



EQUILÍBRIO DE FASES DE SOLUÇÕES POLIDISPERSAS DE POLÍMEROS

Afrânio José de Melo Junior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro

Setembro de 2016

EQUILÍBRIO DE FASES DE SOLUÇÕES POLIDISPERSAS DE POLÍMEROS

Afrânio José de Melo Junior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Marisa Fernandes Mendes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2016

Melo Junior, Afrânio José de

Equilíbrio de Fases de Soluções Polidispersas de Polímeros/Afrânio José de Melo Junior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVII, 102 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 82 – 88.

1. equilíbrio de fases. 2. soluções poliméricas.
3. ensaio de XS. 4. polidispersão. 5. modelo Flory-Huggins. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“O caminho certo passa sobre uma corda esticada pouco acima do chão. Parece antes destinado a fazer com que as pessoas tropecem do que levá-las a um bom fim.”

Franz Kafka

Agradecimentos

Nem cem mil páginas de mil dissertações seriam capazes de expressar fielmente a gratidão que devo a todos vocês que de uma forma ou de outra participaram da ralação dos últimos dois anos e meio. Agradeço:

- À minha família, em especial a:
 - minha mãe Cely, pela presença em todos os momentos, pelo incentivo nos momentos certos e pela confiança incondicional. Sem você, este documento não existiria.
 - meu pai Afrânio, pelo nome herdado, pelo apoio nunca esmorecido e também pela confiança incondicional.
 - meu irmão, o famoso Victor o Piu, pelas boas conversas que sempre fazem despertar novas ideias.
 - minha vó Afra, pelo carinho e pelo papel essencial que exerceu na minha vida escolar e minha vó Maria que, pouco antes de partir, confidenciou a um adolescente cheio de inseguranças que ele era para ela motivo de orgulho.
 - todas as incontáveis tias, tios, primos e primas que fazem ou fizeram parte da minha história.
- À minha gatinha Elis, inesperada e bela na minha vida como as flores rosas que nascem em alguns cactos no deserto. Você me deu gás, me deu coragem, iluminou a reta final dessa etapa e me fez avançar. Te amo, minha linda :)
- Aos colegas do PEQ, em especial a:
 - Letícia, pelas risadas garantidas no Bandeirão, nas viagens de volta para a Baixada, nas fugas para comer chocolate, nas sessões de *personal stylist* e nos oitocentos e noventa e um grupos de *What's App* de que fazemos parte.

- Carol, por transformar um lugarzinho obscuro da G130, a cinco passos do meu posto de trabalho, em uma fonte inesgotável de descontração, amizade e estímulo.
- Bruna, pessoa pequena de coração grande, pelas sessões de *personal stylist* e por alegrar os corredores do PEQ e os cafés da tarde com sua leveza, risadas ressonantes e sorriso fácil.
- Pedro, companheiro desde a época da graduação, pelas conversas filosóficas e existenciais, pelos fins de semana na Taquara e por sempre dar uma agitada em nossas rotinas com seu “Koé, cara!”
- Tahyná (cujo “Ô Afra!” levantou minha moral várias vezes), por estar sempre disposta a ajudar e servir de ombro amigo com a boa vontade mais sincera do mundo.
- Mayara, pelas conversas ao pé da escada sobre docência, pesquisa, otimização, MATLAB, Engenheiros sem Fronteiras, etc, etc, etc.
- Os demais colegas da turma de 2014/1: Raiana, Fellipe, Débora, Neto, Rafaéis, Priscila, Mariele, Mariana(s), Chicralla, Pedro Nin, Flávia, Renata, Arthur e Allyjones, principalmente pelo apoio e companheirismo na época das disciplinas.
- Os demais colegas da G130: Gobério, Gomide, Alessandra, Maurício, Fábio, Daniel, Camila, Rafael, Bruno(s), Thiago(s), Reynaldo, Nahyer, Cauê, Mirela, Lucas, José Pedro e Roymel pelo ambiente de trabalho prazeroso, produtivo e solidário.
- Ao Zé e ao Fernando, pela orientação, motivação, amizade, apoio e, principalmente, paciência e confiança.
- A todos que tiveram a oportunidade de aprender algo comigo, em especial:
 - As turmas de Transferência de Massa e Operações Unitárias da EQ/UFRJ, períodos 2015/2 e 2016/1, pela experiência profissional mais incrível que já passei.
 - Os alunos do PVS/CEDERJ, sempre atenciosos e carinhosos.
 - Os calouros da turma de 2015/1 do PEQ, pela oportunidade de passar o pouquinho que sei da disciplina que tenho mais paixão em lecionar, a Termodinâmica.
 - Os excelentes alunos dos cursos e minicursos de MATLAB e C/C++.
- A todos os meus *bons* professores, desde a época do jardim até as últimas disciplinas do mestrado.

- A todos os *bons* funcionários da UFRJ, em especial os da secretaria do PEQ, sempre dispostos a nos atender da melhor forma possível, aos seguranças da COPPE por nos manterem vivos e às tias do Bandeirão por nos alimentarem.
- Aos demais amigos feitos na UFRJ, em especial Diego, Iuri, Otto, Juliana e Adriena.
- Aos amigos do Bonde dos Algóis, pela duradoura amizade: o pai de todos Prenha's, seus irmãos Boi e Funil (nosso mais novo papai!), Leonardo, Garanhão, Bruxão, Paiogo e Leonam.
- Às amigas Priscila e Alinne pela amizade mantida apesar da distância e dos empecilhos.
- A todos os amigos feitos no CEDERJ, em especial:
 - Malu, por me mostrar um mundo que eu não conhecia, por me ensinar a pensar do outro lado da caixa, por compartilhar medos, anseios e sonhos e por me impulsionar em várias frentes da minha vida.
 - Luana, pelas aventuras, confidências, risadas e pela amizade sólida, leve e tranquila.
 - Aerton, eterno tutor-rei de NPO, melhor professor de redação do Brasil, especialista em aplicativos de celular e responsável por me ensinar a excelente estratégia profissional de se tornar amigo do chefe.
 - Também a Luiz, Matheus, Bianca, Bárbara e Giulia por tornarem os sábados de 2015 tão agradáveis.
- À ONG Engenheiros sem Fronteiras, pela oportunidade de evoluir como pessoa e profissional, e a todos os voluntários incríveis que lá conheci.
- Ao PEQ e à COPPE, pela estrutura.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

EQUILÍBRIO DE FASES DE SOLUÇÕES POLIDISPERSAS DE POLÍMEROS

Afrânio José de Melo Junior

Setembro/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

A descrição termodinâmica de sistemas que contêm macromoléculas é naturalmente diferente da tradicional. Em particular, o efeito da distribuição de massas molares introduz diferenças qualitativas e quantitativas importantes no comportamento de fases. Apesar de crescentes esforços na área, pouco se encontra na literatura sobre como esse efeito interfere na descrição de certos processos importantes para a engenharia química. Este trabalho teve como objetivo imediato aplicar a modelagem termodinâmica de soluções polidispersas ao problema de extração de polipropileno em xileno, o ensaio de XS. Esse experimento, rotina em muitos laboratórios da área de polímeros, é utilizado para determinar a porcentagem de espécies solúveis em xileno presentes em amostras de polipropileno, que corresponde a uma medida aproximada da proporção de cadeias atáticas e oligômeros. Para descrever as misturas, utilizou-se um modelo do tipo Flory-Huggins estendido para lidar com sistemas multicomponentes. O modelo, implementado em ambiente MATLAB[®] e apesar de relativamente simples, representou bem os dados após a estimação do parâmetro de interação χ_{ij} . Chegou-se à importante conclusão de que esse parâmetro é uma função da massa molar média da mistura polimérica e não do grau de taticidade do material, expresso pela medida da porcentagem de espécies solúveis em xileno. O modelo pode ser estendido facilmente a outros sistemas poliméricos em solução.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PHASE EQUILIBRIA OF POLYDISPERSE POLYMER SOLUTIONS

Afrânio José de Melo Junior

September/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

The thermodynamic description of macromolecular solutions is naturally different from traditional approaches. In particular, molar mass distributions introduce significant qualitative and quantitative differences in the phase behaviour. Despite increased efforts in the field, little is found in literature regarding how this effect can influence the behavior of chemical engineering processes. The present study proposes the use of thermodynamic modeling to describe polypropylene extraction in xylene, the well-known XS (xylene solubles) test. The XS experiment constitutes a usual procedure in many polymer laboratories, used to determine the percentage of xylene solubles in samples of polypropylene, which correspond to an approximate measure of the atactic and oligomeric chains. To describe the mixtures, the Flory-Huggins model was extended to handle multicomponent polydisperse systems. The model was implemented in MATLAB[®] and although relatively simple, fitted experimental data accurately after estimation of the polymer-solvent interaction parameter, χ_{ij} . This concluded that the interaction parameter is a function of the polymer average molar mass and not of the degree of tacticity. The model can be easily extended to allow for description of other polydisperse polymer solutions.

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	4
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Polímeros	6
2.1.1 Polidispersão	8
2.2 Polipropileno	11
2.2.1 Ensaio de XS	12
2.3 Soluções poliméricas	13
2.4 Equilíbrio de fases	14
2.5 Equilíbrio de fases em soluções poliméricas	16
2.5.1 Modelos termodinâmicos	17
2.5.2 Tratamento da polidispersão	23
2.6 Comentários finais	26

3	Modelagem Proposta e Metodologia	27
3.1	O modelo	27
3.1.1	Modelo Flory-Huggins clássico	27
3.1.2	Modelo Flory-Huggins estendido	28
3.2	Estratégias numéricas	31
3.2.1	Minimização da energia de Gibbs	31
3.2.2	Igualdade de potenciais químicos	32
3.2.3	Estimação de parâmetros	34
3.2.4	Algoritmo de minimização	36
4	Resultados e Discussão	38
4.1	Validação numérica	38
4.1.1	Curvas binodal e espinodal	39
4.1.2	Cálculos de <i>flash</i>	45
4.2	Análise de dados experimentais	49
4.2.1	Artigo 1 (MATOS <i>et al.</i> , 2001)	50
4.2.2	Artigo 2 (MATOS <i>et al.</i> , 2002)	60
4.2.3	Artigo 3 (MATOS <i>et al.</i> , 2007)	72
4.2.4	Comentários finais	77
5	Conclusões e Sugestões	80
	Referências Bibliográficas	82
	Apêndices	89
A	Dados experimentais	89
B	Códigos selecionados	92

Lista de Figuras

1.1	Exemplo de uma distribuição de massas molares típica.	3
1.2	Ilustração do efeito de fracionamento. A curva contínua é a distribuição de massas molares do sistema homogêneo original e as linhas pontilhada e tracejada representam as fases em equilíbrio.	3
2.1	Estrutura ilustrativa da cadeia de um polímero isotático.	7
2.2	Estrutura ilustrativa da cadeia de um polímero sindiotático.	7
2.3	Estrutura ilustrativa da cadeia de um polímero atático.	8
2.4	Estrutura molecular do polipropileno.	11
2.5	Encadeamentos moleculares do tipo (a) cauda-cauda, (b) cauda-cabeça e (c) cabeça-cabeça.	11
4.1	Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 1$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG	40

- 4.2 Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 2$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG 41
- 4.3 Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 5$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG 42
- 4.4 Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 100$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG 43
- 4.5 Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 1000$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG 44

4.6	Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,50$	46
4.7	Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,533$ (valor crítico para ocorrer separação de fases). 47	
4.8	Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,54$	47
4.9	Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,56$	48
4.10	Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,58$	48
4.11	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H1-9 (artigo 1). $\chi = 0,5168$	51
4.12	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H2-31 (artigo 1). $\chi = 0,5352$	52
4.13	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H3-8 (artigo 1). $\chi = 0,5304$	53
4.14	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H4-32 (artigo 1). $\chi = 0,5265$	54
4.15	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H5-29 (artigo 1). $\chi = 0,5269$	55
4.16	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H6-13 (artigo 1). $\chi = 0,5302$	56
4.17	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H8-11 (artigo 1). $\chi = 0,5409$	57
4.18	Relação entre χ e M_w para as amostras descritas no artigo 1. Coeficiente de correlação $R = -0,9041$	58
4.19	Relação entre χ e X_S para as amostras descritas no artigo 1. Coeficiente de correlação $R = 0,1141$	59
4.20	Valores de χ obtidos para diversos números de pseudocomponentes (polímero H2-31, artigo 1).	60
4.21	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H1 (artigo 2). $\chi = 0,5199$	61

4.22	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H2 (artigo 2). $\chi = 0,5244$	62
4.23	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H3 (artigo 2). $\chi = 0,5350$	63
4.24	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H4 (artigo 2). $\chi = 0,5308$	64
4.25	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H5 (artigo 2). $\chi = 0,5302$	65
4.26	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H6 (artigo 2). $\chi = 0,5307$	66
4.27	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H7 (artigo 2). $\chi = 0,5239$	67
4.28	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H8 (artigo 2). $\chi = 0,5173$	68
4.29	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H9 (artigo 2). $\chi = 0,5283$	69
4.30	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H11 (artigo 2). $\chi = 0,5279$	70
4.31	Relação entre χ e Mw para as amostras descritas no artigo 2. Coeficiente de correlação $R = -0,8984$	71
4.32	Relação entre χ e XS para as amostras descritas no artigo 2. Coeficiente de correlação $R = -0,2268$	72
4.33	Comparação entre as relações entre χ e Mw para as amostras descritas nos artigos 1 — e 2 —.	72
4.34	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C2-23 (artigo 3). $\chi = 0,5154$	73
4.35	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C4-24 (artigo 3). $\chi = 0,5072$	74
4.36	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C5-27 (artigo 3). $\chi = 0,4996$	75
4.37	Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C9-25 (artigo 3). $\chi = 0,5158$	76

4.38	Relação entre χ e Mw para as amostras descritas no artigo 3. Coeficiente de correlação $R = 0,1519$	78
4.39	Relação entre χ e XS para as amostras descritas no artigo 3. Coeficiente de correlação $R = 0,3988$	78

Lista de Tabelas

4.1	Comparação entre resultados dos cálculos de equilíbrio, para o mesmo caso padrão, usando os três códigos implementados.	45
4.2	Resultados da estimação de parâmetros para os polímeros do artigo 1.	58
4.3	Resultados da estimação de parâmetros para os polímeros do artigo 2.	71
4.4	Resultados da estimação de parâmetros para os polímeros do artigo 3.	77
A.1	Parâmetros das distribuições dos amostras de polímero originais produzidas (“alimentação” do <i>flash</i>) descritas no artigo 1.	90
A.2	Parâmetros das distribuições das frações dissolvidas em xileno descritas no artigo 1.	90
A.3	Parâmetros das distribuições dos amostras de polímero originais produzidas (“alimentação” do <i>flash</i>) descritas no artigo 2.	90
A.4	Parâmetros das distribuições das frações dissolvidas em xileno descritas no artigo 2.	91
A.5	Parâmetros das distribuições dos amostras de polímero originais produzidas (“alimentação” do <i>flash</i>) descritas no artigo 3.	91
A.6	Parâmetros das distribuições das frações dissolvidas em xileno descritas no artigo 3.	91

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Polímeros sintéticos são essenciais na sociedade moderna, compondo vários dos materiais que nos rodeiam e tendo ajudado a transformar o mundo nos últimos anos. A leitora ou leitor pode fazer uma rápida inspeção e constatar a sua volta a grande variedade de plásticos, fibras ou elastômeros presentes no cotidiano e sem os quais a vida não seria a mesma. Esse fato, por si só, poderia constituir justificativa para realização de qualquer pesquisa que envolva propriedades de materiais poliméricos.

Em particular, no caso do presente trabalho, o foco principal está relacionado às propriedades de equilíbrio de fases termodinâmico. A predição quantitativa de tais propriedades é importante em vários campos da engenharia de processos, em âmbito industrial ou de laboratório, seja na síntese, processamento ou caracterização de substâncias e materiais. PRAUSNITZ e TAVARES (2004), por exemplo, enfatizando essa importância no caso do projeto de processos de separação, apontam a necessidade de determinar as composições de equilíbrio de todos os componentes em todas as fases em um sistema multifásico à temperatura e pressão especificadas, para que se possa projetar e operar unidades de processo de forma adequada; HILL e JUSTICE (2011) destacam que a decisão mais importante a afetar os resultados da simulação de um processo químico é a escolha adequada do modelo termodinâmico.

Os sistemas estudados no presente trabalho são classificados como soluções poliméricas, misturas em que o soluto é um polímero e o solvente é uma substância de baixa massa molar. Para ilustrar a relevância prática do tema, CHEN e MATHIAS (2002) usam como exemplo um processo de polimerização de etileno que ocorre em solução de ciclohexano. À jusante do reator, há um vaso de separação líquido-vapor de *flash*. Em certas condições, o aquecimento pode fazer com que sejam formadas

duas fases líquidas em uma das correntes de saída, situação em geral indesejável, já que uma das fases contém grande quantidade de polímero e, por isso, tem alta viscosidade, o que retarda o escoamento e provoca entupimentos e incrustações. A predição do comportamento de fases é, portanto, condição fundamental para a boa operação do processo.

O comportamento macroscópico de um sistema é influenciado pelas características e interações das moléculas que o compõem. Sendo assim, a descrição termodinâmica de sistemas que contêm macromoléculas é, obviamente, particular. Por exemplo, é preciso levar em conta a discrepância de volumes molares nas soluções poliméricas e fatores entrópicos que provocam a tendência à imiscibilidade da maioria das misturas poliméricas, também conhecidas como blendas (DIJK e WAKKER, 1997).

Das características dos polímeros que influenciam o comportamento de fases, uma das mais notáveis é a polidispersão. Um polímero é dito polidisperso quando não é formado por moléculas homogêneas, mas por uma mistura de moléculas com propriedades variadas, como tamanho e composição das cadeias. Ou seja, uma substância que em solução presumivelmente seria classificada como um componente só (por exemplo, o polietileno ou polipropileno), na verdade é apenas uma denominação comum para uma mistura com vários componentes distintos. Esse fenômeno explica, por exemplo, por que a mistura de polietileno e bifenil éter pode formar três fases líquidas, o que parece ir de encontro à regra das fases de Gibbs, caso o polietileno fosse formado apenas por um tipo de molécula (KONINGSVELD *et al.*, 2001).

A polidispersão de tamanhos (ou simplesmente polidispersão) pode ser representada matematicamente pela distribuição de massas molares, que relaciona a quantidade de cada espécie individual com a respectiva massa molar (ou alguma outra medida do tamanho da cadeia, como o grau de polimerização). A Figura 1.1 apresenta um exemplo de uma distribuição de massas molares típica, em que a quantidade de cada espécie é expressa na forma de fração mássica. É interessante notar que o caráter contínuo da curva constitui uma aproximação conveniente da realidade, já que materiais polidispersos são formados por componentes discretos (em outras palavras, a diferença entre os tamanhos de cadeia na verdade é finita, não infinitesimal).

Diferentes fases em equilíbrio termodinâmico podem conter polímeros com diferentes distribuições de massas molares, por sua vez também diferentes da distribuição de massas molares do sistema homogêneo inicial que porventura tenha dado origem a esse equilíbrio (ver Figura 1.2). Esse efeito é chamado de efeito de

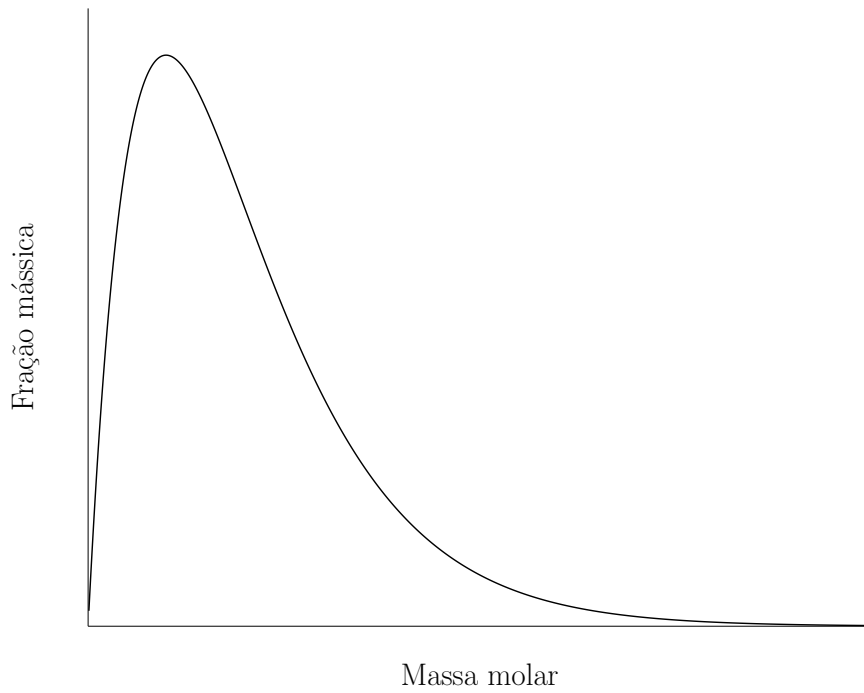


Figura 1.1: Exemplo de uma distribuição de massas molares típica.

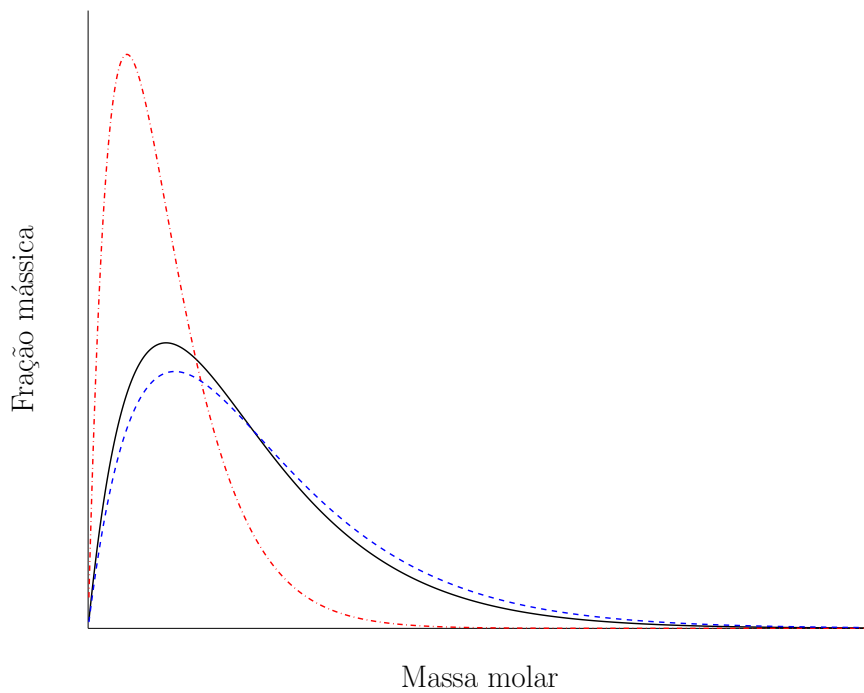


Figura 1.2: Ilustração do efeito de fracionamento. A curva contínua é a distribuição de massas molares do sistema homogêneo original e as linhas pontilhada e tracejada representam as fases em equilíbrio.

fracionamento, que pode ser usado, dentre outras aplicações, para a produção de polímeros sob medida (GMEHLING *et al.*, 2012). O foco do presente trabalho está relacionado à representação matemática desse fenômeno.

1.2 Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver uma modelagem termodinâmica para soluções poliméricas polidispersas, aplicando o modelo ao problema de extração de polipropileno em xileno, conhecido como ensaio de XS (MACHADO e PINTO, 2010). Esse experimento de caracterização é rotineiro em muitos laboratórios da área de polímeros e é utilizado para determinar a porcentagem de espécies solúveis em xileno presentes em amostras de polipropileno, o que corresponde a uma medida aproximada da proporção das cadeias atáticas e de oligômeros (MATOS *et al.*, 2001). Os fenômenos que regem o ensaio, obviamente, são descritos pela termodinâmica. Apesar disso, pelo que se pôde constatar na literatura, não há estudos publicados a esse respeito.

Dados experimentais de equilíbrio publicados em uma série de artigos (MATOS *et al.*, 2001, 2002, 2007) foram descritos com auxílio de um modelo termodinâmico do tipo Flory-Huggins (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942), adaptado para lidar com sistemas multicomponentes (KAMIDE e DOBASHI, 2000). A representação desses dados por meio de um modelo relativamente simples, mas que incorpora efeitos de polidispersão, é o principal resultado deste trabalho.

Vale ressaltar que a maioria dos estudos na área de termodinâmica de sistemas poliméricos considera o material polimérico como monodisperso, a despeito de todos os efeitos relevantes e interessantes que a polidispersão acrescenta ao comportamento de equilíbrio de fases. Essa constatação, desde o início, constituiu a maior motivação para condução da pesquisa.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação foi dividida em cinco capítulos. No Capítulo 2 é feita uma revisão da literatura, com foco na descrição termodinâmica de soluções poliméricas polidispersas, em particular de polipropileno. No Capítulo 3 é detalhada a metodologia empregada, o que inclui a apresentação do modelo, dos métodos numéricos e da estratégia de estimação de parâmetros. No Capítulo 4 os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Finalmente no Capítulo 5 são apresentadas conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

O trabalho foi integralmente realizado no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Enge-

nharia (COPPE). O autor agradece à instituição pela estrutura e suporte e à CAPES pela bolsa de estudos fornecida para realização do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas constituídas por várias unidades menores denominadas de meros. Esses materiais são usualmente preparados a partir de reação entre moléculas menores (monômeros), nas chamadas reações de polimerização. Polímeros podem ser naturais (como as proteínas e os polinucleotídeos) ou sintéticos (como o polipropileno, polímero estudado neste trabalho). O progresso continuado na área de materiais poliméricos, desde a confirmação da Teoria Macromolecular de Hermann Staudinger em 1920, passando pelo desenvolvimento de catalisadores estereoespecíficos por Ziegler e Natta no início da década de 50, até o recente desenvolvimento de materiais nanocompósitos, resultou em uma verdadeira revolução na ciência e, acima de tudo, na vida cotidiana (CANEVAROLO, 2006). GNANOU e FONTANILLE (2008) afirmam que talvez os polímeros sejam os mais importantes materiais da sociedade moderna.

É natural esperar que, devido às diferenças pronunciadas na estrutura molecular, substâncias compostas por macromoléculas apresentem comportamentos químico e físico bem distintos de substâncias ordinárias, comportamentos estes controlados pelos métodos de síntese e pela estrutura interna das cadeias (GNANOU e FONTANILLE, 2008). Vários exemplos podem ser citados a título de ilustração, como:

- a polidispersão, já que polímeros não são compostos por apenas um tipo de molécula, mas sim por misturas de várias moléculas diferentes, usualmente abrangendo uma grande faixa de tamanhos (FLORY, 1953). Essa foi a principal característica distintiva dos polímeros explorada neste trabalho;

- o caráter dual relacionado à aplicação de tensões cisalhantes, podendo apresentar ao mesmo tempo comportamento viscoso e elástico (BRINSON e BRINSON, 2008);
- a possibilidade de formação de arranjos cristalinos no estado sólido, a depender da regularidade na estrutura química da cadeia macromolecular e dos arranjos estereoquímicos das unidades de repetição (MCGREAVY, 1994). Deve ser destacado que a regularidade química é condição necessária, mas não suficiente, para ocorrência de cristalinidade. No caso em que o arranjo não é cristalino, a substância é denominada como amorfa. Muitos polímeros encontram-se em estado intermediário em relação a essas classificações, apresentando simultaneamente características de sólido cristalino e amorfo, o que motiva a definição do grau de cristalinidade (ODIAN, 2004). Geralmente, quanto maior a cristalinidade do polímero, mais interessantes são as propriedades físicas para aplicações práticas, embora a transparência e maleabilidade dos materiais amorfos façam esses materiais perfeitos para a fabricação de filmes e embalagens.

Uma característica muito importante das macromoléculas, que se reflete também no seu comportamento macroscópico, é o grau de taticidade. O grau de taticidade corresponde à regularidade na orientação dos grupos substituintes no esqueleto da cadeia polimérica (MALPASS e BAND, 2012). Se os grupos substituintes se encontram predominantemente do mesmo lado em relação ao esqueleto da cadeia, o polímero é classificado como isotático, como mostra a Figura 2.1:

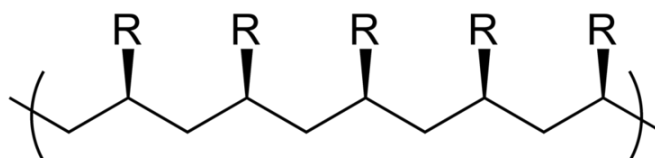


Figura 2.1: Estrutura ilustrativa da cadeia de um polímero isotático.

Se há uma alternância entre as orientações dos grupos substituintes ao longo da cadeia, obtém-se o polímero sindiotático, como ilustrado na Figura 2.2:

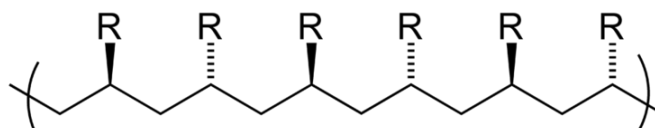


Figura 2.2: Estrutura ilustrativa da cadeia de um polímero sindiotático.

Se não há qualquer ordem nas orientações dos substituintes, obtém-se o polímero atático, como mostrado na Figura 2.3:

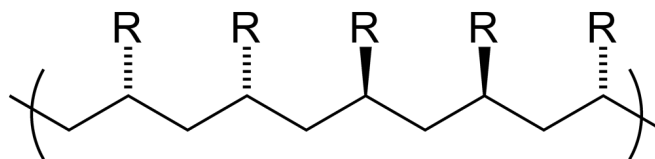


Figura 2.3: Estrutura ilustrativa da cadeia de um polímero atático.

Como é possível presumir, existe uma relação entre os graus de taticidade e cristalinidade. Polímeros atáticos tendem a ser amorfos e são indesejados no mercado de polipropileno. Polipropilenos isotáticos apresentam alto grau de cristalinidade e, portanto, propriedades térmicas e mecânicas mais vantajosas, o que lhes confere maior valor comercial (KARIAN, 2012).

Outras formas de classificação de polímeros que merecem destaque são:

- quanto à estrutura da cadeia: (i) lineares, quando os monômeros são conectados uns aos outros sequencialmente; (ii) ramificados, quando as cadeias crescem em mais de uma direção; e (iii) reticulados, quando moléculas distintas se ligam para formar uma rede tridimensional (RUDIN, 1998). Os polímeros lineares apresentam maior facilidade para empacotar e, portanto, tendem a apresentar o grau de cristalinidade mais alto (TEERGADEN, 2004). Polímeros reticulados não têm a capacidade de dissolver completamente em solventes; em vez disso, apenas incham com o solvente (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).
- quanto às unidades de repetição: (i) homopolímeros, compostos por apenas uma unidade de repetição e (ii) copolímeros, formados por duas ou mais unidades de repetição. Dados experimentais de equilíbrio de fases de ambos os tipos de polímeros foram analisados neste trabalho.

2.1.1 Polidispersão

Um polímero é dito polidisperso quando não é formado por moléculas homogêneas, mas por uma mistura de moléculas de com propriedades variadas, como o tamanho. A polidispersão é consequência direta da aleatoriedade dos eventos que governam as reações de formação de polímeros sintéticos (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Diversas propriedades mecânicas e de processamento dos polímeros dependem da variabilidade de tamanhos das moléculas que os constituem. Esse inclusive

é um dos motivos pelos quais existem diferentes *grades*¹ de cada polímero, identificados como um material único apesar de formado por moléculas distintas (RUDIN, 1998). No presente trabalho, por exemplo, dados experimentais de vinte e uma amostras diferentes de polipropileno comercial foram analisados.

Matematicamente, a polidispersão de tamanhos é caracterizada pelas distribuições de massas molares, que relacionam a quantidade – geralmente em fração mássica ou volumétrica – de cada espécie individual com a respectiva massa molar (grandeza diretamente proporcional ao tamanho da cadeia). A essas distribuições são atribuídas médias, que podem ser definidas de diferentes maneiras, dentre as quais podem ser destacadas (PRAUSNITZ *et al.*, 1999):

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (2.2)$$

em que M_n é a massa molar numérica média e M_w é a massa molar ponderal média. Nas Equações (2.1) e (2.2), N_i é o número de moléculas com massa molar M_i e $\sum_i N_i$ é o número total de moléculas. A média ponderal é mais sensível a espécies de alta massa molar, sendo sempre maior que a numérica. A razão M_w/M_n , portanto, pode ser uma medida da polidispersão de um dado sistema (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Essa escolha particular é arbitrária, já que alguns autores medem a polidispersão por meio da grandeza $(M_w/M_n - 1)$ (GOODWIN *et al.*, 2010). Pode-se mostrar que a polidispersão é uma medida relativa da variância da distribuição de massas molares.

Apesar das médias M_n e M_w fornecerem uma ideia de quão larga é a variação de massas molares em uma amostra, em muitas situações é necessário conhecer a forma detalhada da distribuição. Como em geral as propriedades mecânicas dos polímeros dependem muito mais das maiores cadeias presentes do que das menores (ODIAN, 2004), duas amostras com a mesma massa molar média podem se comportar de maneira bem diferentes em uma dada aplicação. Existem diversas funções matemáticas capazes de descrever as distribuições de massas molares típicas que surgem em problemas de polimerização. Uma das distribuições mais conhecidas é a

¹ *Grades* são materiais poliméricos vendidos comercialmente e com propriedades especificadas.

Distribuição Shulz-Flory (FLORY, 1953), aqui escrita como:

$$w_i = (1 - q)^2 i q^{i-1} \quad (2.3)$$

sendo w_i a fração mássica do componente com tamanho de cadeia i e q um parâmetro que representa a fração de ligações que não estão no fim de uma cadeia (ou o grau de polimerização) (DIJK e WAKKER, 1997). Os tamanhos médios de cadeia podem ser calculados como função do parâmetro q :

$$i_n = \frac{1}{1 - q} \quad (2.4)$$

$$i_w = \frac{1 + q}{1 - q} \quad (2.5)$$

A Distribuição de Shulz-Flory pode ser deduzida com base em argumentos puramente teóricos, por meio da modelagem de reações de polimerização por condensação ou em cadeia, em condições idealizadas, com composição e temperatura constantes (FLORY, 1953).

Em geral, as propriedades mecânicas (como resistência à deformação e ao impacto) aumentam com a massa molar média da distribuição, assim como outras propriedades importantes para a processabilidade do polímero (como viscosidade do fundido). Propriedades ópticas e elétricas dependem da massa molar em menor extensão (EBEWELE, 2000; NUNES *et al.*, 1982; RUDIN, 1998; TRIPATHI, 2002).

No tocante à termodinâmica, a polidispersão afeta, além de aspectos quantitativos, também a descrição qualitativa dos sistemas (GOODWIN *et al.*, 2010). Consequentemente, ela deve ser explicitamente levada em conta no modelo utilizado, de modo a fazer com que ele descreva adequadamente o comportamento de soluções poliméricas. No entanto, o que se observa na grande maioria dos casos da prática é a consideração de que o polímero é monodisperso; ou seja, formado apenas por um tipo de cadeia, a cuja massa molar geralmente é atribuído o valor de uma das médias das Equações (2.1) e (2.2). Neste trabalho, a polidispersão é levada em conta por meio da discretização da distribuição de massas molares, como detalhado no Capítulo 3.

2.2 Polipropileno

O polipropileno, resultado da polimerização do propeno, é o segundo polímero de maior relevância comercial, perdendo apenas para o polietileno (MALPASS e BAND, 2012). A estrutura molecular do polipropileno é mostrada na Figura 2.4.

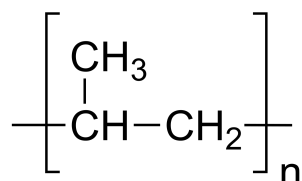


Figura 2.4: Estrutura molecular do polipropileno.

A imagem simples da Figura 2.4 pode ser enganosa, já que mascara a complexidade geométrica das diferentes formas com que o polipropileno pode se apresentar: isotático, sindiotático e atático. Em relação ao posicionamento dos grupamentos metila, a molécula de polipropileno pode apresentar configurações do tipo cauda-cauda, cauda-cabeça e cabeça-cabeça, como mostra a Figura 2.5. Todas essas diferentes formas podem resultar em produtos com propriedades finais distintas.

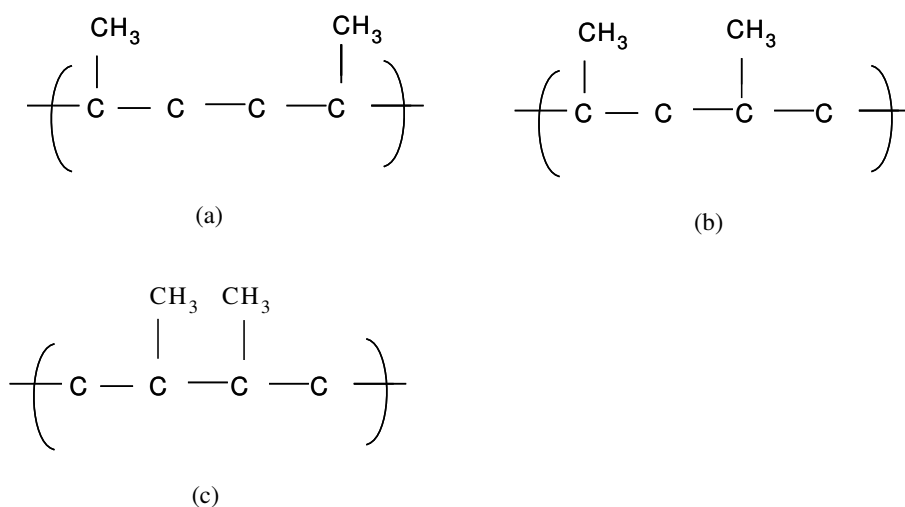


Figura 2.5: Encadeamentos moleculares do tipo (a) cauda-cauda, (b) cauda-cabeça e (c) cabeça-cabeça.

Em relação ao mercado, quando se fala em polipropileno, em geral faz-se referência ao polipropileno com alto percentual de material isotático e com configuração regular do tipo cauda-cabeça, chamado usualmente de *i*-PP (KARIAN, 2012). Como afirmado anteriormente, o polipropileno isotático tem características físicas adequadas para aplicações práticas. O polipropileno sindiotático, obtido sob condições muito especiais de reação, não é produzido em larga escala e também

contém material cristalino, mas em menor porcentagem (ODIAN, 2004). O polipropileno isotático foi descoberto na década de 50, após o advento das reações de síntese estereoespecífica com catalisadores Ziegler-Natta, por meio do mecanismo da reação de poliadição (MALPASS e BAND, 2012).

As propriedades mais vantajosas do polipropileno isotático são a alta rigidez, as baixas densidades e a resistência a altas temperaturas na ausência de tensões mecânicas. Além do mais, o polipropileno apresenta boa resistência química, fácil processabilidade, colorabilidade, dentre outros pontos positivos, que tornam esse polímero tão relevante do ponto de vista comercial (TRIPATHI, 2002). Encontra muitas aplicações importantes na fabricação de automóveis, de bens domésticos, embalagens, fibras, tubulações, dentre muitas outras aplicações.

É interessante ressaltar que a influência da massa molar nas propriedades do polipropileno pode ser diferente da observada em outros polímeros, como ressalta TRIPATHI (2002). Por exemplo, o TRIPATHI (2002) relata que o aumento da massa molar, apesar de ocasionar aumento na resistência ao impacto e viscosidade do fundido (como na maioria dos polímeros), ocasiona também uma diminuição na dureza, na rigidez e no ponto de amolecimento, contrariando a tendência comum nos demais materiais.

2.2.1 Ensaio de XS

O ensaio de XS, um dos principais métodos práticos para caracterização do polipropileno, é usado como experimento de rotina em muitos laboratórios e indústrias (MALPASS e BAND, 2012). O objetivo do ensaio de XS é fornecer uma estimativa prática e rápida da porcentagem de espécies atáticas (e oligômeros) em uma amostra do polímero.

MATOS *et al.* (2001) descrevem em detalhes o procedimento do ensaio de XS, como apresentado abaixo:

- 2 g de polipropileno são dissolvidos em 100 mL de xileno em ebulição, sob contínua agitação;
- A solução é deixada em condições de ebulição por 15 min, e depois resfriada até 25°C ;
- Após 30 min de repouso, a solução é filtrada;
- As fases sólida e líquida são separadas e secadas à vácuo;

- O sólido residual da fase líquida (XS) e os insolúveis são pesados e caracterizados.

O ensaio funciona porque, a quente, todo o polímero (frações isotática e atática) se dissolve. Durante o resfriamento, a fração isotática se recristaliza e deixa em solução apenas o material atático (e oligômero). É bem conhecido que os resultados do ensaio são compatíveis com diversas aplicações do polipropileno, correlacionando-se bem, por exemplo, com características relevantes em aplicações de filmes e fibras (MALPASS e BAND, 2012).

Não há na literatura, pelo que se pôde constatar até o momento, estudos a respeito da termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido que ocorre especificamente nesse experimento. Apesar disso, há vários estudos a respeito das variações de XS nos processos de polimerização (MACHADO e PINTO, 2010).

2.3 Soluções poliméricas

Soluções poliméricas são definidas como misturas em que o soluto é um polímero e o solvente é uma substância de baixo peso molecular. Tais sistemas apresentam enorme relevância tecnológica. CANEVAROLO (2006), por exemplo, cita que nas etapas de formulação, produção e controle de qualidade na indústria de tintas, vernizes e adesivos há a necessidade de escolher o melhor solvente para uma dada mistura de polímeros, de modo a obter soluções estáveis, seguras e rentáveis. GNANOU e FONTANILLE (2008) apontam que a maioria dos métodos de caracterização de polímeros são aplicáveis a soluções líquidas e que a própria descoberta da natureza molecular dos polímeros resultou de estudos das propriedades físico-químicas das soluções poliméricas.

Já foi ressaltado que, devido às diferenças na estrutura molecular, polímeros apresentam características macroscópicas bem distintas de substâncias ordinárias. Não é diferente em relação às soluções poliméricas: as propriedades físicas, químicas e físico-químicas das soluções poliméricas são significativamente diferentes das de soluções que contêm apenas substâncias de baixo peso molecular. Tal peculiaridade é um reflexo direto da discrepância de volumes molares entre soluto e solvente (KAMIDE e DOBASHI, 2000).

O processo de dissolução dos polímeros, por exemplo, como explica EBEWELE (2000), é bem peculiar. Necessariamente lento, a dissolução ocorre normalmente em dois estágios: em uma primeira etapa, há a transferência de massa do solvente até o polímero, dando origem a um gel inchado; posteriormente, se e somente se as

forças de atração entre polímero-solvente forem superiores às forças de atração entre polímero-polímero, o gel se desfaz lentamente, formando uma solução de fato.

2.4 Equilíbrio de fases

O presente trabalho trata do equilíbrio de fases em soluções poliméricas; porém, antes de abordar esse assunto em particular, é importante falar de uma maneira geral sobre o fenômeno do equilíbrio de fases.

De acordo com a segunda lei da Termodinâmica, um sistema sujeito a certo conjunto de restrições evolui para um estado de equilíbrio, maximizando a entropia total do universo (S^t). Portanto, ao menos em teoria, o estado de equilíbrio pode ser obtido diretamente calculando-se o ponto de máximo da função S^t . O desconhecimento da forma dessa função, no entanto, limita a aplicação desta abordagem na maioria dos problemas reais. Pode-se mostrar (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007) que, à temperatura T e pressão P fixas, o problema de equilíbrio pode ser posto de uma forma alternativa, de minimização da função G :

$$G \equiv H - TS \quad (2.6)$$

chamada de energia de Gibbs (uma propriedade do sistema analisado). Na Equação (2.6), H é a entalpia e S é a entropia do sistema. O critério do mínimo da energia de Gibbs do sistema é uma condição necessária e suficiente para o equilíbrio e pode ser usado diretamente como método de resolução do problema, se uma função que relaciona G com as variáveis pertinentes é disponível.

Definindo a energia de Gibbs parcial molar do componente i como o potencial químico μ_i (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007):

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \quad (2.7)$$

pode-se usar o critério a seguir (cuja validade está demonstrada na Seção 3.2.2 do presente trabalho) como uma condição (apenas necessária) para o equilíbrio (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007):

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} = \dots = \mu_{iN_f} \quad (2.8)$$

A equação (2.8) o conhecido critério de igualdade de potenciais químicos.

Existem, portanto, duas abordagens usuais para resolução do problema de

equilíbrio de fases: a minimização direta da energia de Gibbs ou a solução das equações de igualdade de potenciais químicos (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007). No primeiro caso, é necessário fazer uso de um método numérico de otimização, enquanto no segundo resolvemos um sistema de equações não-lineares.

TEH e RANGAIAH (2002) realizaram um estudo comparativo entre as duas abordagens propostas. Segundo os autores, é ineficaz usar algoritmos com métodos numéricos designados para resolver problemas genéricos, já que problemas de equilíbrio de fases apresentam detalhes e particularidades que requerem uma implementação numérica mais direcionada. A abordagem de resolução de equações, mais usada por engenheiros na prática (por conta do menor custo computacional), não garante a obtenção do ponto de mínimo da energia de Gibbs e, portanto, pode levar a resultados enganosos (ainda que isso seja raro). Além do mais, dependendo do sistema, o ponto de mínimo pode ser muito sensível às estimativas iniciais e o problema numérico com frequência apresenta problemas de convergência. A minimização da energia de Gibbs, por outro lado, é preferida por pesquisadores da área de engenharia de sistemas de processos ou qualquer outra em que a confiabilidade dos resultados constitua um ponto essencial. Nesse caso, o uso de um método de otimização global (determinístico ou estocástico) se faz necessário. Caso se chegue a uma resposta, a solução obtida constitui a solução do problema e não há a necessidade do fornecimento de estimativas iniciais (a não ser que o método numérico utilizado as requeira). A conclusão da análise comparativa conduzida por TEH e RANGAIAH (2002) foi de que, na maior parte de problemas de equilíbrios bifásicos, a abordagem da resolução de equações via método da substituição sucessiva é a melhor opção. Quando, no entanto, há mais de duas fases ou vários mínimos locais, a abordagem de minimização deve ser recomendada. Deve ser destacado que não foram contemplados nesse estudo (e em nenhum outro semelhante, pelo que se pôde apurar até a presente data) sistemas contendo polímeros. Sendo assim, apesar de não ter sido realizada uma investigação sobre multiplicidade de mínimos para a função objetivo proposta no presente trabalho, optou-se por usar como abordagem principal a minimização da energia de Gibbs, por conta principalmente da dificuldade de convergência e da alta sensibilidade às estimativas iniciais dos métodos de resolução de equações.

O estudo citado anteriormente recomenda como método de otimização global o algoritmo genético, desenvolvido por HOLLAND (1975). O estudo não apresentou, no entanto, muito embasamento para essa escolha, limitando-se a apontar algumas vantagens gerais dos métodos estocásticos em relação aos métodos determinísticos, a saber: notável simplicidade, fácil aplicabilidade a problemas de estrutura complexa ou desconhecida e ausência de restrição em relação a modelos termodinâmicos

específicos.

ZHANG *et al.* (2011) apresentaram um artigo pioneiro de revisão do panorama geral da aplicação de vários métodos de otimização global (determinísticos e estocásticos) em problemas de equilíbrio de fases. Apesar de não terem tido o objetivo de apontar conclusões sobre quais métodos são preferíveis em situações específicas, também ressaltaram vantagens dos métodos estocásticos em relação aos métodos determinísticos, como o menor tempo computacional para problemas de grande dimensão. Dentre os métodos estocásticos que cita, um dos que mais vem ganhando destaque na literatura da área é o método do enxame de partículas (POLI *et al.*, 2007), devido à robustez, eficiência e simplicidade (PINTO e SCHWAAB, 2007). Por isso, este foi o método de otimização escolhido na presente dissertação para a resolução do problema de equilíbrio de fases e também para a estimação de parâmetros.

2.5 Equilíbrio de fases em soluções poliméricas

Muitas aplicações práticas – dentre as quais se destaca o processamento de polímeros na indústria – requerem o conhecimento do comportamento de fases em soluções poliméricas. Como ressaltaram PRAUSNITZ *et al.* (1999), isso se deve principalmente ao fato de que muitos polímeros são produzidos em solução. Por conseguinte, pode sempre haver certa quantidade de solvente residual no material polimérico ao final do processo. DANNER e HIGH (1993) indicaram ainda que esse tipo de conhecimento é necessário em processos como polimerização, desvolatilização, secagem, extrusão e troca de calor, entre outros. A propósito, a ocorrência do fenômeno de separação de fases pode constituir uma característica desejada ou indesejada, a depender do tipo de processo (BOYD e PHILIPS, 1993; GMEHLING *et al.*, 2012).

O comportamento de fases de soluções poliméricas tem peculiaridades em relação ao que se observa nas soluções ordinárias. Dentre as principais diferenças, se destacam:

- a forma notavelmente assimétrica do diagrama de fases – curvas binodal, espínodal e ponto crítico –, mais voltado para a região de composição rica em solvente quanto maior é a diferença de tamanhos entre as moléculas de solvente e polímero (DIJK e WAKKER, 1997). Essa peculiaridade é descrita e ilustrada na Seção 4.1.1, na etapa de validação do código principal construído para o presente trabalho, por meio do traçado de diagrama de fases de sistemas

binários.

- o fato de, nos sistemas polidispersos, o limiar de imiscibilidade líquido-líquido (conhecido como ponto de nuvem) não coincidir com a curva de coexistência de fases (JOG e CHAPMAN, 2002). Sendo assim, no lugar apenas da binodal, existem três curvas diferentes: as curvas de ponto de nuvem, de sombra e de coexistência (as duas primeiras, mais conhecidas pelos nomes em inglês, *cloud-point curve* e *shadow curve*). Este efeito, apesar de consequência direta da polidispersão, não tem muita importância para o presente trabalho, pois é consequência da variação de temperatura do sistema e os dados aqui usados foram medidos a temperatura ambiente, de 25°C. Para obtenção de mais detalhes, o leitor deve consultar a excelente explicação de GMEHLING *et al.* (2012).

No presente trabalho, o foco principal diz respeito à representação matemática, por meio de um modelo termodinâmico (no caso, do tipo Flory-Huggins generalizado), do efeito causado pela distribuição de massas molares no problema de equilíbrio de fases em experimentos de ensaio de XS. Portanto, o restante desta revisão bibliográfica versará especificamente sobre os modelos termodinâmicos utilizados para sistemas poliméricos e a forma como são usados para lidar com polímeros polidispersos.

2.5.1 Modelos termodinâmicos

Os modelos termodinâmicos usados para prever ou correlacionar as propriedades de soluções poliméricas com as condições de operação foram tradicionalmente classificados em dois tipos principais: os modelos de rede e os modelos de van der Waals (DANNER e HIGH, 1993). O primeiro tipo de modelo teve gênese nas bem conhecidas Teorias de Rede da Termodinâmica Estatística, enquanto o segundo tipo de modelo desenvolve extensões ou particularizações das funções de partição generalizadas de van der Waals (SANDLER, 1985). Essa classificação é resultante do desenvolvimento histórico dos modelos, já que hoje se sabe que é possível deduzir as equações advindas da Teoria de Rede a partir da função de partição de van der Waals, como demonstrado por SANDLER (2010). Em ambos os tipos de modelos, o comportamento das substâncias é descrito como o resultado de duas contribuições: o termo combinatorial, que leva em conta apenas o tamanho e a forma das moléculas, e o termo residual, responsável por representar as forças de interação entre elas (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). O conceito de composição local é muitas vezes utilizado para corrigir a aleatoriedade inerente ao termo combinatorial, consequência da

ausência de informações a respeito das interações intermoleculares. Mais recentemente, modelos advindos da Teoria da Perturbação também vêm ganhando força e se mostram cada vez mais promissores (ENDERS e WOLF, 2011). Deve ser notado que nenhum modelo termodinâmico desenvolvido até hoje obteve total sucesso na tarefa da predição do equilíbrio líquido-líquido de sistemas poliméricos polidispersos, sendo portanto usados com confiança apenas para fins correlativos e como meio de interpolação.

Vale ressaltar que, além da distinção dos modelos baseada na Teoria de Rede, na função de van der Waals e na Teoria da Perturbação, também há a classificação tradicional dos modelos na forma de equações de estado e de energia de Gibbs em excesso. Modelos de equações de estado se propõem a calcular correções na descrição termodinâmica das misturas em relação à referência do gás ideal; já os modelos de energia de Gibbs em excesso calculam correções em relação à referência da solução ideal, mais próxima da realidade para sistemas condensados (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Os modelos de energia de Gibbs em excesso não são função do volume e, portanto, não incorporam efeitos de pressão do sistema, enquanto os modelos de equações de estado (que conceitualmente são definidos como relações PVT) são função do volume e incorporam efeitos de pressão (DANNER e HIGH, 1993).

A seguir apresenta-se um panorama geral dos modelos termodinâmicos aplicáveis a sistemas poliméricos, com ênfase no bem conhecido modelo de Flory-Huggins, classificado tradicionalmente como modelo de rede e utilizado neste trabalho.

Modelo de Flory-Huggins

O modelo de Flory-Huggins (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942) foi o pioneiro na representação termodinâmica de sistemas poliméricos e é a base a partir da qual boa parte dos modelos subsequentes do tipo rede foi deduzido. Apesar de simples e de ser resultado de um desenvolvimento que leva em conta hipóteses fortes, o modelo consegue descrever aspectos importantes e inerentes às soluções poliméricas, o que lhe confere a utilidade prática responsável por fazer com que seja um dos modelos mais usados na área até hoje (ENDERS e WOLF, 2011).

O modelo de Flory-Huggins descreve o comportamento das soluções poliméricas por meio da energia de Gibbs de mistura, que pode ser representada com auxílio da seguinte relação geral:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.9)$$

O termo entrópico representa a contribuição combinatorial e o termo entálpico representa a contribuição residual. Pode-se calcular a partir dessa expressão o potencial químico e a atividade, já que:

$$\Delta\mu_i = \left. \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.10)$$

$$\ln \hat{a}_i = \frac{\Delta\mu_i}{kT} \quad (2.11)$$

O desenvolvimento apresentado a seguir é baseado na abordagem proposta por FRIED (2003).

Admite-se a princípio a existência de um sistema que contém polímero e solvente. Admite-se ainda que cada molécula de solvente ou cada segmento do polímero ocupa um sítio em uma rede, sendo r o número de segmentos na cadeia polimérica. Essa consideração implica que os tamanhos de um segmento, de uma molécula de solvente e de um sítio são essencialmente iguais. O número total de sítios então é:

$$N = N_1 + rN_2 \quad (2.12)$$

em que N_1 e N_2 são os números de moléculas de solvente e de polímero, respectivamente. A expressão para a entropia de mistura obtida por Flory e Huggins pode ser escrita como:

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (2.13)$$

sendo que $\phi_1 = N_1/N$ e $\phi_2 = rN_2/N$ são as frações volumétricas de rede do solvente e do polímero, respectivamente. Deve-se notar que, se $r = 1$, ou seja, se são consideradas apenas moléculas de baixo peso molecular, a conhecida expressão para a entropia de mistura de uma solução ideal é recuperada.

A não-idealidade do sistema é levada em conta apenas no termo entálpico, que representa as interações intermoleculares. Estas interações podem ser de três tipos: solvente-solvente (w_{11}), mero-mero (w_{22}) e mero-solvente ($w_{12} = w_{21}$). Admitindo-se a aproximação do campo central – uma interação mero-solvente ocorre na forma da média dos outros dois tipos de interação – a variação na energia interna que ocorre no ato de mistura pode ser escrita como:

$$\Delta w = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (2.14)$$

Sendo assim, o termo entálpico da Equação (2.9) toma a forma:

$$\Delta H_m = N_1 z \phi_2 \Delta w \quad (2.15)$$

em que z é o número de coordenação (número de vizinhos de um sítio). $N_1 z$ é o número de vizinhos de todas as moléculas de solvente que, quando multiplicado pela probabilidade ϕ_2 de encontrar um segmento polimérico em um sítio da rede, fornece o número total de interações mero-solvente ($N_1 z \phi_2$).

Define-se o chamado parâmetro de interação de Flory-Huggins, χ_{12} , agrupando-se os termos z e Δw com auxílio da Equação (2.16):

$$\chi_{12} \equiv \frac{z \Delta w}{kT} \quad (2.16)$$

Quando $r \gg 1$, $\chi_{12} = 0,5$ é o valor crítico de miscibilidade entre polímero e solvente (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Se $\chi_{12} < 0,5$, o polímero é solúvel no solvente; caso contrário, observa-se a insolubilidade. Valores de χ_{12} podem ser estimados a partir da Teoria das Soluções Regulares (DANNER e HIGH, 1993). É oportuno ressaltar neste momento que, no caso de sistemas multicomponentes (como os estudados no presente trabalho), o valor crítico de miscibilidade pode ser diferente de 0,5 (KAMIDE e DOBASHI, 2000).

Pode-se, então, expressar ΔH_m como:

$$\Delta H_m = kT N_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (2.17)$$

Finalmente:

$$\Delta G_m = kT [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 \phi_2 \chi_{12}] \quad (2.18)$$

A Equação (2.18) é a representação final do modelo de Flory-Huggins, em sua forma tradicional (binária). A atividade do solvente \hat{a}_1 pode ser obtida aplicando a Equação (2.11) na Equação (2.18):

$$\ln \hat{a}_1 = \ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/r) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (2.19)$$

Algumas das características não-realistas do modelo de Flory-Huggins que podem ser levadas em conta no desenvolvimento de modelos mais elaborados são: (i) ausência do volume de mistura ($V^E = 0$); (ii) independência de χ_{12} em relação à composição (o parâmetro na verdade também tem uma contribuição entrópica, ao

contrário do que faz pensar a dedução); (iii) ausência de considerações sobre arranjos preferenciais das moléculas na rede e sobreposição de cadeias; (iv) densidade uniforme de segmentos. Uma das consequências mais sérias dessas falhas teóricas é a incapacidade do modelo de prever a existência da temperatura consoluta inferior (DANNER e HIGH, 1993).

Progressos na modelagem

A abordagem da Teoria de Rede, base do modelo de Flory-Huggins, pode ser melhorada se for usada a chamada Teoria das Cavidades, em que vacâncias (sítios vazios) são permitidas (DANNER e HIGH, 1993). Isso faz com que a densidade possa variar, possibilitando a descrição de variações de volume de mistura. Neste sentido foram desenvolvidas por exemplo as equações de Sanchez-Lacombe (SANCHEZ e LACOMBE, 1976), de Panayiotou-Vera (PANAYIOTOU e VERA, 1982) – similar à Equação de Sanchez-Lacombe, mas adotando um valor fixo para o volume de um sítio na rede, sem obter esta informação a partir de dados experimentais, e implementando correções à hipótese de aleatoriedade do termo combinatorial – e de Kumar (KUMAR *et al.*, 1987), que simplificou a equação de Panayiotou-Vera para o caso de soluções multicomponentes. FREED (1985) desenvolveu um modelo que evita as hipóteses simplificadoras usadas no modelo Flory-Huggins, em especial a aproximação do campo central, fornecendo uma solução exata para a rede de Flory-Huggins, às custas, porém, de notável complexidade adicional, que tornou o modelo pouco usado na prática.

Outra estratégia muito usada para ampliar o modelo Flory-Huggins consiste em intruzir modificações empíricas nas equações de Flory-Huggins, com o objetivo de tornar o modelo capaz de lidar com algumas situações específicas de interesse. Em geral, as modificações têm sido feitas no parâmetro de interação, de modo a fazê-lo dependente da temperatura e da composição. Exemplos de uso dessa estratégia foram reparados por QIAN *et al.* (1991); TAIMOORI *et al.* (2000); TIAN *et al.* (2013), entre vários outros trabalhos.

Os modelos de van der Waals são baseados na chamada função de partição generalizada de van der Waals (SANDLER, 1985). A função de partição é uma propriedade-chave, capaz de descrever a relação entre propriedades estatísticas microscópicas de sistemas em equilíbrio com as respectivas propriedades macroscópicas. A função de partição de van der Waals é uma expressão generalizada que pode ser usada como ponto de partida para obtenção dos mais diversos modelos termodinâmicos: tanto os já existentes, que historicamente foram obtidos por outras vias (inclusive o modelo de Flory-Huggins, deduzido nesta seção com argumentos de Te-

oria de Rede), como novos. Modelos de van der Waals levam em conta efeitos de volume livre, o que faz com que os diferentes graus de expansão dos diferentes fluidos na mistura sejam levados em conta nas correções à idealidade (PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Exemplos de modelos que se encaixam nessa classificação são a pioneira equação de estado de Flory (FLORY *et al.*, 1964) e uma de suas modificações, a equação de Chen (CHEN *et al.*, 1990).

No campo de modelos preditivos, pode ser citado o importante modelo de Oishi-Prausnitz (OISHI e PRAUSNITZ, 1978), que modificou a equação UNIFAC (FREDENSLUND *et al.*, 1975) para incluir contribuições de diferença de volume livre entre moléculas poliméricas e de solvente. Esse modelo é muito usado para prever atividade de solventes e, historicamente, pode ser considerado um modelo híbrido, entre os modelos de rede e de van der Waals. Os termos combinatorial e residual – provenientes da equação UNIFAC – foram deduzidos com base em argumentos da Teoria de Rede, enquanto as correções de volume livre foram baseadas na equação de estado de Flory, que surgiu a partir da função de partição de van der Waals (DANNER e HIGH, 1993).

Os relativamente recentes modelos baseados na Teoria da Perturbação advém de teorias avançadas de Termodinâmica Estatística (o que os torna especialmente complexos, quando comparados às outras classes de modelos) e vêm ganhando cada vez mais atenção dos estudiosos da Termodinâmica de Polímeros. A modelagem desses sistemas se dá pela escolha de uma referência adequada para descrição das interações moleculares repulsivas, enquanto as interações atrativas são consideradas como perturbações a essa referência (ENDERS e WOLF, 2011). Os modelos mais usados são aqueles baseados na equação SAFT (CHAPMAN *et al.*, 1989) e similares, como SAFT-VR (GIL-VILLEGAS *et al.*, 1997) e PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001). Uma das críticas a esse tipo de modelagem é a necessidade de definir um grande número de parâmetros, que acompanham a maior complexidade na descrição dos sistemas. Aplicações na área de polímeros de modelos baseados na Teoria de Perturbação foram relatadas por GROSS e SADOWSKI (2002); KOUS-KOUMVEKAKI *et al.* (2004); LINDVIG *et al.* (2004); PEDROSA *et al.* (2006).

Os modelos discutidos anteriormente foram desenvolvidos sem qualquer referência a sistemas poliméricos polidispersos: portanto, ao menos em princípio, são pouco adequados para descrever sistemas poliméricos reais, a despeito do bem sucedido uso em várias aplicações. Em geral, trata-se o problema da polidispersão por meio da generalização dos modelos binários, seguindo alguma das estratégias pensadas para esse fim, como descrito na próxima seção.

2.5.2 Tratamento da polidispersão

Os primeiros a discutir a influência da polidispersão sobre o comportamento de equilíbrio de fases foram KONINGSVELD e STAVERMAN (1968a). Neste artigo pioneiro, os autores descreveram os efeitos qualitativos que a polidispersão acrescenta ao comportamento de fases, estabelecendo o problema matemático do cálculo do equilíbrio líquido-líquido e apontando uma forma de resolução numérica, baseada na construção de uma tangente dupla à curva de energia de Gibbs de mistura. Uma série de vinte e três artigos publicados nos dezessete anos seguintes tratou de vários aspectos relacionados ao problema da polidispersão, como cálculo de pontos críticos e espinodais, compatibilidade de blendas poliméricas, dependência do parâmetro de interação com a composição, dentre outros. Por exemplo, os trabalhos seminais de KONINGSVELD e STAVERMAN (1968b) e SOLC e KONINGSVELD (1985) devem ser consultados para esse fim.

Método dos pseudocomponentes x Termodinâmica contínua

Após os estudos pioneiros de Koningsveld e colaboradores, duas claras tendências de abordagem do problema da polidispersão surgiram na literatura. A mais tradicional e intuitiva (utilizada inclusive por Koningsveld), escolhida para o presente trabalho, é o chamado método dos pseudocomponentes (GOODWIN *et al.*, 2010). Nesse caso, por intermédio da discretização e redução da distribuição de massas molares, escolhe-se uma série de componentes discretos que, espera-se, representem de maneira adequada a distribuição. A outra abordagem comumente usada é conhecida como Termodinâmica Contínua (GOODWIN *et al.*, 2010). Nesse caso, reformula-se toda a estrutura matemática do problema de modo a substituir no modelo os componentes discretos por funções contínuas. As funções contínuas devem ser obtidas diretamente das distribuições de massas molares.

Há uma antiga discussão na literatura sobre qual das duas abordagens é a mais adequada, desde que a Teoria da Termodinâmica Contínua foi desenvolvida na década de 1980. Durante esse desenvolvimento, as contribuições mais significativas foram as dadas por BRIAND e GLANDT (1983); COTTERMAN *et al.* (1985); GUALTIERI *et al.* (1982); RATZSCH e KEHLEN (1983, 1989). Nesses trabalhos e em outros da mesma época, foram em geral muito destacadas as vantagens da Termodinâmica Contínua, a saber:

- menor tempo computacional;
- maior conveniência matemática (a variável que descreve a composição do

polímero é contínua, abrindo a possibilidade para diferenciação e integração com respeito a essa variável, entre outras operações).

O furor gerado pelo surgimento da nova teoria, no entanto, esfriou nas duas décadas seguintes. Percebeu-se que a termodinâmica contínua contém certas inconsistências, algumas conceitualmente bem sérias, como uma violação do balanço de massa resultante da simplificação paramétrica da função que descreve as distribuições de massas molares das fases (LUKS *et al.*, 1990). Além do mais, quando as integrais presentes nas equações de equilíbrio não apresentam soluções analíticas, de qualquer forma é preciso discretizar a distribuição (GOODWIN *et al.*, 2010). Nesses casos, a termodinâmica contínua essencialmente equivale ao método dos pseudocomponentes, mas com complicações teóricas adicionais. Há de se destacar que o poder computacional aumentou substancialmente desde a década de 80, o que em certo sentido diminuiu a importância da primeira vantagem apresentada anteriormente.

Quanto aos modelos termodinâmicos, estes precisam ser adequados para o tratamento da polidispersão em duas situações:

- no caso da termodinâmica contínua, os somatórios para vários componentes, que comumente aparecem nos modelos, precisam ser substituídos por integrais apropriadas;
- se o modelo está restrito em sua gênese a sistemas binários (como é o caso de Flory-Huggins), uma generalização para sistemas multicomponentes é inicialmente necessária, tanto para modelos baseados na Termodinâmica Contínua quanto no método dos pseudocomponentes. No presente trabalho, foi utilizada a generalização proposta por KAMIDE e DOBASHI (2000), apresentada no Seção 3.1.2, para estender o modelo Flory-Huggins para sistemas multicomponentes.

Por fim, pelo que se pôde constatar, modelos baseados no método dos pseudocomponentes são atualmente mais utilizados do que modelos baseados na termodinâmica contínua, ao que parece porque essa é a maneira mais prática de lidar com os modelos cada vez mais elaborados que vêm surgindo na área (como equações de estado baseadas na Teoria da Perturbação). A tendência na literatura recente enfatiza o uso desses modelos devido à necessidade crescente de descrever sistemas complexos a altas pressões. Vale destacar alguns trabalhos em que se usa o método dos pseudocomponentes acoplado a modelos termodinâmicos complexos. JOG e CHAPMAN (2002) propuseram um algoritmo, restrito à equação de estado SAFT, que calcula curvas de ponto de nuvem para sistemas poliméricos polidispersos. CHAPMAN *et*

al. (2002) apresentaram aplicações, relacionadas a equilíbrio de fases, de equações de estado baseadas na equação SAFT em vários sistemas complexos (dentre os quais copolímeros polidispersos e polares). CHELUGET *et al.* (2002) usaram a equação PC-SAFT para modelar o fracionamento de polietileno.

Aplicações do método dos pseudocomponentes semelhantes à do presente trabalho – com o uso de um modelo termodinâmico do tipo Flory-Huggins generalizado – foram reportadas por BORRAJO *et al.* (1995); MUMBY e SHER (1994); MUMBY *et al.* (1993), entre outros. A grande diferença entre os citados trabalhos e o presente trabalho é a forma como são estimados os parâmetros de interação do modelo. Em geral, o interesse principal era a estimação de parâmetros representativos de várias temperaturas, de modo a construir os diagramas de fases completos dos sistemas analisados. No presente trabalho, o objetivo principal é encontrar parâmetros representativos de várias amostras poliméricas diferentes a apenas uma temperatura. Isso ocorre porque os dados de ensaio de XS aqui utilizados são medidos na temperatura ambiente (25°C).

Para uma revisão abrangente sobre fundamentos, aplicações e diferenças entre o método dos pseudocomponentes e a termodinâmica contínua, o leitor interessado deve consultar GOODWIN *et al.* (2010).

Soluções polidispersas de polipropileno

Pelo que se pôde constatar, grande parte dos estudos sobre equilíbrio de fases de soluções polidispersas diz respeito ao polietileno, como nos trabalhos de CHELUGET *et al.* (2002); MASASHI HARUKI *et al.* (2011); MUMBY *et al.* (1995). Apenas dois artigos que tratam do polipropileno neste contexto foram encontrados: LEE *et al.* (1998) e BEHME *et al.* (2003).

LEE *et al.* (1998) geraram diagramas de fases de soluções de polipropileno de para investigar a influência da polidispersão e do parâmetro de interação de Flory-Huggins no comportamento de fases de soluções de polipropileno cristalizáveis. O principal feito desse trabalho foi a representação, com auxílio do modelo termodinâmico, do conhecido fato experimental de que a temperatura em que a separação líquido-líquido está acoplada com o equilíbrio líquido-sólido aumenta com a concentração total do polímero. Esse efeito é devido à polidispersão que, a propósito, foi modelada por LEE *et al.* (1998) de uma maneira bem mais simplificada que o usual, com o polímero sendo considerado como uma blenda de dois outros polímeros monodispersos e com massas molares distintas.

BEHME *et al.* (2003) desenvolveram um método numérico para resolução do *flash* em sistemas polidispersos, especialmente conveniente quando se trata de distribuições de massas molares multimodais e equações de estado advindas da Teoria da Perturbação. Cálculos conduzidos com soluções de polietileno e polipropileno a altas pressões, usando a equação PC-SAFT, foram apresentados como exemplos de aplicações do algoritmo.

A escassez de estudos acerca do equilíbrio de fases de soluções polidispersas de polipropileno constitui uma das razões pelas quais se resolveu realizar o presente trabalho.

2.6 Comentários finais

Objetivou-se construir neste capítulo, à maneira do método dedutivo – avançando de conceitos gerais para os mais específicos –, um raciocínio que possibilitasse a compreensão da natureza do trabalho, de sua importância e de como ele está situado no atual “estado da técnica” da área. Foram descritas características dos polímeros, enfatizando-se aquelas que serão retomadas nos próximos capítulos, como grau de taticidade, polidispersão e distribuição de massas molares. Descreveram-se em seguida o polipropileno e um dos principais métodos de caracterização desses materiais, o ensaio de XS, fonte dos dados experimentais utilizados no trabalho. As soluções poliméricas e o problema de equilíbrio de fases foram abordados de maneira genérica, como preparativo para introduzir o assunto mais importante do capítulo: o problema de equilíbrio de fases em soluções poliméricas. No âmbito desse tema, discutiu-se a modelagem termodinâmica, dando ênfase ao modelo de Flory-Huggins binário, cuja generalização para sistemas multicomponentes foi escolhida como modelo de referência para conduzir o presente trabalho. Foi então apresentada em detalhes a formulação do modelo Flory-Huggins binário, de maneira a deixar claras as hipóteses simplificadoras do modelo, que com certeza influenciaram os resultados finais aqui obtidos. Foram discutidos o efeito da polidispersão, com base na dualidade entre o método dos pseudocomponentes e os conceitos da Termodinâmica Contínua, sendo fornecidas algumas justificativas para a escolha do primeiro em detrimento do segundo. O capítulo terminou com a descrição dos dois trabalhos encontrados na literatura a respeito do equilíbrio de fases de soluções polidispersas de polipropileno. A principal justificativa para a realização da presente dissertação é a escassez de trabalhos sobre o assunto; em particular, sobre o equilíbrio de fases em ensaios de XS, não foi encontrado qualquer estudo publicado.

Capítulo 3

Modelagem Proposta e Metodologia

Este capítulo apresenta as estratégias de modelagem e de implementação numérica utilizadas no presente estudo. Um modelo de solução faz-se necessário para a descrição termodinâmica das fases, tendo sido escolhido o modelo de Flory-Huggins estendido para sistemas multicomponentes. Tal escolha se deu por conta da simplicidade e pelo fato de que este modelo constitui um padrão na área de polímeros, sendo o modelo termodinâmico mais utilizado desde o surgimento pioneiro na década de 1940. Além disso, os dados experimentais de XS analisados não são detalhados o suficiente para motivar a escolha de um modelo mais elaborado nem permitem a avaliação de efeitos de pressão ou temperatura relevantes. As equações de equilíbrio foram resolvidas por meio da formulação de um problema de minimização da energia de Gibbs. O método do enxame de partículas foi utilizado tanto para a resolução do problema de equilíbrio quanto na etapa de estimação de parâmetros. Utilizou-se o *software* MATLAB[®] para a implementação de todos os códigos computacionais.

3.1 O modelo

3.1.1 Modelo Flory-Huggins clássico

O modelo clássico de Flory-Huggins (FLORY, 1942; HUGGINS, 1942) para sistemas monodispersos (ou binários polímero-solvente), na forma da energia de

Gibbs de mistura, pode ser escrito como:

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2 \quad (3.1)$$

em que n_i é o número de moles do componente i , $\phi_i \equiv n_i r_i / \sum_i n_i r_i$ é a fração volumétrica do componente i , r_i o número de unidades na cadeia (no caso do solvente, $r_1 = 1$) e χ é o parâmetro de interação entre os compostos. Uma forma alternativa e também muito usada para representar o modelo de Flory-Huggins é:

$$\frac{\Delta G_M}{nRT} = - \left[\frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right] + \chi \phi_1 \phi_2 \quad (3.2)$$

em que n constitui o número de moles total do sistema.

O potencial químico relativo ao componente i puro pode ser obtido por intermédio da clássica relação termodinâmica:

$$\Delta \mu_i = (\partial \Delta G_M / \partial n_i)_{n_j \neq i} \quad (3.3)$$

obtendo-se assim:

$$\frac{\Delta \mu_i}{RT} = \ln \phi_i + \left(1 - \frac{r_i}{r_j} \right) \phi_j + r_i \chi \phi_j^2 \quad (3.4)$$

De posse de $\Delta \mu_i$, calcula-se a curva de equilíbrio com base na minimização da expressão da energia de Gibbs ou da resolução da equação $\Delta \mu_{i,I} = \Delta \mu_{i,II}$ (sendo I e II as duas fases presentes). Vale notar que a primeira estratégia constitui um critério necessário e suficiente para o equilíbrio, enquanto a segunda estratégia constitui apenas um critério necessário. Ambas as estratégias foram utilizadas no presente trabalho, com ênfase na primeira estratégia.

3.1.2 Modelo Flory-Huggins estendido

Tendo em vista o interesse em descrever os efeitos induzidos pela polidispersão, é necessário estender o modelo clássico para lidar com sistemas multicomponentes. Seguindo a abordagem proposta por KAMIDE e DOBASHI (2000), o modelo pode ser estendido por meio da generalização do parâmetro de interação polímero-solvente χ para χ_{ij} , que por sua vez representa a interação entre o componente i e o compo-

nente j . A energia de Gibbs de mistura pode ser escrita na forma:

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \ln \phi_i + \left(\sum_{k=1}^{N_c} r_k n_k \right) \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^{N_c} \phi_i \phi_j \chi_{ij} \quad (3.5)$$

e o potencial químico:

$$\frac{\Delta \mu_i}{RT} = \ln \phi_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_c} \left(1 - \frac{r_i}{r_j} \right) \phi_j + r_i \left((1 - \phi_i) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_c} \phi_j \chi_{ij} - \sum_{\substack{k=1 \\ j < k \\ j, k \neq i}}^{N_c} \phi_j \phi_k \chi_{jk} \right) \quad (3.6)$$

em que N_c é o número de componentes totais da mistura.

Os sistemas estudados no presente trabalho são compostos por um solvente e um polímero. Por ser considerado polidisperso e descrito por uma distribuição de massas molares, o material polimérico apresenta infinitos componentes teóricos, correspondentes aos tamanhos de cadeia das espécies que fazem parte da distribuição.

Adota-se aqui como estratégia para lidar com essa questão a discretização mais grosseira da distribuição de massas molares, por meio da escolha de uma quantidade finita e suficientemente pequena de pseudocomponentes representativos do comportamento de toda a distribuição. Define-se o número de componentes totais da mistura a ser modelada como N_c , em que um dos componentes é o solvente e os $N_c - 1$ componentes restantes são os pseudocomponentes provenientes da distribuição de massas molares do material polimérico.

É importante notar que nas Equações (3.5) e (3.6) as composições dos vários componentes estão expressas na forma de frações volumétricas ϕ_i . No entanto, a maioria dos dados experimentais de equilíbrio em sistemas poliméricos – incluindo os analisados neste trabalho – estão postos em termos de frações mássicas, aqui denotadas por w_i . O modelo pode ser usado para representar os dados; no entanto, é preciso definir a relação entre essas frações.

Admita-se que V_s é o volume que o solvente ocupa na solução, ρ_s é a massa específica do solvente, V_i é o volume ocupado pelo polímero i e ρ_p é a massa específica do polímero (considerada constante para os componentes i). Pode-se então escrever as seguintes relações:

$$w_s = \frac{\rho_s V_s}{\rho_s V_s + \rho_p \sum_i V_i} \quad (3.7)$$

$$w_i = \frac{\rho_p V_i}{\rho_s V_s + \rho_p \sum_i V_i} \quad (3.8)$$

Dividindo a Equação (3.7) por ρ_s e pelo volume total $V = V_s + \sum_i V_i$ e a Equação (3.8) por ρ_p e pelo volume total, chega-se a:

$$w_s = \frac{\phi_s}{\phi_s + \frac{\rho_p}{\rho_s} \sum_i \phi_i} \quad (3.9)$$

$$w_i = \frac{\phi_i}{\frac{\rho_s}{\rho_p} \phi_s + \sum_i \phi_i} \quad (3.10)$$

Admite-se como válida uma hipótese simplificadora que é restrita aos sistemas poliméricos estudados neste trabalho, compostos por polipropileno e xileno. A 25°C, a densidade do polipropileno varia na faixa entre 0,85 g/cm³ (polímero amorfo) a 0,95 g/cm³ (polímero cristalino) (MARK, 1999). O polímero dissolvido apresenta uma conformação próxima à do polímero amorfo, o que permite admitir que a densidade do polímero na solução deve estar próxima de 0,85 g/cm³. A densidade do xileno, na mesma temperatura, é igual a 0,86 g/cm³ (GREEN e PERRY, 2008). Tais números permitem admitir que as densidades do polímero e do solvente são aproximadamente iguais: $\rho_p \simeq \rho_s$. Assim, essa hipótese simplificadora permite escrever as Equações (3.9) e (3.10) na forma:

$$w_s = \frac{\phi_s}{\phi_s + \sum_i \phi_i} = \phi_s \quad (3.11)$$

$$w_i = \frac{\phi_i}{\phi_s + \sum_i \phi_i} = \phi_i \quad (3.12)$$

Com base nessa argumentação, admite-se no presente trabalho que as frações mássicas são iguais às frações volumétricas. Essa hipótese é respaldada adicionalmente pelo fato de que a quantidade de polímero na solução polimérica é pequena (há excesso de solvente), como visto nas próximas seções, o que torna ainda menos importante a diferença de densidades eventualmente existente entre os dois compo-

entes.

O modelo da Equação (3.6) foi, portanto, usado na forma:

$$\frac{\Delta\mu_i}{RT} = \ln w_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_c} \left(1 - \frac{r_i}{r_j}\right) w_j + r_i \left((1 - w_i) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_c} w_j \chi_{ij} - \sum_{\substack{k=1 \\ j < k \\ j, k \neq i}}^{N_c} w_j w_k \chi_{jk} \right) \quad (3.13)$$

Aproximação similar foi feita nas demais equações em que aparece a fração volumétrica ϕ_i , como nas Equações (3.1), (3.2), (3.4) e (3.5).

É muito importante perceber que, na forma proposta (respeitada a hipótese simplificadora), o modelo de Flory-Huggins estendido pode ser também usado para representar soluções poliméricas constituídas por mais de um polímero. Nesse caso, os coeficientes χ_{ij} usados para representar as interações entre diferentes pseudo-componentes podem ser distintos, resultando em uma estrutura matricial cheia. Embora as simulações e estudos numéricos conduzidos no presente trabalho admitam que os coeficientes de interação são iguais para os diferentes pseudo-componentes poliméricos, essa limitação não é de fato intrínseca ao modelo proposto, que pode ser usado de forma mais versátil para representar soluções poliméricas mais complexas.

3.2 Estratégias numéricas

3.2.1 Minimização da energia de Gibbs

Formulação do problema

O estado de equilíbrio de fases de um sistema é aquele em que a energia de Gibbs atinge um mínimo. O problema de minimização pode ser posto na forma:

$$\begin{aligned} &\text{Minimizar } G(\mathbf{m}) \\ &\text{sujeito a: } m_i = \sum_{j=1}^{N_f} m_{ij} \quad i = 1, \dots, N_c. \\ &0 \leq m_{ij} \leq m_i, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad j = 1, \dots, N_f. \end{aligned}$$

em que m_{ij} é a massa (extensiva) do componente i na fase j , N_c é o número de componentes total e N_f o número de fases.

Função objetivo

Minimizar $G(\mathbf{m})$ é equivalente a minimizar a seguinte função (LIMA *et al.*, 2006):

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_{j=1}^{N_f} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{m_{ij}}{M_i} \frac{\Delta \mu_{ij}}{RT} \quad (3.14)$$

chamada de energia de Gibbs adimensional. Na Equação (3.14), M_i é a massa molar do componente i . Pode-se substituir a restrição de igualdade linear $m_i = \sum_{j=1}^{N_f} m_{ij}$ diretamente na Equação (3.14), de modo a diminuir o número de graus de liberdade do problema e tornar o problema numérico mais simples. A função objetivo resultante nesse caso é:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_{j=1}^{N_f-1} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{m_{ij}}{M_i} \frac{\Delta \mu_{ij}}{RT} + \sum_{i=1}^{N_c} \frac{m_{i,N_f}}{M_i} \frac{\Delta \mu_{i,N_f}}{RT} \quad (3.15)$$

em que $m_{i,N_f} = m_i - \sum_{j=1}^{N_f-1} m_{ij}$. Deve-se enfatizar que $\Delta \mu_{ij}$ depende de $w_{ij} = m_{ij} / \sum_j m_{ij}$.

Com base na formulação proposta na Equação (3.15), as únicas restrições restantes são os limites de busca das $N_c(N_f - 1)$ variáveis de otimização.

3.2.2 Igualdade de potenciais químicos

O mínimo de G (ou ΔG) corresponde a uma condição necessária e suficiente para a ocorrência de equilíbrio de fases. No entanto, pode-se também, ao invés de resolver diretamente o problema de otimização, aplicar o método de multiplicadores de Lagrange à função ΔG , de modo a obter equações algébricas que devem ser resolvidas que constituem apenas condições necessárias para o equilíbrio. A função Lagrangeana do problema de minimização formulado anteriormente tem a forma:

$$\mathcal{L} = \Delta G + \sum_{i=1}^{N_c} \lambda_i \left(m_i - \sum_{j=1}^{N_f} m_{ij} \right) \quad (3.16)$$

em que λ_i são os multiplicadores de Lagrange. É conveniente expressar ΔG como $\sum_{j=1}^{N_f} \Delta G_j$, a soma dos valores da energia de Gibbs adimensional para cada fase. Assim:

$$\mathcal{L} = \sum_{j=1}^{N_f} \Delta G_j + \sum_{i=1}^{N_c} \lambda_i (m_i - \sum_{j=1}^{N_f} m_{ij}) \quad (3.17)$$

A solução do problema deve satisfazer a condição do ponto estacionário da função Lagrangeana:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial m_{ij}} = 0 \quad (3.18)$$

resultando em:

$$\frac{\partial \Delta G_j}{\partial m_{ij}} + \lambda_i = 0 \quad (3.19)$$

Por definição, $\partial \Delta G_j / \partial m_{ij}$ é o potencial químico específico $\Delta \mu_{ij}$. Assim:

$$\Delta \mu_{ij} = -\lambda_i \quad (3.20)$$

ou ainda

$$\Delta \mu_{i1} = \Delta \mu_{i2} = \dots = \Delta \mu_{iN_f} \quad (3.21)$$

Portanto, os potenciais químicos de um dado componente devem ser iguais em todas as fases.

Devido à extrema sensibilidade que a solução do problema algébrico apresenta em relação às estimativas iniciais no caso polidisperso, o método de resolução das Equações (3.21) foi empregado apenas na etapa de validação do algoritmo principal, em que se utilizou um código independente para traçar as curvas de equilíbrio de sistemas binários e bifásicos. A implementação deste código foi feita como apresentado por DIJK e WAKKER (1997).

Utilizando a Equação (3.4) para expressar $\Delta \mu_{ij}$, obtém-se o seguinte sistema não-linear:

$$\ln w_{11} + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) w_{21} + r_1 \chi w_{21}^2 = \ln w_{12} + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) w_{22} + r_1 \chi w_{22}^2 \quad (3.22)$$

$$\ln w_{21} + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right) w_{11} + r_2 \chi w_{11}^2 = \ln w_{22} + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right) w_{12} + r_2 \chi w_{12}^2 \quad (3.23)$$

Pode-se simplificar o problema por meio da combinação entre as duas equações e usando a relação $w_{11} + w_{21} = 1$. Essa manipulação transforma o sistema formado pelas Equações (3.22)-(3.23) em uma única equação nas variáveis w_{11} e w_{12} . Fixando-se uma dessas variáveis (por exemplo w_{11}) e resolvendo-se para a outra com um método adequado para a solução de equações não-lineares unidimensionais, pode-se construir facilmente as curvas de equilíbrio de fases. Utilizando uma expressão para dependência de χ com a temperatura, como por exemplo o uso de uma constante empírica A (DIJK e WAKKER, 1997):

$$\chi = A/T \quad (3.24)$$

obtém-se um ponto (w_{11}, w_{12} e T) do diagrama de fases. Repetindo esta estratégia para vários valores de w_{11} , gera-se o diagrama de fases completo (DIJK e WAKKER, 1997).

Para a resolução da equação não-linear que resulta da simplificação do sistema (3.22)-(3.23), utilizou-se a função *fzero*, disponível no *software* MATLAB®. O algoritmo presente em *fzero* usa uma combinação dos métodos da bisseção, secante e interpolação quadrática inversa para resolver equações não-lineares unidimensionais (MATLAB, 2015). Como o problema em questão é sensível às estimativas iniciais, precisou-se adotar a estratégia de inicialização dos cálculos descrita a seguir. Denota-se o polímero como o componente 1. Para cada novo ponto de equilíbrio a ser calculado, determina-se como estimativa inicial para w_{11} o valor 0,99. Se o método numérico encontra uma raiz complexa, diminui-se a estimativa inicial em 0,005 e repete-se o cálculo. A sequência prossegue até raízes reais serem encontradas. Com essa estratégia, é possível gerar diagramas de fases de sistemas contendo polímeros de até 15000 vezes o tamanho do solvente. O código completo para geração do diagrama de fases binário encontra-se no Apêndice B (Código B.2).

3.2.3 Estimação de parâmetros

No modelo de Flory-Huggins multicomponente, representado pela Equação (3.5), os valores a serem ajustados a dados experimentais são os parâmetros de interação par-a-par χ_{ij} . A rigor, por conta da forma do modelo, os elementos de uma matriz cheia χ constituiriam um espaço de busca paramétrico de dimensão

N_c^2 . Contudo, como cada cálculo de equilíbrio (que também constitui um problema de otimização, segundo a abordagem proposta) representa apenas um ponto no espaço de busca, o custo computacional é excessivamente alto, de maneira que a solução numérica pode ser inviável. Por conta disso, foi adotada uma estratégia para simplificar o problema.

Uma hipótese simplificadora adicional foi adotada para analisar os dados experimentais: apenas os parâmetros de interação polímero-solvente são não-nulos e todos os parâmetros de interação são iguais entre si, sendo que os parâmetros representativos da interação solvente-solvente e polímero-polímero são considerados nulos. Apesar da hipótese ser forte, ela faz sentido já que o parâmetro de interação surge na estrutura teórica como uma contribuição entálpica à energia de Gibbs de mistura, causada por interações entre moléculas de identidades diferentes. Portanto, admite-se que a matriz χ na forma:

$$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \cdots & \chi_{1n} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \cdots & \chi_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \chi_{n1} & \chi_{n2} & \cdots & \chi_{nn} \end{pmatrix}$$

passa a ser:

$$\begin{pmatrix} \chi & \chi & \cdots & \chi \\ \chi & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \chi & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

o que torna o problema muito mais simples do ponto de vista computacional, já que o espaço de busca paramétrico se torna unidimensional. A despeito disso, ressalta-se uma vez mais que o modelo tem estrutura mais genérica e abrangente que a usada na maior parte das simulações propostas.

Os sistemas estudados no presente trabalho são compostos por N_c componentes, sendo um solvente e $N_c - 1$ polímeros com “identidade química” similar, mas de tamanhos de cadeia diferentes, provenientes da discretização da distribuição de massas molares. A estratégia de estimação do parâmetro χ tem como base a comparação (ponto a ponto da discretização) das distribuições de massas molares experimentais e calculadas das duas fases em equilíbrio. Se as composições experimentais das duas fases I e II são denotadas por $(w_{1,I}, w_{2,I}, \dots, w_{N_c-1,I})$ e $(w_{1,II}, w_{2,II}, \dots, w_{N_c-1,II})$ e as composições calculadas são $(W_{1,I}, W_{2,I}, \dots, W_{N_c-1,I})$ e $(W_{1,II}, W_{2,II}, \dots, W_{N_c-1,II})$, a

função objetivo, do tipo mínimos quadrados, tem a forma:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N_c-1} (w_{i,I} - W_{i,I})^2 + \sum_{i=1}^{N_c-1} (w_{i,II} - W_{i,II})^2 \quad (3.25)$$

sendo essas composições relacionadas diretamente às distribuições de massas molares.

Uma questão importante é a maneira de efetuar a discretização. Como os tamanhos de cadeia das distribuições experimentais aqui analisadas variam em faixas muito extensas (de 1 até em torno de 40000), utilizou-se uma estratégia de discretização uniforme no espaço logarítmico. Se N é o número de pseudocomponentes da distribuição discretizada e R_{min} e R_{max} são os tamanhos mínimo e máximo da distribuição, o tamanho do intervalo Δ entre os pseudocomponentes é:

$$\Delta = \frac{\log R_{max} - \log R_{min}}{N - 1} \quad (3.26)$$

O tamanho de cadeia R_i (contido no intervalo $R_{min} < R_i < R_{max}$) de um componente i vale:

$$R_i = \lceil \exp[(i - 1)\Delta + \log(R_{min})] \rceil \quad (3.27)$$

Na equação (3.27), $\lceil \cdot \rceil$ representa a função *floor*, que retorna o maior inteiro mais próximo de seu argumento. Por exemplo, $\lceil x \rceil$ denota o maior inteiro mais próximo de x .

As Equações (3.26) e (3.27) permitiram automatizar o processo de discretização, ao mesmo tempo em que possibilitou a descrição do comportamento da distribuição por toda a faixa de interesse sem perda de resolução, principalmente em regiões de tamanhos de cadeia pequenos, o que não seria possível se a discretização fosse uniforme no espaço linear.

3.2.4 Algoritmo de minimização

O algoritmo de minimização utilizado tanto para a resolução do problema de equilíbrio quanto na etapa de estimação de parâmetros foi o enxame de partículas (POLI *et al.*, 2007). Trata-se de um método de otimização estocástico, baseado no comportamento de populações de animais (pássaros, etc.). No algoritmo, as partículas do enxame (estimativas dos parâmetros) movem-se com velocidade variável no espaço de busca paramétrico, trocando informações (PINTO e

SCHWAAB, 2007). Cada partícula é atraída pela melhor posição que ela própria encontrou e pela melhor posição encontrada em dada vizinhança da partícula. Após algumas iterações, grupos de partículas convergem para mínimos locais e, espera-se, ao final do cálculo, todas as partículas convergem para o mínimo global.

A implementação utilizada foi a disponível no *software* MATLAB[®] R2015a e é descrita a seguir (MATLAB, 2015). Na inicialização, são criadas partículas com posições e velocidades aleatórias, dentro dos limites de busca definidos pelo usuário. Para cada partícula i , um subconjunto S de N partículas diferentes de i (vizinhança de i) é escolhido ao acaso. Encontra-se a partícula na vizinhança de i com menor valor da função objetivo e anota-se sua posição g e o valor f_g encontrado. A velocidade v da partícula i é atualizada:

$$v = Wv + y_1u_1(p - x) + y_2u_2(g - x) \quad (3.28)$$

Na Equação (3.28), W é o fator de inércia, p é a posição atual, x é a melhor posição encontrada pela partícula, g é a melhor posição na vizinhança atual, y_1 e y_2 são os parâmetros cognitivo e social e u_1 e u_2 são dois números aleatórios com distribuição uniforme entre 0 e 1. Calculada a velocidade, a posição é atualizada:

$$x = x + v \quad (3.29)$$

Atualizam-se a vizinhança e as melhores posições p e g , se necessário. O algoritmo prossegue até que o critério de parada seja satisfeito, o que indica convergência. O critério de parada utilizado na presente dissertação foi a ausência de mudança no valor da função por um número determinado de iterações.

Dois códigos selecionados, que permitem a verificação da implementação da metodologia descrita neste Capítulo, podem ser consultados no Apêndice B. O Código B.1 diz respeito à estimação de parâmetros de uma das amostras poliméricas analisadas. Nele, pode-se verificar a discretização da distribuição de massas molares, do cálculo de equilíbrio e da estimação de parâmetros propriamente dita. No Código B.2, apresenta-se o cálculo de diagramas de fases de sistemas binários, utilizado na etapa de validação do código principal.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos. Apresenta-se o procedimento de validação numérica do algoritmo de cálculo do equilíbrio implementado e a análise de dados experimentais resultantes de ensaios de XS apresentados por MATOS *et al.* (2001, 2002, 2007).

4.1 Validação numérica

Qualquer programa de computador deve passar pelo processo de validação, em que testes independentes e abrangentes devem ser realizados de modo a garantir que o código funcione corretamente para as situações em que possa ser requerido. Nesta seção, apresenta-se as principais etapas e resultados associados ao trabalho de validação numérica do programa.

Três códigos independentes foram implementados:

- código 1: traçado das curvas binodal e espinodal para o caso binário, via resolução da equação $\Delta\mu_{i,I} = \Delta\mu_{i,II}$;
- código 2: *flash* do caso binário, via minimização da energia de Gibbs;
- código 3: *flash* do caso multicomponente, via minimização da energia de Gibbs.

A fim de comparar as implementações, um caso padrão arbitrário foi analisado, com componentes com graus de polimerização $r_1 = 1$ e $r_2 = 1000$ e massas molares fictícias e iguais a $M_1 = 1$ e $M_2 = 1000$. Nos casos do *flash*, o número de fases foi igual a dois, com massas totais (globais) de referência iguais a $m_1 = 0,98$ e $m_2 = 0,02$, com parâmetro de interação $\chi = 0,5385$ (valor obtido a partir de um ponto

de equilíbrio conveniente na Figura 4.5 (caso binário), de modo a tornar possível a comparação).

4.1.1 Curvas binodal e espinodal

Curvas binodais (gráficos T x w_i e que representam as condições de equilíbrio) e espinodais (limites de estabilidade do sistema) foram geradas com o modelo de Flory-Huggins monodisperso por meio da resolução da equação $\Delta\mu_i^I = \Delta\mu_i^{II}$, para tamanhos crescentes de cadeia, até o caso padrão $r_2 = 1000$.

As curvas obtidas são apresentadas nas Figuras 4.1–4.5. Em cada figura, observam-se dois gráficos: o de cima é o diagrama de fases, contendo as relações T/θ vs. w_1 das curvas binodal (cor azul), espinodal (cor vermelha) e ponto crítico (representado com um asterisco). T é a temperatura, relacionada aqui com o parâmetro χ por meio de uma dependência inversa, como recomendado por (DIJK e WAKKER, 1997):

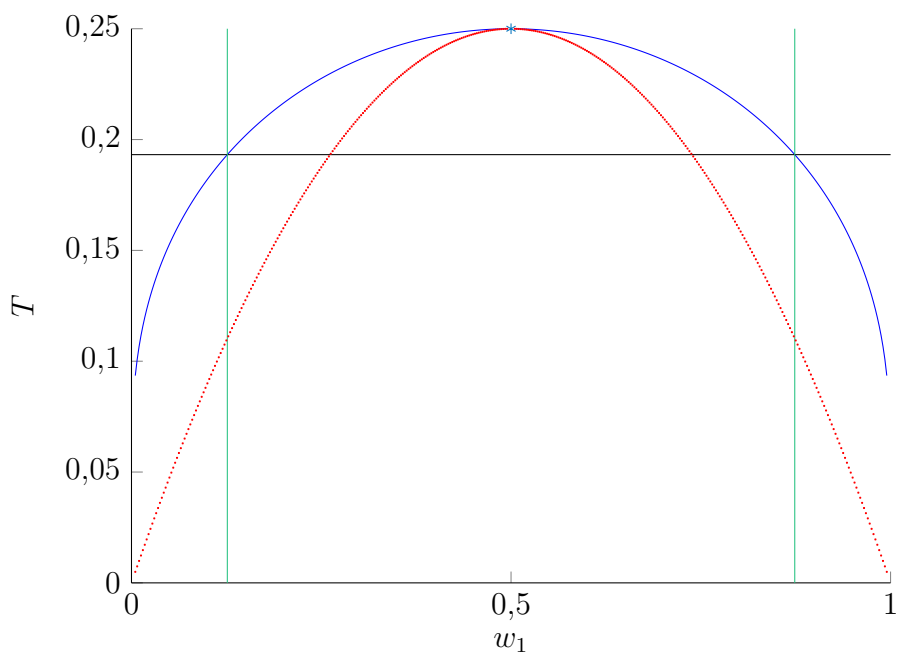
$$T = A/\chi \tag{4.1}$$

sendo A um parâmetro ajustável, cujo valor foi arbitrariamente definido como 0,5 no presente trabalho. w_1 é a composição do solvente. Nesse gráfico, uma dada T é escolhida (marcada pela barra horizontal de cor preta) e as composições de equilíbrio correspondentes a essa temperatura estão marcadas com barras verticais de cor verde. No gráfico de baixo, constrói-se a curva de energia de Gibbs de mistura (ΔG) em função de w_1 para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior. Percebe-se que há uma tangente em comum (na cor rosa) aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG , como prediz a teoria (MICHELSEN e MOLLERUP, 2007).

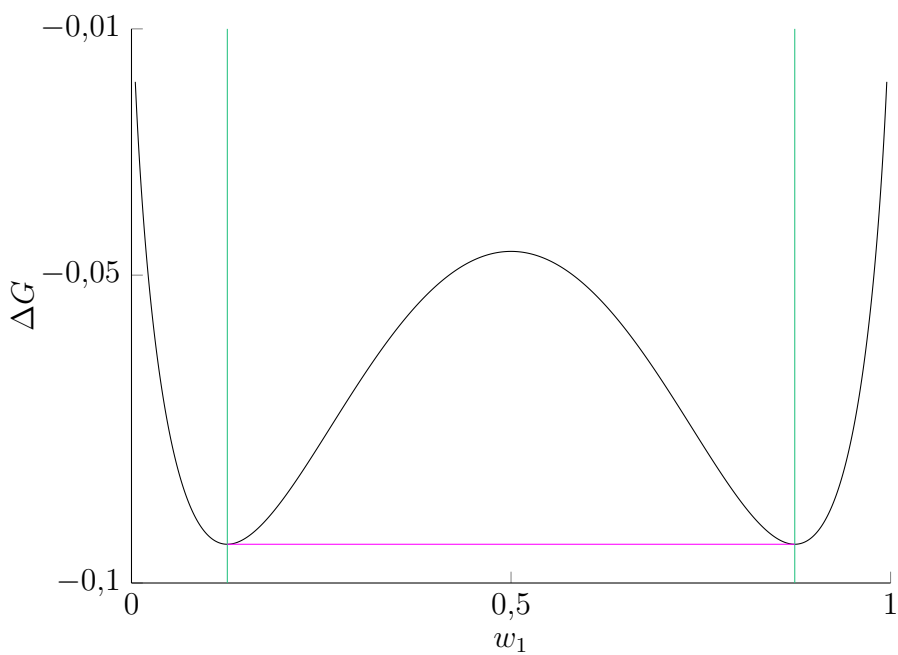
É importante ressaltar que no caso $r_2 = 1$, o modelo Flory-Huggins se reduz ao modelo clássico de Margules com um parâmetro (PRAUSNITZ *et al.*, 1999):

$$\Delta\mu_i = \ln w_i + \chi(1 - w_i) \tag{4.2}$$

Tal fato pode ser verificado visualmente por meio da simetria das curvas da Figura 4.1 em relação à reta vertical $w_1 = 0,5$, uma característica do modelo de Margules.

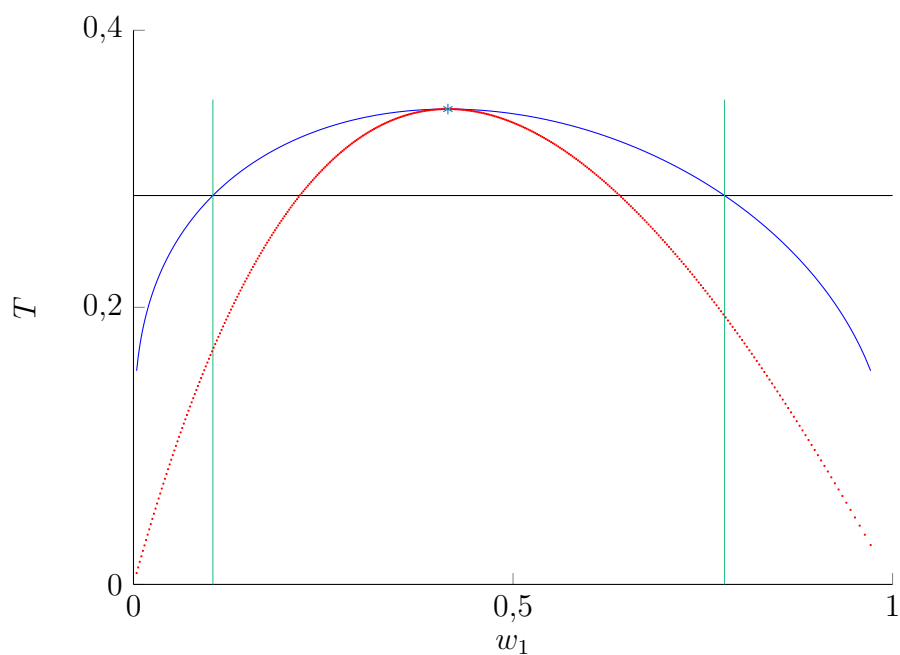


(a)

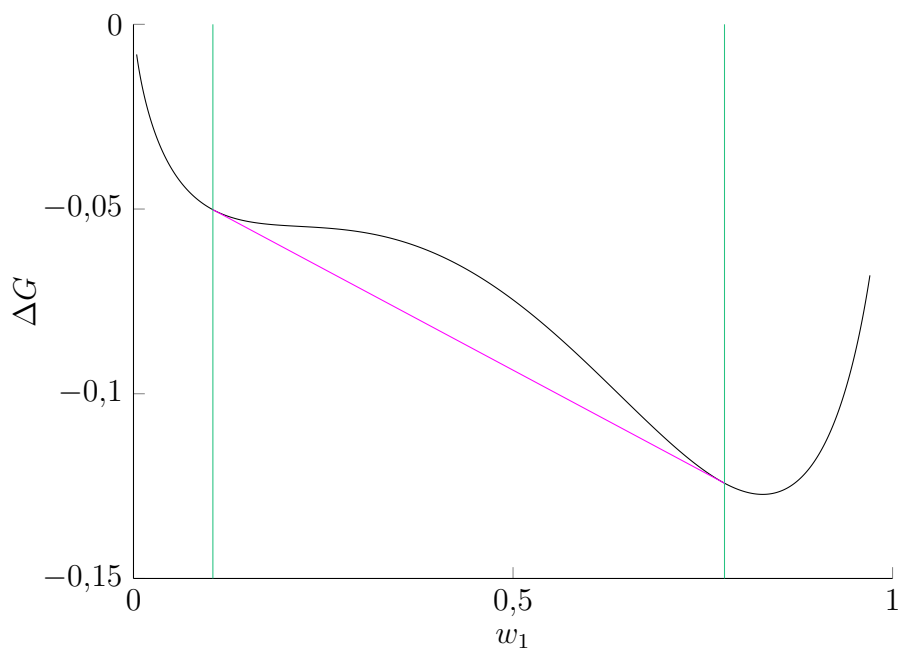


(b)

Figura 4.1: Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 1$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG .

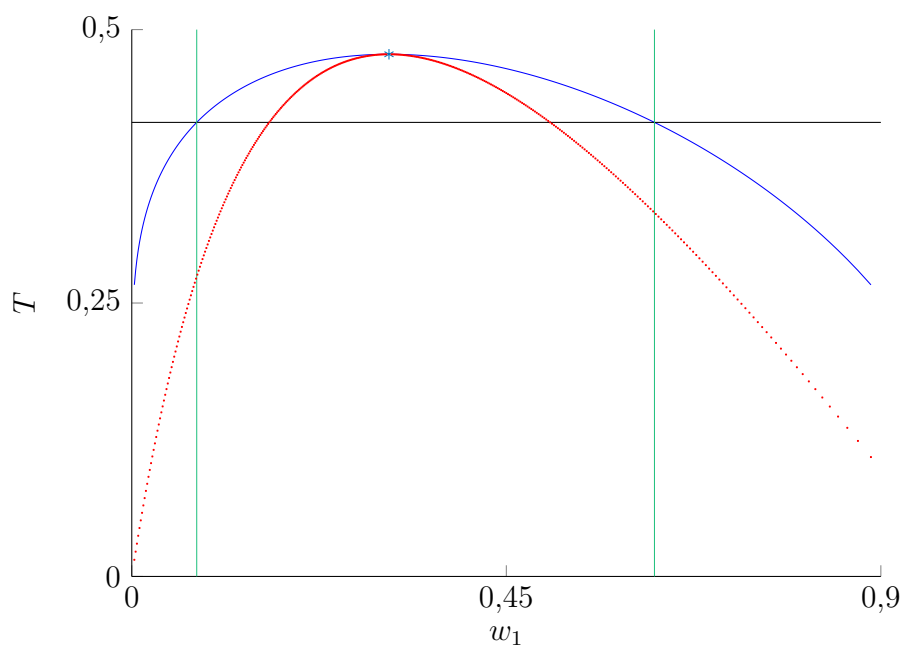


(a)

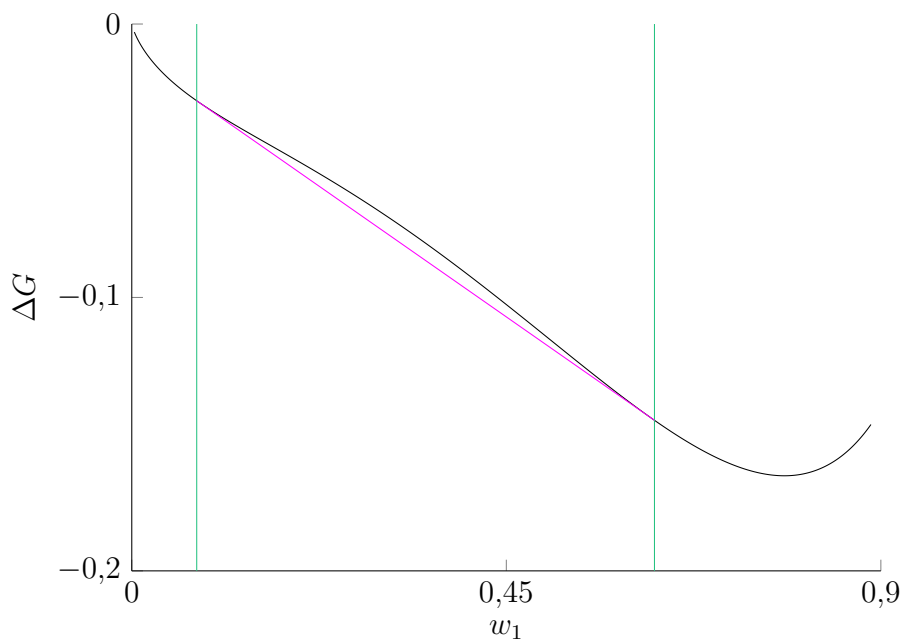


(b)

Figura 4.2: Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 2$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG .

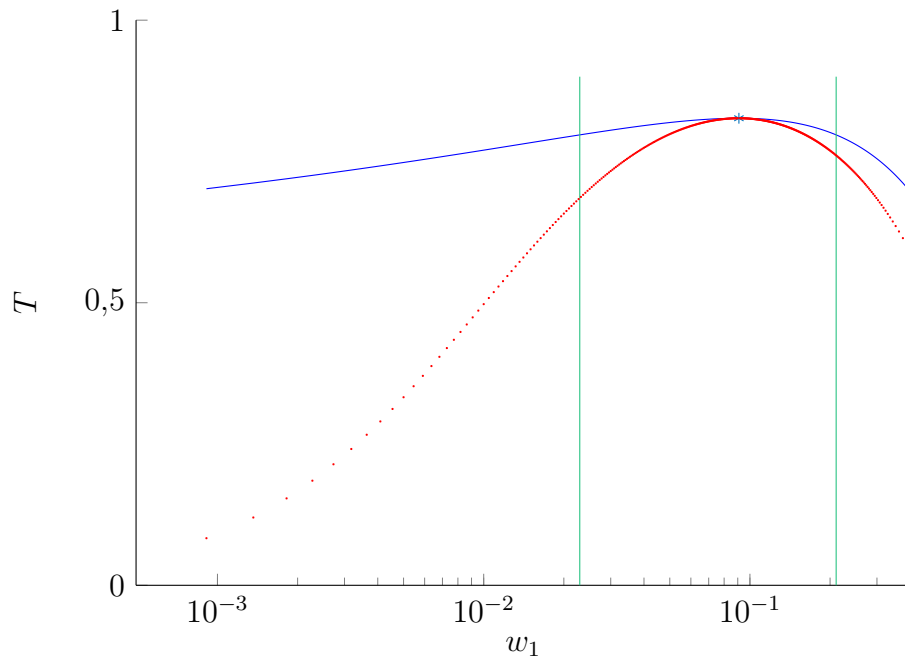


(a)

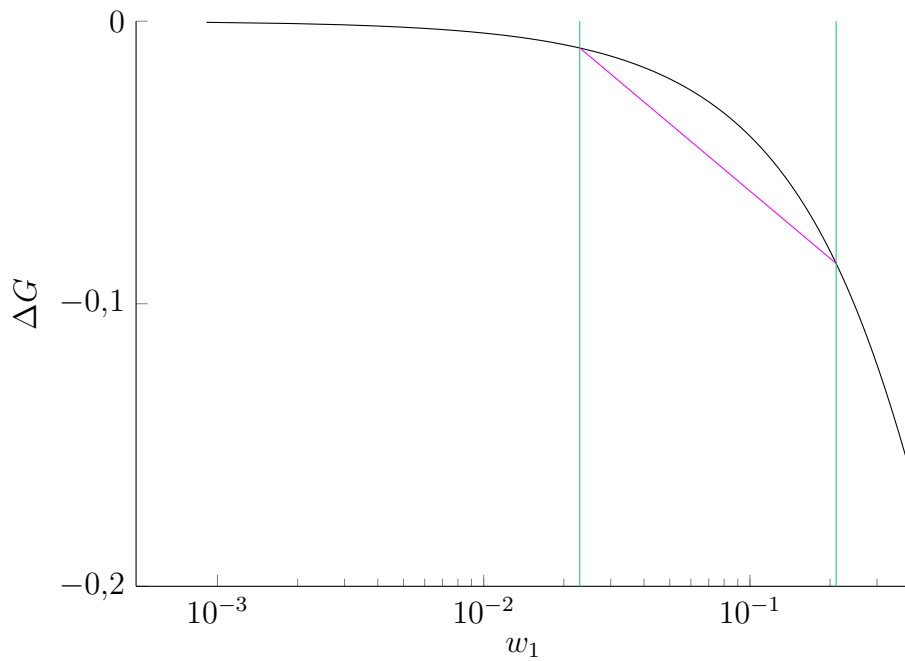


(b)

Figura 4.3: Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 5$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva spinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG .

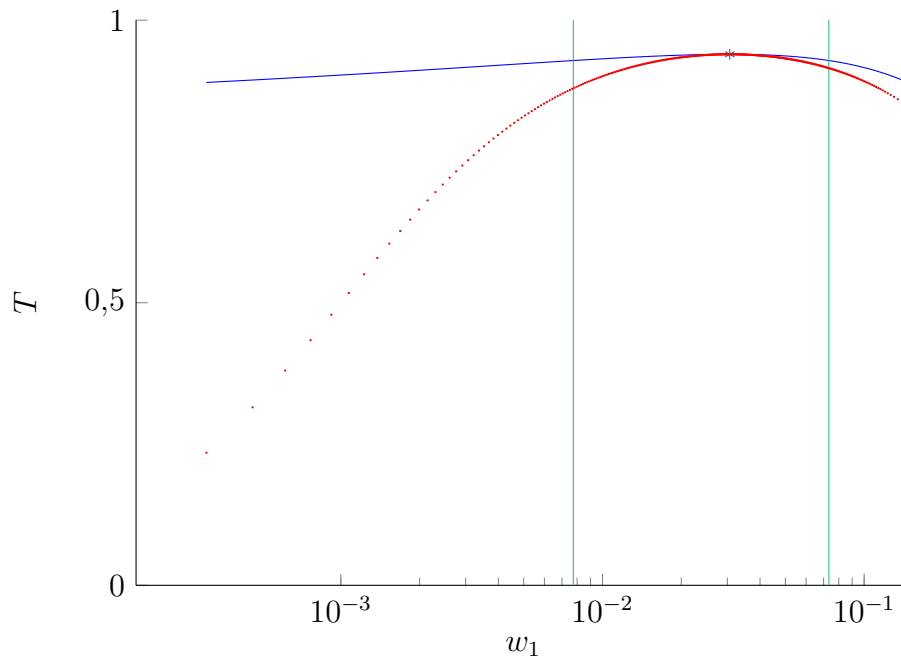


(a)

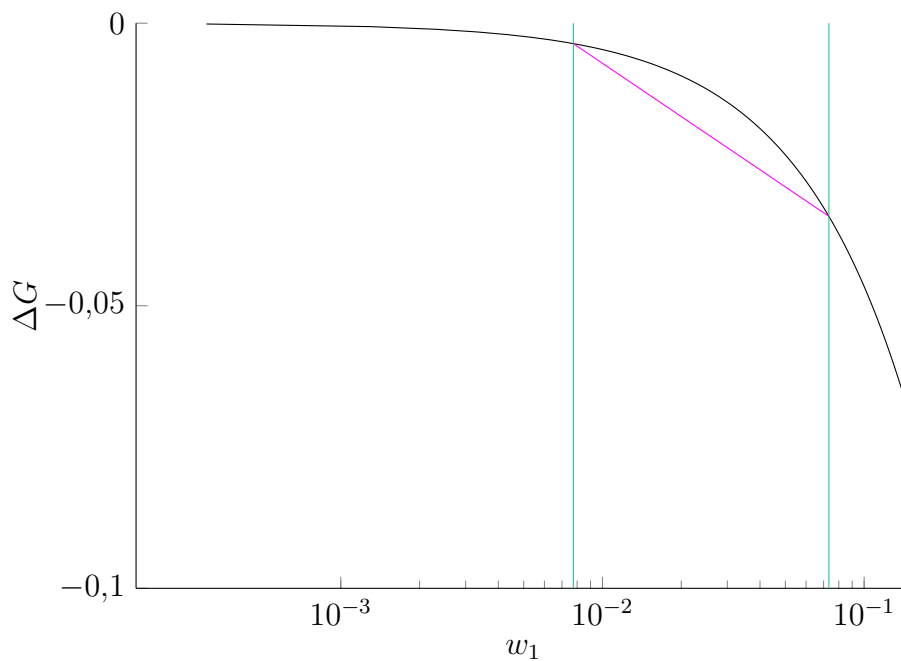


(b)

Figura 4.4: Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 100$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG .



(a)



(b)

Figura 4.5: Envelope de fases (a) e correspondente energia de Gibbs (b) de um sistema binário com tamanhos de cadeia $r_1 = 1000$ e $r_2 = 1$. Em (a): — curva binodal; curva espinodal; — temperatura arbitrária; — composições de equilíbrio na temperatura arbitrária marcada; * ponto crítico. Em (b): — ΔG , energia de Gibbs da mistura para a condição de equilíbrio particular marcada na curva superior; — condição de equilíbrio em particular escolhida para construção da curva; — tangente em comum aos dois pontos de equilíbrio na curva de ΔG .

Observações interessantes resultam da análise dessas curvas. Quanto maior a cadeia polimérica se torna em relação ao tamanho da molécula de solvente (quanto maior r_2 se torna em relação a r_1), mais o envelope de fases se desloca no sentido da região de composição rica em solvente ($w_1 \rightarrow 0$). Essa previsão foi inclusive um dos grandes sucessos da teoria de Flory-Huggins na época de seu surgimento (DIJK e WAKKER, 1997). Além do mais, quanto maior a cadeia polimérica, mais achatadas se tornam as curvas binodal e de energia de Gibbs de mistura. Perderia-se mesmo a resolução gráfica e não se notaria a diferença entre as curvas de ΔG e suas tangentes nos casos $r_2 = 100$ e $r_2 = 1000$, se o gráfico fosse plotado com o eixo das abscissas na escala linear. Por este motivo, as Figuras 4.4 e 4.5 são apresentadas com o eixo das abscissas na escala logarítmica.

As Figuras 4.1–4.5 são idênticas às disponíveis em DIJK e WAKKER (1997), referência usada como base para programação do código 1. Com o código do caso binário pronto e validado, prossegue-se com a implementação independente dos códigos de cálculo de *flash*.

4.1.2 Cálculos de *flash*

Utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs descrita no Capítulo 3, dois códigos independentes de cálculo de *flash* foram implementados. Um caso padrão ($r_1 = 1$, $r_2 = 1000$, $M_1 = 1$, $M_2 = 1000$, $m_1 = 0,98$, $m_2 = 0,02$ e $\chi = 0,5385$) foi usado como teste. Os resultados encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comparação entre resultados dos cálculos de equilíbrio, para o mesmo caso padrão, usando os três códigos implçentados.

Código	$w_{2,I}$	$w_{2,II}$	$\Delta G/RT$
1	0,992260008916992	0,926678928722237	–
2	0,992339528645334	0,927130173815181	-0,009324782824988
3	0,992335803508980	0,927142235634049	-0,009324782822852

Percebe-se que os resultados são praticamente os mesmos, diferindo na composição a partir da terceira casa decimal na comparação do caso 1 com os demais e na quarta casa decimal na comparação entre os casos 2 e 3. Na terceira coluna da tabela, observa-se os valores da função objetivo encontrados ao final da otimização nos códigos 2 e 3, por sua vez diferindo apenas na décima segunda casa decimal.

Com o algoritmo validado por meio da análise do caso binário, deu-se prosseguimento para o teste com o sistema polidisperso. Para isso, foi necessário definir a

distribuição de massas molares. A distribuição escolhida para conduzir o teste foi a distribuição de Schulz-Flory (FLORY, 1953), escrita como:

$$w(r) = r(1 - p)^2 p^{r-1} \quad (4.3)$$

em que w é a fração mássica, r é o grau de polimerização e o parâmetro p é uma medida da fração de ligações que não se encontram em extremidades ou da probabilidade de propagação (DIJK e WAKKER, 1997). A distribuição foi discretizada em 24 pseudo-componentes, resultando em um problema de *flash* com 25 componentes no total.

Para o teste, foi imposta arbitrariamente a seguinte especificação para o sistema: graus de polimerização $r_{sol} = 1$ e $\bar{r}_{pol} = 1000$, $p = 0,999$, massas molares $M_{sol} = 1$ e $M_{pol,i} = r_i$, número de fases igual a dois e massas totais (globais) iguais a $m_{sol} = 0,98$ e $m_{pol} = 0,02$. Vários cálculos foram realizados para tamanhos crescentes do parâmetro χ , de modo a verificar o comportamento de fases descrito pelo modelo.

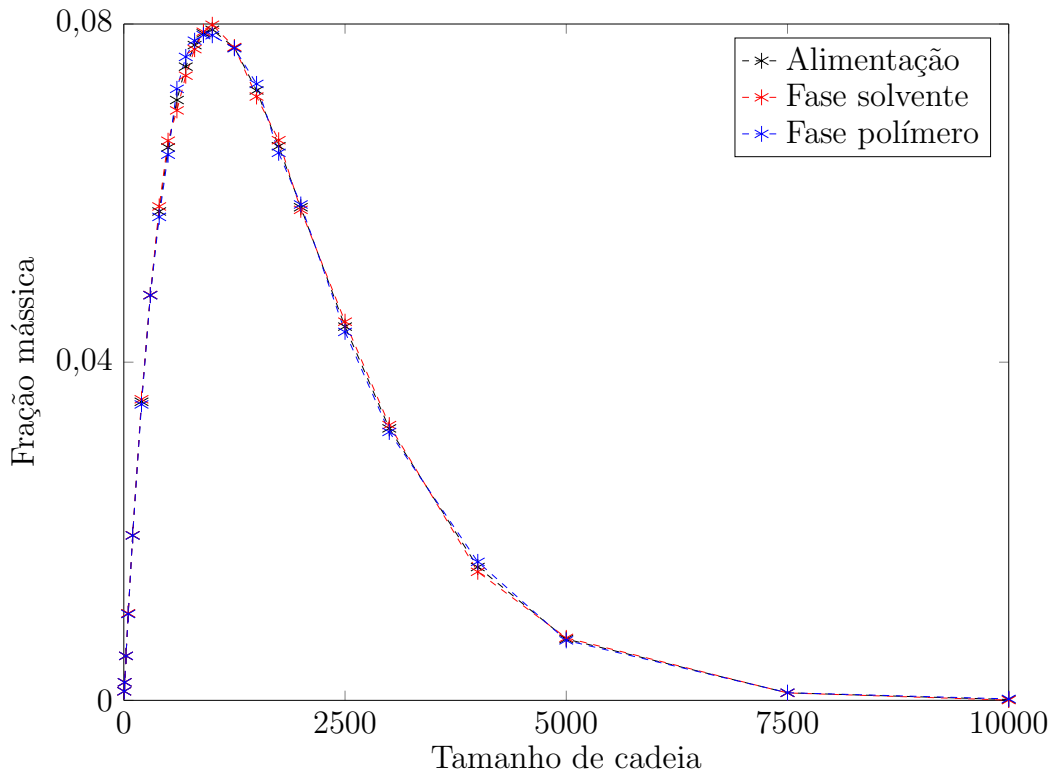


Figura 4.6: Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,50$.

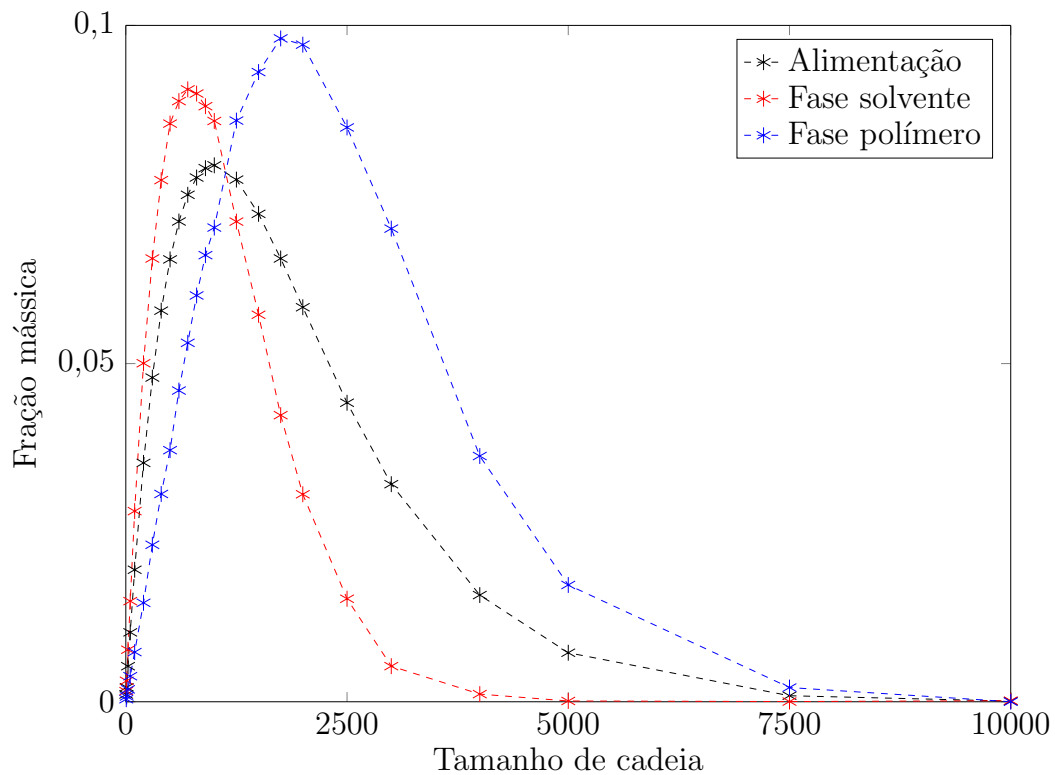


Figura 4.7: Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,533$ (valor crítico para ocorrer separação de fases).

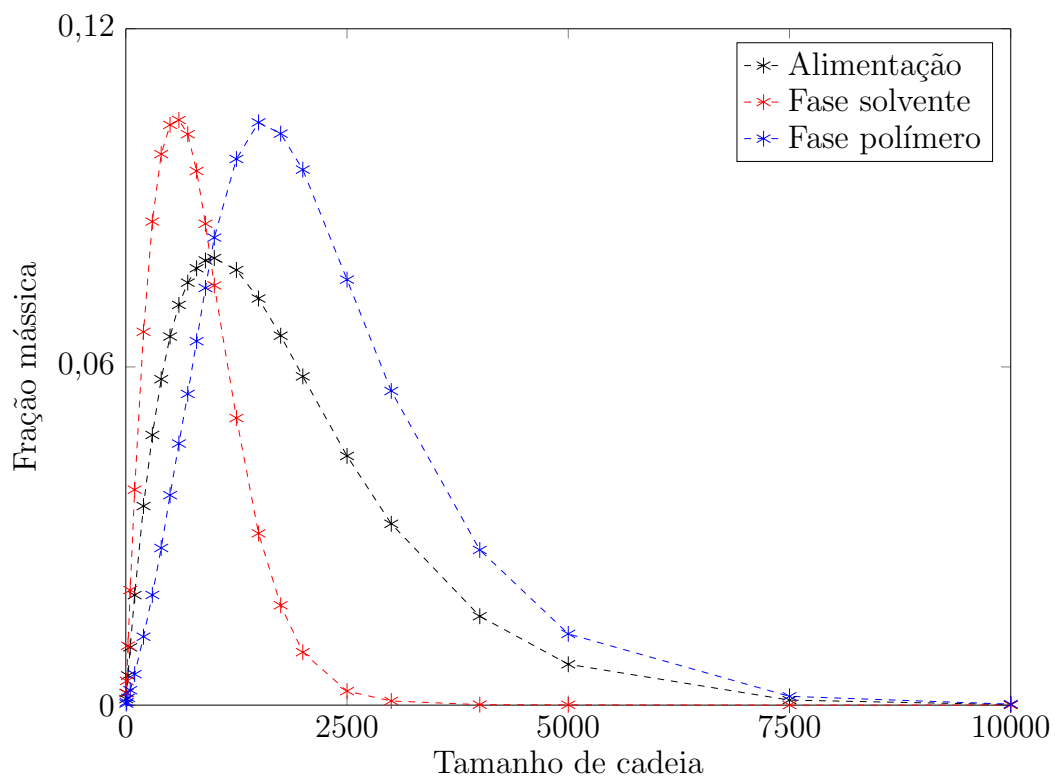


Figura 4.8: Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,54$.

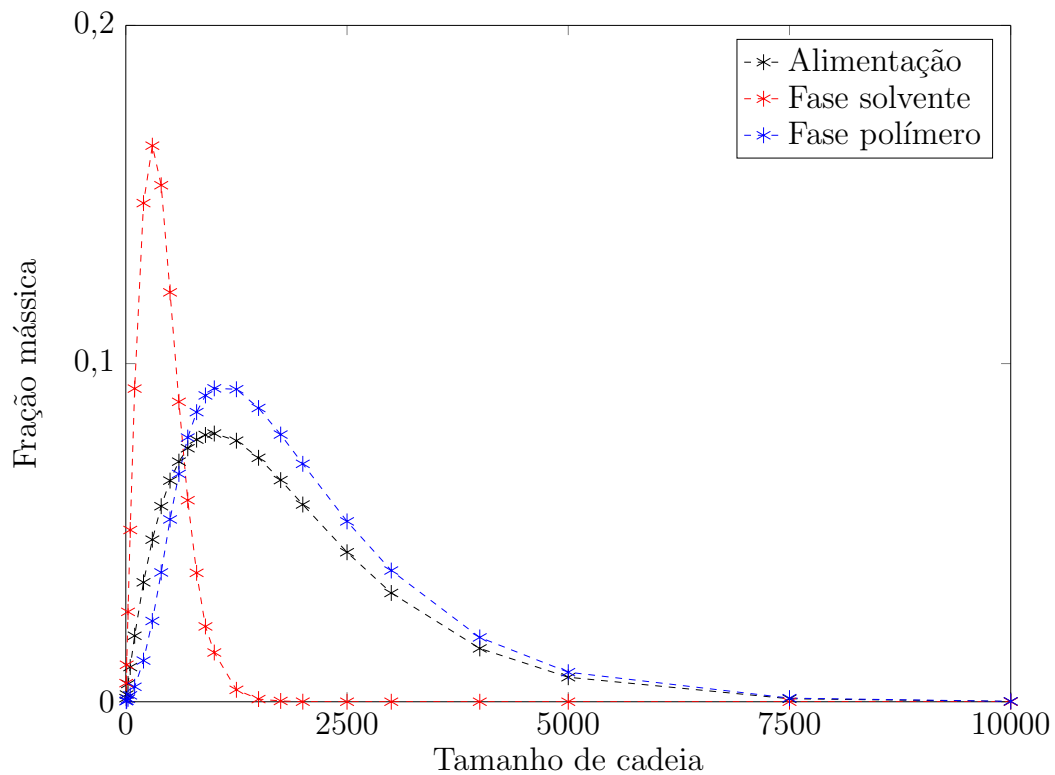


Figura 4.9: Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,56$.

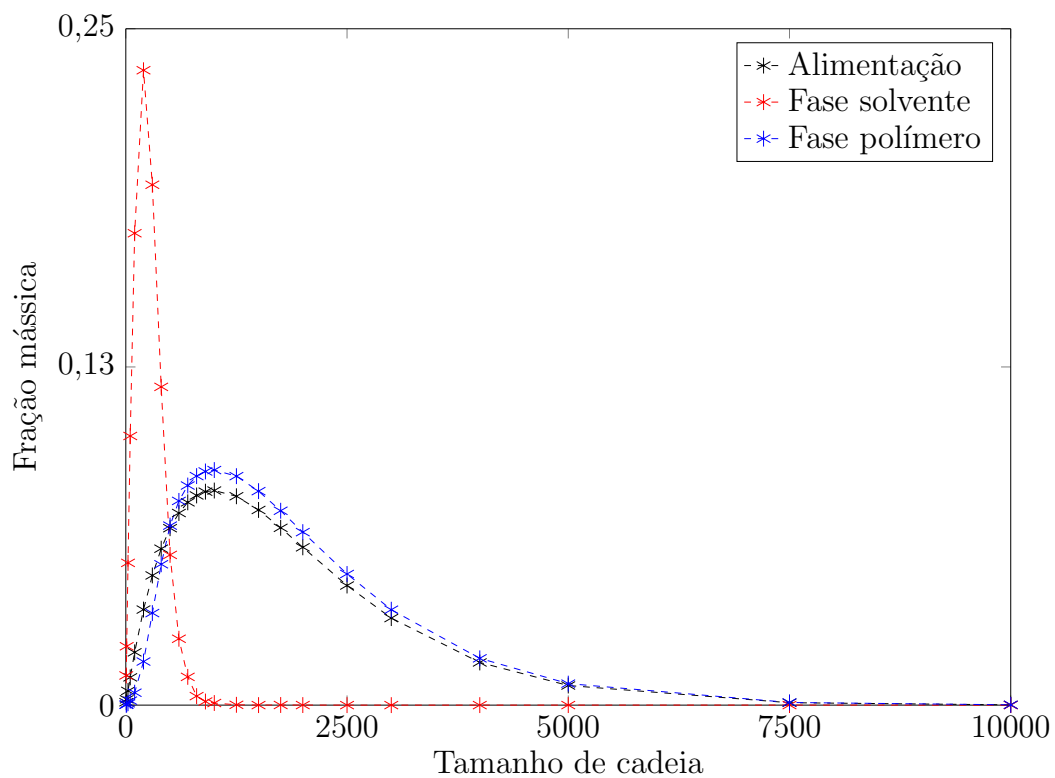


Figura 4.10: Distribuições resultantes do cálculo-teste de flash polidisperso usando o código 3 para $\chi = 0,58$.

As Figuras 4.6–4.10 ilustram bem o comportamento usual do equilíbrio de fases de sistemas polidispersos polímero-solvente. Para $\chi = 0,50$ (Figura 4.6), as três curvas calculadas são iguais e dizem respeito a uma mesma distribuição, o que significa que não ocorreu a separação de fases (o valor de χ ainda não é suficientemente alto). Vale ressaltar que, como a teoria de Flory-Huggins clássica (caso binário) indica que o parâmetro de interação crítico para separação de fases é justamente igual a 0,50 (DIJK e WAKKER, 1997), o fato de não haver a separação nesse valor é uma diferença introduzida no modelo pelo efeito da polidispersão.

No exemplo em questão, o parâmetro de interação crítico encontrado foi igual a 0,533 (Figura 4.7); ou seja, esse foi o primeiro valor em que o cálculo de equilíbrio resultou em três distribuições diferentes na alimentação e nas fases solvente e polímero. Esse valor foi encontrado por meio de cálculos sucessivos com valores crescentes do parâmetro χ . Percebe-se que a fase solvente é rica em polímeros com menor tamanho de cadeia e a fase polimérica contém os maiores tamanhos. Quanto maior se torna o parâmetro de interação (Figuras 4.8–4.10), menores são os tamanhos de cadeia que predominam na fase solvente e mais parecida se torna a distribuição de massas molares da fase polimérica em relação à da alimentação. Esse comportamento é de fato verificado experimentalmente, inclusive nos sistemas estudados neste trabalho, o que justifica o uso do modelo para representação dos dados experimentais. Verifica-se, portanto, que a polidispersão afeta significativamente a solução do problema nas condições de equilíbrio, com formação de distribuições muito distintas nas duas fases.

4.2 Análise de dados experimentais

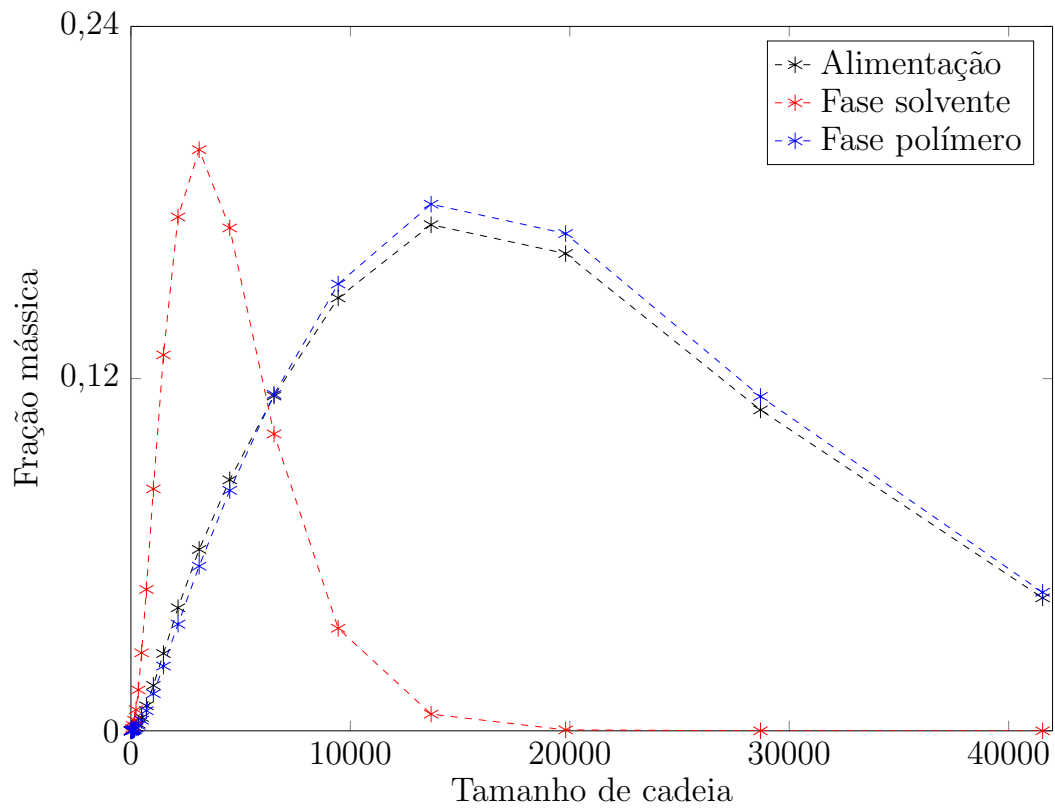
Os dados experimentais relacionados a ensaios de XS foram reportados em uma série de artigos que tinham como tema principal a apresentação de métodos para avaliação de constantes cinéticas nas polimerizações de olefinas (MATOS *et al.*, 2001, 2002, 2007). O ensaio de XS constituía uma das etapas de caracterização dos polímeros obtidos. Os dados, na forma original, foram fornecidos como parâmetros da distribuição de Schulz-Flory e podem ser consultados no Apêndice. Os diferentes polímeros foram identificados aqui da mesma maneira que nos trabalhos originais, com *tags* experimentais (H1-9 ou H3-8, por exemplo). É importante destacar que nem todas as amostras obtidas e apresentadas nos trabalhos originais foram usadas na presente dissertação, pois algumas não continham as informações necessárias para a realização da estimação de parâmetros (a saber, as frações XS e as distribuições de massas molares).

Como descrito no Capítulo 3, os dados foram discretizados de maneira uniforme no espaço logarítmico. Cada distribuição foi usada na forma de 24 pseudocomponentes discretos, dando origem a sistemas com 25 componentes ao total. O parâmetro χ foi otimizado em cada caso, de modo a minimizar as diferenças entre as curvas experimentais (discretizadas) e as calculadas pelo modelo. Vale ressaltar que essa não é a metodologia que se emprega na literatura: em geral, o interesse dos trabalhos publicados é o de construir o diagrama de fases completo dos sistemas estudados e, portanto, objetiva-se obter parâmetros representativos de condições de equilíbrio a várias temperaturas. No presente caso, entretanto, os dados de equilíbrio são todos referentes a uma mesma temperatura (25°C), o que sugeriu esta nova estratégia de estimação. Além disso, o foco na capacidade de descrever as distribuições de massas molares das diferentes fases é absolutamente distintivo do presente trabalho.

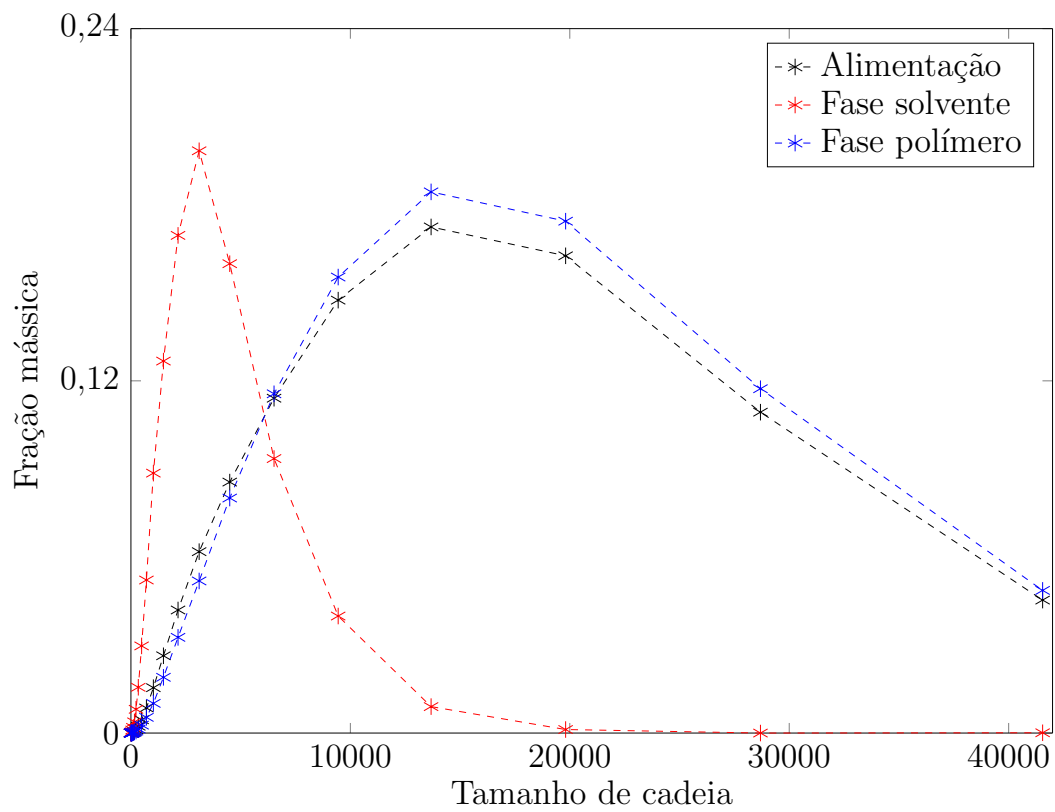
4.2.1 Artigo 1 (MATOS *et al.*, 2001)

Os polímeros do artigo 1 são homopolímeros de polipropileno obtidos através de polimerização em lama, usando um catalisador Ziegler-Natta de primeira geração convencional. Dados de sete amostras diferentes (produzidas em diferentes condições reacionais) foram utilizados na estimação, cujos resultados encontram-se nas Figuras 4.11–4.17. Na Tabela 4.2, incluem-se os valores da função objetivo e dos desvios médios – denotados por σ – entre curvas experimental e calculada pelo modelo para cada uma das duas fases (subscrito *sol* para a fase solvente e *pol* para fase polímero).

Tendo em vista a simplicidade do modelo e o fato de que apenas um parâmetro foi otimizado, a representação dos dados pode ser considerada muito satisfatória. É importante ressaltar, no entanto, que o modelo superestima de maneira recorrente o pico da curva da fase solvente, como se percebe de maneira clara em quase todas as Figuras 4.11–4.17 e na Tabela 4.2.

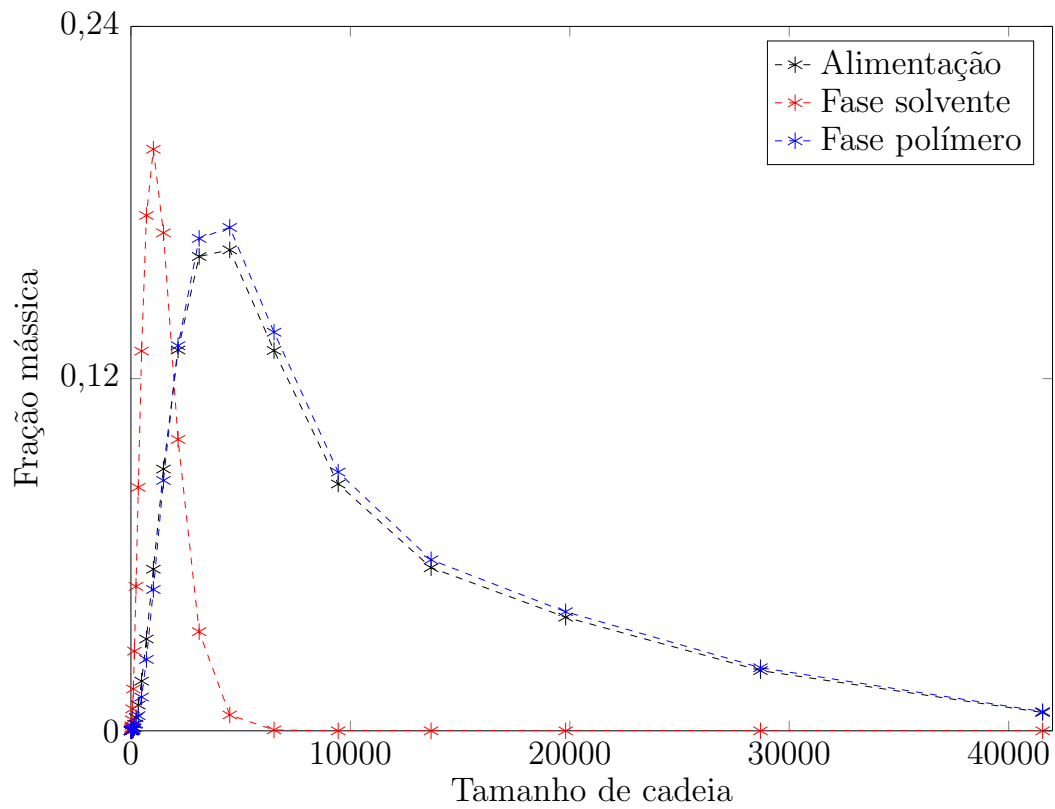


(a)

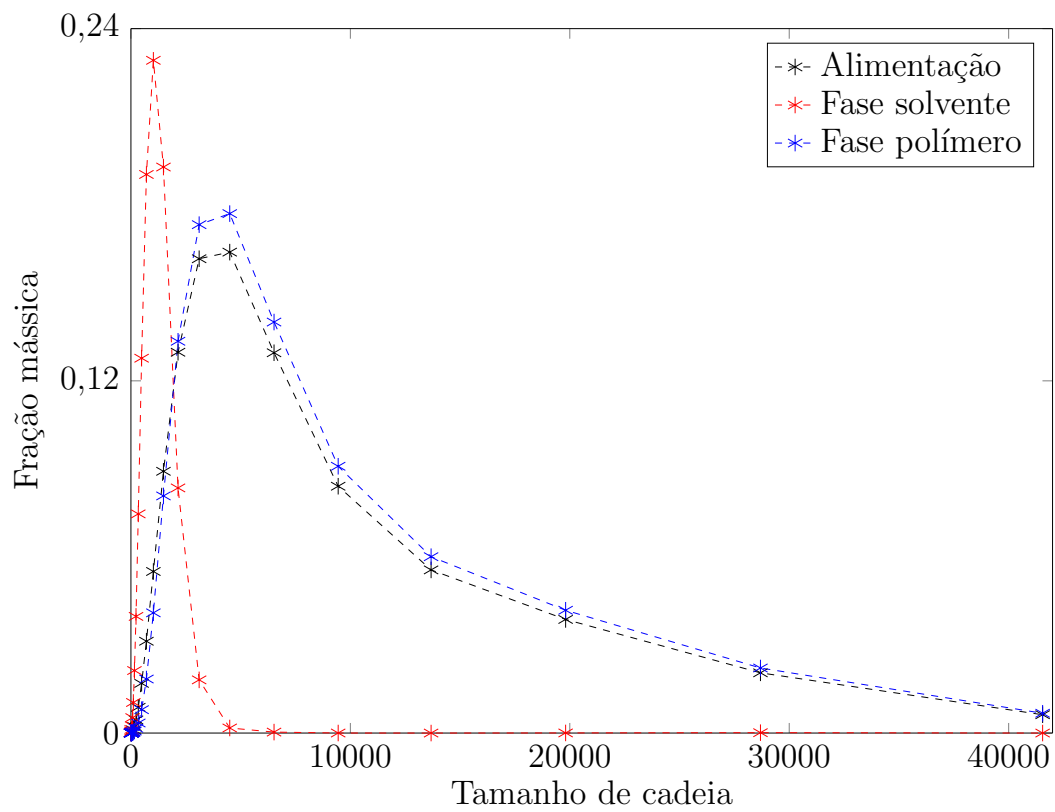


(b)

Figura 4.11: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H1-9 (artigo 1). $\chi = 0,5168$.

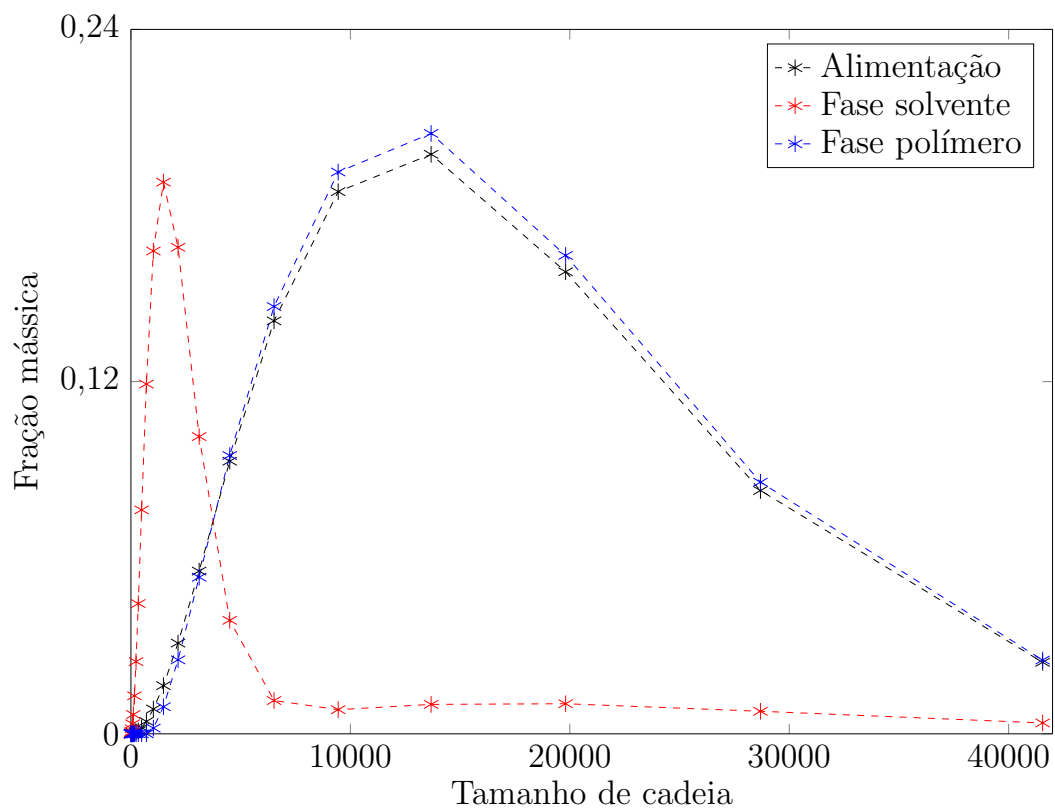


(a)

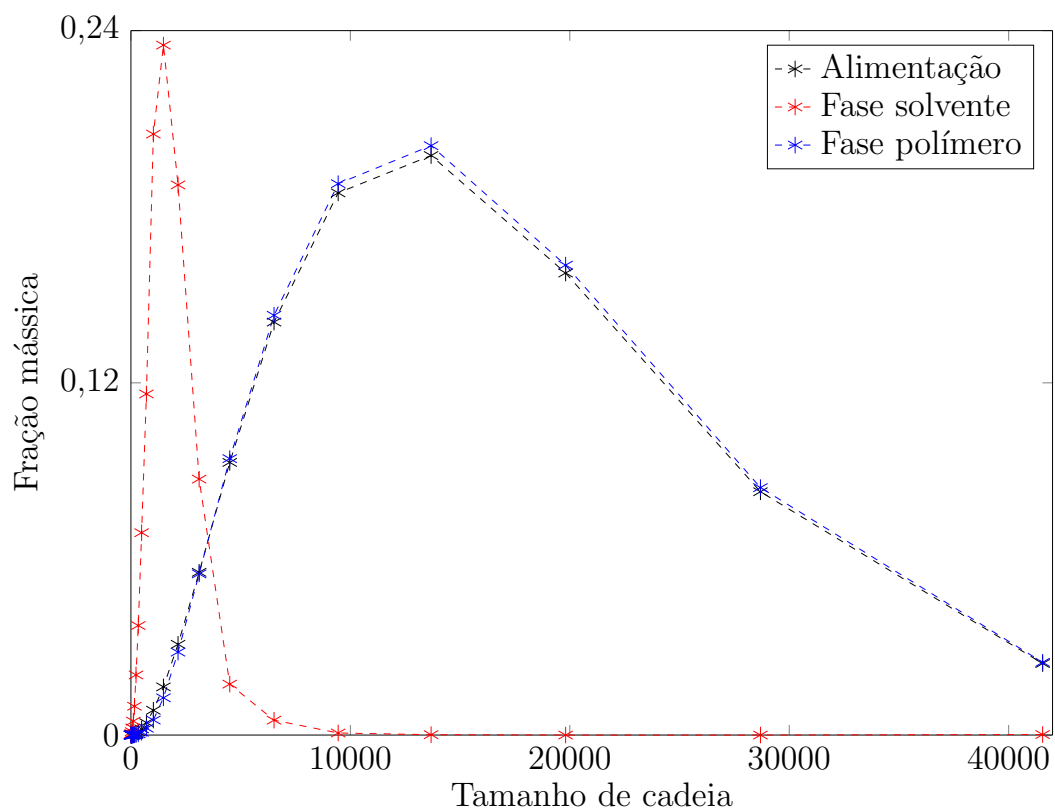


(b)

Figura 4.12: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H2-31 (artigo 1). $\chi = 0,5352$.

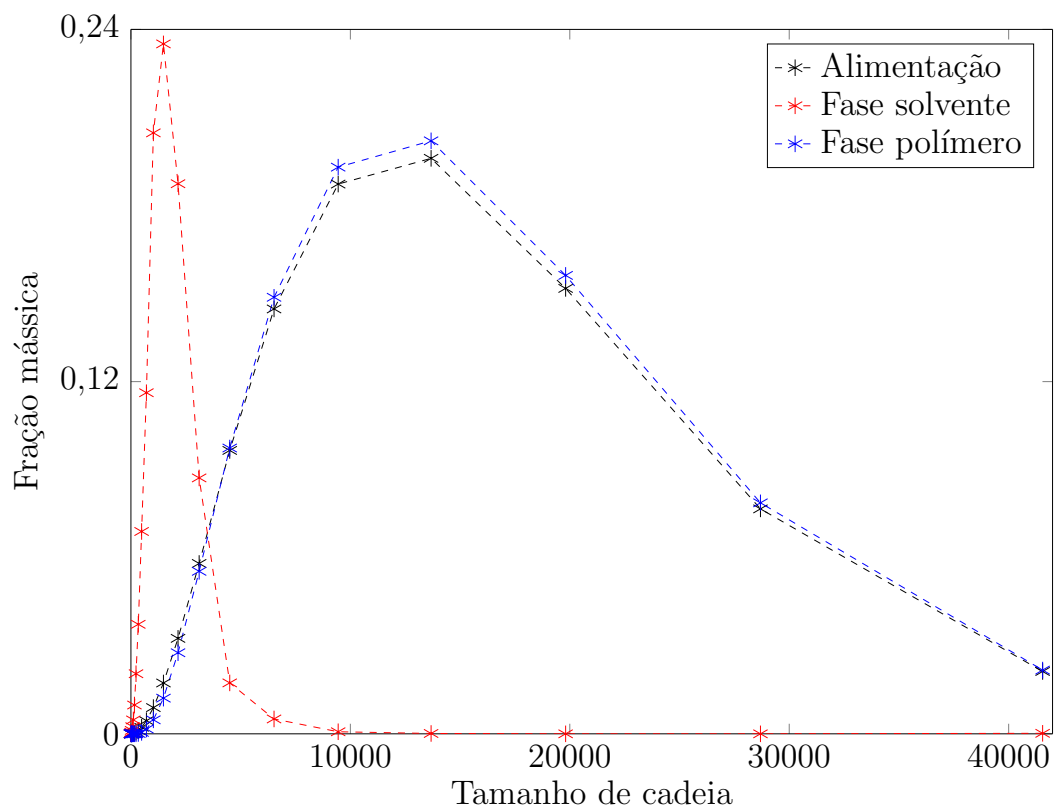


(a)

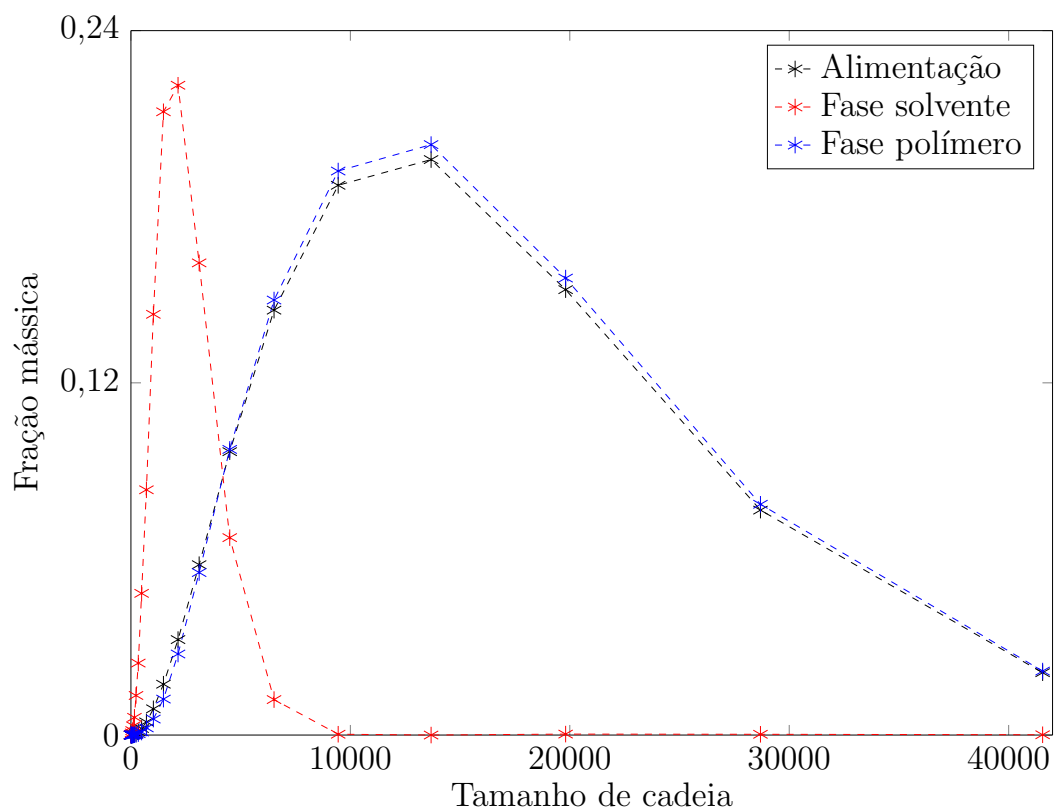


(b)

Figura 4.13: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H3-8 (artigo 1). $\chi = 0,5304$.

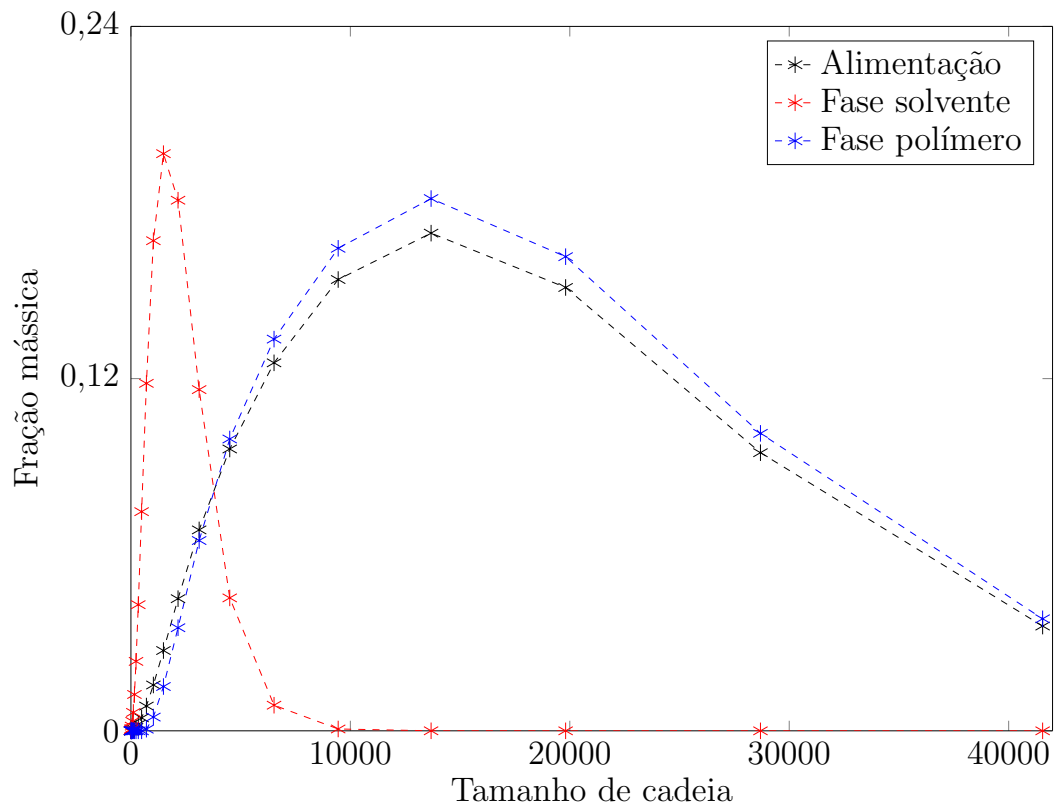


(a)

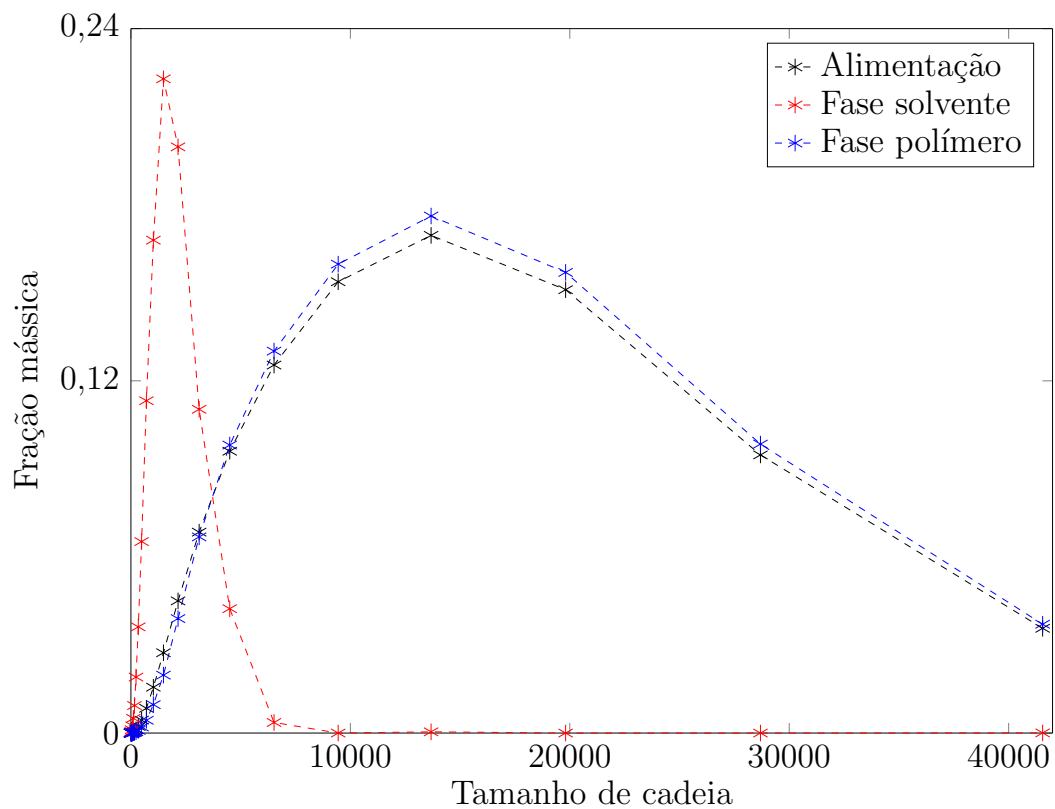


(b)

Figura 4.14: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H4-32 (artigo 1). $\chi = 0,5265$.

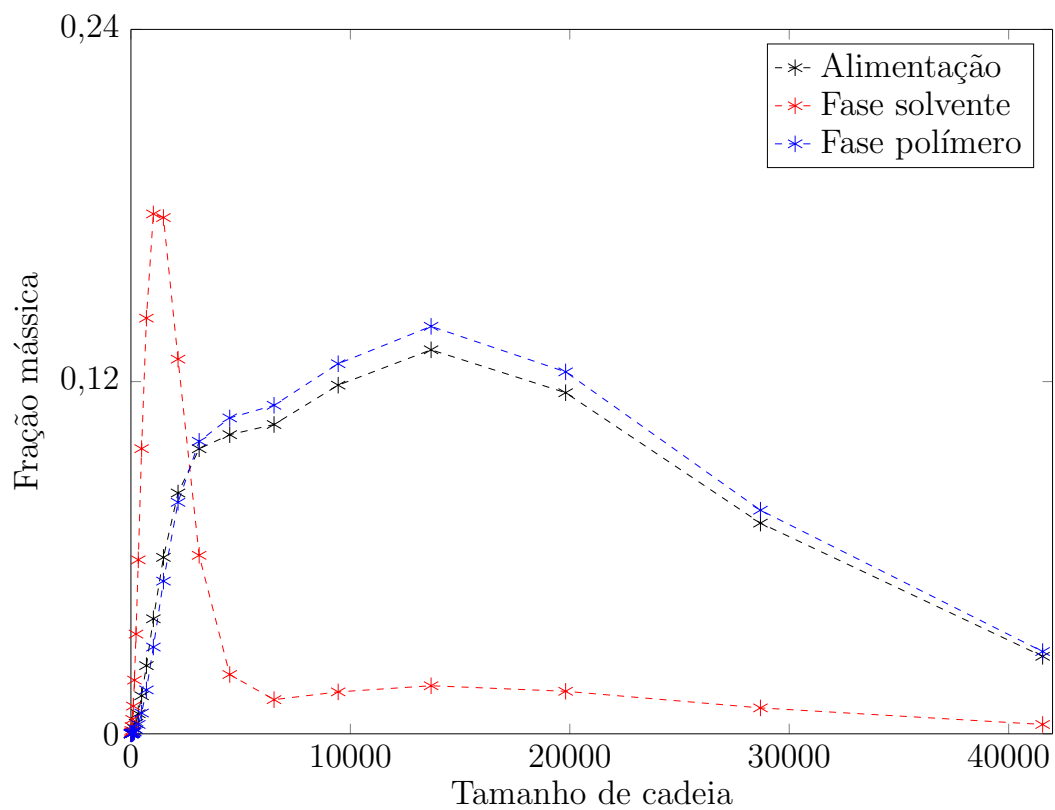


(a)

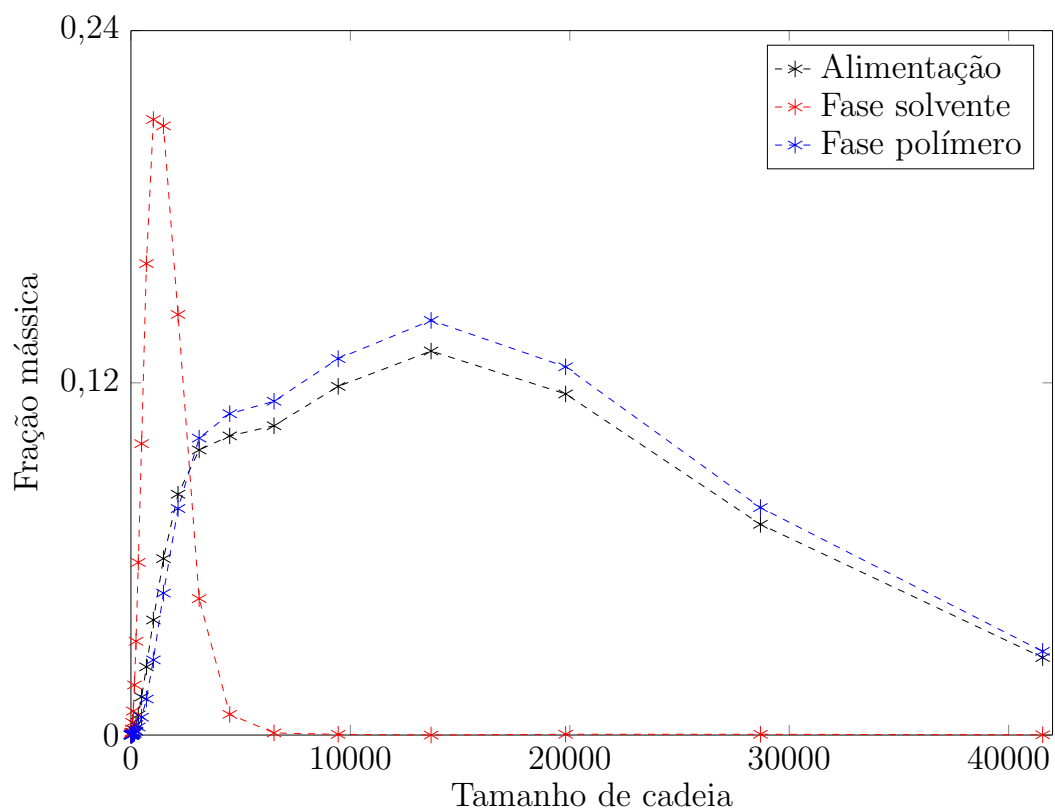


(b)

Figura 4.15: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H5-29 (artigo 1). $\chi = 0,5269$.

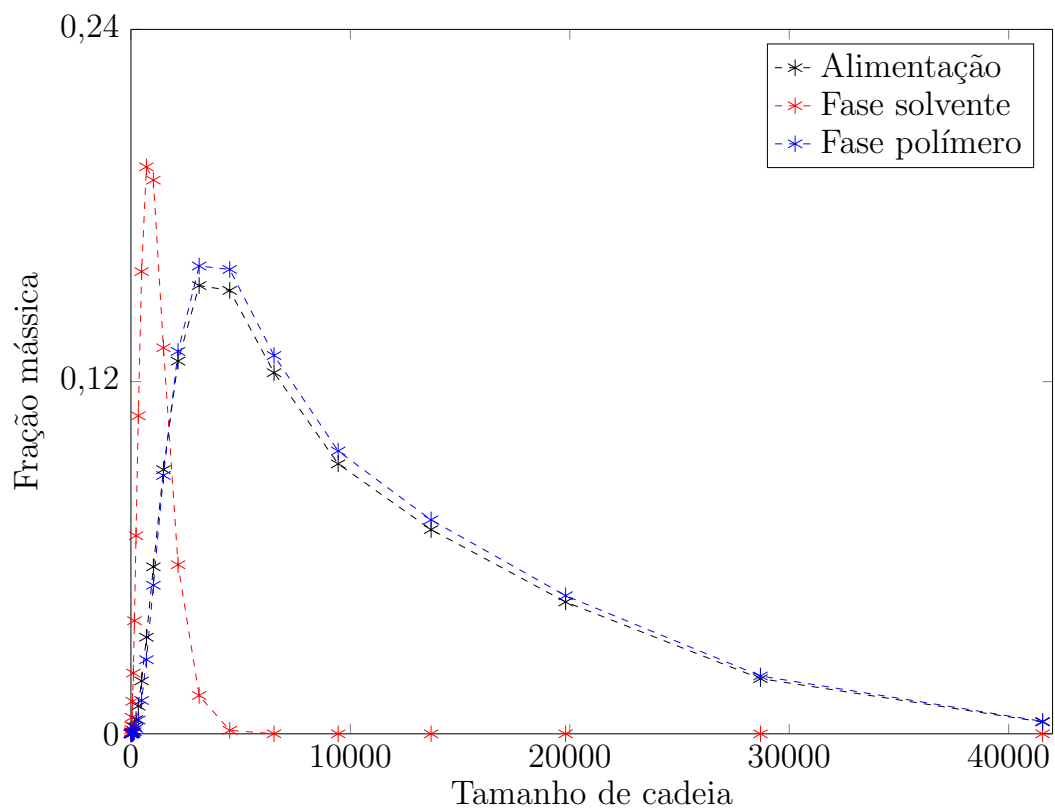


(a)

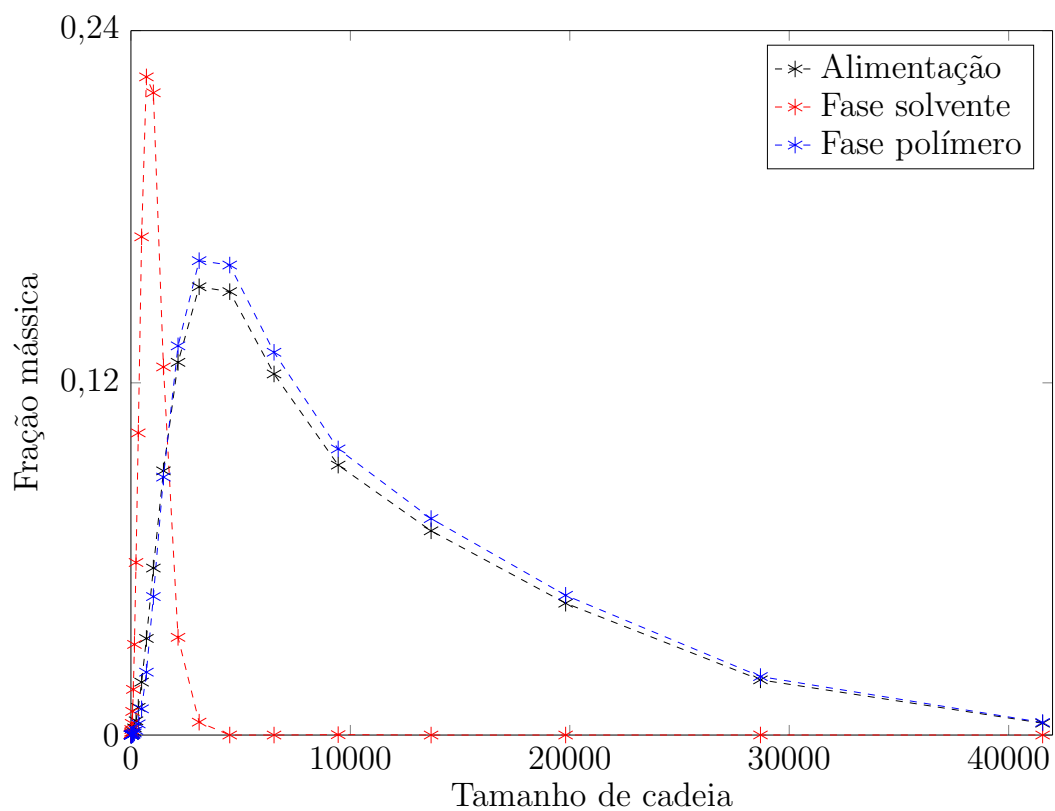


(b)

Figura 4.16: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H6-13 (artigo 1). $\chi = 0,5302$.



(a)



(b)

Figura 4.17: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H8-11 (artigo 1). $\chi = 0,5409$.

Tabela 4.2: Resultados da estimação de parâmetros para os polímeros do artigo 1.

<i>tag</i>	Mw ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	XS (%)	χ	F_{obj}	σ_{sol}	σ_{pol}
H1-9	582261	3,98	0,5168	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
H2-31	242779	4,58	0,5352	$1,19 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$
H3-8	349674	4,59	0,5304	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$9,09 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
H4-32	514920	3,43	0,5265	$9,26 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$
H5-29	540133	6,67	0,5269	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$3,88 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$
H6-13	435169	6,48	0,5302	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$8,42 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$
H8-11	246094	4,53	0,5409	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$9,16 \cdot 10^{-4}$

Tendo em mãos os parâmetros estimados, pode-se avaliar como χ se relaciona com a massa molar ponderal média Mw e a fração XS (uma medida indireta da qualidade do polímero) das amostras. Essas relações estão ilustradas Figuras 4.18 e 4.19.

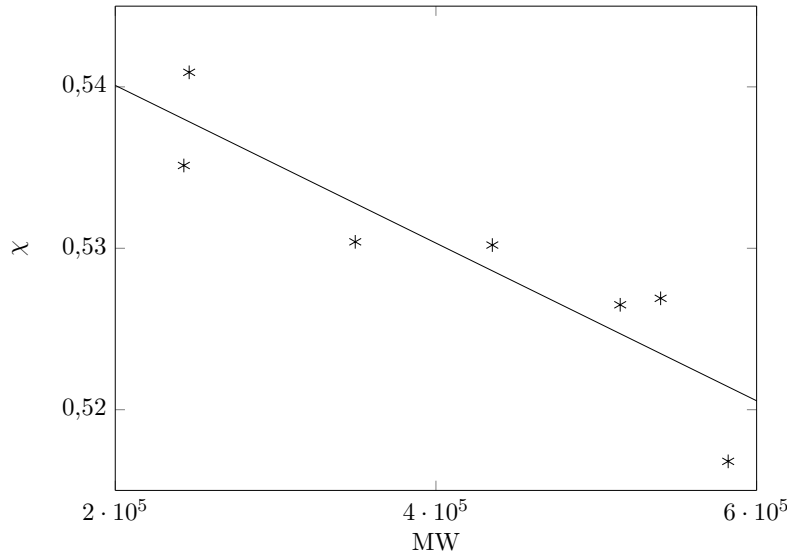


Figura 4.18: Relação entre χ e Mw para as amostras descritas no artigo 1. Coeficiente de correlação $R = -0,9041$.

Percebe-se claramente que o parâmetro de interação χ apresenta certa dependência com a massa molar (diminui conforme a massa molar aumenta), enquanto a relação com XS parece não existir. Essa é uma importante observação, já que é possível admitir que o parâmetro de interação de Flory-Huggins não depende da qualidade do polímero produzido (expressa pela fração XS), mas do tamanho médio das cadeias poliméricas presentes na mistura. Essa é uma observação também surpreendente, no sentido de que a literatura da área admite que as diferenças de solubilidade (e, por extensão, de χ) são devidas principalmente aos diferentes teores de atático da amostra original. Os dados obtidos parecem sugerir que o efeito da

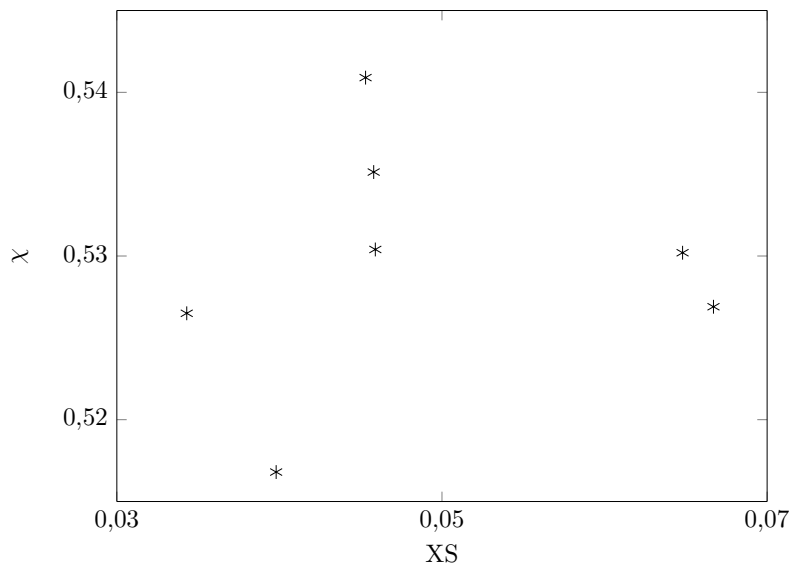


Figura 4.19: Relação entre χ e XS para as amostras descritas no artigo 1. Coeficiente de correlação $R = 0,1141$.

distribuição de massas molares exerce papel relevante nos ensaios de XS. É também surpreendente observar a tendência significativa de redução de χ com o aumento da massa molar. Esse efeito pode ser resultante de polidispersão ou pode refletir uma questão mais profunda, de natureza termodinâmica, já que a mudança da massa molar pode de fato afetar a interação das cadeias poliméricas com o solvente, por conta dos bem conhecidos efeitos de envelhecimento das cadeias e da perda de graus de liberdade de movimentação das cadeias (RUDIN, 1998).

Um questionamento pode surgir em relação ao procedimento numérico adotado e relacionado à escolha do número de pseudocomponentes usados para representar a distribuição de massas molares (24 componentes na distribuição e 1 solvente, totalizando um sistema com 25 componentes). Para justificar essa escolha, apresenta-se na Figura 4.20 os valores dos parâmetros de interação χ obtidos em problemas de estimação distintos conduzidos com números de pseudocomponentes diferentes, para o polímero H2-31. Percebe-se que após 24 pseudocomponentes ocorreu apenas pequenas flutuações, aparentemente de caráter numérico, em torno da quarta casa decimal do valor de χ . Tal tendência se repete em todos os demais polímeros analisados e, portanto, justifica a escolha do número de 24 pseudocomponentes para a discretização da distribuição. Além disso, fica claro que o efeito observado na Figura 4.18 nada tem a ver com a discretização proposta.

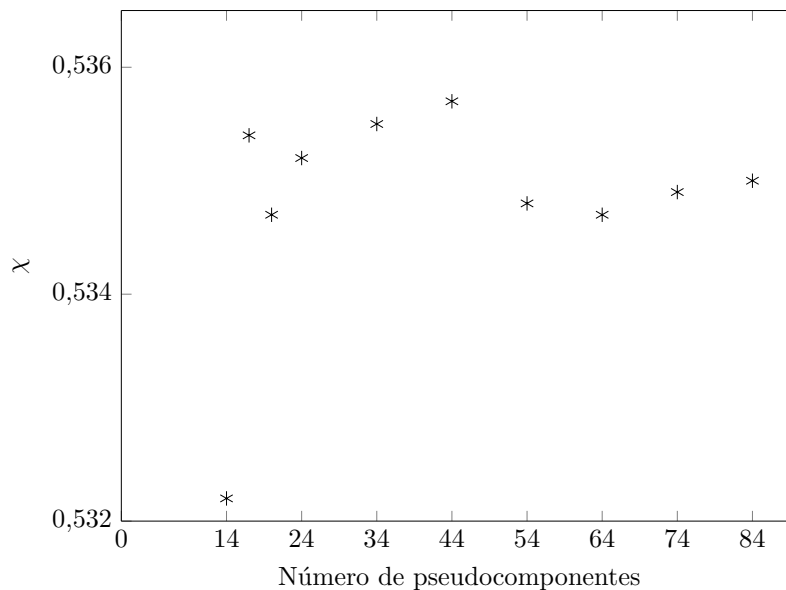
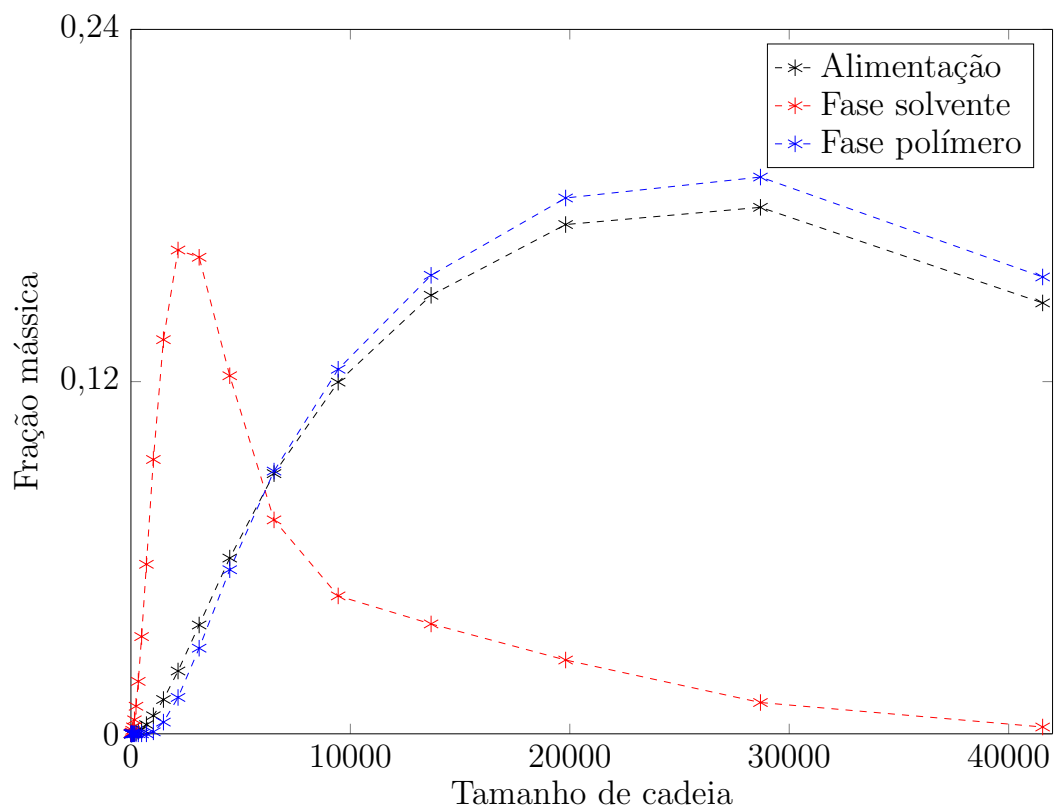


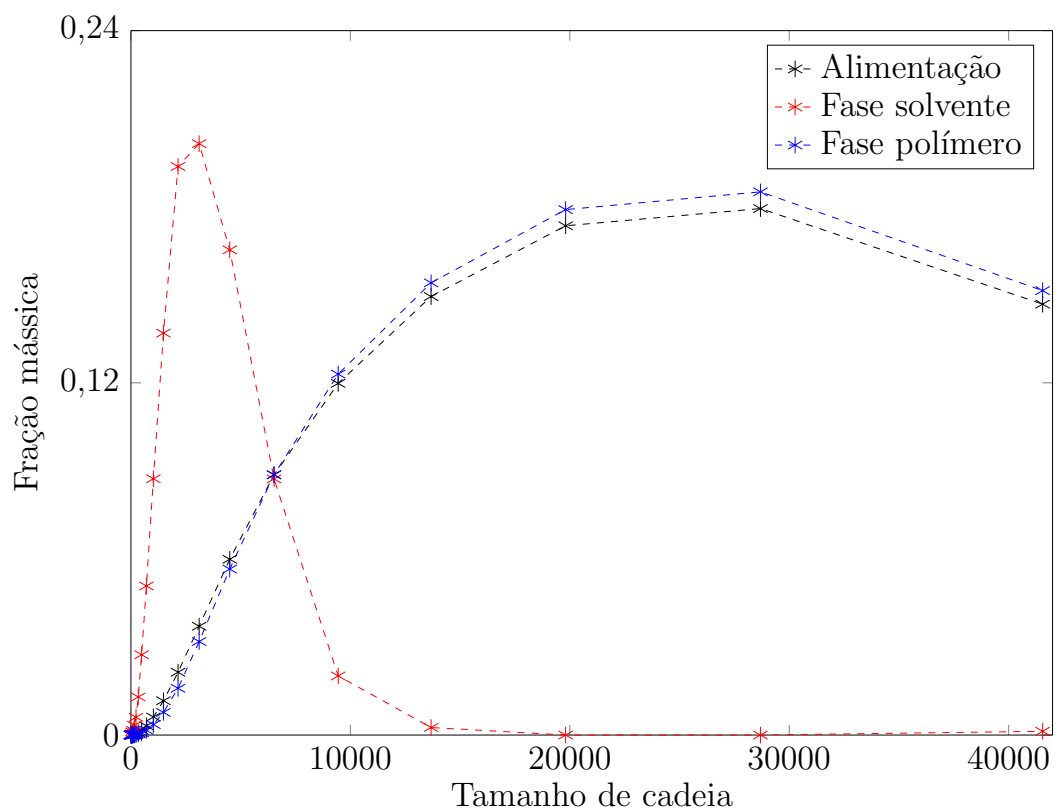
Figura 4.20: Valores de χ obtidos para diversos números de pseudocomponentes (polímero H2-31, artigo 1).

4.2.2 Artigo 2 (MATOS *et al.*, 2002)

Os resultados obtidos para os homopolímeros relatados no artigo 2 (MATOS *et al.*, 2002), preparados por meio de polimerizações em massa usando um catalisador Ziegler-Natta de quarta geração de alta atividade, são apresentados a seguir. Dados de dez amostras foram utilizados na etapa de estimação. Os resultados encontram-se nas Figuras 4.21–4.30 e na Tabela 4.3. O comportamento observado foi muito semelhante ao observado com os dados do artigo 1, inclusive com a mesma tendência de superestimação do pico da curva da fase solvente.

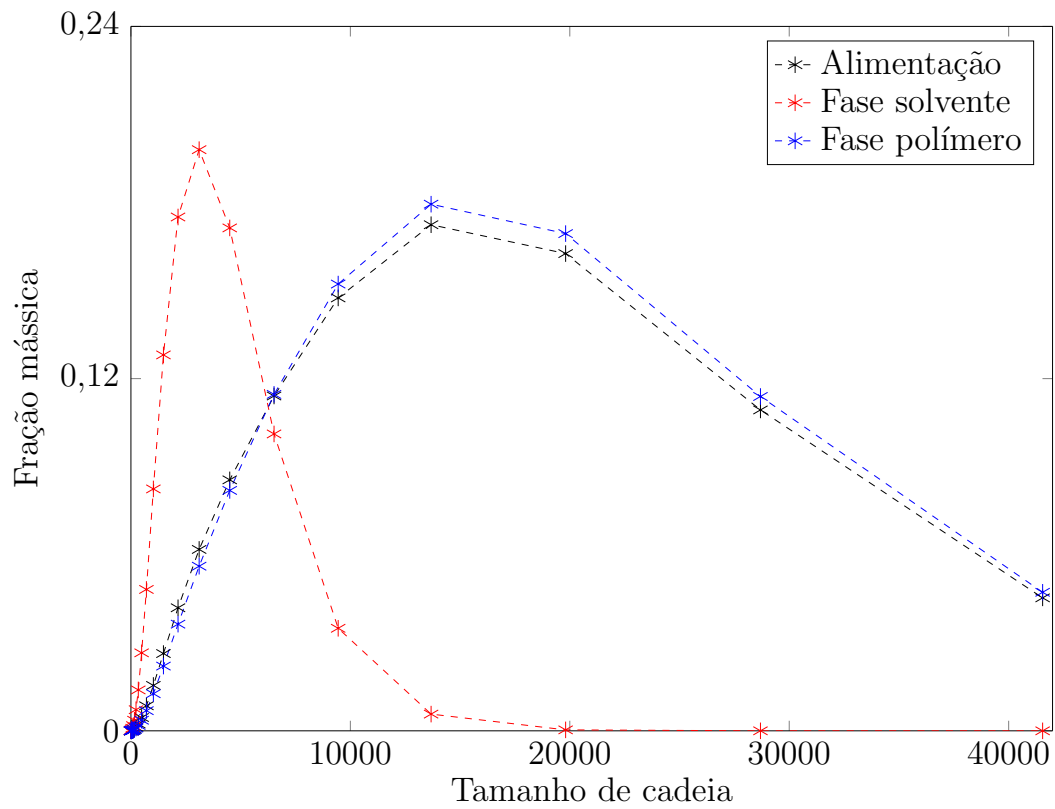


(a)

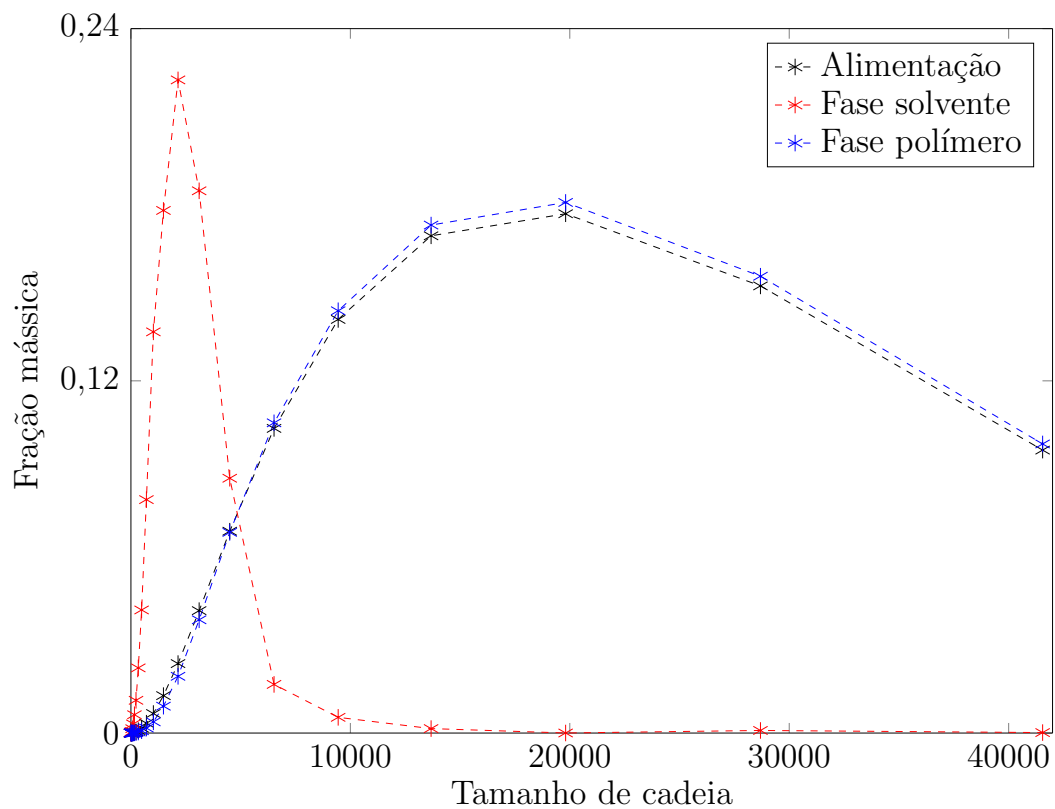


(b)

Figura 4.21: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H1 (artigo 2). $\chi = 0,5199$.

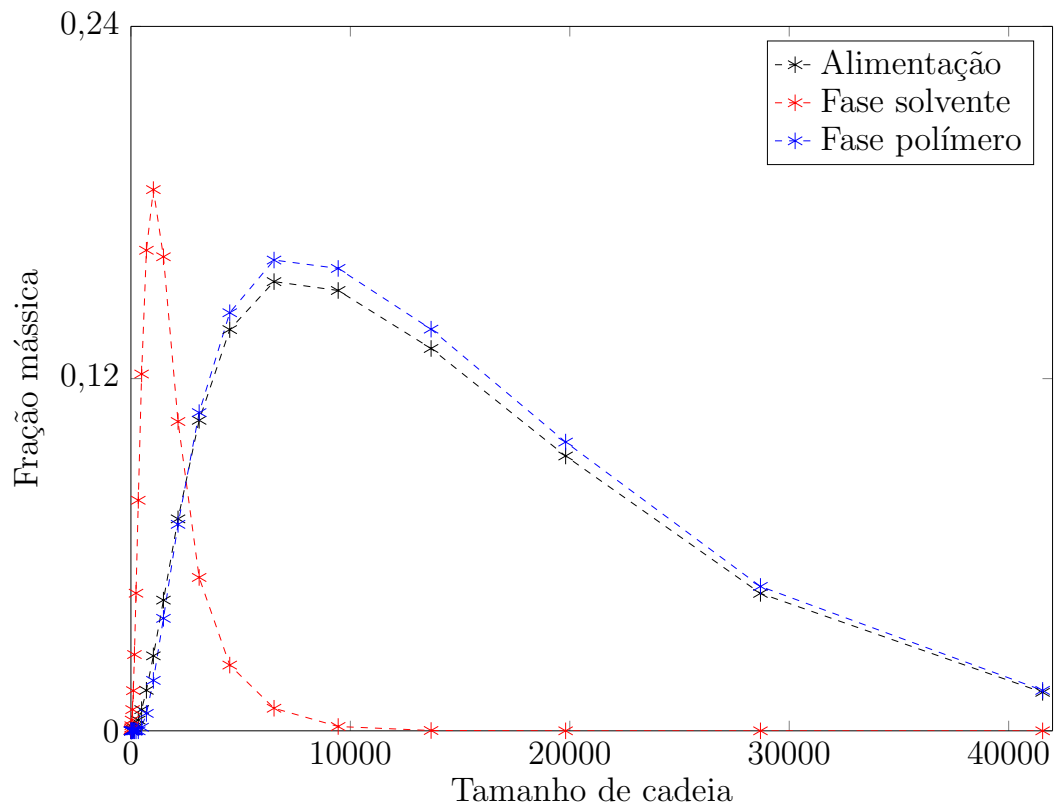


(a)

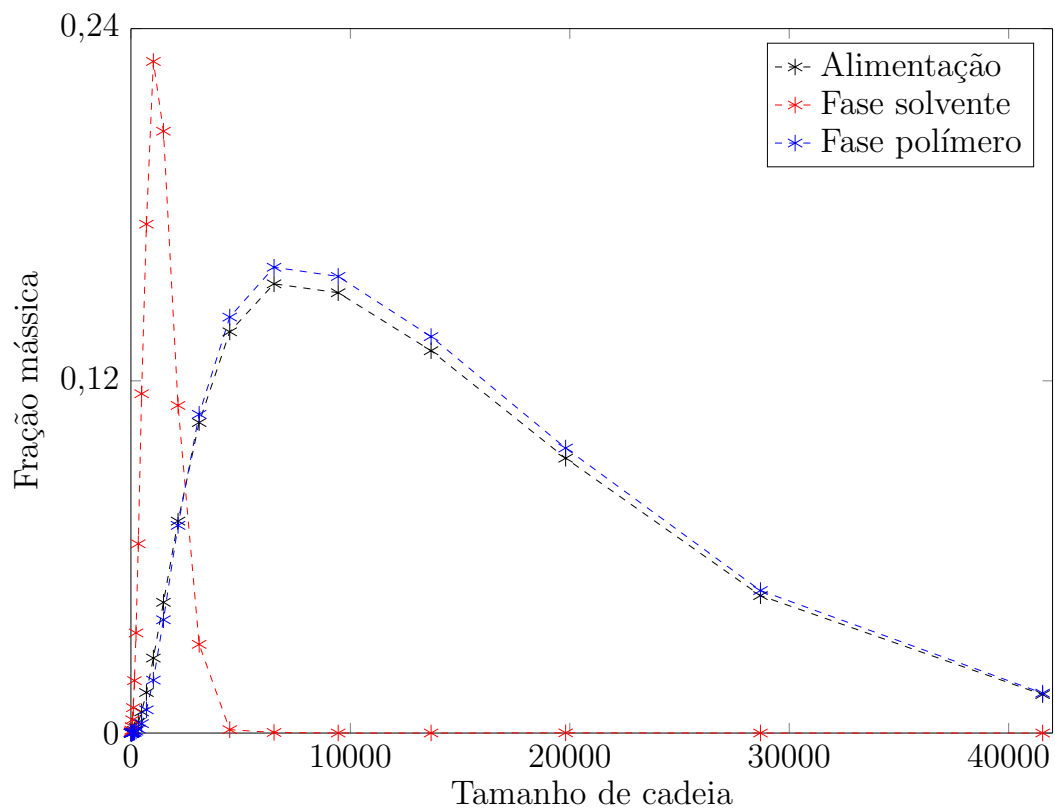


(b)

Figura 4.22: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H2 (artigo 2). $\chi = 0,5244$.

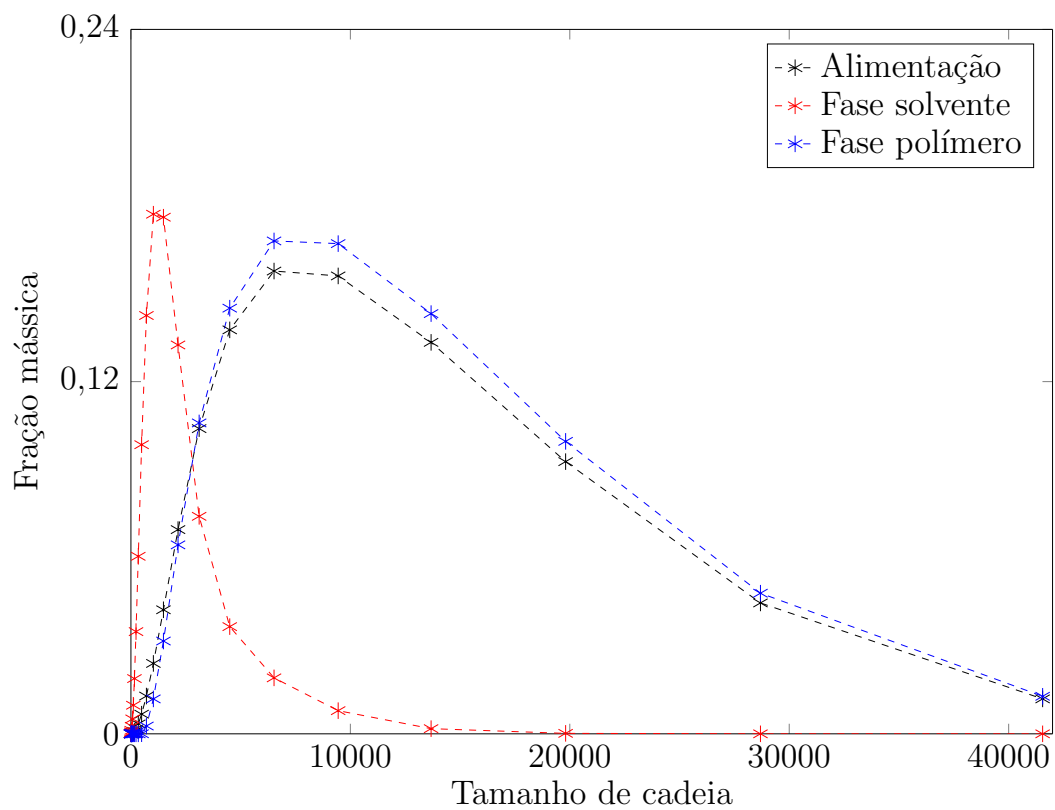


(a)

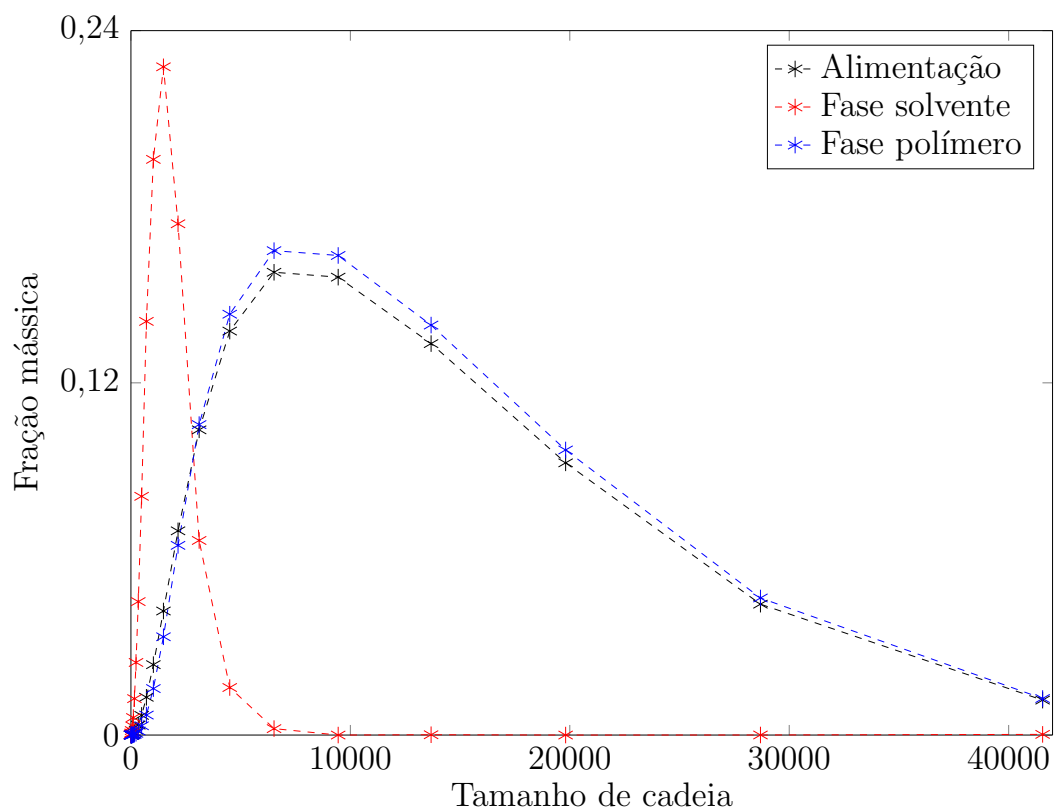


(b)

Figura 4.23: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H3 (artigo 2). $\chi = 0,5350$.

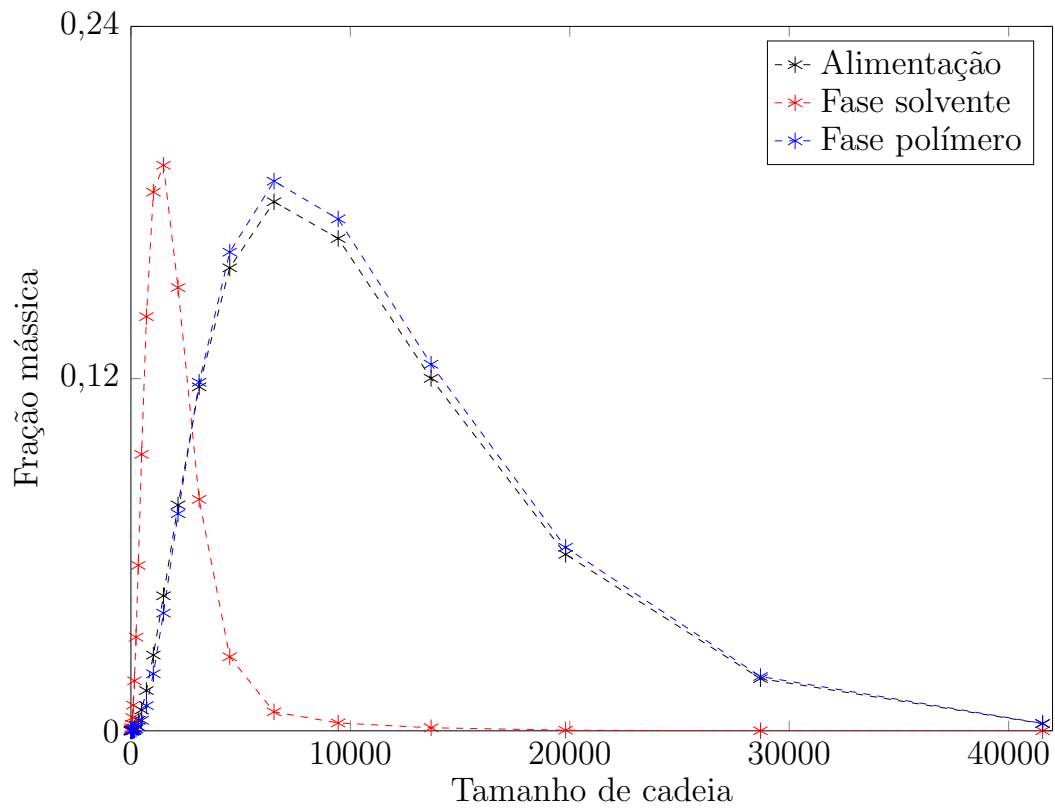


(a)

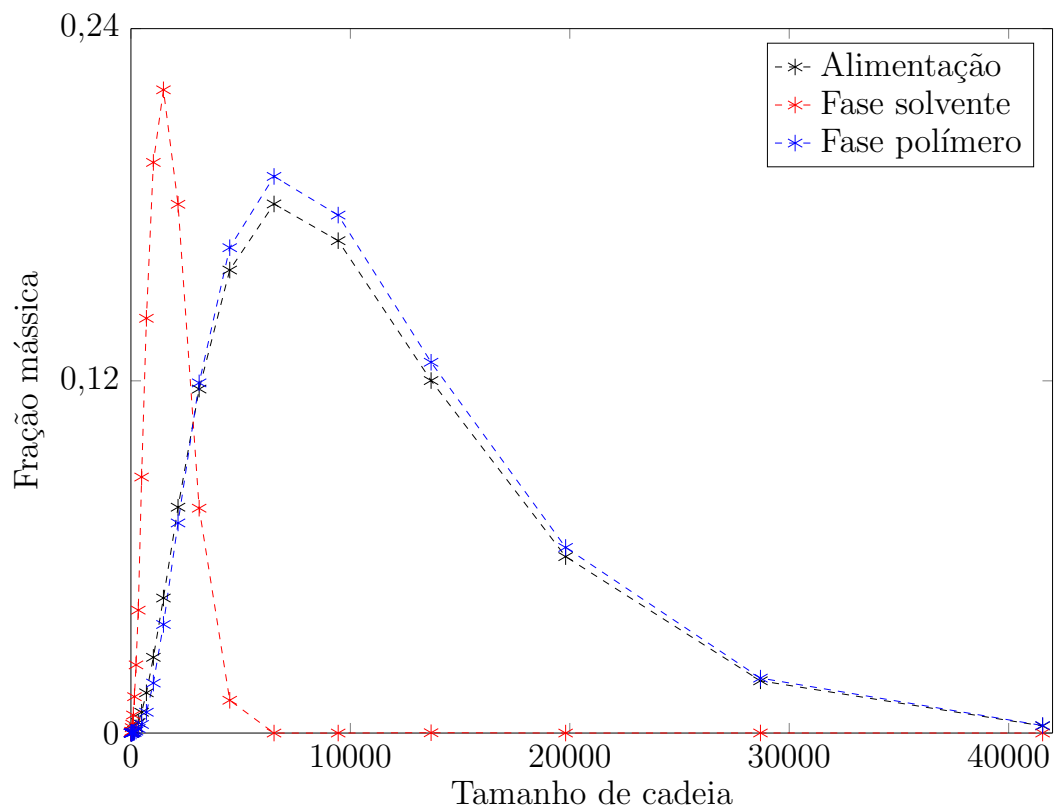


(b)

Figura 4.24: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H4 (artigo 2). $\chi = 0,5308$.

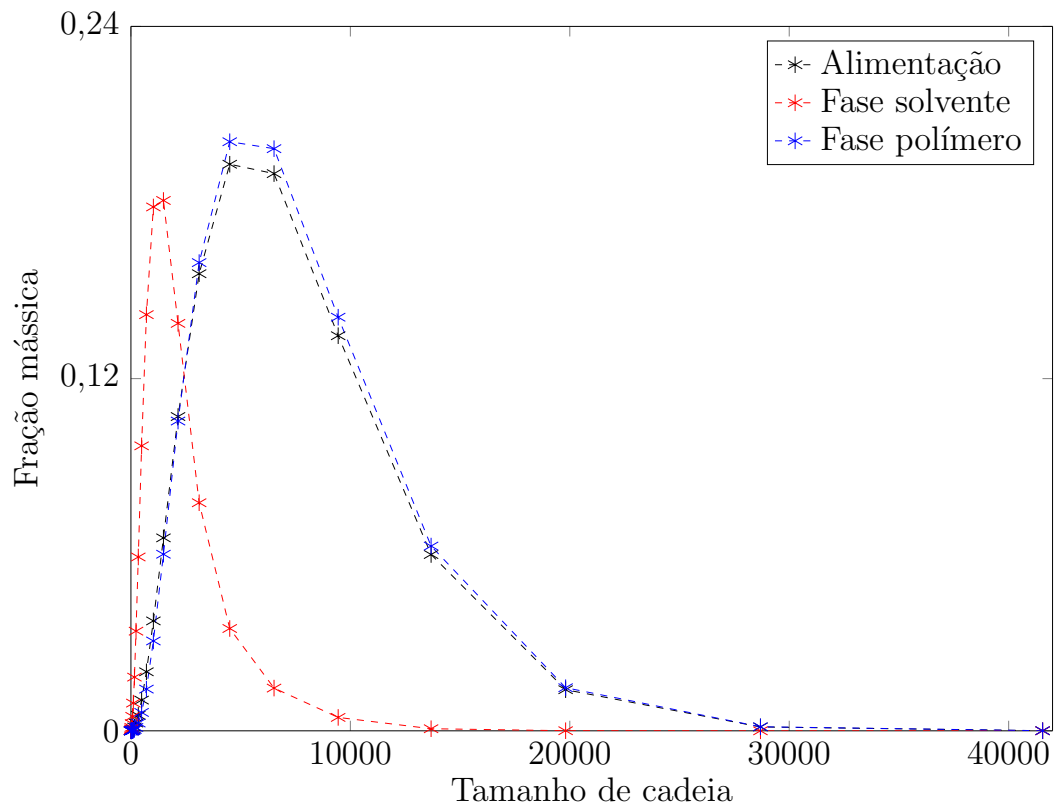


(a)

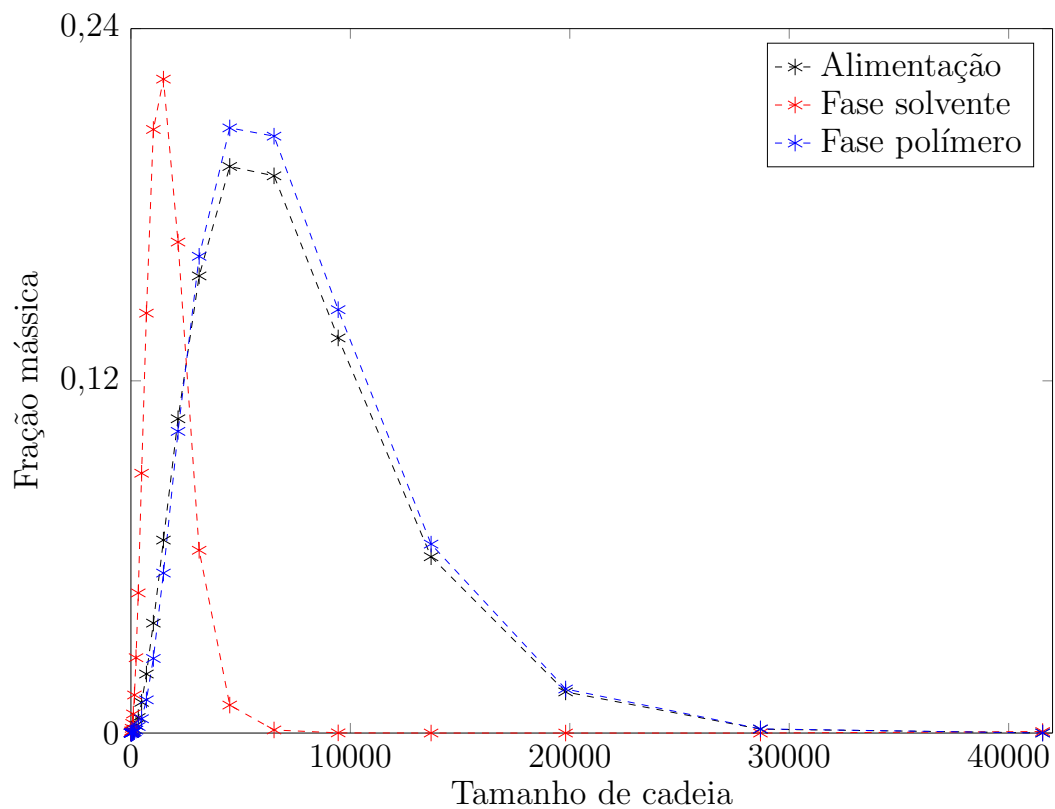


(b)

Figura 4.25: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H5 (artigo 2). $\chi = 0,5302$.

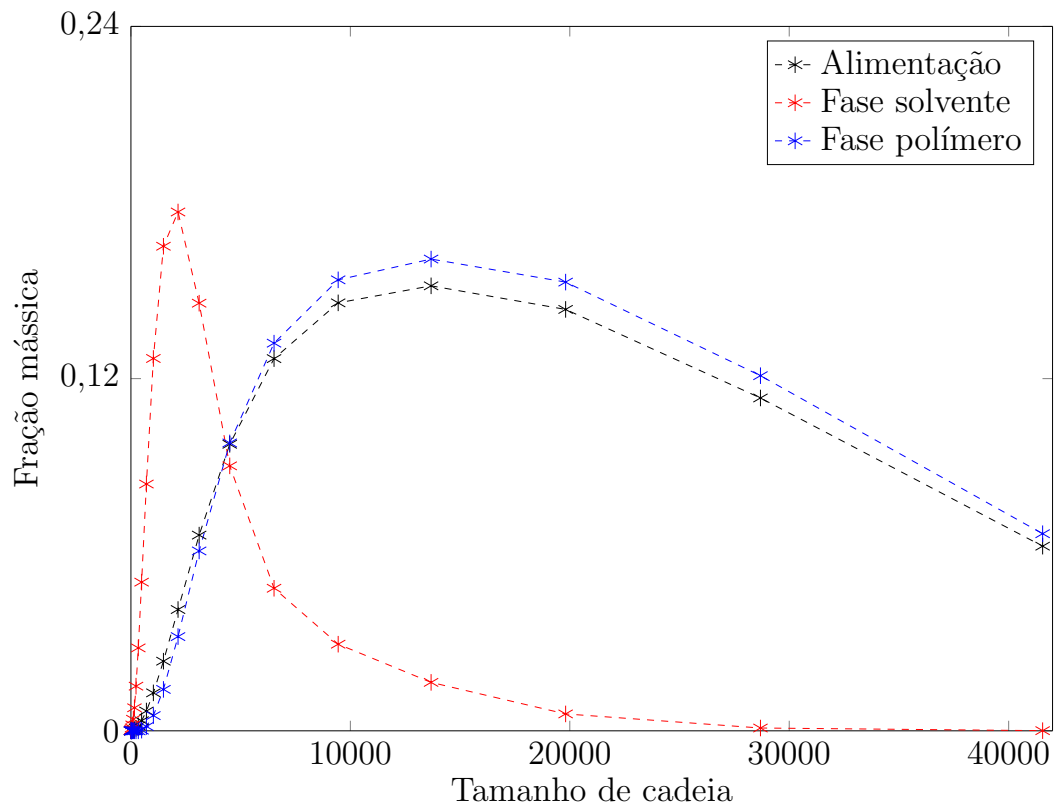


(a)

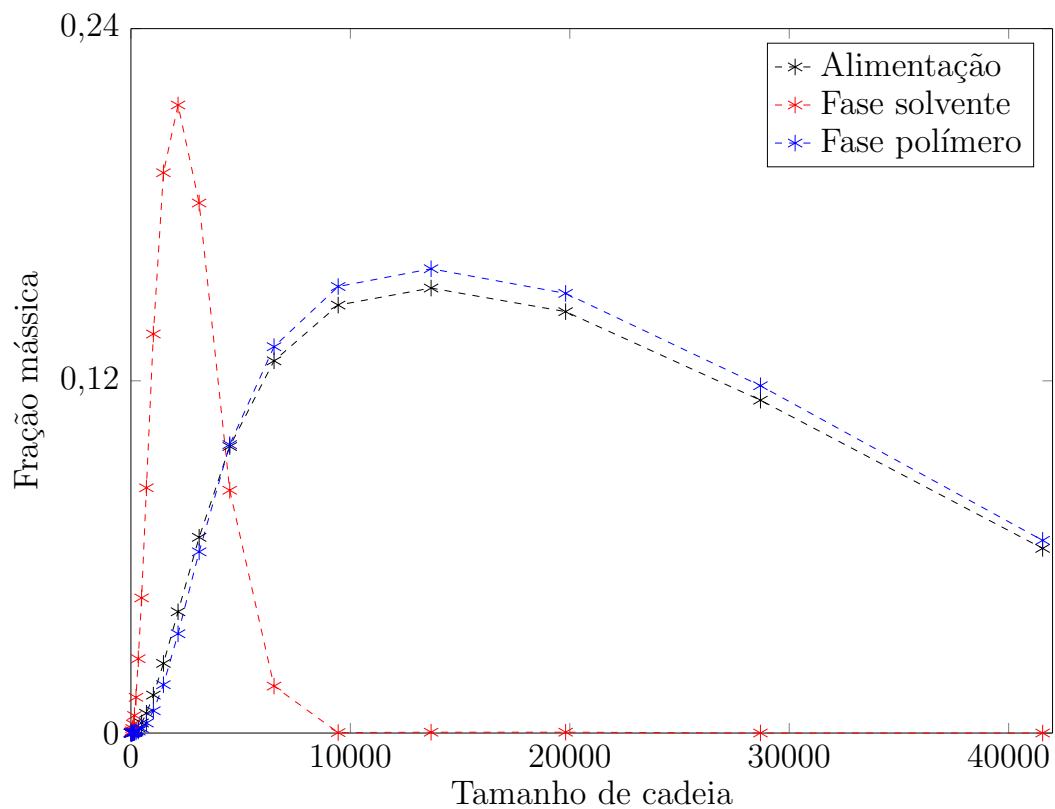


(b)

Figura 4.26: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H6 (artigo 2). $\chi = 0,5307$.

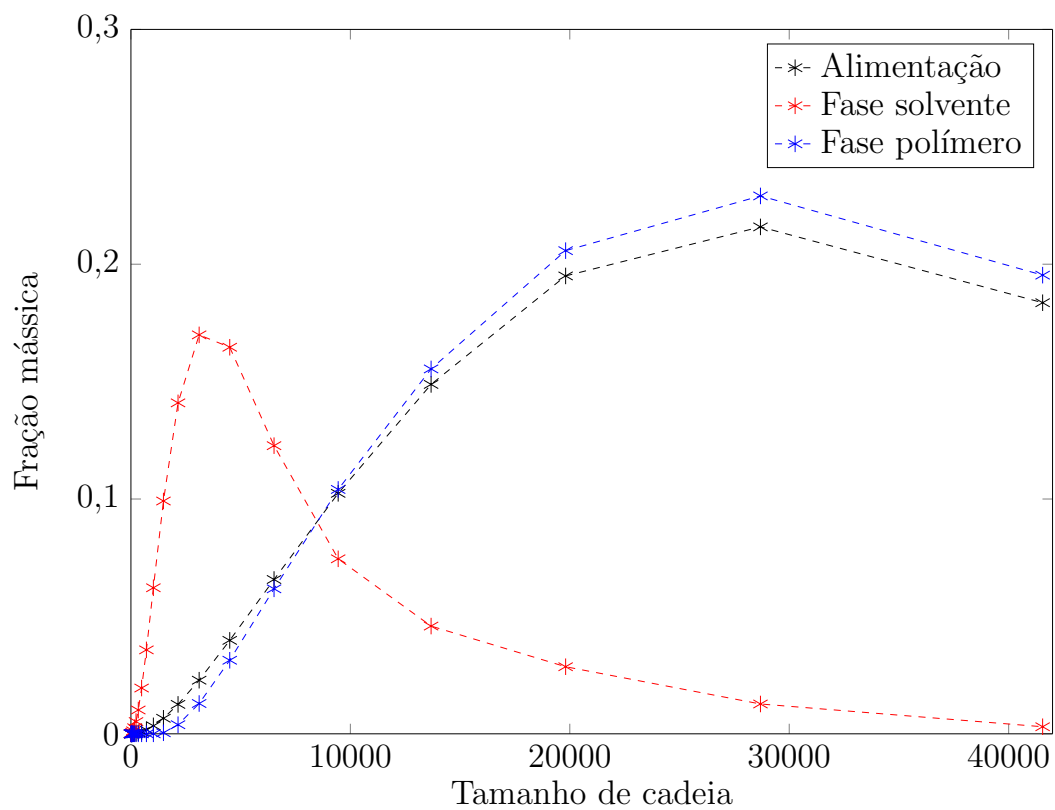


(a)

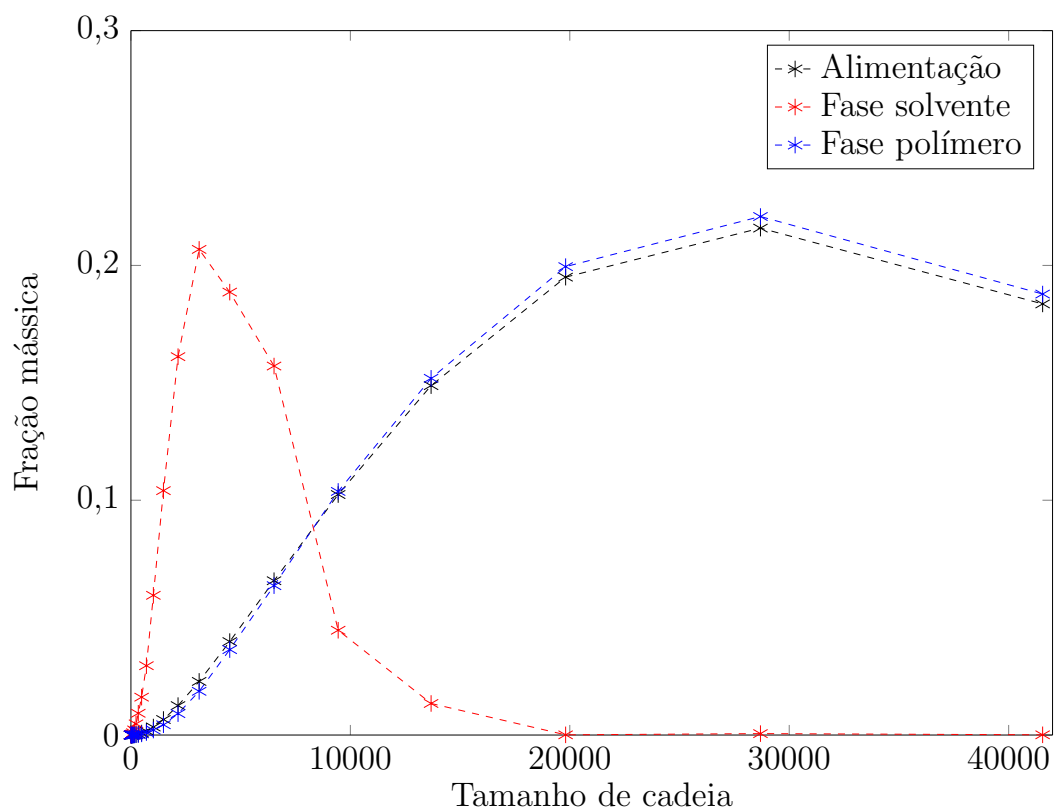


(b)

Figura 4.27: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H7 (artigo 2). $\chi = 0,5239$.

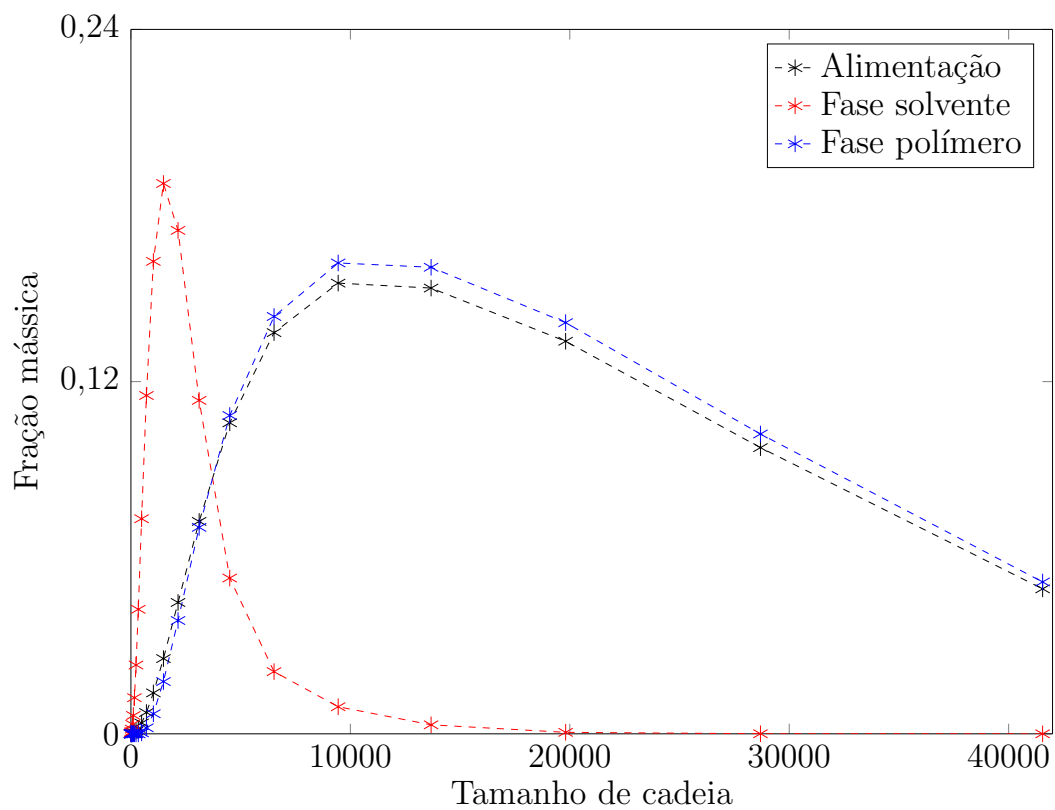


(a)

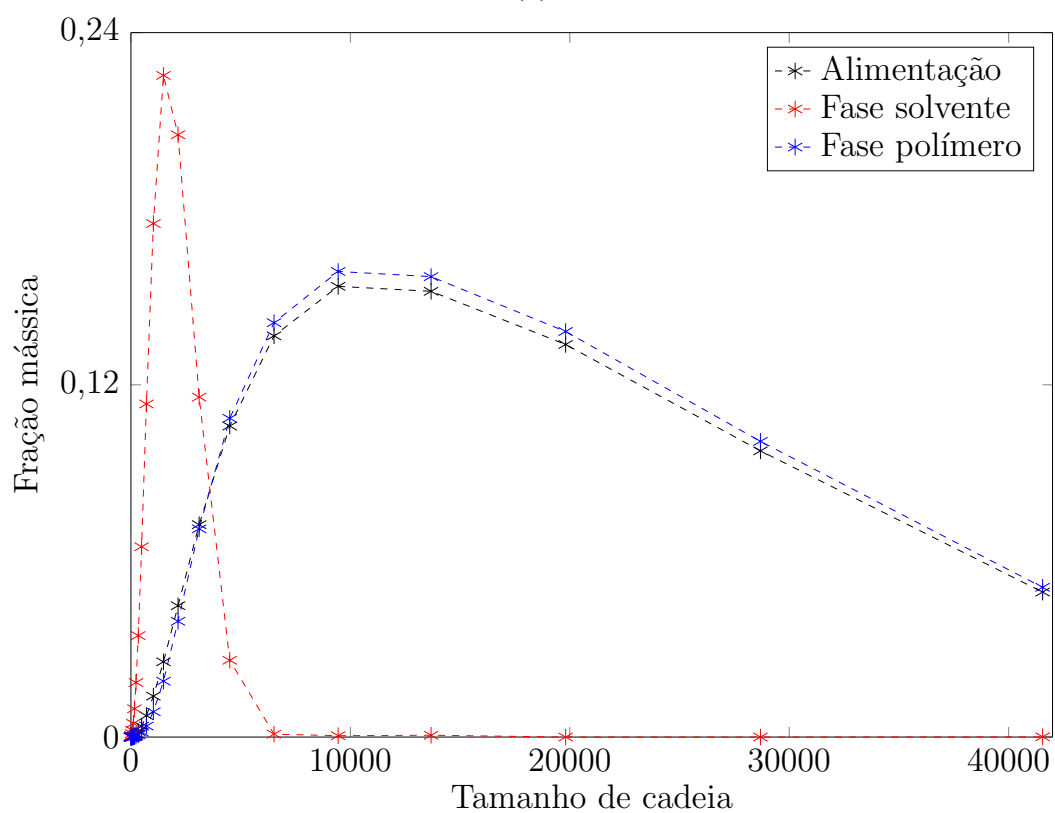


(b)

Figura 4.28: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H8 (artigo 2). $\chi = 0,5173$.

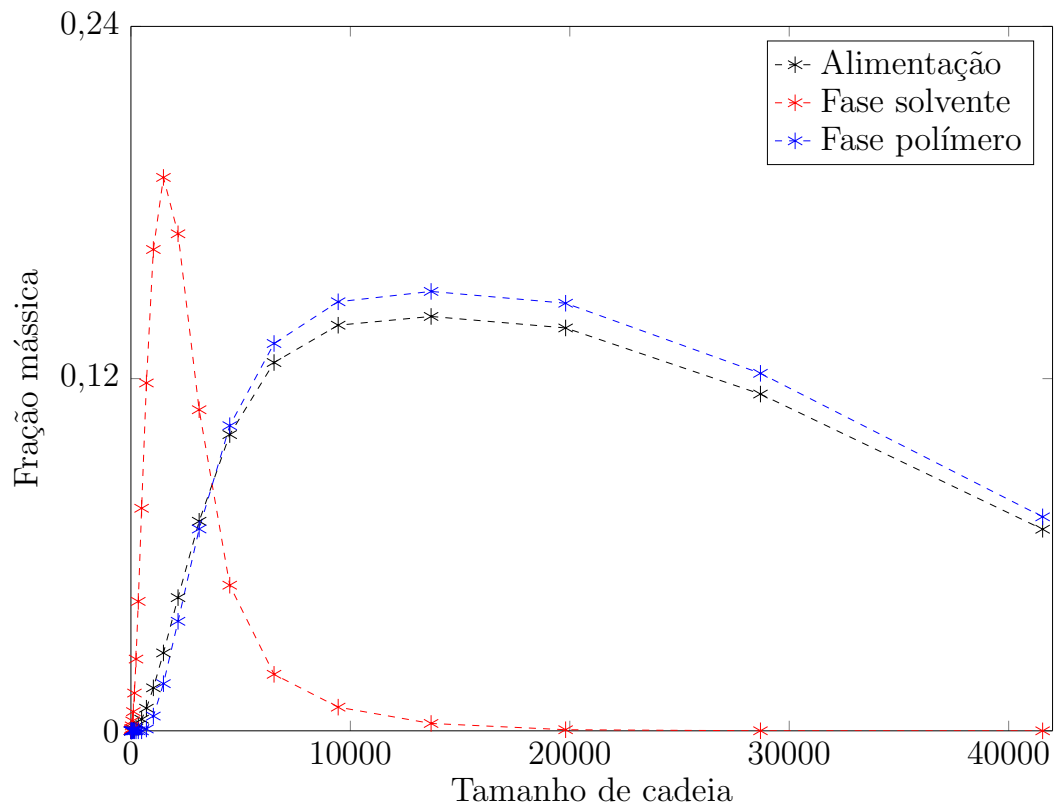


(a)

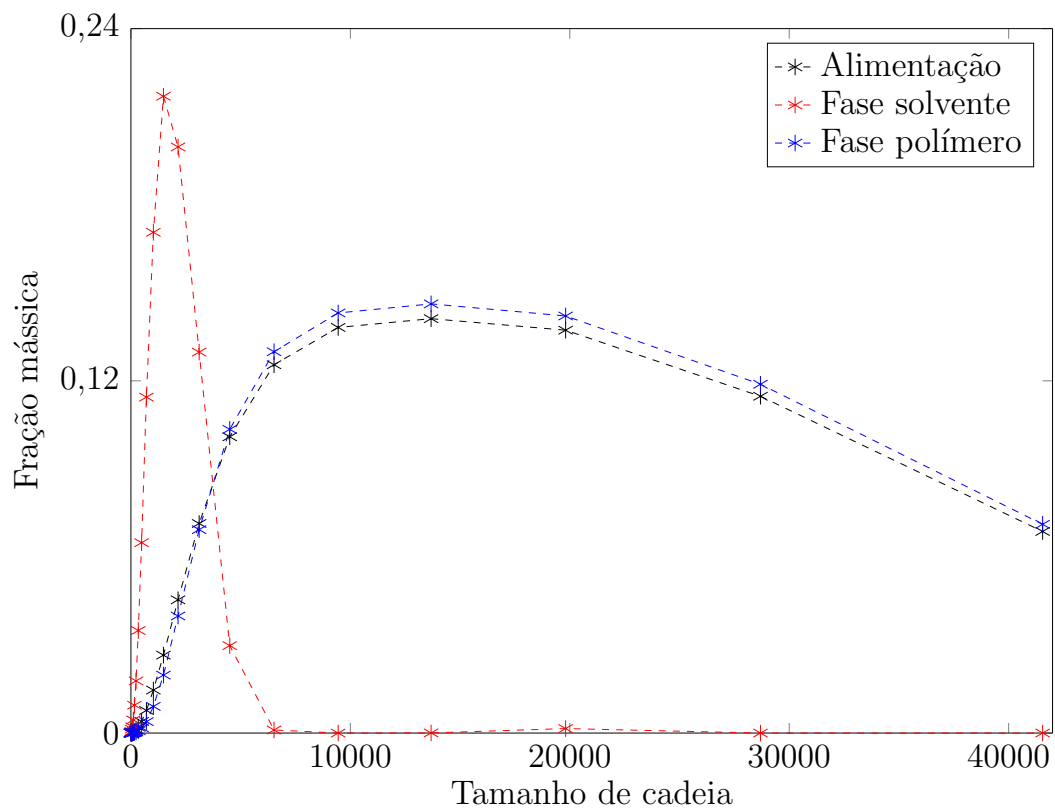


(b)

Figura 4.29: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H9 (artigo 2). $\chi = 0,5283$.



(a)



(b)

Figura 4.30: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero H11 (artigo 2). $\chi = 0,5279$.

Tabela 4.3: Resultados da estimação de parâmetros para os polímeros do artigo 2.

<i>tag</i>	Mw $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$	XS (%)	χ	F_{obj}	σ_{sol}	σ_{pol}
H1	865	5,30	0,5199	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
H2	730	7,89	0,5244	$7,02 \cdot 10^{-3}$	$9,53 \cdot 10^{-3}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$
H3	396	4,96	0,5350	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$
H4	395	7,26	0,5308	$6,37 \cdot 10^{-3}$	$9,39 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$
H5	313	3,86	0,5302	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$	$8,38 \cdot 10^{-4}$
H6	202	4,61	0,5307	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$8,29 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
H7	600	6,21	0,5239	$5,72 \cdot 10^{-3}$	$8,92 \cdot 10^{-3}$	$9,83 \cdot 10^{-4}$
H8	977	5,49	0,5173	$6,82 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
H9	559	4,52	0,5283	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$7,32 \cdot 10^{-3}$	$7,47 \cdot 10^{-4}$
H11	603	5,86	0,5279	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$

Nas Figuras 4.31 e 4.32 são apresentadas as curvas χ vs. Mw e χ vs. XS para o artigo 2. Percebe-se novamente certa dependência inversa entre χ e Mw e ausência de dependência entre χ e XS. É interessante notar que o polímero 1 tem menor grau de isotaticidade do que o polímero 2, mas os valores de χ ao que parece não são afetados por isso, já que se encontram aproximadamente na mesma faixa. Apesar disso, na Figura 4.33, em que se plota as relações apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.31 em um mesmo gráfico, percebe-se que há uma diferença na relação entre χ e Mw dos dois materiais poliméricos.

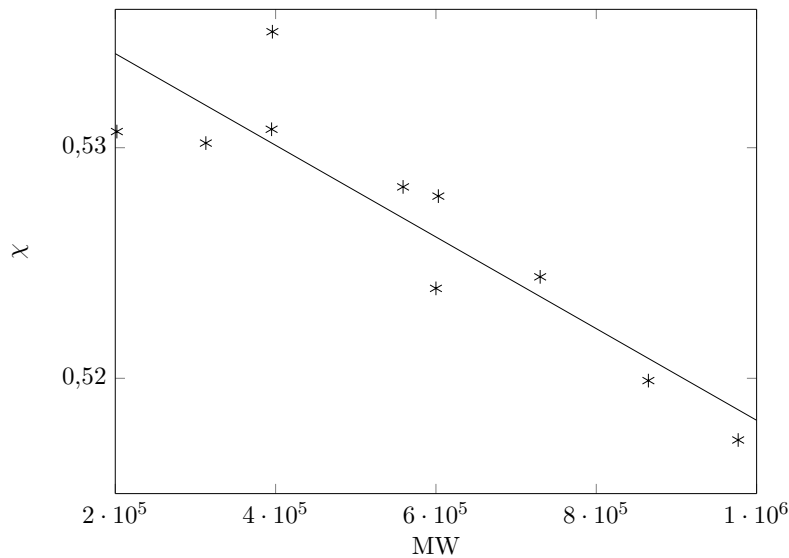


Figura 4.31: Relação entre χ e Mw para as amostras descritas no artigo 2. Coeficiente de correlação $R = -0,8984$.

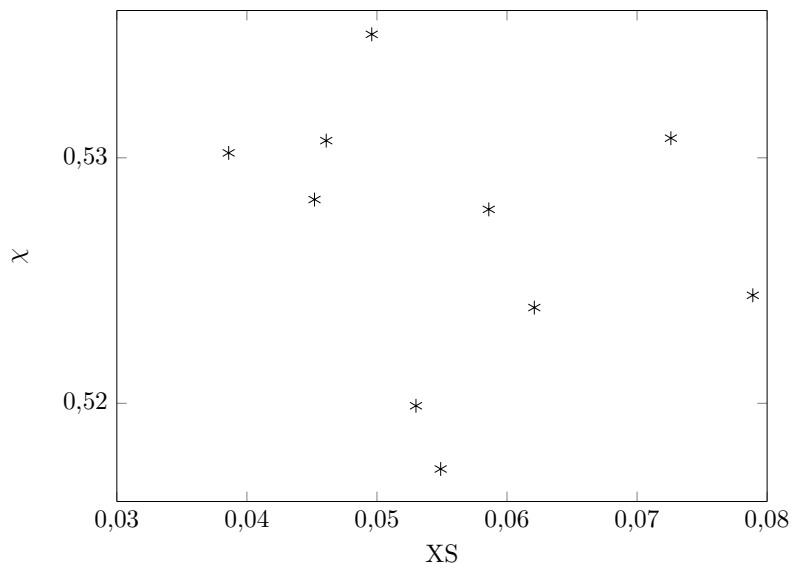


Figura 4.32: Relação entre χ e XS para as amostras descritas no artigo 2. Coeficiente de correlação $R = -0,2268$.

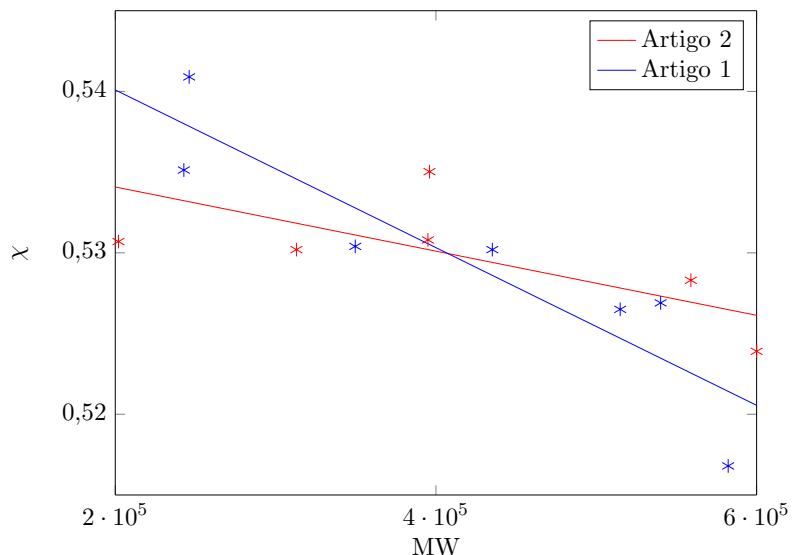
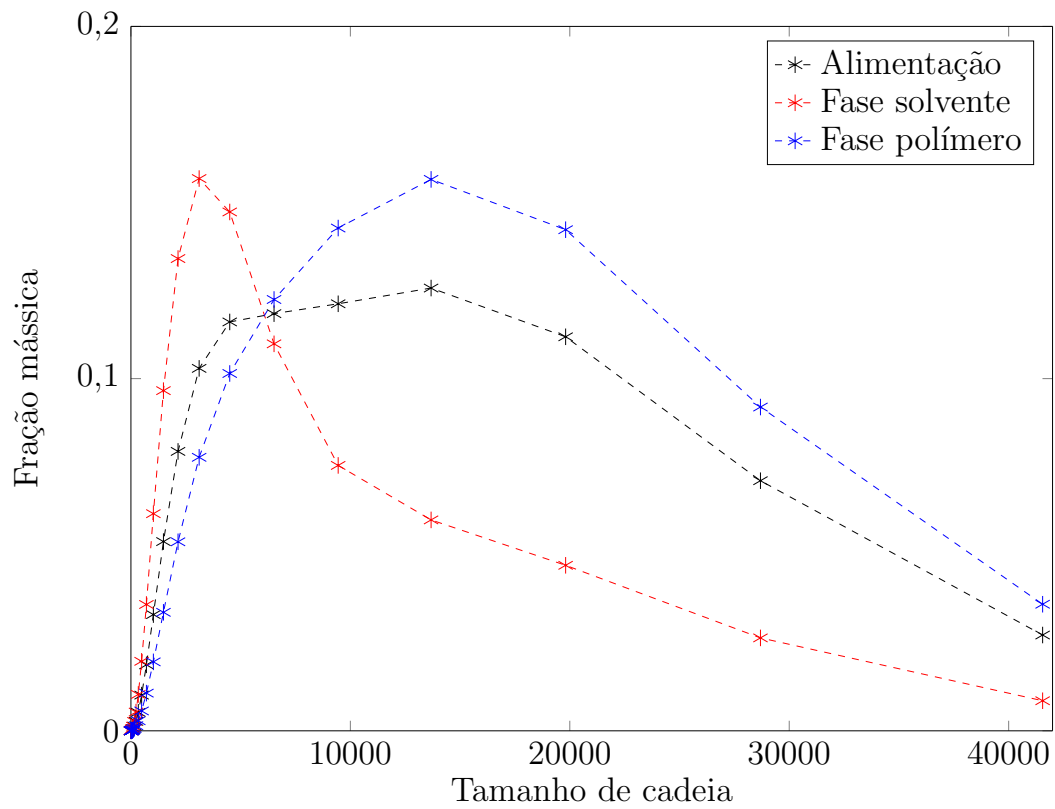


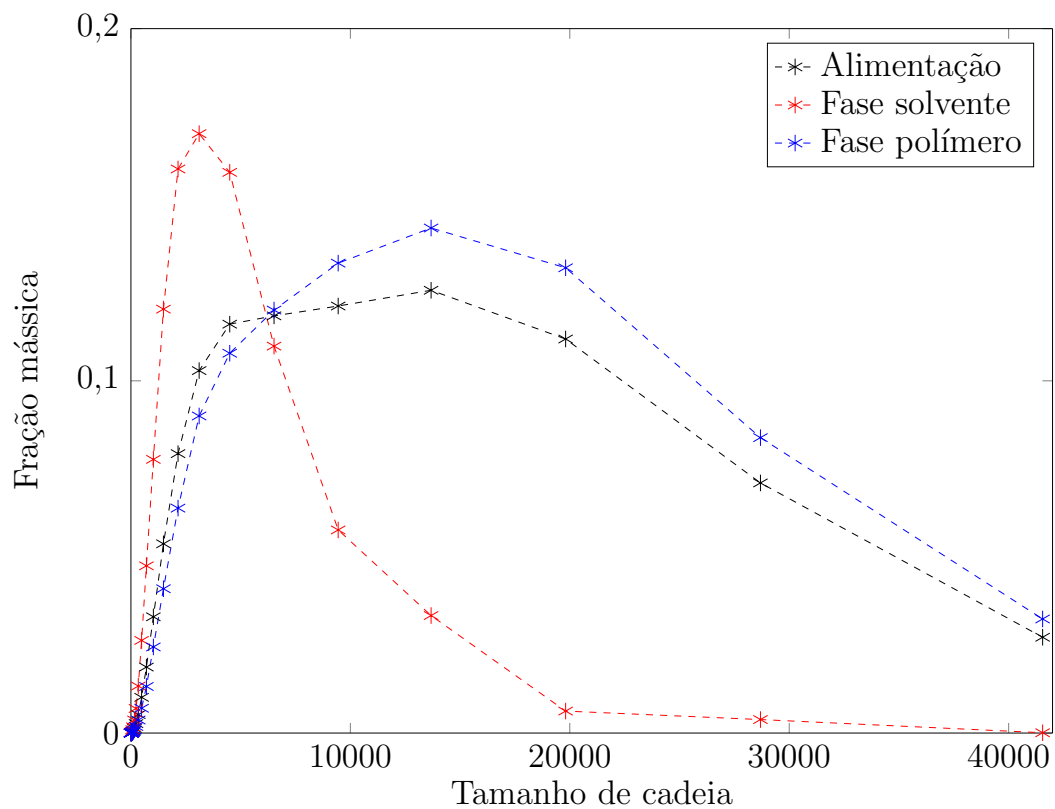
Figura 4.33: Comparação entre as relações entre χ e Mw para as amostras descritas nos artigos 1 — e 2 —.

4.2.3 Artigo 3 (MATOS *et al.*, 2007)

Nas Figuras 4.34–4.37 e na Tabela 4.4, apresentam-se os resultados de estimação de parâmetros para amostras reportadas no artigo 3, que trata de copolímeros de etileno e propileno produzidos na síntese de polipropileno de alto impacto, usando um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo em reatores em série. Nesses sistemas a matriz de polipropileno é inicialmente produzida, sendo em seguida produzido um copolímero aleatório de propeno e eteno, com conteúdo que pode chegar a 35% em massa. Dados de apenas de quatro amostras estavam completos para análise.

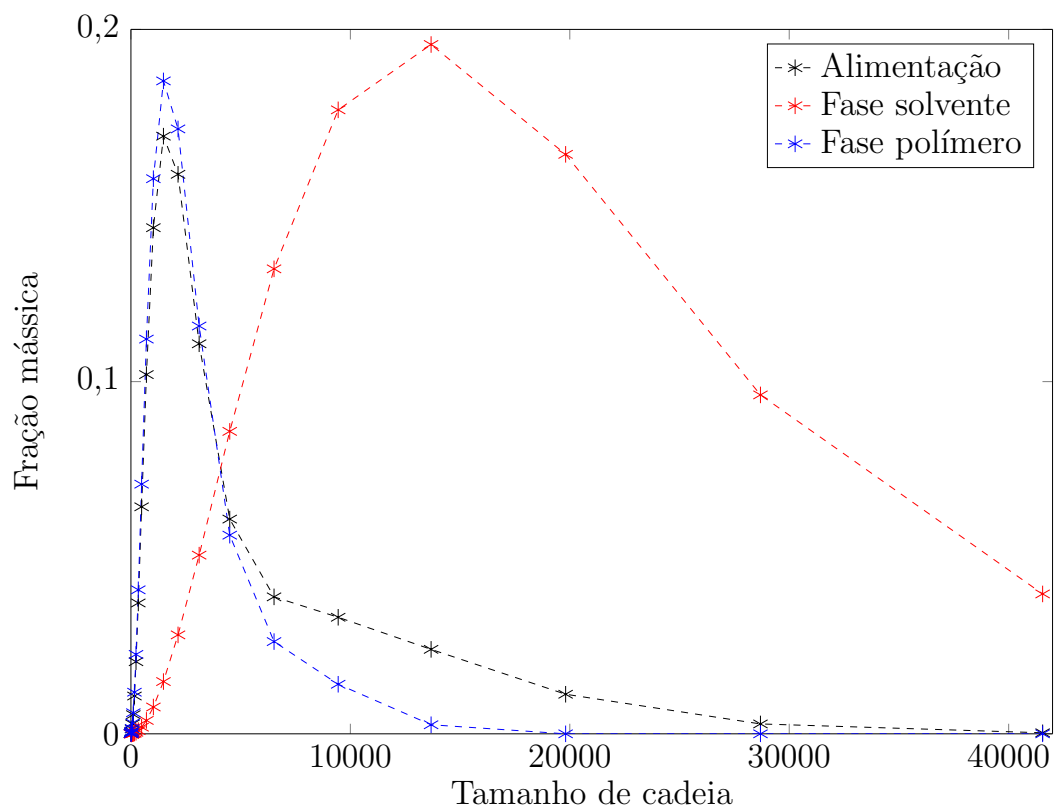


(a)

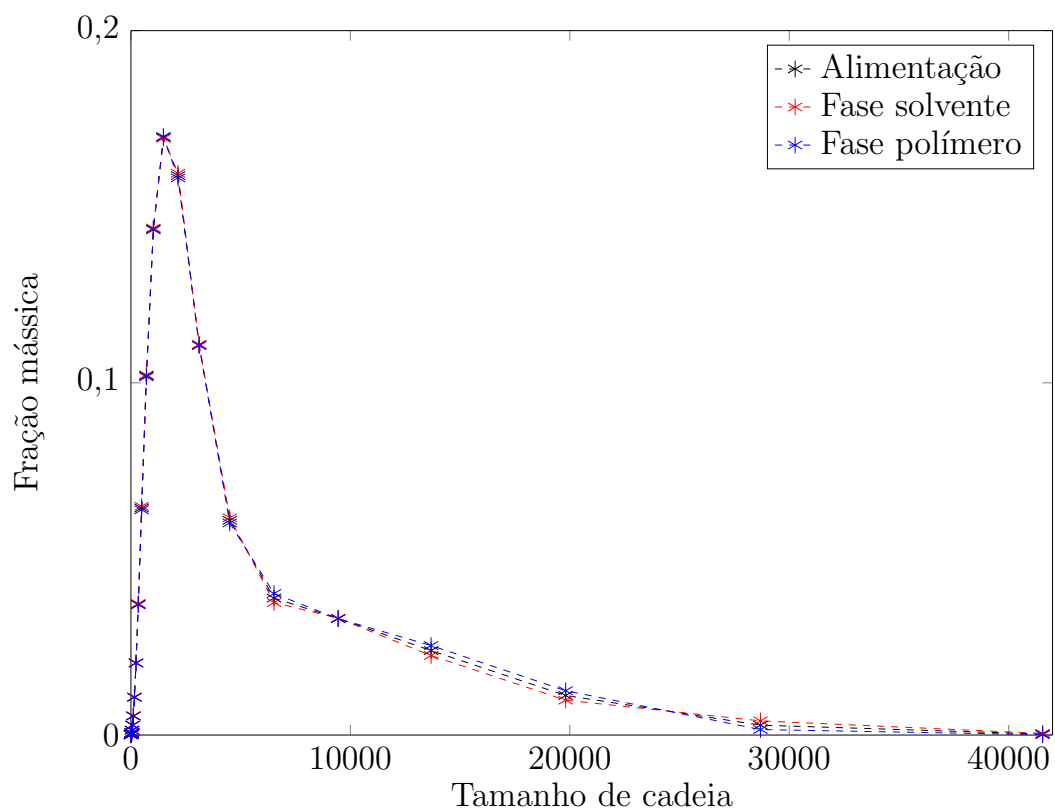


(b)

Figura 4.34: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C2-23 (artigo 3). $\chi = 0,5154$.

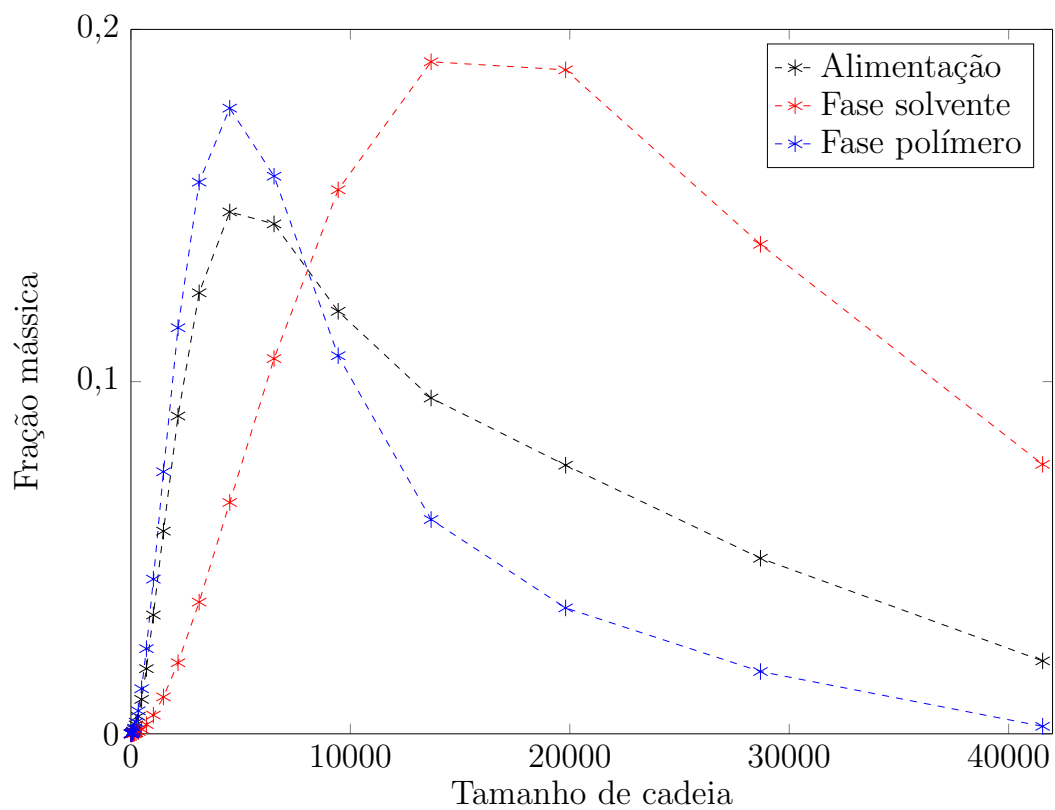


(a)

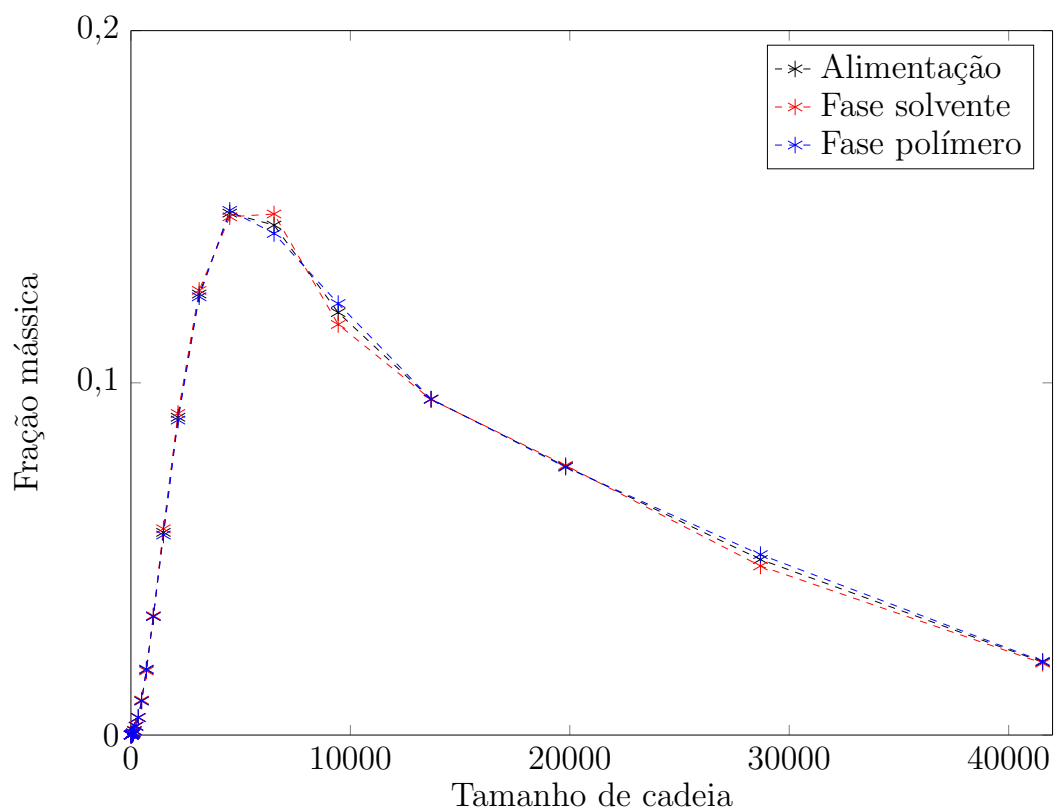


(b)

Figura 4.35: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C4-24 (artigo 3). $\chi = 0,5072$.

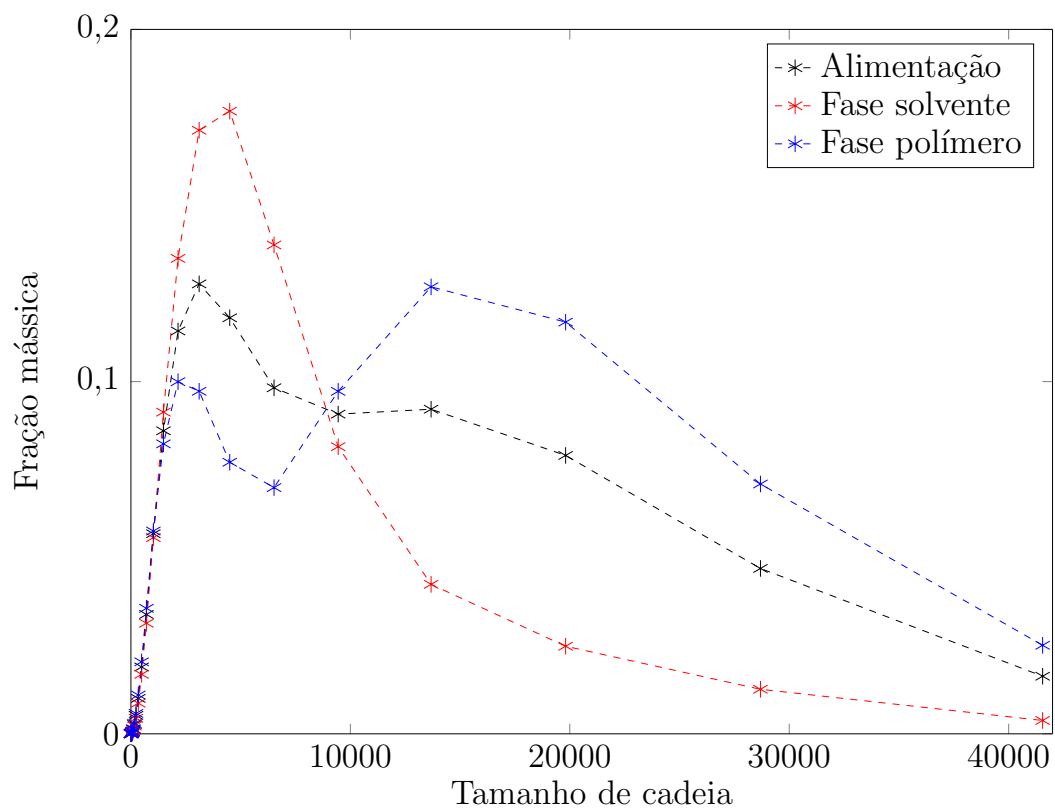


(a)

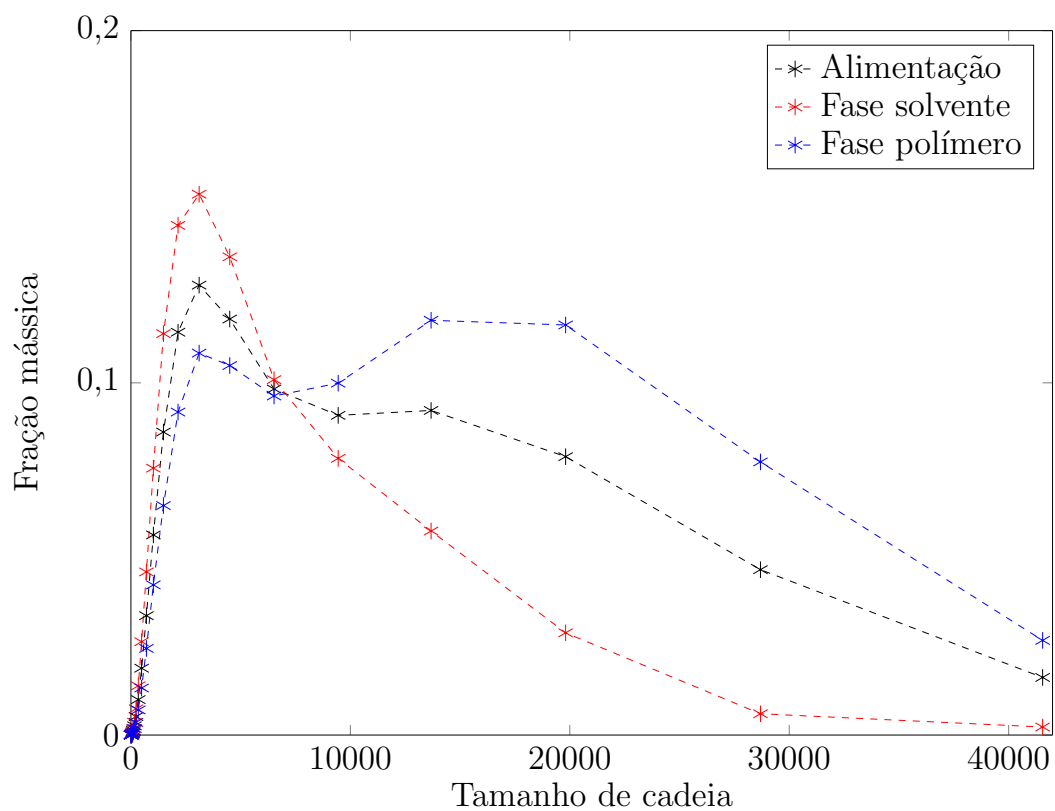


(b)

Figura 4.36: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C5-27 (artigo 3). $\chi = 0,4996$.



(a)



(b)

Figura 4.37: Distribuições (a) experimental discretizada e (b) calculada pelo modelo para o polímero C9-25 (artigo 3). $\chi = 0,5158$.

Tabela 4.4: Resultados da estimação de parâmetros para os polímeros do artigo 3.

<i>tag</i>	Mw $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$	XS (%)	χ	F_{obj}	σ_{sol}	σ_{pol}
C2-23	252,9	31,76	0,5154	$6,10 \cdot 10^{-3}$	$9,67 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$
C4-24	171,1	13,10	0,5072	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$6,01 \cdot 10^{-2}$	$5,98 \cdot 10^{-2}$
C5-27	235,3	31,13	0,4996	$6,71 \cdot 10^{-2}$	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$
C9-45	215	41,04	0,5158	$7,62 \cdot 10^{-3}$	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$

É notável a pior qualidade dos resultados de estimação usando dados desse artigo. Em dois deles (C4-24 e C5-27), o modelo sequer consegue prever separação de fases. Apenas o primeiro polímero (C2-23) levou a um resultado razoável. Infere-se, portanto, que provavelmente o modelo termodinâmico na forma utilizada não é tão bom para ajustar dados provenientes desses ensaios com copolímeros. Tal fato pode ser proveniente da hipótese simplificadora aqui adotada que atribui valor não-nulo e uniforme apenas aos parâmetros de interação polímero-solvente. Isso vai de encontro ao fato de que os copolímeros são formados por polímeros de ao menos duas famílias distintas. É de se notar também o comportamento estranho das distribuições experimentais no polímero C9-25, resultantes do método de discretização aqui utilizado e do fato da distribuição de massas molares ser muito larga.

Como se nota na Figura 4.38, tanto pela quantidade pequena de pontos, quanto principalmente pelos resultados ruins da estimação, não percebemos nenhuma tendência no gráfico de χ vs. Mw, ao contrário dos dois casos anteriores. Novamente não há dependência de χ com XS, como se nota na Figura 4.39.

4.2.4 Comentários finais

O comportamento das relações de χ com XS e Mw nos artigos 1 e 2 pode ser melhor entendido à luz do modelo termodinâmico utilizado para descrever o comportamento das misturas em questão. O modelo Flory-Huggins, como apresentado na Seção 2.5.1, é extremamente simples, não sendo capaz de enxergar efeitos de taticidade das moléculas (relacionados diretamente ao valor de XS). Apesar do modelo ajustar os dados experimentais com notável acurácia (dada a sua simplicidade), captar a relação entre χ e XS – ou seja, entre interação termodinâmica e grau de taticidade – pode constituir tarefa fora de seu alcance, embora a definição de pseudo-componentes torne essa tarefa possível. A relação de χ com Mw (variável explicitamente incluída no modelo), no entanto, é claramente descrita.

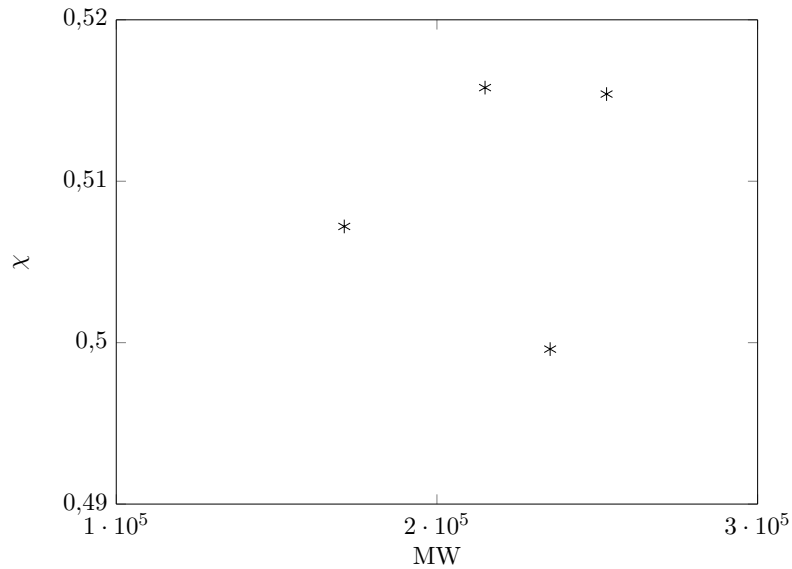


Figura 4.38: Relação entre χ e Mw para as amostras descritas no artigo 3. Coeficiente de correlação $R = 0,1519$.

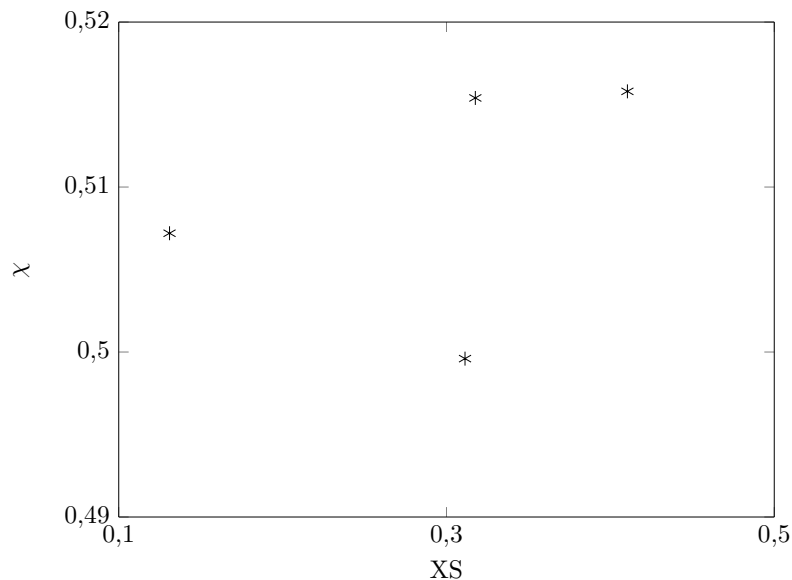


Figura 4.39: Relação entre χ e XS para as amostras descritas no artigo 3. Coeficiente de correlação $R = 0,3988$.

A relação χ vs. Mw encontrada, a propósito, foi surpreendente. Intuitivamente, o esperado seria que o parâmetro de interação aumentasse com a massa molar, já que este parâmetro é inversamente proporcional à solubilidade do polímero no solvente e é fato conhecido que, quanto maior a massa molar do polímero, menor é a solubilidade (TRIPATHI, 2002). Porém, deve-se perceber que o parâmetro de interação é o único parâmetro ajustado na estimação, sendo bem possível que outros efeitos, além da solubilidade, interfiram nos resultados, efeitos estes que não foi possível discriminar no nível de detalhamento do trabalho.

A análise conjunta das Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 permite concluir, com base quantitativa, o que já era possível notar qualitativamente por meio da observação das curvas: os desvios dos valores das curvas experimental e calculada pelo modelo é maior, na maioria dos casos, na fase solvente do que na fase polímero. Para o artigo 3, os erros são notavelmente maiores, em especial nas duas amostras em que a estimativa não previu separação de fases. Para os artigos 1 e 2, os desvios encontrados foram em geral relativamente pequenos, reforçando a conclusão de que o modelo, apesar da simplicidade e limitações, descreve com boa acurácia os dados experimentais de ensaio de XS analisados.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

O presente trabalho teve como objetivo a representação matemática – através de um modelo termodinâmico de solução do tipo Flory-Huggins estendido para sistemas multicomponentes – de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas polipropileno+xileno obtidos em experimentos de caracterização (ensaio de XS). A polidispersão do polímero foi incluída explicitamente no modelo por meio da discretização das distribuições de massas molares experimentais.

Há de se destacar que, até o presente momento, não foi encontrado na literatura um estudo do tipo – do ponto de vista da termodinâmica de soluções – sobre o ensaio de XS, experimento bem importante na área de polímeros e rotina em muitos laboratórios mundo afora. Além do mais, a maneira como se estimou no presente trabalho os parâmetros – através da comparação ponto a ponto das distribuições de massas molares das fases em equilíbrio – não é a prática usual, pois em geral o interesse está na estimação de parâmetros representativos de várias temperaturas, o que não foi o caso.

Os dados experimentais foram descritos com acurácia satisfatória para sistemas contendo homopolímeros. No caso de copolímeros, o desempenho foi pior e os resultados não foram considerados satisfatórios. Isso pode ser resultado da hipótese simplificadora que atribui valor não-nulo e uniforme apenas aos parâmetros de interação polímero-solvente, o que vai de encontro ao fato de que os copolímeros são formados por polímeros de ao menos duas famílias distintas. Uma importante conclusão que tira-se a partir da análise dos dados de homopolímeros foi de que o parâmetro de interação termodinâmica polímero-solvente de Flory-Huggins não depende do grau de taticidade do polímero produzido (expresso pela fração de solúveis em xileno, XS), e sim da massa molar média da distribuição. Isso faz sentido se considerarmos as limitações inerentes ao modelo de Flory-Huggins, que inclui efei-

tos de tamanho de cadeia e nenhuma informação sobre taticidade. A dependência encontrada com a massa molar média, no entanto, foi contrária à que normalmente esperaríamos se considerássemos apenas o efeito da solubilidade, já que o parâmetro de interação diminui com a massa molar média da amostra. Isso provavelmente se deve ao fato de que o parâmetro de interação, na forma utilizada, contém outras informações além da solubilidade que afetam a relação encontrada.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar:

- teste e comparação do uso ou mesmo desenvolvimento de outros modelos termodinâmicos além do de Flory-Huggins. Por exemplo, pode-se testar o modelo UNIQUAC (AMBRAMS e PRAUSNITZ, 1975), o modelo de Freed (FREED, 1985) ou modelos baseados na Teoria da Perturbação;
- obtenção e análise de dados a diferentes temperaturas, possibilitando a construção das curvas binodal e espinodal dos sistemas;
- teste de outras maneiras mais eficientes de se discretizar a curva de distribuição de massas molares, como o uso de quadraturas adaptativas (LAGE, 2007);
- teste de mais formas para a matriz de parâmetros de interação χ (por exemplo, que considere a possibilidade do parâmetro de interação polímero-polímero ser não-nulo) e influência da nova abordagem na qualidade do ajuste de dados de copolímeros;
- uso do formalismo da termodinâmica contínua, de modo a evitar a discretização *a priori* da curva de distribuição de massas molares;
- aplicação da metodologia de modelagem aqui elaborada na descrição de processos industriais relevantes, como a polimerização do propeno, por exemplo.

Referências Bibliográficas

- AMBRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 1 (Janeiro), pp. 116–128.
- BEHME, S., SADOWSKI, G., SONG, Y., et al., 2003, “Multicomponent Flash Algorithm for Mixtures Containing Polydisperse Polymers”, *AIChE Journal*, v. 49, n. 1, pp. 258–268.
- BORRAJO, J., RICCARDI, C., WILLIAMS, R. J. J., et al., 1995, “Rubber-modified cyanate esters: thermodynamic analysis of phase separation”, *Polymer*, v. 36, n. 18, pp. 3541–3547.
- BOYD, R. H., PHILIPS, P. J., 1993, *The Science of Polymer Molecules*. Cambridge University Press.
- BRIAND, J. G., GLANDT, E. D., 1983, “Molecular Thermodynamics of Continuous Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 91–102.
- BRINSON, H. F., BRINSON, L. C., 2008, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. Springer.
- CANEVAROLO, S. V., 2006, *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. ArtLiber Editora.
- CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K., JACKSON, G., et al., 1989, “SAFT: Equation of State Model for Associating Fluids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, pp. 31–38.
- CHAPMAN, W. G., SAUER, S. G., TING, D., et al., 2002, “Phase behavior applications of SAFT based equations of state-from associating fluids to polydisperse, polar copolymers”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 217, pp. 137–143.

- CHELUGET, E. L., BOKIS, C. P., WARDHAUGH, L., et al., 2002, "Modeling Polyethylene Fractionation Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 968–988.
- CHEN, C.-C., MATHIAS, P. M., 2002, "Applied Thermodynamics for Process Modeling", *AIChE Journal*, v. 48, n. 2, pp. 194–200.
- CHEN, F., FREDENSLUND, A., RASMUSSEN, P., 1990, "A Group-Contribution Flory Equation of State for A Group-Contribution Flory Equation of State for Vapor-Liquid Equilibria", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, pp. 875.
- COTTERMAN, R. L., BENDER, R., PRAUSNITZ, J. M., 1985, "Phase Equilibria for Mixtures Containing Very Many Components. Development and Application of Continuous Thermodynamics for Chemical Process Design", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, pp. 194–203.
- DANNER, R. P., HIGH, M. S., 1993, *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*. American Institute of Chemical Engineers.
- DIJK, M. A. V., WAKKER, A., 1997, *Polymer Thermodynamics Library – Volume 2: Concepts of Polymer Thermodynamics*. Technomic Publishing.
- EBEWELE, R. O., 2000, *Polymer Science and Technology*. CRC Press.
- Enders, S., Wolf, B. A. (Eds.), 2011, *Polymer Thermodynamics - Liquid Polymer-Containing Mixtures (Advances in Polymer Science, 238)*. Springer.
- FLORY, P. J., 1942, "Thermodynamics of high polymer solutions", *J. Chem. Phys.*, v. 10, pp. 51–61.
- FLORY, P. J., ORWOLL, R. A., VRIJ, A., 1964, "Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, pp. 3507–3514.
- FLORY, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- FREDENSLUND, A., JONES, R. L., PRAUSNITZ, J. M., 1975, "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures", *AIChE Journal*, v. 21, n. 6 (Novembro), pp. 1086–1099.
- FREED, K. F., 1985, "New lattice model for interacting, avoiding polymers with controlled length distribution", *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 18, n. 5, pp. 871.

- FRIED, J. R., 2003, *Polymer Science and Technology*. Pearson Prentice Hall.
- GIL-VILLEGAS, A., GALINDO, A., WHITEHEAD, P., et al., 1997, “Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range”, *J Chem Phys*, v. 106, pp. 4168–4186.
- GMEHLING, J., KOLBE, B., KLEIBER, M., et al., 2012, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. Wiley-VCH.
- GNANOU, Y., FONTANILLE, M., 2008, *Organic and Physical Chemistry of Polymers*. Wiley.
- Goodwin, A. R. H., Sengers, J. V., Peters, C. J. (Eds.), 2010, *Applied Thermodynamics of Fluids*. RSC Publishing.
- Green, D. W., Perry, R. H. (Eds.), 2008, *Perry’s Chemical Engineering Handbook*. Mc-Graw Hill.
- GROSS, J., SADOWSKI, G., 2002, “Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 1084–1093.
- GROSS, J., SADOWSKI, G., 2001, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, pp. 1244–1260.
- GUALTIERI, J. A., KINCAID, J. M., MORRISON, G., 1982, “Phase equilibria in polydisperse fluids”, *J. Chem. Phys.*, v. 77, pp. 521–535.
- HILL, D., JUSTICE, F. C., 2011, “Understand Thermodynamics to Improve Process Simulations”, *CEP*, , n. 11, pp. 20–25.
- HOLLAND, J. H., 1975, “Adaptation in Natural and Artificial Systems”, *The University of Michigan Press*.
- HUGGINS, M. L., 1942, “Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds”, *Ann NY Acad. Sci.*, v. 43, pp. 1–32.
- JOG, P. K., CHAPMAN, W. G., 2002, “An Algorithm for Calculation of Phase Equilibria in Polydisperse Polymer Solutions Using the SAFT Equation of State”, *Macromolecules*, v. 35, pp. 1002–1011.
- KAMIDE, K., DOBASHI, T., 2000, *Physical Chemistry of Polymer Solutions - Theoretical Background*. Elsevier.

- Karian, H. G. (Ed.), 2012, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Marcel Dekker, Inc.
- KONINGSVELD, R., STAVERMAN, A. J., 1968a, “Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. I. Statement of the Problem and Description of Methods of Calculation”, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, v. 6, pp. 305–323.
- KONINGSVELD, R., STAVERMAN, A. J., 1968b, “Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. III. Cloud-point curves”, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, v. 6, n. 2, pp. 349–366.
- KONINGSVELD, R., STOCKMAYER, W. H., NIES, E., 2001, *Polymer Phase Diagrams: A Textbook*. Oxford.
- KOUSKOUMVEKAKI, I. A., VON SOLMS, N., MICHELSEN, M. L., et al., 2004, “Application of perturbed-chain SAFT equation of state to complex polymer systems using simplified mixing rules”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 41, pp. 71–78.
- KUMAR, S., SUTER, U. W., REID, R. C., 1987, “A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State”, *Ind. Eng. Chem. Res.*
- LAGE, P. L., 2007, “The quadrature method of moments for continuous thermodynamics”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, pp. 782–799.
- LEE, H. K., KIM, S. C., LEVON, K., 1998, “Liquid-Liquid Phase Separation and Crystallization of Polydisperse Isotactic Polypropylene Solutions”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 70, pp. 849–857.
- LIMA, E. R. A., TAVARES, F. W., BISCAIA JR., E. C., 2006, “Utilização de Algoritmos Heurísticos de Otimização para o Cálculo do Equilíbrio de Fases”, *XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*.
- LINDVIG, T., MICHELSEN, M. L., KONTOGEOORGIS, G. M., 2004, “Liquid-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Polymer Solutions with PC-SAFT”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, pp. 1125–1132.
- LUKS, K. D., TUREK, E. A., KRAGAS, T. K., 1990, “Asymptotic Effects Using Semicontinuous vis-a-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, pp. 2101–2106.
- MACHADO, F., PINTO, J. C., 2010, “Modeling the Dynamics of the Xylene Soluble Fraction (XS) in a Bulk Propylene Polymerization Process”, *Macromolecular Reaction Engineering*.

- MALPASS, D. B., BAND, E. I., 2012, *Introduction to Industrial Polypropylene*. Wiley e Scrivener Publishing.
- Mark, J. E. (Ed.), 1999, *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press.
- MASASHI HARUKI, K. N., MANO, S., ICHI KIHARA, S., et al., 2011, “Effect of molecular weight distribution on the liquid–liquid phase separation behavior of polydispersed polyethylene solutions at high temperatures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 305, pp. 152–160.
- MATLAB, 2015, *version 8.5.0 (R2015a)*. Natick, Massachusetts, The MathWorks Inc.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., 2001, “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations I. Kinetic Study of a Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerizations”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, pp. 2076–2088.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., et al., 2002, “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. II. Kinetic Study of a High-Activity Ziegler–Natta Catalyst Used for Bulk Propylene Polymerizations”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, pp. 3226–3245.
- MATOS, V., MOREIRA, M., MATTOS NETO, A. G., et al., 2007, “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. III. Kinetic Study of the hiPP Synthesis”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 137–159.
- McGreavy, C. (Ed.), 1994, *Polymer Reactor Engineering*. Springer-Science+Business Media, B.V.
- MICHELTSEN, M. L., MOLLERUP, J. M., 2007, *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*. Tie-Line Publications.
- MUMBY, S. J., SHER, P., 1994, “Determination of χ from liquid-liquid phase data and the computation of phase diagrams for quasi-binary polymer solutions and blends”, *Macromolecules*, v. 27, pp. 689–694.
- MUMBY, S. J., SHER, P., EICHINGER, B., 1993, “Phase diagrams of quasi-binary polymer solutions and blends”, *Polymer*, v. 34, n. 12, pp. 2540–2545.
- MUMBY, S. J., SHER, P., VAN RUITEN, J., 1995, “Liquid-liquid phase separation in blends of polydisperse linear and branched polyethylenes”, *Polymer*, v. 36, n. 15, pp. 2921–2927.

- NUNES, R. W., MARTIN, J. R., JOHNSON, J. F., 1982, “Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers”, *Polymer Engineering and Science*, v. 22, n. 4, pp. 205–228.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience.
- OISHI, T., PRAUSNITZ, J. M., 1978, “Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, n. 3, pp. 333–339.
- PANAYIOTOU, C., VERA, J. H., 1982, “Statistical Thermodynamics of r-Mer Fluids and Their Mixtures”, *Polymer Journal*, , n. 14, pp. 681–694.
- PEDROSA, N., VEGA, L. F., COUTINHO, J. A. P., et al., 2006, “Phase Equilibria Calculations of Polyethylene Solutions from SAFT-type Equations of State”, *Macromolecules*, v. 39, pp. 4240–4246.
- PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2007, *Análise de Dados Experimentais. I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. E-Papers.
- POLI, R., KENNEDY, J., BLACKWELL, T., 2007, “Particle Swarm Optimization: An Overview”, *Swarm Intell*, v. 1, pp. 33–57.
- PRAUSNITZ, J. M., TAVARES, F. W., 2004, “Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria for Standard Chemical Engineering Operations”, *AIChE Journal*, v. 50, n. 4, pp. 739–761.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall.
- QIAN, C., MUMBY, S. J., EICHINGER, B. E., 1991, “Phase Diagrams of Binary Polymer Solutions and Blends”, *Macromolecules*, v. 24, n. 7, pp. 1655–1661.
- RATZSCH, M. I., KEHLEN, H., 1983, “Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, pp. 225–234.
- RATZSCH, M. I., KEHLEN, H., 1989, “Continuous Thermodynamics of Polymer Systems”, *Progress in Polymer Science*, v. 14, pp. 1–46.
- RUDIN, A., 1998, *The Elements of Polymer Science and Engineering: An Introductory Text and Reference for Engineers and Chemists*. Elsevier.
- SANCHEZ, I. C., LACOMBE, R. H., 1976, “An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids”, *J. Phys. Chem.*, v. 80, n. 21, pp. 2352–2362.

- SANDLER, S. I., 2010, *An Introduction to Applied Statistical Thermodynamics*. John Wiley & Sons.
- SANDLER, S. I., 1985, “The Generalized van der Waals Partition Function. I. Basic Theory”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 19, pp. 233–257.
- SOLC, K., KONINGSVELD, R., 1985, “Liquid-liquid phase separation in multi-component polymer solutions. 23. On the Gibbs Criterion of the Critical State”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 89, pp. 2237–2240.
- TAIMOORI, M., MODARRESS, H., MANSOORI, G., 2000, “Generalized Flory-Huggins Model for Heat-of-Mixing and Phase-Behavior Calculations of Polymer-Polymer Mixtures”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 24, pp. 1328–1340.
- TEERGADEN, D. M., 2004, *Polymer Chemistry - Introduction to an Indispensable Science*. NSTA Press.
- TEH, Y. S., RANGAIAH, G. P., 2002, “Equation-Solving and Gibbs Free Energy Minimization Methods for Phase Equilibrium Calculations”, *Trans IChemE*, v. 80 (Outubro), pp. 745–759.
- TIAN, Y., BOOTH, J., MEEHAN, E., et al., 2013, “Construction of Drug-Polymer Thermodynamic Phase Diagrams Using Flory -Huggins Interaction Theory: Identifying the Relevance of Temperature and Drug Weight Fraction to Phase Separation within Solid Dispersions”, *Molecular Pharmaceutics*, v. 10, pp. 236–248.
- TRIPATHI, D., 2002, *Practical Guide to Polypropylene*. Rapra Technology LTD.
- ZHANG, H., BONILLA-PETRICIOLET, A., RANGAIAH, G., 2011, “A Review on Global Optimization Methods for Phase Equilibrium Modeling and Calculations”, *The Open Thermodynamics Journal*, v. 5, pp. 71–92.

Apêndice A

Dados experimentais

Os dados experimentais de equilíbrio usados na etapa de estimação de parâmetros neste trabalho são provenientes de três artigos, lançados em série, sobre métodos de avaliação de constantes cinéticas na polimerização de olefinas (MATOS *et al.*, 2001, 2002, 2007). O ensaio de XS foi um dos métodos utilizados para caracterizar os diferentes polímeros produzidos. As distribuições de massas molares das fases em equilíbrio foram obtidas por meio de cromatografia de permeação em gel (GPC) e fornecidas na forma de parâmetros da distribuição Shulz-Flory (FLORY, 1953), aqui escrita na forma:

$$w_i = \sum_{j=1}^N \alpha_j (1 - q_j)^2 i q_j^{i-1} \quad (\text{A.1})$$

A fração mássica de um dado componente de tamanho de cadeia i é dada pela soma de N distribuições Shulz-Flory, cada uma correspondente a um sítio catalítico presente na reação de polimerização. α_j pode ser interpretada como a atividade relativa do sítio catalítico do tipo j e q_j é a probabilidade de propagação do sítio catalítico em questão.

Por razões de conveniência matemática, nos citados artigos os parâmetros q_j foram fornecidos na forma de uma nova variável, θ_j , que satisfaz a relação:

$$q_j = \exp(-\theta_j) \quad (\text{A.2})$$

As Tabelas A.1 a A.6 apresentadas a seguir contêm os parâmetros das distribuições dos polímeros produzidos originalmente (“alimentação” do *flash*) e da fração dissolvidas na fase xileno (a distribuição da outra fase pode ser obtida por um simples balanço de massa).

Tabela A.1: Parâmetros das distribuições dos amostras de polímero originais produzidas (“alimentação” do *flash*) descritas no artigo 1.

Polímero	Mw $\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$	θ_1	θ_2	α_1
H1-9	582261	$1,29 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-4}$	0,868
H2-31	242779	$1,55 \times 10^{-4}$	$5,61 \times 10^{-4}$	0,237
H3-8	349674	$1,58 \times 10^{-4}$	$6,57 \times 10^{-4}$	0,549
H4-32	514920	$1,63 \times 10^{-4}$		1,000
H5-29	540133	$1,37 \times 10^{-4}$	$5,21 \times 10^{-4}$	0,839
H6-13	435169	$1,39 \times 10^{-4}$	$7,40 \times 10^{-4}$	0,655
H8-11	246094	$1,85 \times 10^{-4}$	$6,31 \times 10^{-4}$	0,353

Tabela A.2: Parâmetros das distribuições das frações dissolvidas em xileno descritas no artigo 1.

Polímero	XS (%)	θ_1	θ_2	α_1
H1-9	3,98		$6,348 \times 10^{-4}$	0,000
H2-31	4,58		$19,44 \times 10^{-4}$	0,000
H3-8	4,59	$1,163 \times 10^{-4}$	$13,07 \times 10^{-4}$	0,053
H4-32	3,43	$1,266 \times 10^{-4}$	$10,52 \times 10^{-4}$	0,145
H5-29	6,67		$12,38 \times 10^{-4}$	0,000
H6-13	6,48	$1,406 \times 10^{-4}$	$16,21 \times 10^{-4}$	0,083
H8-11	4,53		$24,07 \times 10^{-4}$	0,000

Tabela A.3: Parâmetros das distribuições dos amostras de polímero originais produzidas (“alimentação” do *flash*) descritas no artigo 2.

Polímero	Mw $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$	θ_1	θ_2	α_1
H1	865	$0,72 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-4}$	0,801
H2	730	$0,92 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	0,777
H3	396	$1,62 \times 10^{-4}$	$4,52 \times 10^{-4}$	0,601
H4	395	$1,66 \times 10^{-4}$	$4,30 \times 10^{-4}$	0,609
H5	313	$2,24 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-4}$	0,664
H6	202		$3,73 \times 10^{-4}$	0,000
H7	600	$1,04 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-4}$	0,665
H8	977	$0,70 \times 10^{-4}$	$2,82 \times 10^{-4}$	0,947
H9	559	$1,11 \times 10^{-4}$	$3,16 \times 10^{-4}$	0,613
H11	603	$0,98 \times 10^{-4}$	$3,46 \times 10^{-4}$	0,637

Tabela A.4: Parâmetros das distribuições das frações dissolvidas em xileno descritas no artigo 2.

Polímero	XS	θ_1	θ_2	α_1
H1	5,30	$1,839 \times 10^{-4}$	$8,218 \times 10^{-4}$	0,1967
H2	7,89	$2,848 \times 10^{-4}$	$10,12 \times 10^{-4}$	0,1693
H3	4,96	$8,512 \times 10^{-4}$	$20,59 \times 10^{-4}$	0,1648
H4	7,26	$5,513 \times 10^{-4}$	$16,91 \times 10^{-4}$	0,1397
H5	3,86	$3,986 \times 10^{-4}$	$14,98 \times 10^{-4}$	0,0214
H6	4,61	$6,440 \times 10^{-4}$	$16,54 \times 10^{-4}$	0,1380
H7	6,21	$3,001 \times 10^{-4}$	$10,49 \times 10^{-4}$	0,1598
H8	5,49	$1,764 \times 10^{-4}$	$5,96 \times 10^{-4}$	0,2064
H9	4,52	$4,369 \times 10^{-4}$	$12,89 \times 10^{-4}$	0,0868
H11	5,86	$4,546 \times 10^{-4}$	$13,18 \times 10^{-4}$	0,0828

Tabela A.5: Parâmetros das distribuições dos amostras de polímero originais produzidas (“alimentação” do *flash*) descritas no artigo 3.

Polímero	Mw $\left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right)$	θ_1	θ_2	α_1
C2-23	252,9	$1,356 \times 10^{-4}$	$5,956 \times 10^{-4}$	0,618
C4-24	171,1	$2,490 \times 10^{-4}$	$1,261 \times 10^{-3}$	0,170
C5-27	253,3	$1,286 \times 10^{-4}$	$4,585 \times 10^{-4}$	0,395
C9-45	215	$1,436 \times 10^{-4}$	$7,290 \times 10^{-4}$	0,458

Tabela A.6: Parâmetros das distribuições das frações dissolvidas em xileno descritas no artigo 3.

Polímero	XS	θ_1	θ_2	α_1
C2-23	31,76	$1,498 \times 10^{-4}$	$6,366 \times 10^{-4}$	0,282
C4-24	13,10	$13,90 \times 10^{-4}$	$15,11 \times 10^{-4}$	0,139
C5-27	31,13	$18,50 \times 10^{-4}$	$12,54 \times 10^{-4}$	0,185
C9-45	41,04	$1,560 \times 10^{-4}$	$5,289 \times 10^{-4}$	0,148

Apêndice B

Códigos selecionados

Código B.1: Estimação de parâmetros para o polímero H1-9 do artigo 1.

```
1 function H1_9
2
3 %% dados experimentais
4
5 % massa molar media
6 MW = 582261;
7
8 % xs, a fracao do polimero extraida pelo xileno
9
10 xs_fraction = 3.98e-2;
11
12 % parametros das distribuicoes dos produtos finais (
13     alimentacao do flash)
14
15 teta1_feed = 1.29e-4;
16 teta2_feed = 6.08e-4;
17 alpha_feed = .868;
18 q1_feed = exp(-teta1_feed);
19 q2_feed = exp(-teta2_feed);
20
21 % parametros das distribuicoes dos soluveis
22
23 teta1_xs = 0.000000;
24 teta2_xs = 6.348e-4;
25 alpha_xs = 0.000;
```

```

25 q1_xs = exp(-teta1_xs);
26 q2_xs = exp(-teta2_xs);
27
28 % tamanhos de cadeia
29
30 r_min = 10;
31 r_max = 50000;
32 r = 1:r_max;
33
34 % distribuicoes experimentais
35
36 feed_exp = shulz_flory2 (r, q1_feed, q2_feed, alpha_feed);
37 xs_exp = shulz_flory2 (r, q1_xs, q2_xs, alpha_xs);
38 ins_exp = (feed_exp - xs_fraction * xs_exp) / (1 - xs_fraction);
39 ins_exp((ins_exp < 0)) = 0;
40
41 % escolhendo os pseudocomponentes (classes)
42
43 n_class = 24;
44 delta_log_r = (log(r_max) - log(r_min)) / (n_class - 1);
45 r_class = zeros (1, n_class);
46 for f=1:n_class
47     r_class(f) = floor(exp((f-1)*delta_log_r + log(r_min)));
48 end
49
50 % distribuicoes com 'n_class' componentes
51
52 feed_exp_class = zeros (1, n_class);
53 xs_exp_class = feed_exp_class;
54 ins_exp_class = feed_exp_class;
55
56 feed_exp_class(1) = sum (feed_exp(1:r_class(1)));
57 xs_exp_class(1) = sum (xs_exp(1:r_class(1)));
58 ins_exp_class(1) = sum (ins_exp(1:r_class(1)));
59
60 for f=2:n_class
61     feed_exp_class(f) = sum(feed_exp(r_class(f-1):r_class(f)
62         ));
63     xs_exp_class(f) = sum(xs_exp(r_class(f-1):r_class(f)));

```

```

63     ins_exp_class(f) = sum(ins_exp(r_class(f-1):r_class(f)))
        ;
64 end
65
66 feed_exp_class = feed_exp_class/sum(feed_exp_class);
67 xs_exp_class = xs_exp_class/sum(xs_exp_class);
68 ins_exp_class = ins_exp_class/sum(ins_exp_class);
69
70 % transladando as distribuicoes
71
72 aux = r_class;
73
74 aux(1) = floor(exp(((log(r_class(1))+log(1))/2)));
75
76 for f=2:n_class
77     aux(f)=floor(exp(((log(r_class(f))+log(r_class(f-1)))/2)
78         ));
79 end
80 r_class = aux;
81
82 %% condicoes
83
84 % numero de fases
85
86 nf = 2;
87
88 % tamanhos de cadeia
89
90 n_sol = 1;
91 n_pol = r_class;
92 n = [n_sol n_pol];
93
94 % numero de componentes
95
96 nc = length(n);
97
98 % volumes molares
99

```

```

100 v_bar = n;
101
102 % volumes globais
103
104 vi_sol = 0.97738;
105 vi_pol = (1-vi_sol)*feed_exp_class;
106 vi = [vi_sol vi_pol];
107
108 %% rodando a estimacao de parametros
109
110 % inicializando o chi
111
112 chi = zeros(nc,nc);
113
114 % faixa das variaveis de otimizacao
115
116 bounds1_eq = zeros(nc,1);
117 bounds2_eq = bounds1_eq;
118
119 for m=1:nc
120     bounds1_eq(m) = 1e-50;
121     bounds2_eq(m) = vi(m) - 1e-10;
122 end
123
124 % estima!
125
126 options_eq = optimoptions(@particleswarm, 'Display', 'Off', '
    TolFun', 1e-8, 'UseParallel', true);
127 options_estima = optimoptions(@particleswarm, 'Display', 'Off'
    , 'TolFun', 1e-4);
128 chi_otimo = particleswarm (@objF, 1, 0.50, 0.55, options_estima)
    ;
129
130 % calculando o equilibrio para o chi otimo encontrado
131
132 for m=2:nc
133     chi(1,m) = chi_otimo;
134     chi(m,1) = chi_otimo;
135 end

```



```

136
137 % composicoes otimas
138
139 vi_fase1_otimo = particleswarm (@deltaG ,(nc*(nf-1)),
    bounds1_eq , bounds2_eq , options_eq);
140 vi_fase2_otimo = (vi-vi_fase1_otimo);
141
142 phi_fase1_otimo = vi_fase1_otimo/sum(vi_fase1_otimo);
143 phi_fase2_otimo = vi_fase2_otimo/sum(vi_fase2_otimo);
144
145 % salvando arquivo com os dados e resultados a serem
    processados posteriormente
146
147 save(file_name , 'xs_fraction' , 'MW' , 'chi_otimo' , '
    phi_fase1_otimo' , 'phi_fase2_otimo' , 'n_pol' , '
    feed_exp_class' , 'xs_exp_class' , 'ins_exp_class');
148
149 %% funcao objetivo para calculo de equilibrio: energia livre
    de gibbs
150
151 function deltaG = deltaG(vij_vetor)
152
153     deltaG = 0;
154
155     vij = zeros(nc,nf-1);
156     phi_ij = vij;
157     mi = vij;
158     v_i_nf = zeros(1,nc);
159     mi_nf = v_i_nf;
160
161     for i=1:nc
162         for j=1:nf-1
163             vij(i,j) = vij_vetor(j+(i-1)*(nf-1));
164         end
165     end
166
167     for j = 1:nf-1
168         for i = 1:nc
169             phi_ij(i,j) = vij(i,j)/sum(vij(:,j));

```

```

170     end
171     for i=1:nc
172         sum1 = 0; sum2 = 0; sum3 = 0;
173         for k=1:nc
174             if (k==i)
175                 continue
176             end
177             sum1 = sum1 + (1-n(i)/n(k))*phi_ij(k,j);
178             sum2 = sum2 + phi_ij(k,j)*chi(i,k);
179             for l=1:(k-1)
180                 if (l==i)
181                     continue
182                 end
183                 sum3 = sum3 + phi_ij(k,j)*phi_ij(l,j)
184                     *chi(l,k);
185             end
186             mi(i,j) = log(phi_ij(i,j)) + sum1 + n(i)
187                 *((1-phi_ij(i,j))*sum2 - sum3);
188             deltaG = deltaG + (vij(i,j)/v_bar(i))*mi(i,j)
189         end
190
191     for i=1:nc
192         v_i_nf(i) = vi(i) - sum(vij(i,:));
193     end
194
195     phi_i_nf = v_i_nf/sum(v_i_nf);
196
197     for i=1:nc
198         sum1 = 0; sum2 = 0; sum3 = 0;
199         for k=1:nc
200             if (k==i)
201                 continue
202             end
203             sum1 = sum1 + (1-n(i)/n(k))*phi_i_nf(k);
204             sum2 = sum2 + phi_i_nf(k)*chi(i,k);
205             for l=1:(k-1)

```

```

206         if (l==i)
207             continue
208         end
209         sum3 = sum3 + phi_i_nf(k)*phi_i_nf(l)*
                chi(l,k);
210     end
211 end
212 mi_nf(i) = log(phi_i_nf(i)) + sum1 + n(i)*(((1-
                phi_i_nf(i))*sum2 - sum3));
213 deltaG = deltaG + (v_i_nf(i)/v_bar(i))*mi_nf(i);
214 end
215
216 end
217
218 %% funcao objetivo para a estimacao de parametros
219
220 function objF = objF(input)
221
222     for o=2:nc
223         chi(1,o) = input;
224         chi(o,1) = input;
225     end
226
227     % encontrando o minimo global usando o metodo PSO
228
229     vi_fase1 = particleswarm (@deltaG ,(nc*(nf-1)),
                bounds1_eq , bounds2_eq , options_eq);
230
231     % arrumando resultados
232
233     vi_fase2 = (vi-vi_fase1);
234
235     phi_fase1 = vi_fase1/sum(vi_fase1);
236     phi_fase2 = vi_fase2/sum(vi_fase2);
237
238     % calculando a funcao objetivo
239
240     if (phi_fase1(1)>phi_fase2(1))

```

```

241         xs_modelo = vi_fase1(2:end)/sum(vi_fase1(2:end))
           ;
242         ins_modelo = vi_fase2(2:end)/sum(vi_fase2(2:end)
           );
243     else
244         ins_modelo = vi_fase1(2:end)/sum(vi_fase1(2:end)
           );
245         xs_modelo = vi_fase2(2:end)/sum(vi_fase2(2:end))
           ;
246     end
247
248     objF = sum((xs_modelo-xs_exp_class).^2)+sum((
           ins_modelo-ins_exp_class).^2);
249
250 end
251
252 %% distribuicao de shulz-flory
253
254 function psi = shulz_flory2 (r,q1,q2,alpha)
255     psi = (alpha*(1-q1)*(1-q1)*(q1.^(r-1)).*r + ((1-
           alpha)*(1-q2)*(1-q2)*(q2.^(r-1)).*r);
256 end
257
258 end

```

Código B.2: Cálculo de diagramas de fases de sistemas binários, usado na etapa de validação do código principal.

```

1 function FH_diagram_bin (r1,r2)    % r1 > r2
2
3     % ponto critico
4
5     phi_C = 1/(1+(r1/r2)^0.5);
6     chi_C = 0.5*(1/(r1^.5)+1/(r2^.5))^2;
7     T_C = 0.5/chi_C;
8
9     % vetor de composicoes da fase 1
10
11    phi11_assumed = (0.01*phi_C) : (0.005*phi_C) : (phi_C
           -0.01*phi_C);

```

```

12
13 % estimativa inicial
14
15 guess = .99;
16
17 % calculando a binodal
18
19 for i= 1:length(phi11_assumed)
20
21     phi11 = phi11_assumed(i);
22
23     % encontrando as composicoes da fase 2
24
25     [result ,~, exitflag] = fzero(@binodal ,guess ,
26         optimset('Display','Off'));
27
28     % se o metodo numerico encontrar uma raiz
29     % complexa, mudar estimativa inicial
30
31     while exitflag == -4
32         guess = guess - 0.005;
33         [result ,~, exitflag] = fzero(@binodal ,guess);
34     end
35
36     % composicoes da fase 2 e temperatura
37     % normalizada
38
39     phi12_solved(i) = result;
40     T(i) = 0.5/chi;
41
42 end
43
44 % calculando a espinodal
45
46 x_spinodal = [phi11_assumed phi12_solved];
47 T_spinodal = ((0.5./(1./(2*r1.* x_spinodal)+1./(2*r2.*(1-
48     x_spinodal)))));
49
50 % tracando a curva de deltaG

```

```

47
48 subplot(2,1,1)
49
50 T_tan = median(T(find(T<median(T))));
51 phi11_tan = median(phi11_assumed(find(phi11_assumed<
    median(phi11_assumed))));
52 phi12_tan = median(phi12_solved(find(phi12_solved>median
    (phi12_solved))));
53
54 chi_tan = 0.5/T_tan;
55
56 phi_deltaG_dom = (0.01*phi_C):.001:phi12_solved(1);
57
58 plot(phi_deltaG_dom, deltaG(phi_deltaG_dom), 'k')
59
60 YL = get(gca, 'YLim');
61 line([phi11_tan phi11_tan], YL, 'Color', 'g');
62 line([phi12_tan phi12_tan], YL, 'Color', 'g');
63
64 line([phi11_tan phi12_tan], [deltaG(phi11_tan) deltaG(
    phi12_tan)], 'Color', 'm');
65
66 xlabel('\Phi_0');
67 ylabel('\Delta G');
68
69 % tracando binodal e espinodal
70
71 subplot(2,1,2)
72
73 bin1 = plot(phi11_assumed, T, 'k');
74 hold on
75 plot(phi12_solved, T, 'k');
76 crit = plot(phi_C, T_C, '*r');
77 spin = plot(x_spinodal, T_spinodal, 'ob', 'MarkerSize'
    ,1.5);
78 xlabel('\Phi_0')
79 ylabel('T/\theta')
80 legend([bin1, spin, crit], 'binodal', 'spinodal', 'critical
    point')

```

```

81
82 XL = get(gca, 'XLim');
83 line(XL, [T_tan T_tan], 'Color', 'm');
84
85 YL = get(gca, 'YLim');
86 line([phi11_tan phi11_tan], YL, 'Color', 'g');
87 line([phi12_tan phi12_tan], YL, 'Color', 'g');
88
89 % funcao objetivo para calcular a binodal
90
91 function obj = binodal (phi12)
92     phi21 = 1 - phi11;
93     phi22 = 1 - phi12;
94     chi = (log(phi11) + (1-r1/r2)*phi21 - (1-r1/r2)*
95           phi22 -log(phi12))/(r1*phi22.^2-r1*phi21.^2);
96     obj = log(phi21) + (1-r2/r1).*(phi11-phi12) -log(
97           phi22) +r2.*chi.*(phi11.^2-phi12.^2);
98
99 end
100
101 % funcao para plotar deltaG
102
103 function result = deltaG (phi1)
104     phi2 = 1 - phi1;
105     result = ((phi1/r1).*log(phi1) + (phi2/r2).*log(phi2
106           )) + chi_tan.*phi1.*phi2;
107
108 end
109
110 end

```