

RESUMO

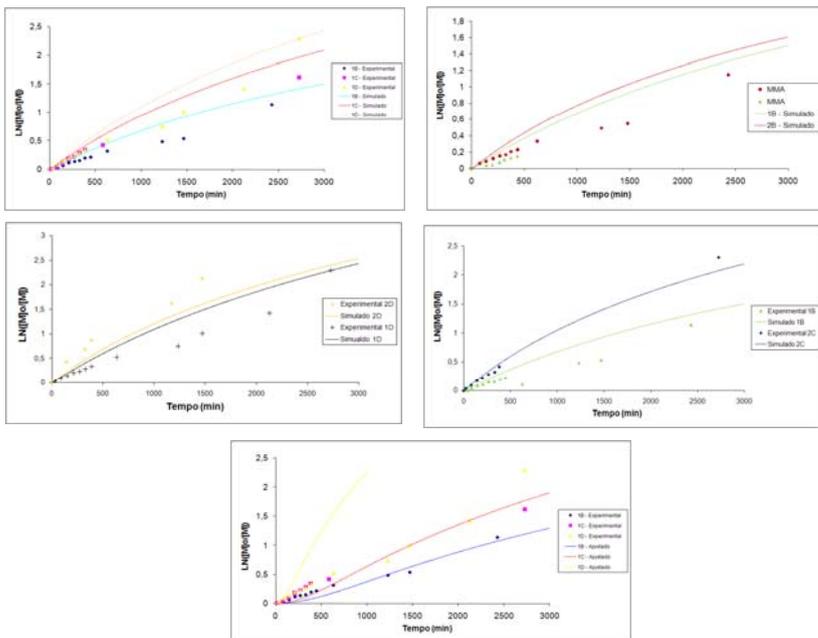
Neste projeto, foi realizado um estudo sobre a simulação de um processo de polimerização controlada via radical livre através do método RAFT (Transferência de Cadeia Reversível por Adição-Fragmentação) utilizando o modelo matemático desenvolvido em uma dissertação de mestrado, com o objetivo de verificar a validade da modelagem proposta ao se comparar os resultados obtidos da simulação computacional com dados experimentais fornecidos pela a Escola de Engenharia de Lorena - USP.

OBJETIVOS

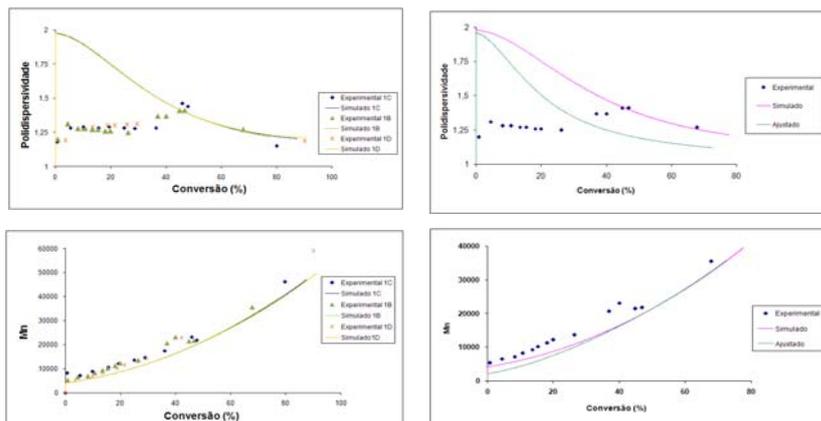
- 1) Simulação de um processo para a polimerização RAFT usando um modelo matemático detalhado desenvolvido por Franco, 2007
- 2) Verificação da validade do modelo através da utilização de dados experimentais obtidos num Laboratório de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena – USP;
- 3) Ajuste de parâmetros cinéticos do modelo para refletir o observado experimentalmente.

RESULTADOS

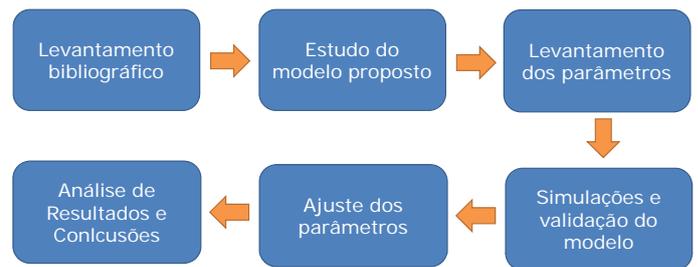
1) Conversão



2) Massa Molecular e Polidispersividade



METODOLOGIA



DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1. Razão [RAFT]/[INICIADOR]

O modelo proposto por Franco, 2007 apresenta boa concordância com o experimental. Observa-se que embora ele não apresente a relação linear entre conversão e tempo, pode-se verificar que o modelo é coerente com a condição empírica para a variação da razão das concentrações de CPDB e AIBN e estas variações parecem não afetar significativamente as distribuições de peso molecular com o tempo, nem a forma que a polidispersividade se comporta. Característica esta que também é observada nos pontos experimentais.

2. Temperatura

O comportamento descrito pelo modelo difere do comportamento esperado pelos dados experimentais. A taxa de conversão deveria aumentar ligeiramente ao se incrementar a temperatura, porém o que se observa é justamente um comportamento inverso.

3. Quantidade inicial de monômero

O modelo prevê taxas maiores de conversão para concentrações iniciais de monômero maiores, de maneira similar ao encontrado experimentalmente.

4. Razão [M]/[RAFT]

Um aumento razão entre concentração de monômero e de agente RAFT tende a aumentar a taxa de conversão no tempo, o que é observado experimentalmente, sendo consideravelmente grande a correlação entre os dados experimentais e a simulação.

5. Ajuste de Parâmetros

A simulação ajustada conservou as características já discutidas anteriormente em relação às dependências de cada variável ou relação previamente indicada. O ajuste foi realizado de forma a procurar se observar uma maior concordância do modelo com a polimerização ao longo do tempo. Para tempos curtos de reação, a aproximação pela constante anterior é razoável. Observa-se um compromisso entre o ajuste para as condições simuladas.

A melhor conformação obtida implica numa taxa maior de ativação e propagação de cadeia do que de desativação, em cerca de uma ordem de grandeza de diferença. Mesmo ajustando as constantes, o modelo continuava a apresentar uma tendência não-linear para a conversão ao longo do tempo independente dos parâmetros utilizados.

Ao se tentar obter uma relação linear de conversão por ajuste de constantes cinéticas sacrifica-se a acuidade dos pesos moleculares simulados e não consegue obter melhora considerável com relação ao comportamento geral da polidispersividade por ajuste de constante, induzindo a conclusão de que há necessidade de mudanças nas equações do modelo.

AGRADECIMENTOS

1. Agradecimentos ao CNPq e o programa PIBIC por financiarem esta pesquisa através da bolsa de iniciação científica.
2. Agradecimentos ao Prof. Amilton Martins dos Santos, da Escola de Engenharia de Lorena – USP pela disponibilização dos dados, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado