terminais, medidas de propriedades coligativas, medidas de dispersão da luz e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). A SEC, ou GPC (cromatografia por permeação em géis) é uma das técnicas mais utilizadas no setor industrial para a caracterização de polímeros formados pelo mecanismo de radicais livres e coordenação (MCKENNA; SOARES, 2012). Essa técnica utiliza a diferença entre o tempo para cada molécula percorrer uma coluna com poros, sendo que uma molécula maior leva menos tempo para percorrer a coluna, enquanto moléculas menores demoram mais tempo, pois poderão percorrer maior caminho por ter condições de entrar em espaços menores, nos quais a molécula maior não cabe. A partir dessa separação, é possível determinar o tamanho da cadeia e sua fração da amostra, que permite construir o gráfico de distribuição de massa molar, que pode ser expresso em termos de fração mássica de moléculas com tamanho i (Figura 2), ou seja com i unidades repetitivas, ou de fração mássica de moléculas com tamanho $\log(i)$ (Figura 3), sendo a segunda alternativa a mais usada na representação de dados de SEC. Nesse gráfico, pode-se perceber que cadeias de tamanho pequenas são praticamente inexistentes, assim como cadeias com tamanho muito elevado. Portanto, o polímero teria praticamente cadeias de tamanho $\log 3$ a $\log 5$, equivalente a 1000

e 100000 unidades repetitivas em suas cadeias. A maior parte das cadeias têm tamanho levemente acima de $\log 4$ (10000).

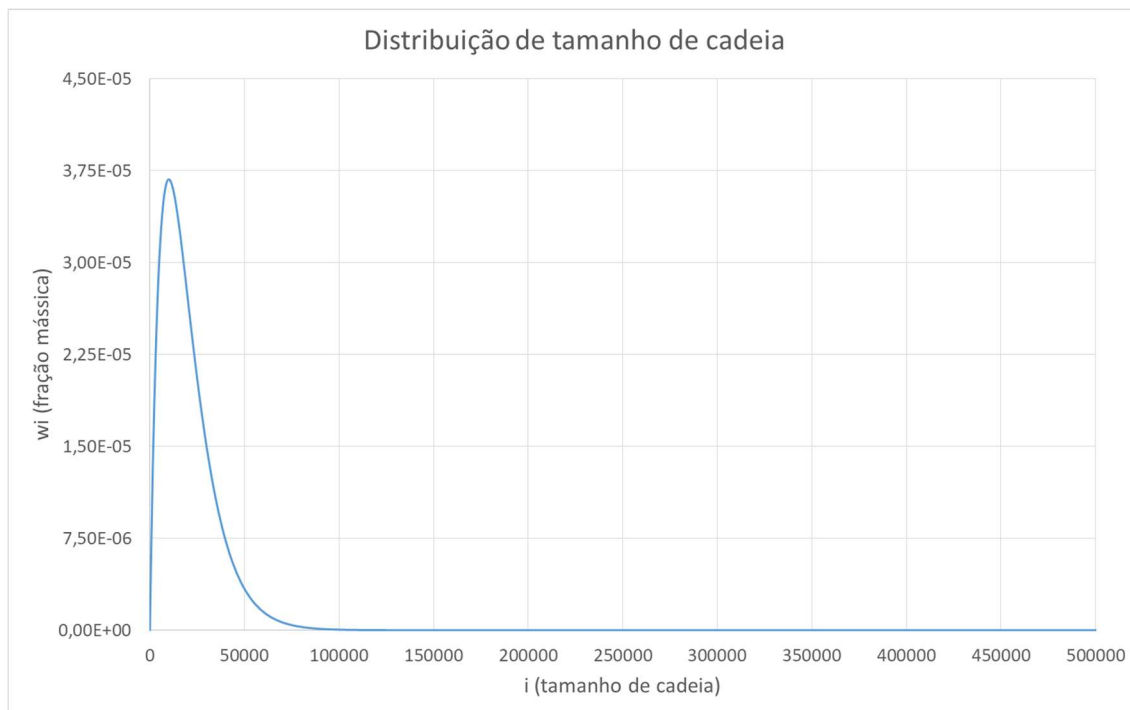


Figura 2: Distribuição de tamanho de cadeia geral para polímero genérico.

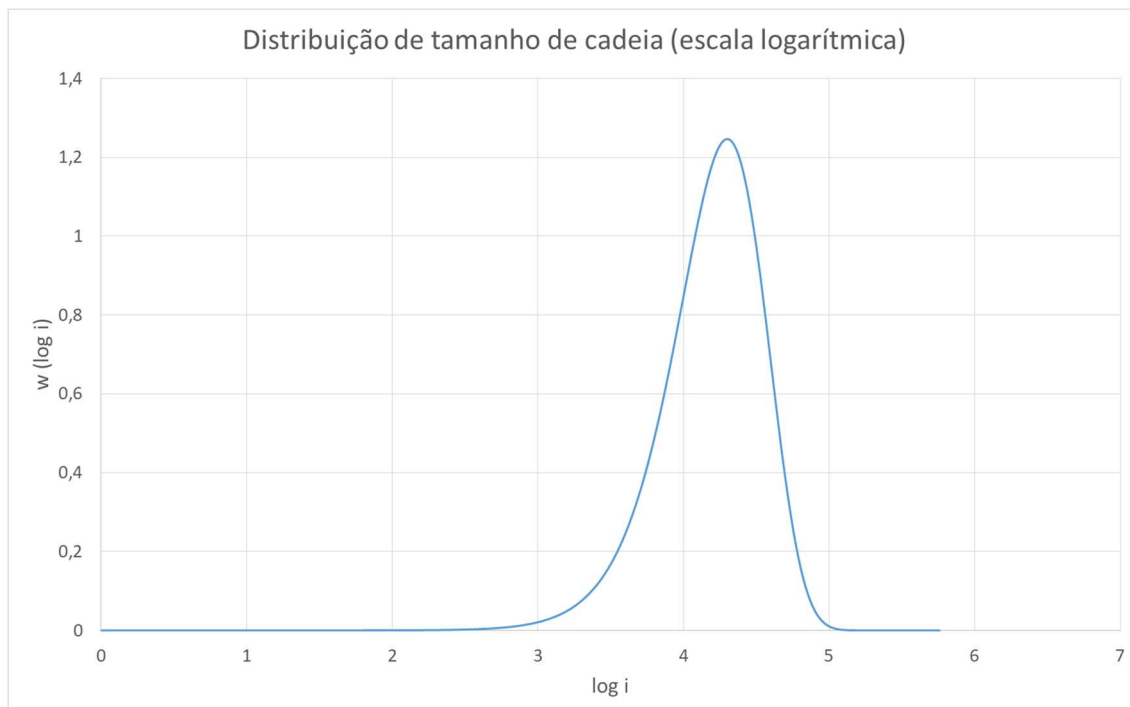


Figura 3: Distribuição de tamanho de cadeia expressa em termos de $\log(i)$ para polímero genérico.

Para comparar diferentes produções de polímeros quanto ao tamanho de cadeia é usual utilizar a média aritmética da distribuição em número de moléculas

(\bar{M}_n), ou seja a média ponderada pela fração molar das espécies, e a média ponderada pela fração mássica (\bar{M}_w), que dá maior peso às moléculas de maior tamanho.

A massa molar média em número (\bar{M}_n) é definida como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1)$$

onde M_i representa a massa molar da cadeia com i unidades repetitivas e N_i representa o número de cadeias com i unidades repetitivas.

A massa molar média em massa (\bar{M}_w) é definida como:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (2)$$

onde M_i representa a massa molar da cadeia com i unidades repetitivas e N_i representa o número de cadeias com i unidades repetitivas.

O índice de polidispersão (PDI), definido como:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (3)$$

é outro parâmetro muito utilizado, servindo como indicativa da largura da curva de DMM da amostra.

Com o intuito de entender as definições dessas propriedades, tem-se a Figura 4. Para efeito de simplificação, as letras “A” representam milhares de meros. Considerando que os Grupos sejam compostos apenas por moléculas na cadeia principal e que o Grupo I contém seis “A”, pode-se concluir que todas as moléculas desse grupo têm mesma massa molar e, calculando as propriedades apresentadas, temos $\bar{M}_n = 6 \frac{g}{gmol}$, $\bar{M}_w = 6 \frac{g}{gmol}$ e $PDI = 1$. Observando o Grupo II, temos que $\bar{M}_n = 6 \frac{g}{gmol}$, $\bar{M}_w = 6,0833 \frac{g}{gmol}$ e $PDI = 1,0138$. Porém, observando o Grupo III, temos que $\bar{M}_n = 6 \frac{g}{gmol}$, $\bar{M}_w = 8,833 \frac{g}{gmol}$ e $PDI = 1,472$. Sendo assim, pode-se perceber que cada média traz uma informação diferente, e que, juntas, podem exibir boa parte da distribuição de tamanho de cadeia. Enquanto a média numérica não se altera nos exemplos, a média ponderal altera. Isso é possível pois seu cálculo considera que as massas maiores têm grande relevância, portanto, ao aumentar o tamanho das cadeias mantendo média numérica constante, a média ponderal aumenta. Com essa alteração, o PDI também se alterou, mostrando que a distribuição ficou mais larga do Grupo I ao Grupo III, por esse motivo o nome de índice de polidispersão.

$A-A-A-A-A-A$	$A-A-A-A-A-A-A$
$A-A-A-A-A-A$	$A-A-A-A-A-A$
$A-A-A-A-A-A$	$A-A-A-A-A-A$
$A-A-A-A-A-A$	$A-A-A-A-A$
Grupo I	Grupo II
$A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A$	
$A-A-A-A-A-A$	
$A-A-A-A$	
$A-A$	
Grupo III	

Figura 4: Ilustração de exemplos de distribuição de cadeia. AUTOR, 2019.

2.3 Métodos de modelagem e predição de DMM

A modelagem de sistemas poliméricos é bastante complexa e traz diversos desafios. A dimensão do problema é grande, o número de graus de liberdade é elevado, os sistemas apresentam comportamento dinâmico e várias escalas de tempo podem ser necessárias dependendo das propriedades em estudo Gallatsatos, (2016).

Devido à grande relevância e complexidade de modelagem de sistemas de reações de polimerização, diversos estudos sobre cálculo da distribuição de massa de polímeros foram publicados (Ray (1972), Feucht et al. (1985), Tobita e Hamielec (1988), Xie e Hamielec (1993), Fiorentino et al. (1997), Pladis, Kiparissides (1998), Soares (2014)). Existem diversos métodos para modelar as distribuições de tamanho de cadeia. Entre os mais conhecidos pode-se citar: função aproximada de distribuição de massa molar, colocação ortogonal, balanços populacionais, método dos momentos, método das distribuições instantâneas entre outros (BRANDÃO, 2017). Como o foco deste trabalho será a implementação do método das distribuições instantâneas, este método será descrito em detalhes na seção seguinte.

2.4 Método das distribuições instantâneas

O método das distribuições instantâneas reproduz a distribuição de tamanho de cadeia para cada instante de polimerização, desde que a reação ocorra rapidamente (fração de segundos).

Para o caso de reações de polimerização em batelada, o método gera uma distribuição referente a cada instante de polimerização, já que as condições variam com o tempo e assim o produto. Para esse caso, deve-se analisar a DMM acumulada da massa de polímero produzido a partir da distribuição para cada instante de reação. Para o caso de reações em estado estacionário, a distribuição gerada pelo método tende a ser idêntica a distribuição final do polímero, pois as condições não se alteram.

Apesar de o método fornecer a distribuição completa de tamanho de cadeia, a sua limitação está relacionada ao tempo de reação. Para reações de crescimento do polímero mais lentas, como acontece com reações de polimerização por condensação, esse método não produz resultados satisfatórios, já que uma das premissas seria violada. Outros aspectos presentes em alguns sistemas de polimerização também não são contemplados pelo método, como reações de reticulação (*cross-linking*) e formação de ramificações de cadeia longa (LCB - *long chain branch*). Por outro lado, reações de adição, em sua maioria, podem ser modeladas pelo método (SOARES, 2014).

A implementação do método é bastante simples e é possível utilizar esse modelo juntamente com softwares sofisticados como o CFD (*Computational Fluid Dynamic*) para simulações de processos completos, levando em conta fenômenos como transporte de calor e massa. Além disso, como o método possui resposta analítica, é possível realizar estudos de caso e avaliar condições limites para as condições de processo.

O modelo se baseia na distribuição de tamanho de cadeia mais provável de Shultz-Flory. A distribuição de Shultz-Flory é obtida através de uma abordagem estatística sobre as reações de propagação, transferência de cadeia e terminação. Essa abordagem basicamente leva em conta a probabilidade de uma cadeia “morrer” (parar de aumentar de tamanho) em relação à probabilidade da

cadeia crescer (reação de propagação). A distribuição de Shultz-Flory pode ser representada pelas seguintes equações:

$$x_i = \tau e^{-i\tau} \quad (4)$$

$$w_i = i\tau^2 e^{-i\tau} \quad (5)$$

$$w_{\log i} = 2,3026i^2\tau^2 e^{-i\tau} \quad (6)$$

sendo i o grau de polimerização, ou seja, tamanho da cadeia expresso em número de unidades repetitivas, x_i a distribuição de tamanho de cadeia expressa em fração molar, w_i é a distribuição de tamanho de cadeia expressa em fração mássica e $w_{\log i}$ é obtida pela transformação logarítmica da Equação (5). O parâmetro τ é definido pela equação (7):

$$\tau = \frac{\textit{frequência de formação de polímero morto}}{\textit{frequencia de propagação}} = \frac{\textit{taxa de reações de transferência de cadeia e terminação}}{\textit{taxa de reação de propagação}} \quad (7)$$

Portanto, o método consiste em determinar o valor do parâmetro τ pela Equação (7) e, então, aplicar as Equações (4)-(6) para avaliar a distribuição de massa molar do polímero formado no instante considerado. É importante ressaltar que o parâmetro τ pode variar ao longo da reação de polimerização, o que tem que ser levado em consideração para a determinação da DMM final do polímero formado.

2.5 Dados da literatura sobre a utilização do MDI

Soares (2014) afirma que o método mostra a microestrutura de polímeros com grande riqueza de detalhes a um baixo custo computacional e simplicidade, além de, em casos de polimerização em estado estacionário, descrever diretamente a microestrutura final do polímero. O autor sugere também que esse método é ideal para mostrar a consequência da variação de parâmetros de processo na microestrutura da resina final.

Soares (2014) apresentou um tutorial para aplicação deste método à reações em cadeia, no qual desenvolveu as equações específicas para sua aplicação em reações de polimerização por coordenação e via radicais livres. (MCKENNA; SOARES, 2012) realizaram estudo de caso para polimerização por coordenação, no qual avaliaram a influência da concentração de hidrogênio, utilizado como agente de transferência de cadeia, na DMM instantânea do polímero. Os resultados obtidos são representados na Figura 5.

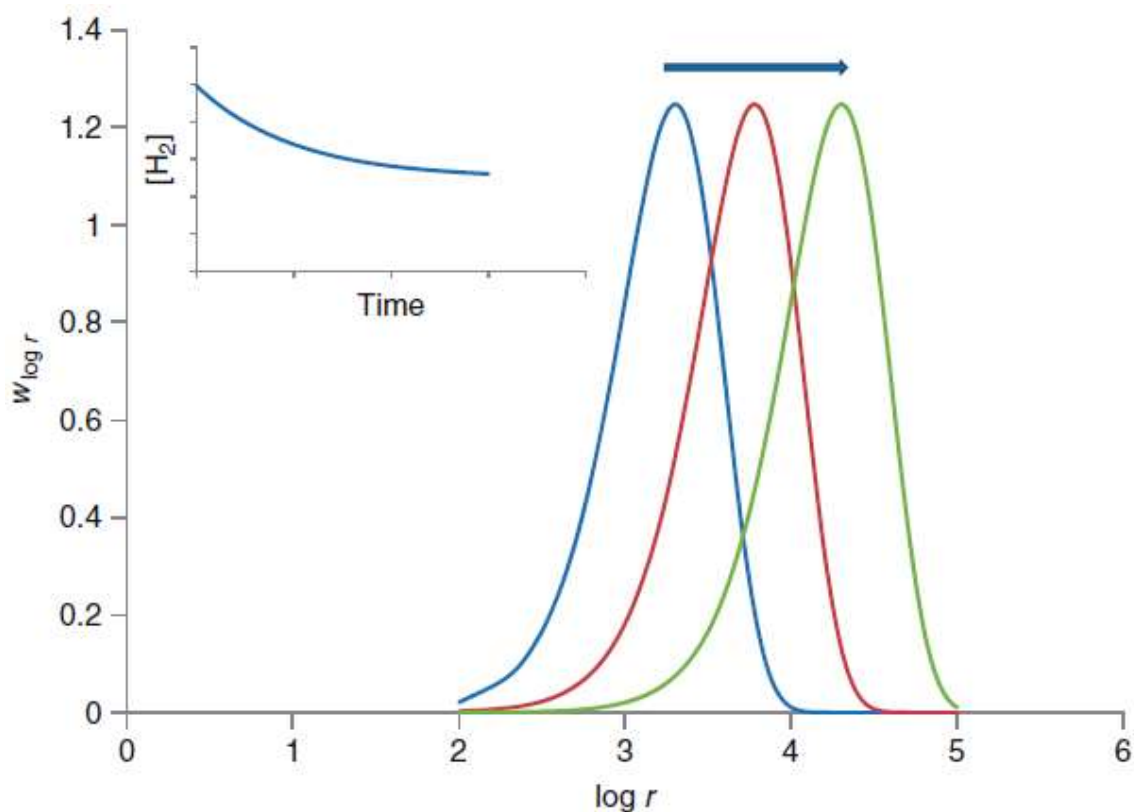


Figura 5: Distribuição de tamanho de cadeia em função da concentração de hidrogênio. Tempo aumenta na direção da flecha acima das curvas. (MCKENNA; SOARES, 2012).

Na figura 5, “r” representa o tamanho de cadeia formado, equivalente a “i” neste trabalho. Percebe-se que, enquanto a concentração de hidrogênio diminui, a curva de distribuição de massa molar do polímero formado em cada instante se desloca para a direita.

Softwares comerciais como o Aspen Plus® também utilizam esse método para a simulação de sistemas de polimerização, segundo (AL-MALAH, 2017). Nesse caso, é possível utilizar o método para determinar a distribuição de massa molar produzida por diversos sítios ativos, sendo calculada uma distribuição para cada

sítio e efetuada a soma destas para obter a DMM global da massa de polímero formada.

3 Metodologia

Este trabalho representou a primeira ação do grupo no sentido de utilizar o método das distribuições instantâneas para a predição de distribuição de massas molares em reações de polimerização. Assim, ele envolveu diversas etapas que foram desde a seleção do sistema de polimerização a ser usado como base de desenvolvimento até a implementação e teste do código final. Os passos envolvidos são representados esquematicamente no fluxograma apresentado na Figura 6 e serão descritos em detalhes nas seções seguintes.

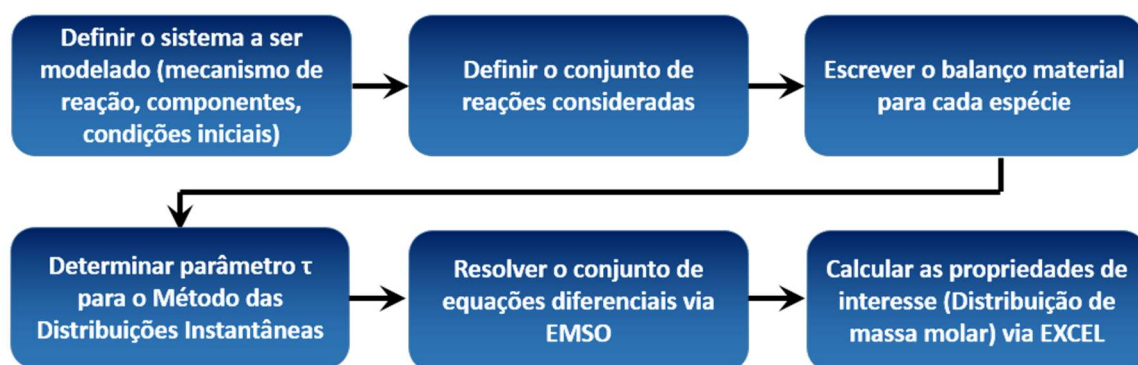


Figura 6: Fluxograma para implementação do modelo de polimerização. (AUTOR, 2019).

3.1 Mecanismo cinético e reações consideradas

O mecanismo cinético de reação escolhido para ser modelado foi o de polimerização por radicais livres. Este sistema foi escolhido pelo fato de existirem na literatura resultados fornecidos por outros autores que permitiriam acompanhar a adequação dos códigos desenvolvidos/implementados ao longo do trabalho.

Os componentes presentes no sistema são: iniciador (representado por I), radical livre (representado por R^*), monômero (representado por M), polímero em crescimento (representado por P_i e P_j , sendo i e j o tamanho de cadeia), polímero morto, no qual o radical já foi desativado e não ocorre posterior aumento do tamanho de cadeia (representado por D_i , D_j e $D_{(i+j)}$ sendo i e j tamanho da cadeia de polímero morto).

Na implementação do código desenvolvido, incluiu-se todas as reações apresentadas na Tabela 1: decomposição do iniciador, iniciação, propagação, transferência de cadeia para monômero, terminação por desproporcionamento e terminação por combinação. Isto teve o objetivo de disponibilizar um código final com flexibilidade, no sentido de que possa ser facilmente aplicado a diferentes reações de polimerização via radicais livres, visto que as reações que efetivamente ocorrem no processo dependem do conjunto monômero/iniciador/solvente considerado. No entanto, nos testes realizados no presente trabalho, o termo referente à reação de transferência de cadeia foi desconsiderado, visto que este tipo de reação não é relevante na polimerização do estireno via radicais livres, utilizado como sistema de teste. No código implementado, a desconsideração do termo de transferência de cadeia foi feita zerando a respectiva constante cinética.

3.2 Balanço material

Utilizando as reações que compõem o mecanismo de polimerização em questão (Tabela 1), deve-se realizar o balanço material do sistema, com a finalidade de acompanhar a variação de suas concentrações com o tempo, requeridas para o cálculo da DMM.

O balanço material obtido para cada uma das espécies de interesse com base nas equações cinéticas descritas na Tabela 1 é apresentado na Tabela 2, onde $\text{diff}(X)$ representa a derivada da concentração do componente X em função do tempo. X representa as concentrações de M , P_i , P_j , D_i , R e I . O parâmetro f na equação da taxa de geração de radicais (Equação (8) e (9)) é a eficiência de iniciação, que representa o fato de que nem todo o iniciador resulta em um radical livre, devido, por exemplo, a reações com impurezas.

Tabela 2: Balanço material por componente. (AUTOR, 2019).

Componente	Varição com o tempo	Equação
Iniciador (I)	$diff(I) = -fk_{di}I$	(8)
Radical livre (R)	$diff(R) = 2fk_{di}I - k_iRM$	(9)
Monômero (M)	$diff(M) = -(k_iRM + k_pP_iM + k_{tcm}P_iM)$	(10)
Polímero vivo (P_i)	$diff(P_i) = k_pM(P_{(i-1)} - P_i) - k_{tcm}P_iM - (k_{tc} + k_{td})P_iP_j$	(11)
Polímero morto (D_i)	$diff(D_i) = k_{tcm}P_iM + k_{td}P_iP_j + k_{tc}P_{(i-j)}P_j$	(12)

Pode-se considerar que a variação da concentração de radical livre é próxima de zero (hipótese de estado estacionário para os radicais), pois ele interage com as moléculas de monômeros assim que é gerado (MCKENNA; SOARES, 2012). Dessa forma, tem-se:

$$2fk_{di}I = k_iRM. \quad (13)$$

O termo $P_{(i-1)}$ na equação (11) surge pelo fato que cadeias de polímero vivo de tamanho i (P_i) são consumidas pela reação de propagação na forma representada na Tabela 1, mas também são geradas através da mesma reação, a partir do crescimento de cadeias de tamanho $(i - 1)$:



Finalmente, convém neste ponto mencionar a seguinte relação de proporcionalidade obtida através da teoria estatística de Flory para polimerização via radicais livres:

$$\bar{\nu}_n \propto \frac{M}{\sqrt{I}} \quad (15)$$

onde $\bar{\nu}_n$ é o grau de polimerização do meio em número. Esta variável quantifica a relação entre tamanho de cadeia do polímero formado em um determinado instante e as concentrações relativas de monômero e iniciador. Quando a concentração de monômero diminui mais rápido que a concentração de iniciador, as cadeias em crescimento têm menos tempo para propagar, resultando na

diminuição do tamanho médio de cadeia. Caso o comportamento seja o contrário, as cadeias formadas serão maiores. A equação (15) será utilizada para auxiliar a discussão na Seção 4.

3.3 Equacionamento do Método das Distribuições Instantâneas

Conforme descrito na Seção 2.4, o equacionamento do método das distribuições instantâneas requer apenas a definição da expressão para o parâmetro τ para uso nas Equações (4)-(6). Para radicais livres, o qual apresenta terminação por combinação e desproporcionamento, é requerida a definição de dois valores para este parâmetro, τ_d (parâmetro tau para terminação por desproporcionamento) e τ_c (parâmetro tau para terminação por combinação), pois enquanto na terminação por desproporcionamento cada cadeia de polímero vivo gera uma cadeia de polímero morto, na terminação por combinação duas moléculas de polímero vivo geram apenas uma molécula de polímero morto, como pode ser observado na Tabela 1. Assim, para as reações consideradas na referida tabela, estes dois parâmetros ficam definidos pelas seguintes equações (SOARES, 2014):

$$\tau_d = \frac{k_{tcm}M + k_{td}P_i}{k_p M} \quad (16)$$

$$\tau_c = \frac{k_{tc}P_i}{k_p M} \quad (17)$$

sendo que os valores de τ_d e τ_c podem variar com o tempo se houver variação com o tempo das concentrações das espécies envolvidas nas Equações (16) e (17). Portanto, o acompanhamento da evolução da DMM durante o processo batelada envolverá a integração do sistema de equações diferenciais representado na Tabela 2 para obter a concentração de iniciador e de monômero, enquanto a concentração de polímero vivo pode ser obtida por meio da hipótese de estado estacionário, a qual impõe a igualdade entre as taxas de iniciação e de terminação, que resulta na seguinte expressão:

$$P_i = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_c + k_d}} \quad (18)$$

No caso da polimerização via radicais livres, existe solução analítica para os valores instantâneos de grau de polimerização médio em número e em massa do polímero formado, que é dada pelas seguintes equações (SOARES, 2014):

$$\bar{i}_n = \frac{1}{\tau_d + \frac{\tau_c}{2}} \quad (19)$$

$$\bar{i}_w = \frac{2\tau_d + 3\tau_c}{(\tau_d + \tau_c)^2} \quad (20)$$

Estas equações foram utilizadas para avaliar a precisão do cálculo destas variáveis em função do intervalo e número de valores de i usados para a determinação da DMM e de suas médias. Esta análise foi necessária visto que a solução exata é obtida com $i \in [0, \infty)$.

3.4 Implementação do método

A implementação do método das distribuições instantâneas foi feita utilizando o simulador EMSO e o software Excel®. O EMSO é um software aberto que permite modelagem de sistemas estacionários e dinâmicos. O software utiliza uma linguagem simples e intuitiva para problemas de engenharia química, além de fornecer *Plug Ins* (pacotes que facilitam a implementação de modelos) e não requer licença para estudos acadêmicos (SOARES, 2007). Todas as simulações foram realizadas em um notebook ASUS com processador Intel® Core™ i5-4200U CPU @ 1.60GHz 2.30 GHz, memória instalada (RAM) de 6,00 GB (utilizável: 5,89 GB).

O EMSO foi utilizado na integração das Equações (8) e (10) para obter os valores instantâneos de concentração de monômero e iniciador necessários para o cálculo dos valores de P_i , τ_d e τ_c pelas equações (18), (16) e (17) respectivamente. As propriedades do sistema final resolvido são mostradas na Tabela 3, enquanto o código completo é apresentado no Apêndice A.

Tabela 3: Propriedades do sistema implementado em EMSO.

Propriedades do modelo	Valor
Número de variáveis:	12
Número de equações:	12
Número de especificações:	0
Graus de liberdade:	0
Índice estrutural:	1
Graus de liberdade dinâmico:	2
Número de condições iniciais:	2

Por questões de eficiência, em decorrência do tamanho dos vetores necessários para gerar as distribuições de massa molar correspondentes a cada passo de tempo, os cálculos finais para determinação da DMM acumulada e dos valores médios de massa molar e polidispersão foram implementados no Excel[®], utilizando os valores de τ_d e τ_c determinados no EMSO. Para tal, foram desenvolvidas duas planilhas de cálculo no Excel[®] para determinar a distribuição de tamanho de cadeia instantânea ($w_i x i$ e $w_{\log i} x \log i$) para cada instante de tempo avaliado na integração dos balanços de monômero e iniciador. Para isso, foi variado i de 1 a 3191831, usando inicialmente um incremento unitário. Assim, os valores médios instantâneos da distribuição foram calculados a partir das definições apresentadas nas Equações (1) e (2), reescrevendo-as em termos de grau de polimerização:

$$\bar{l}_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{w_i}{i}} \quad (21)$$

$$\bar{l}_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot i \quad (22)$$

Para avaliar os valores finais (ou seja, correspondentes à massa total de polímero formada ao longo período de reação considerado, 600 s) das médias em número (\bar{l}_n) e em massa (\bar{l}_w) do grau de polimerização, as Equações (19) e (20) foram adaptadas da seguinte forma:

$$\bar{I}_n = \frac{1}{\sum_{t=0}^{600} \frac{w(t)}{\bar{I}_n(t)}} \quad (23)$$

$$\bar{I}_w = \sum_{t=0}^{600} w(t) \cdot \bar{I}_w(t) \quad (24)$$

onde $w(t)$ representa a fração mássica de polímero produzida no instante de tempo em relação ao total de polímero produzido, a qual foi calculada como:

$$w(t) = \frac{m(t) - m(t - \Delta t)}{m(t_f) - m(0)} \quad (25)$$

onde m é a massa de monômero no instante de tempo considerado.

3.5 Sistema utilizado no estudo

O sistema físico utilizado para os testes realizados nesta etapa de implementação do método das distribuições instantâneas foi, conforme mencionado anteriormente, a reação de polimerização de estireno via radicais livres. Este sistema foi escolhido pela disponibilidade das constantes cinéticas para as reações envolvidas e também porque já foi utilizado anteriormente pelo grupo na implementação do método dos momentos (GUILHERMANO, 2018), o que facilitará a comparação dos dois métodos, por exemplo, como atividade didática. Os valores das constantes cinéticas utilizados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valor das constantes cinéticas. (GUILHERMANO, 2018) .

Constante	Valor	Unidade
k_{di}	0,0001	$\frac{1}{s}$
k_p	12000	$\frac{L}{mol \cdot s}$
k_{tcm}	0	$\frac{L}{mol \cdot s}$
k_{td}	15000000	$\frac{L}{mol \cdot s}$
k_{tc}	15000000	$\frac{L}{mol \cdot s}$
f_i	0,7	Adimensional

As concentrações iniciais de monômero e iniciador foram de $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O tempo total de reação considerado foi de 10 minutos.

4 Resultados

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho. Primeiramente, na Seção 4.1 são apresentados os resultados obtidos a partir da integração dos balanços de massa das espécies, discutindo a sua adequação do ponto de vista teórico. Posteriormente, na Seção 4.2, se apresenta os resultados relativos à determinação da DMM final e de seus parâmetros médios, realizada em Excel, a partir dos valores instantâneos de τ_d e τ_c obtidos com o EMSO.

4.1 Evolução temporal das concentrações das espécies de interesse e dos parâmetros do método das distribuições instantâneas

O comportamento dinâmico das concentrações de monômero e de iniciador podem ser visualizados a seguir na Figura 7. Observa-se a diminuição da taxa de consumo de monômero à medida de as concentração de monômero e iniciador vão diminuindo, sendo que ao final do período de 600 segundos, onde foi atingida uma conversão de 99,2%, a variação de concentração de monômero com o tempo é muito baixa.

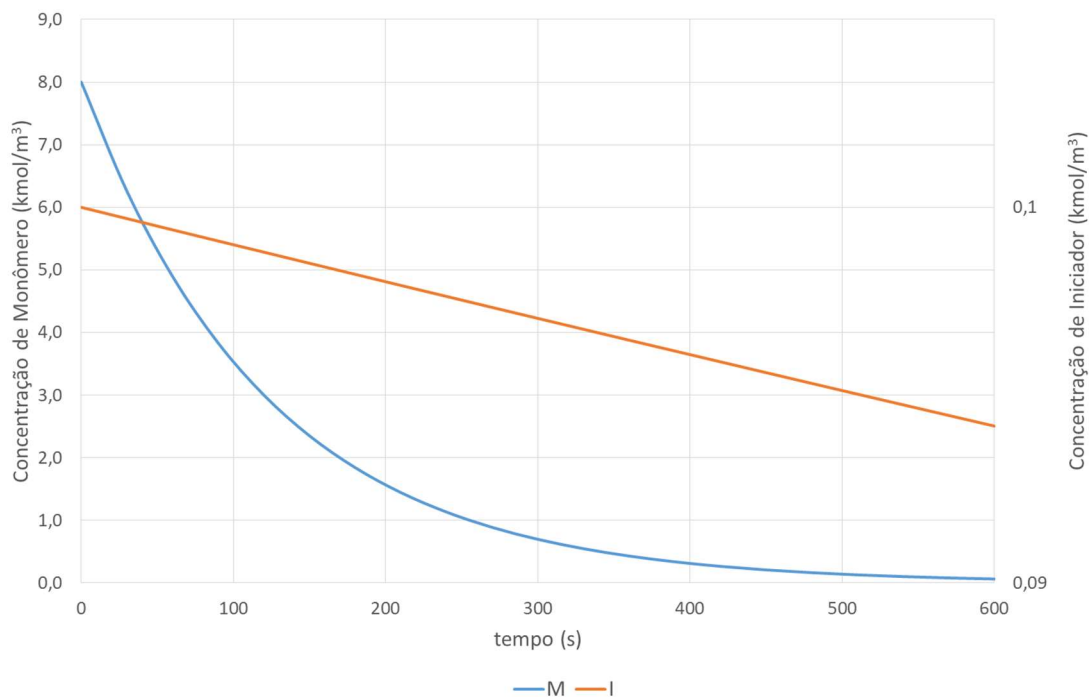


Figura 7: Variação da concentração de monômero (ordenada a esquerda) e iniciador (ordenada a direita) durante o tempo de reação do caso estudado.

Adicionalmente, a Figura 8 apresenta a evolução temporal da razão entre a concentração de monômero e a raiz da concentração de iniciador (equação 15). Nota-se a acentuada diminuição desta razão devido ao fato da concentração de monômero diminuir mais rapidamente que a concentração de iniciador. Portanto, à medida que a reação procede em batelada, tem-se a formação de maior número de cadeias, com menor tamanho.

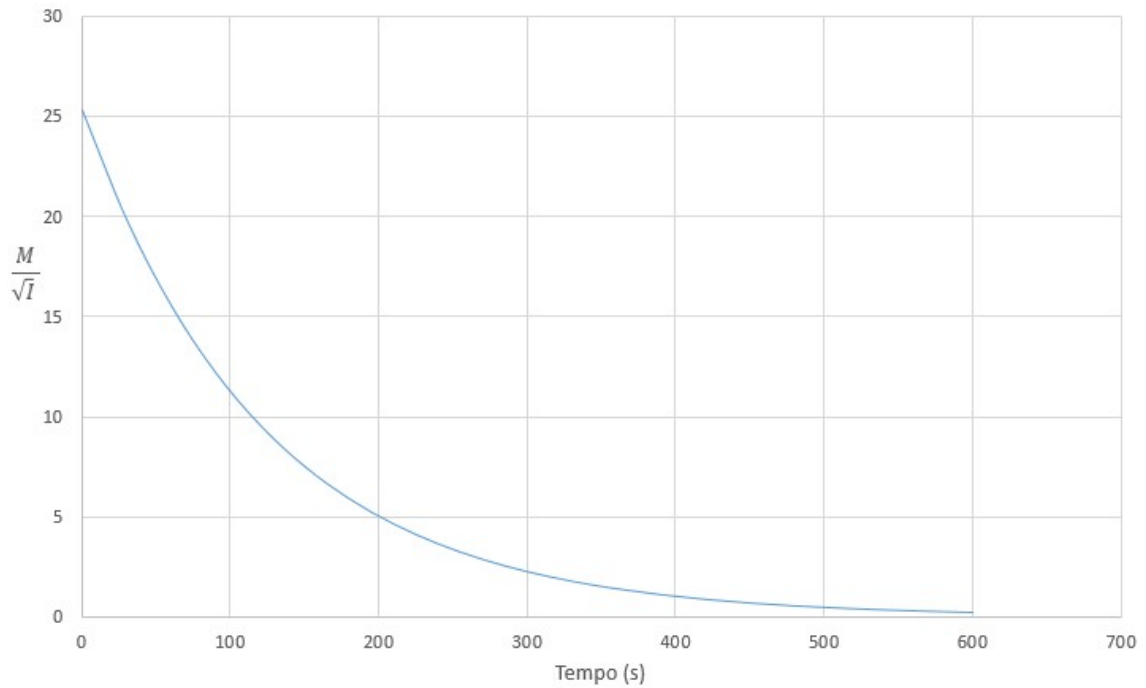


Figura 8: Variação de $\frac{M}{\sqrt{I}}$ em função do tempo de polimerização.

Complementarmente, na Figura 9 são apresentados os gráficos com a variação dos parâmetros do método das distribuições instantâneas, τ_d e τ_c com o tempo, com base nas equações (16) e (17). O fato de que as curvas são coincidentes deve-se somente a que, no sistema de teste escolhido, as constantes de reação de terminação por desproporcionamento e combinação são iguais e não ocorre reação de transferência. Entretanto, o código implementado permite trabalhar com qualquer sistema de reação de polimerização por radicais livres, bastando apenas que sejam fornecidos os valores dos respectivos parâmetros cinéticos.

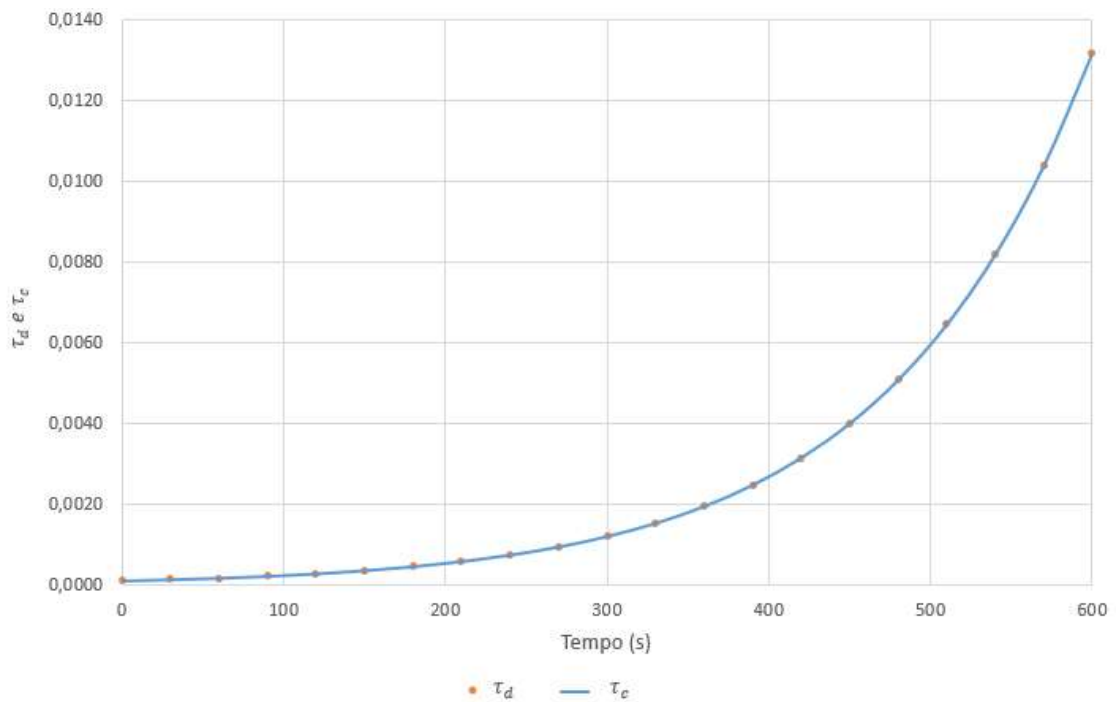


Figura 9: Variação de τ_d e τ_c no tempo de polimerização.

Finalmente, a Figura 10 mostra os valores instantâneos das médias de tamanho de cadeia \bar{i}_n e \bar{i}_w , avaliadas pelas Equações (19) e (20). Cabe lembrar que os respectivos valores médios de massa molar, \bar{M}_n e \bar{M}_w , são obtidos diretamente pela multiplicação de \bar{i}_n e \bar{i}_w pela massa molar do monômero estireno (104,15 kg/kgmol). Portanto os formatos das curvas de \bar{M}_n e \bar{M}_w (não apresentadas) têm formatos equivalentes ao das curvas da Figura 10.

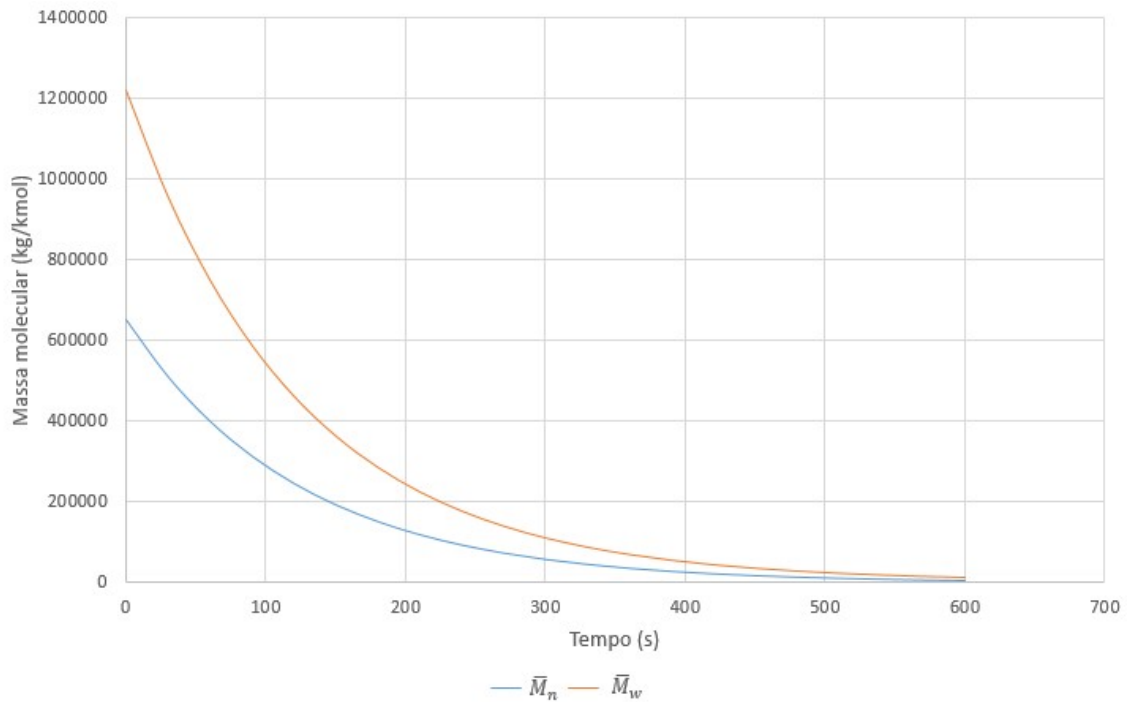


Figura 10: Variação da média de tamanho de cadeia em número e ponderal no tempo.

4.2 Distribuições de tamanho de cadeia

4.2.1 Influência do intervalo de tamanho de cadeia considerado no cálculo de \bar{i}_n e \bar{i}_w .

Após a obtenção de dados em EMSO, foi utilizado o Excel para traçar as curvas de distribuição de tamanho de cadeia. Foram utilizadas duas planilhas, uma para avaliar a distribuição em termos de $w_i \times i$ e a outra a distribuição em termos $w_{\log i} \times \log i$. Como descrito na seção de metodologia, inicialmente foi pretendido variar i de 1 a 3191831, usando um incremento unitário. Entretanto, a determinação da distribuição final de tamanho de cadeia requer a aplicação das Equações (4)-(6) para cada um dos valores de i e para cada um dos tempos de saída no processo de integração. Este procedimento exige um grande esforço computacional, o que inviabilizou a utilização de incrementos unitários, sendo que nas tentativas realizadas observou-se em todos os casos a perda de estabilidade no Excel®, provavelmente por gasto excessivo de memória.

Como alternativa, optou-se por variar i de 1 a 30 com passo unitário e, a partir desse valor de grau de polimerização, usar um valor de incremento igual a 10%

do valor anterior de i . Os valores de i utilizados foram os números inteiros resultantes, pois tamanhos de cadeia fracionários são fisicamente inexistentes. Este procedimento possibilitou a realização dos cálculos necessários.

Em decorrência desta modificação, não foi possível avaliar os valores instantâneos de \bar{i}_n e \bar{i}_w pelas Equações (19) e (20), devido ao fato que muitos valores de i no intervalo de interesse não foram avaliados, e as somatórias definidas por estas equações gerariam distribuições com área muito inferior à unidade. Assim, definiu-se as seguintes expressões aproximadas de cálculo para os valores médios de grau de polimerização:

$$\bar{i}_n \cong \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{w_i \cdot \Delta i}{i}} \quad (26)$$

$$\bar{i}_w \cong \sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot i \cdot \Delta i \quad (27)$$

onde Δi representa a diferença entre o grau de polimerização considerado e o anterior.

Na Tabela 5 é feita a comparação entre os valores dos graus de polimerização médios obtidos para o primeiro instante de polimerização pelas Equações (26) e (27) com os valores exatos, preditos pelas Equações (19) e (20). A escolha do primeiro instante de tempo como base de comparação deve-se ao fato que a maior diferença instantânea de entre os valores de \bar{i}_n e \bar{i}_w ocorre neste instante, como observado na Figura 10.

Tabela 5: Comparação entre resultados da equação (26) e (27) com (19) e (20).

Equação	\bar{i}_n	\bar{i}_w	PDI	Tempo (s)
(26) e (27)	6548	11170	1,71	0
(19) e (20)	6245	11710	1,87	0
Erro %	-4,5	4,8	9,8	0

Os resultados da Tabela 5 mostram que a escolha de valores de i foi adequada para sistema de reação em estudo, pois os erros gerados na aproximação de \bar{i}_n e \bar{i}_w foram da ordem de 5%, o qual é menor que o erro

experimental típico de medidas de SEC, a técnica mais usada na indústria para medida destes valores.

Outro aspecto a ressaltar, é que a área das distribuições avaliadas pelas Equações (26) e (27) foi de aproximadamente 0,95, indicando também um erro em torno de 5%, visto que esta área deveria ser unitária. Esse resultado indica que a avaliação da área da distribuição pode ser usada como controle interno de precisão do método, o que evita a necessidade de conhecer a solução analítica para avaliar o erro devido à escolha dos valores de i quando não é possível utilizar um incremento unitário em todo o intervalo de interesse, como ocorreu no caso em estudo. Isto é importante porque permite a avaliação de médias de ordem superior, como \bar{M}_z e \bar{M}_{z+1} , sem a necessidade de estabelecer previamente soluções analíticas. Estas médias de maior ordem podem ser requeridas quando se necessita uma comparação mais detalhada entre duas distribuições, por exemplo em controle de qualidade, quando as propriedades finais de maior interesse são altamente dependentes da forma da distribuição, como no caso de propriedades elásticas e espectro de tempos de relaxação (CANEVAROLO JR, S, 2006).

4.2.2 Avaliação da curva de distribuição final (ou acumulada)

A Figura 11 apresenta a distribuição de tamanho de cadeia para cada instante de tempo, sendo que a seta preta indica o sentido correspondente ao aumento do tempo de reação. Observa-se que a cada instante o máximo da distribuição se desloca para a esquerda, refletindo a diminuição do tamanho das cadeias formadas com o tempo discutida na Seção 4.1.

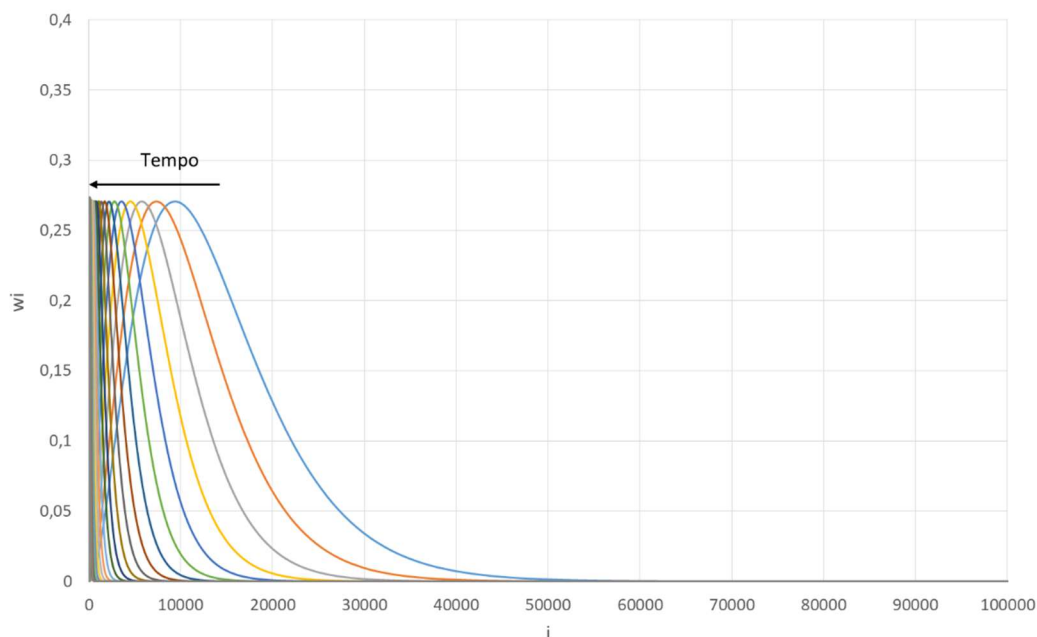


Figura 11: Variação da distribuição de tamanho de cadeia no tempo.

Apesar da Figura 11 trazer informação sobre a distribuição do tamanho de cadeia para cada instante de 30 em 30 segundos, a Figura 7 mostra que a variação da conversão não é linear no período da simulação, portanto, para determinar o valor médio de tamanho de cadeia do polímero acumulado ao final do período de polimerização, é necessário utilizar o Excel® para mais essa etapa de cálculo e levar em consideração a fração da massa do polímero produzido no instante de cada curva, conforme o princípio utilizado nas Equações (23) e (24). Assim, na curva de distribuição de tamanho de cadeia final do polímero ao final da reação representada na Figura 12, a ordenada representa $w(t) \cdot w_{\log}$ e a abscissa representa $\log i$, onde $w(t)$ representa a fração mássica de polímero produzida no tempo em que a distribuição é gerada. Esta curva de distribuição final (linha grossa em vermelho) foi obtida pela soma direta das contribuições das curvas de menor área (linhas finas de diferentes cores) representadas na Figura 12, que por sua vez foram obtidas multiplicando as distribuições instantâneas originais pelas respectivas frações mássicas.

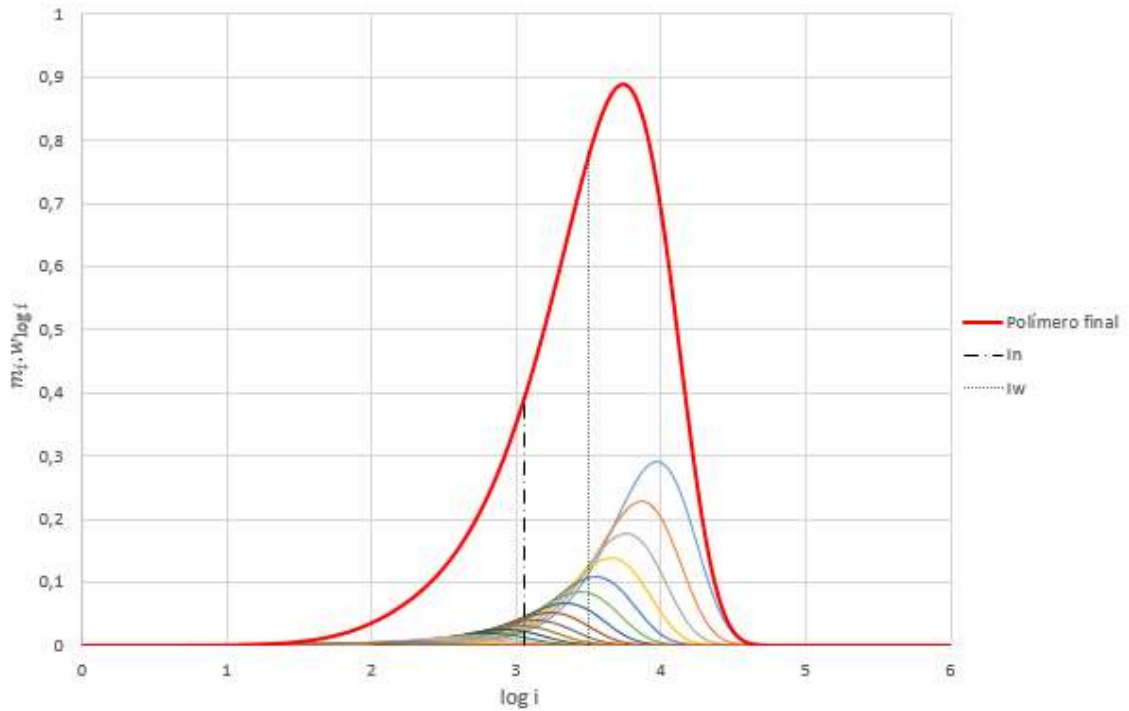


Figura 12: Distribuição de tamanho de cadeia representando a cada fração de polímero produzido no reator e curva acumulada.

A Figura 12 mostra que uma pequena fração do polímero produzido tem baixa massa molar, a maior parte do polímero final é formado por cadeias de tamanho entre $\log 3$ e $\log 4,5$ e uma pequena fração tem tamanho acima de $\log 4,5$. Além disso, a Figura 12 indica a posição de \bar{I}_n e \bar{I}_w como as retas verticais pretas em traço-ponto e tracejado, respectivamente. É verificada a coerência dos resultados, pois \bar{I}_n é menor que \bar{I}_w e \bar{I}_w deve dividir a área da curva em duas partes iguais, exatamente como está representado no gráfico. O índice de polidispersão do polímero final obtido pela Equação (3) foi de 4,53, valor é maior que o valor instantâneo de 1,875, representando o aumento da largura da distribuição devido à variação da composição do meio durante o avanço da reação.

4.3 Estudos de caso para o método das distribuições instantâneas

Uma das vantagens do método das distribuições instantâneas é a facilidade de responder perguntas do tipo “*what-if*”. Ou seja, o que aconteceria se fosse feito algum tipo de alteração ou perturbação no sistema. Para exemplificar, foi considerado arbitrariamente que o \bar{I}_n requerido no processo fosse no mínimo de 3000 e que é necessário manter as condições iniciais. Qual seria o tempo de

polimerização necessário para atingir essa especificação? Quais as consequências que essa alteração pode causar no sistema?

Para responder essas perguntas, foi utilizada a mesma modelagem em EMSO e alterado o tempo de polimerização considerado para as integrações em EXCEL[®] até atingir o valor de \bar{I}_n especificado. Como o passo de tempo utilizado foi de 30 segundos, o valor de \bar{I}_n encontrado foi levemente superior ao requerido, porém dentro da especificação. Na figura abaixo é mostrada a nova condição adicionada ao gráfico anterior.

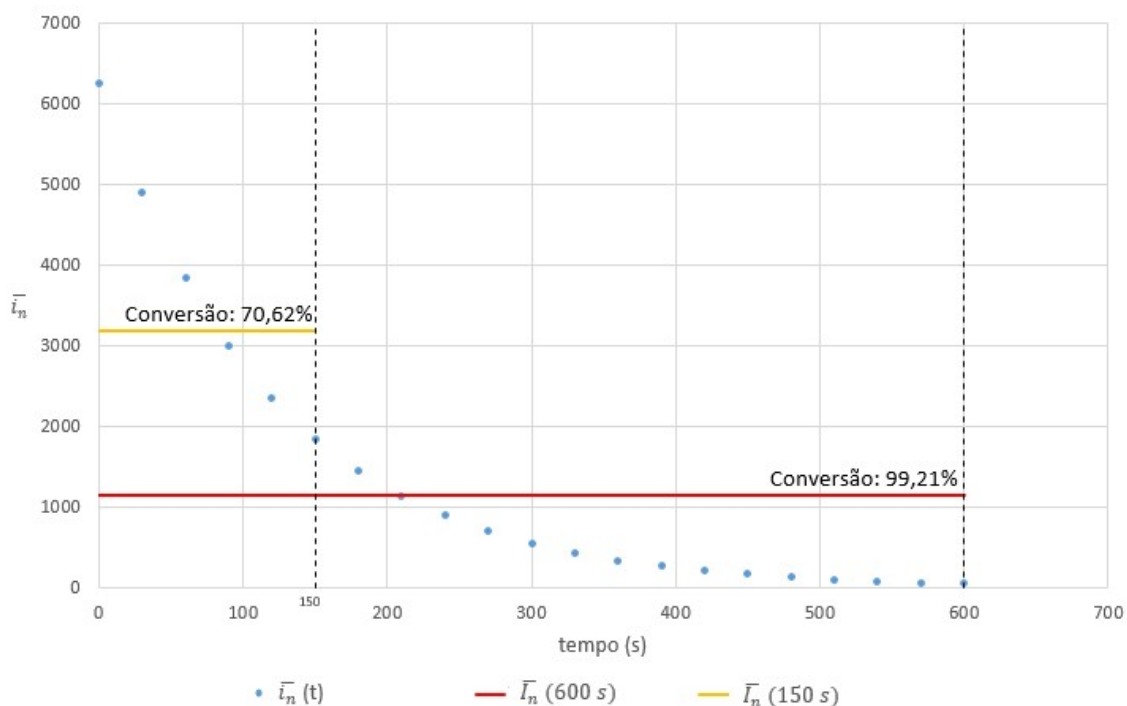


Figura 13: Comparação de \bar{I}_n do polímero final para casos estudados.

Percebe-se que a Figura 13 mostra em amarelo o \bar{I}_n da massa final de polímero acima de 3000. Para que esse valor fosse obtido, foi necessário reduzir o tempo de polimerização para 150 s, pois as cadeias formadas após esse tempo possuem um tamanho de cadeia médio muito pequeno, baixando a média final. Como consequência do curto tempo de polimerização, a quantidade de polímero formado foi consideravelmente menor. Como mostra o gráfico, a conversão de monômero no caso inicial, até 10 minutos, foi de 99,21 % (quase todo os 833 g de monômero havia sido convertido em polímero), já no caso especificado, a conversão foi de 70,62 %.

A distribuição final do tamanho de cadeia na escala logarítmica pode ser visualizada na Figura 14:

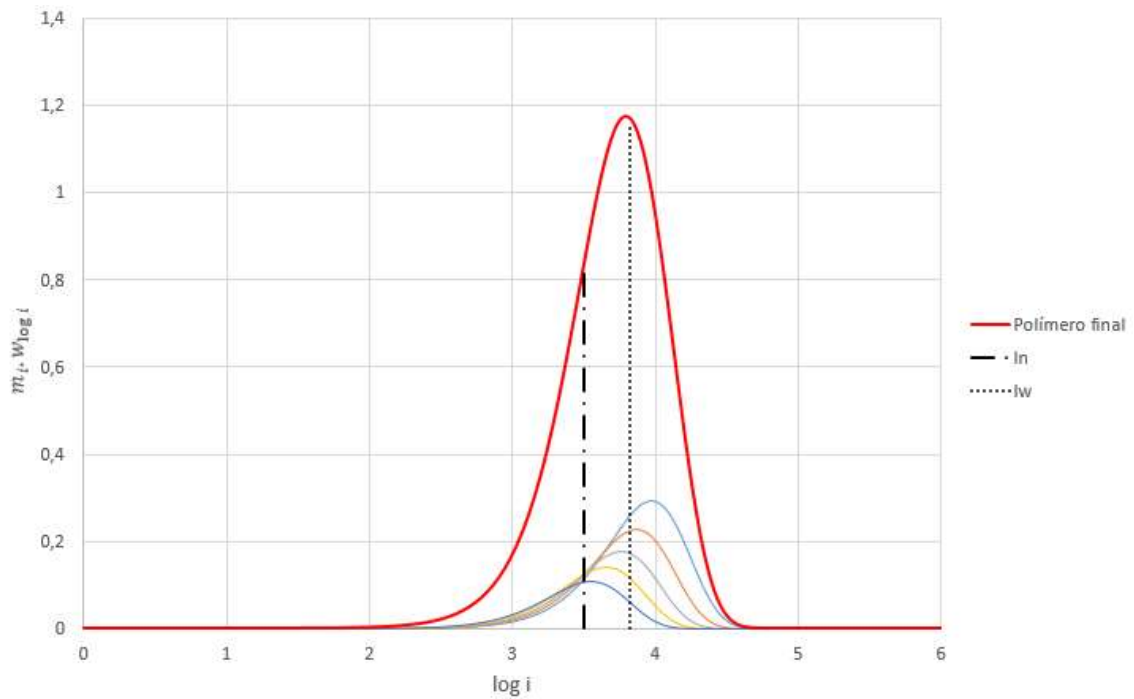


Figura 14: Distribuição de tamanho de cadeia em escala logarítmica para o estudo de caso.

Além de verificar que o polímero formado está dentro da faixa de especificação, a Figura 14 contém muitas das principais informações sobre a microestrutura do polímero. Em traço-ponto tem-se a média \bar{I}_n pouco superior a $\log 3,5$ (aproximadamente o valor requerido). \bar{I}_w divide a área do gráfico em duas partes iguais e é maior que \bar{I}_n , assim como no caso anterior.

Sistemas industriais, por sua vez, necessitam atingir parâmetros de qualidade como o exposto acima, portando há a necessidade de separar e reaproveitar o monômero não reagido, motivo pelo qual normalmente as tecnologias de polimerização utilizam sistemas de reciclo e recuperação de monômero.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Usando os softwares EMSO e Excel, foi possível implementar o método das distribuições instantâneas para a avaliação da evolução da distribuição de massas molares ao longo de reações via radicais livres. A principal dificuldade encontrada na implementação foi a avaliação da DMM final do polímero formado, devido à necessidade de realizar a soma ponderada a partir das DMM instantâneas para um intervalo de tamanho de cadeias muito amplo. No entanto, a aproximação proposta a partir de intervalos com incrementos não unitários no grau de polimerização mostrou-se adequada, gerando uma estimativa interna do nível de precisão obtido.

A análise do estudo de caso proposto possibilitou testar a adequação das implementações realizadas, bem como seu potencial para aplicação como ferramenta de ensino, uma vez que sua aplicação permite ao estudante a visualização/entendimento de vários aspectos importantes com relação aos processos de polimerização em cadeia: variação da massa do polímero formado em função da concentração dos reagentes, formação de frações de polímeros com diferentes DMMs com o avanço da reação; definição da DMM final do polímero produzido como soma das DMMs das frações formadas; justificativa para a necessidade de trabalhar com baixas conversões e o uso restrito de processos em batelada.

A metodologia aplicada com os softwares EMSO e Excel® mostrou limitações para a implementação em sistemas para otimização, como a restrição nas dimensões no vetor de valores de grau de polimerização utilizados para a avaliação da DMM e o fato de utilizar planilhas de Excel, o que dificulta a automatização dos cálculos. Assim, para possibilitar o uso do método de distribuições instantâneas em outras tarefas mais complexas, como otimização e controle de processos, será necessário utilizar plataformas alternativas que evitem o uso do Excel®.

Outros aspectos que também poderiam ser considerados em trabalhos futuros, também pensando no desenvolvimento de material didático, seriam: (i) aplicação do método a outros sistemas de polimerização, envolvendo diferentes monômeros e, portanto, diferentes valores de constantes cinéticas;

(ii) inclusão do efeito da temperatura sobre as taxas de reação; (iii) preparação de exemplos comparando o método das distribuições instantâneas com outros métodos de predição de DMM, como o método dos momentos.

6 Bibliografia

AL-MALAH, Kamal. 2 Polymerization Processes 12.1 the Theoretical Background. **Kamal I.M. Al-Malah**, 2017.

BRANDÃO, Amanda Lemette Teixeira. **MATHEMATICAL MODELING OF CHAIN BRANCHING REACTIONS IN OLEFIN COORDINATION POLYMERIZATIONS**. 2017. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, [s. l.], 2017.

CANEVAROLO JR, S, V. **Ciencia dos Polimeros**. [s.l: s.n.]. v. 1

CAROTHERS, Wallace H.; ARVIN, J. A. Studies on polymerization and ring formation. II. Poly-esters. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 51, n. 8, p. 2560–2570, 1929.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry (The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.amazon.com/Principles-Chemistry-Non-Resident-Lectureship-University/dp/0801401348>>

GALLATSATOS, Vassalos. **Reviews in Computational Chemistry**. WILEY, 2016.

GUILHERMANO, Arthur Troller. **Desenvolvimento de ferramentas computacionais para ensino em modelagem de reações de polimerização**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018.

MCKENNA, Timothy F.; SOARES, João B. P. **Encyclopedia of Polymer Blends Macromolecular Engineering Encyclopedia of Polymer Blends Handbook of Polymer Reaction Engineering Functional Fillers for Plastics Tailor-Made Polymers Macromolecules**. [s.l: s.n.].

ODIAN, George. **Principle of Polymerization**. [s.l: s.n.]. v. 58 Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/047147875X.ch3>>

PLADIS, Prokopis; KIPARISSIDES, Costas. A comprehensive model for the calculation of molecular weight-long-chain branching distribution in free-radical polymerizations. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 53, n. 18, p. 3315–3333, 1998.

SOARES, João B. P. The Use of Instantaneous Distributions in Polymerization Reaction Engineering. **Macromolecular Reaction Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 235–259, 2014.

SOARES, R. EMSO Manual. [s. l.], v. 0300, p. 135, 2007.

APÊNDICE A – Código implementado em EMSO.

#*-----

Modelo Cinetico de homopolimerizacao via Radicais Livres

A partir do metodo das distribuções instantaneas

Trabalho de Conclusao de Curso em Engenharia Quimica

Autor: Thiago Bastos Silva

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sergio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Rafael de Pelegrini Soares

Data de criacao: 19 de abril de 2019

Update: 21 de junho de 2019

-----*#

using "types";

FlowSheet Flory as Poli_Flory_1_site_free_rad

SET

Massas Molares

MM = 104.15 * 'g/mol'; #Massa molar do monomero: Estireno

Mo = 8.0 *'mol/l'; #concentracao de monomero inicial para calculo da conversao (cte)

#Constantes cineticas a T=120 C

Iniciacao

kd = 1E-04 * '1/s'; # RAD

f= 0.7;

Propagacao

kp = 1.2E+04 * 'l/(mol*s)'; # RAD, CAT, ETP

Transerencia de cadeia

ktcm = 1E-17 * 'l/(mol*s)'; # RAD, CAT

Terminacao

ktc = 1.5E+07 * 'l/(mol*s)'; # RAD

ktd = 1.5E+07 * 'l/(mol*s)'; # RAD

OPTIONS

TimeStart = 0;

TimeStep = 0.1;

TimeEnd = 10;

TimeUnit = 'min';

end

Model Poli_Flory_1_site_free_rad

PARAMETERS

MM as molweight (Brief="massa molar da unidade repetitiva");

Mo as conc_mol (Brief="Concentracao inicial de monomero");

Decomposicao

f as efficiency (Brief="Eficiencia de inicacao");

kd as Real (Brief="Cte cinetica decomposicao", Unit='1/s');

Propagacao

kp as Real (Brief="Cte cinetica propagacao", Unit='l/(mol*s)');

#R as conc_mol (Brief="Concentracao radical livre");

#P as conc_mol (Brief="Concentracao polimero vivo, descrito em variaveis");

Tranferencia de cadeia

ktcm as Real (Brief="Cte cinetica transf cadeia monomero", Unit='l/(mol*s)');

Terminacao

ktc as Real (Brief="Cte cineticao terminacao combinacao", Unit='l/(mol*s)');

ktd as Real (Brief="Cte cinetica terminacao desproporcionamento",
Unit='l/(mol*s)');

VARIABLES

P as conc_mol (Brief="radical de polimero");
 I as conc_mol (Brief="Concentracao indicador");
 M as conc_mol (Brief="Concentracao monomero");
 tal_c as Real;
 tal_d as Real;
 i_n as Real;
 i_w as Real;
 PDI_inst as Real;
 rn as Real (Unit='(mol/l)^(1/2)');
 X as Real;
 Mn as molweight;
 Mw as molweight;

EQUATIONS

Balanco material das especies de interesse

diff(I) = -kd*I;
 diff(M) = -2*f*kd*I-(kp+ktd)*M*P;

$$P = ((2*f*kd*I)/(ktd+ktd))^0.5;$$

$$tal_d = (ktd*M + ktd*P)/(kp*M);$$

$$tal_c = (ktd*P)/(kp*M);$$

$$i_n = 1/(tal_d + tal_c/2);$$

$$i_w = (2*tal_d + 3*tal_c)/(tal_d + tal_c)^2;$$

$$PDI_inst = i_w/(i_n + 1E-17);$$

$$rn = M/I^{1/2};$$

$$X = (Mo - M)/Mo*100;$$

$$Mn = i_n*MM;$$

$M_w = i_w \cdot M$;

INITIAL

$M = 8.0 \text{ 'mol/l'}$; #exercicios Ciencia Polimeros;

$I = 0.1 \text{ 'mol/l'}$; #exercicios Ciencia Polimeros;

end