

Modelagem do Equilíbrio de Fases em Sistemas Poliméricos.

Luís A.A. Cruz, Marcelo Castier e Ronaldo Nobrega

Resumo: O presente trabalho propõe um método simples e confiável para a estimativa dos parâmetros de interação do modelo de Flory-Huggins a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido. O método de estimativa utiliza a minimização de funções objetivo de desvio do potencial químico e das composições, aliada a um algoritmo robusto para o cálculo da composição das fases em equilíbrio. O sistema estudado foi Polieterimida/ N-metilpirrolidona (NMP)/ Água, de interesse no preparo de membranas microporosas pelo processo de precipitação por imersão. A estimativa simultânea dos três parâmetros de interação de Flory-Huggins fornece um ótimo ajuste na região próxima aos pontos experimentais, disponíveis para este sistema ternário. A inclusão de dados de sorção da água no polímero permitiu uma descrição adequada da curva binodal, em todo diagrama de fase, com um bom ajuste em relação aos dados experimentais. O pequeno tempo computacional para a estimativa de parâmetros permite calcular rapidamente a curva binodal mesmo em sistemas onde não se dispõe de informações preliminares sobre os parâmetros de interação entre os componentes. O mesmo procedimento foi aplicado para sistemas polímero/polímero/solvente com o objetivo de se estudar a miscibilidade de polímeros. O parâmetro de interação polímero-polímero, diretamente relacionado à compatibilidade da mistura, foi determinado, de maneira rápida e direta, a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido, e sem a necessidade do conhecimento dos parâmetros de interação polímero-solvente. Os sistemas analisados foram: Poliestireno/ Polibutadieno/ Tetrahidrofurano e Poliestireno(PS4)/ Poliestireno(PS10)/ Ciclohexano. Os resultados obtidos, a partir da metodologia proposta, em termos de miscibilidade, apresentou uma boa concordância com dados da literatura.

Palavras-chave: Flory-Huggins, Diagrama de fases, Miscibilidade, Estimativa de Parâmetros.

INTRODUÇÃO

O conhecimento dos fatores que controlam o equilíbrio de fases em soluções poliméricas ternárias é de grande interesse em diversos setores da indústria química, tais como: na preparação e fracionamento de polímeros, preparação de filmes poliméricos, tintas e vernizes, plásticos de engenharia, etc. Por este motivo o estudo da compatibilidade de polímeros, quimicamente semelhantes ou não, em um dado solvente, tem sido uma preocupação constante dos pesquisadores [01-08].

Por outro lado, a diversidade dos processos de separação com membranas exige a utilização de membranas com diferentes propriedades de transporte, o que torna, de grande interesse, o estudo dos fenômenos que governam as técnicas de preparo das mesmas. A maioria das membranas poliméricas assimétricas,

disponíveis comercialmente, é preparada pelo processo de precipitação de uma solução polimérica pela sua imersão num banho de não solvente [09]. Assim, o conhecimento dos aspectos termodinâmicos e cinéticos dos sistemas Polímero(P)/Solvente(S)/Não Solvente(NS), em questão, em particular seus diagramas de fases, são de fundamental importância para a compreensão da morfologia das membranas obtidas e do estabelecimento da estratégia experimental a ser adotada.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um procedimento simples e confiável para a determinação dos parâmetros de um modelo termodinâmico, no caso, o modelo de Flory-Huggins [10], a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos pela técnica da análise

Luís A.A. Cruz e Ronaldo Nobrega - COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ - Cx.Postal. 68502; **Marcelo Castier** - Escola de Química/UFRJ, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ - C.P. 68542

das fases em equilíbrio [11]. A estimativa de parâmetros utiliza a minimização das funções objetivo de desvio do potencial químico e de composições, propostas por Kang e Sandler [12], aliada a um algoritmo robusto para o cálculo da composição das fases em equilíbrio, desenvolvido por Castier e colaboradores [13], no qual foram realizadas as adaptações necessárias. Após a determinação simultânea dos parâmetros de Flory-Huggins a curva binodal é obtida utilizando-se o algoritmo de traçado automático de curvas binodais, desenvolvido por Castier e colaboradores [13]. Este procedimento é baseado em um método de continuação e sucessivos cálculos de flash isotérmico para a determinação de cada linha de amarração do diagrama de fases.

A metodologia desenvolvida será aplicada, também, à sistemas polímero/polímero/solvente, já estudados na literatura, e que apresentem, notadamente, características de incompatibilidade ou compatibilidade entre os polímeros, de maneira a verificar a confiabilidade do método para sistemas poliméricos em geral.

Equilíbrio de fases

Dado um sistema multicomponente, bifásico, a uma dada temperatura e pressão, a condição de equilíbrio de fases é expressa por:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \therefore \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (1)$$

onde μ_i^I e μ_i^{II} são os potenciais químicos do componente i nas fases I e II e N_c é o número de componentes da mistura. Em sistemas que apresentam equilíbrio líquido-líquido, a equação (1) é normalmente reescrita em termos do coeficiente de atividade, γ_i , como:

$$\ln(x_i^I \cdot \gamma_i^I) = \ln(x_i^{II} \cdot \gamma_i^{II}) \quad \therefore \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (2)$$

onde x_i é a fração molar do componente i . Os coeficientes de atividade podem ser expressos, em termos da energia livre de Gibbs de excesso, G^E , através da equação:

$$\ln \gamma_i = \left[(\partial G^E / RT) / \partial n_i \right]_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (3)$$

Assim, para a solução das equações de equilíbrio de fases se faz necessário: i) um modelo de solução, ou seja, uma expressão de $\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_1, \dots, x_{N_c})$, para ambas as fases; ii) um método de cálculo da composição das fases em equilíbrio, usando o modelo selecionado.

Modelo de Flory-Huggins

A partir do modelo de Flory-Huggins, as energias

livres de Gibbs de mistura e a energia de excesso, para sistemas multicomponentes, são expressas, respectivamente, por [13]:

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \left[\sum_{i=1}^{N_c} n_i \cdot \ln \phi_i \right] + \left[\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j>1}^{N_c} \chi_{ij} \cdot \phi_i \cdot \phi_j \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^{N_c} n_i \cdot m_i \right] \quad (4)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \left[\sum_{i=1}^{N_c} n_i \cdot \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \right] + \left[\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j>1}^{N_c} g_{ij} \cdot n_i \cdot \phi_j \right] \quad (5)$$

onde: n_i é o número de mols da espécie i ; ϕ_i , a fração de segmento da espécie i ; m_i , o número de segmentos da molécula da espécie i ; χ_{ij} o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre as espécies i e j , sendo $g_{ij} = m_i \cdot \chi_{ij}$.

Em consonância com a proposta original do modelo, os parâmetros de interação de Flory-Huggins, χ_{ij} , são considerados independentes da composição, apesar de alguns autores [14,15] terem introduzido uma dependência empírica com a composição, para a maioria dos polímeros. Portanto, para sistemas ternários existem três parâmetros de interação a estimar (χ_{12} , χ_{13} e χ_{23}), a partir dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

METODOLOGIA

A modelagem termodinâmica dos sistemas poliméricos é realizada em três etapas: i) seleção de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido da literatura, para os sistemas de interesse; ii) determinação do conjunto ótimo de parâmetros do modelo que minimiza as funções objetivos para os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido; iii) determinação da curva binodal do sistema com base nos parâmetros estimados no item anterior. É apresentada, a seguir, a metodologia utilizada para estimativa dos parâmetros, segunda etapa da modelagem.

Estimativa de parâmetros

A estratégia de estimativa de parâmetros adotada se baseia na minimização, pelo método Simplex [16,17], das funções objetivo propostas por Kang e Sandler [12] e no procedimento desenvolvido por Castier e colaboradores [13] para cálculo da composição das fases em equilíbrio em sistemas poliméricos. As funções objetivo utilizadas na estimativa são:

$$F_c(\underline{p}) = \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{\ln(x_i^I \cdot \gamma_i^I)_k - \ln(x_i^{II} \cdot \gamma_i^{II})_k}{\ln(x_i^I \cdot \gamma_i^I)_k + \ln(x_i^{II} \cdot \gamma_i^{II})_k} \right]^2 + Q_c \sum_{i=1}^{N_c} p_i^2 \quad (6)$$

$$F_x(\underline{p}) = \sum_{k=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{i=1}^{N_c} \left[\frac{w_{ijk} - \hat{w}_{ijk}}{w_{ijk} + \hat{w}_{ijk}} \right]^2 + Q_c \sum_{i=1}^{N_c} p_i^2 \quad (7)$$

onde \underline{p} é o vetor de parâmetros a serem estimados; w_{ijk} e w'_{ijk} , valor experimental e calculado da fração mássica do composto i na fase j no experimento k ; N_c , N_r , N_p e N_e são respectivamente, o número de componentes, fases, parâmetros e experimentos.

Os termos Q_e e Q_x são fatores empíricos que penalizam um conjunto de parâmetros com valores, em módulo, muito elevados. Neste trabalho foram utilizados os valores $1,0 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ para Q_e e Q_x , respectivamente. O procedimento de estimativa se desenvolve em três etapas: a) minimização de $F_e(\underline{p})$, dada uma matriz de parâmetros iniciais (\underline{p}^0), utilizada por Cruz [18]; b) perturbação do conjunto ótimo de parâmetros (\underline{p}_e^0), obtido através de $F_e(\underline{p})$; c) minimização de $F_x(\underline{p})$ para a estimativa inicial (\underline{p}_e^0) perturbada. Com a minimização de $F_x(\underline{p})$ obtêm-se o conjunto ótimo de parâmetros final (\underline{p}) que melhor ajusta o modelo aos dados experimentais. De modo a aumentar a robustez e a confiabilidade nos cálculos de equilíbrio de fases, face as dificuldades impostas pelo sistema, adotou-se o procedimento de cálculo descrito por Castier e colaboradores [13]. A vantagem deste procedimento é que, para uma composição global experimental, w_k^G , sendo,

$$w_k^G = (w'_k + w''_k) / 2 \quad (8)$$

onde k é o índice do experimento, o cálculo da composição das fases em equilíbrio é obtida através de "flashes" isotérmicos. Primeiramente, o teste de estabilidade global das fases (Michelsen, [19,20]) é empregado de maneira a determinar se o sistema é mono ou bifásico.

Caso o sistema seja instável, passa-se a etapa do "flash" no qual, primeiramente, utiliza-se a formulação de Rachford-Rice [13]; se esta convergir, passa-se para o próximo ponto, senão, inicia-se a minimização da função de Gibbs com a estimativa inicial obtida no passo anterior. O algoritmo de Murray [21] é utilizado para a minimização da função de Gibbs o que garante que a

solução trivial é evitada.

Após obter convergência (composição das fases em equilíbrio para uma estimativa (\underline{p}') dos parâmetros para os dois primeiros pontos experimentais, sucessivos ou não, adota-se uma estratégia de continuação, semelhante à adotada por Castier e colaboradores [13], que permite a obtenção da composição calculada para os pontos experimentais restantes. No entanto, mesmo utilizando procedimentos robustos e confiáveis para o cálculo do equilíbrio de fases e continuação, em alguns pontos experimentais o método pode não convergir ou a estratégia de continuação pode segregar algum ponto experimental. Nestes casos, uma penalização empírica é acrescentada a $F_x(\underline{p})$ de maneira que, o método de minimização consiga corrigir os parâmetros. Uma discussão mais detalhada do procedimento sobre as estratégias de continuação, cálculos de equilíbrio e penalizações de funções objetivo, pode ser encontrada no trabalho de Cruz [18].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A) Sistemas polímero (1) / Solvente (2) / Não Solvente (3)

Dados experimentais utilizados

As composições experimentais de equilíbrio líquido-líquido, em fração mássica, para o sistema Polieterimida (PEI (ULTEM 1000)) / N-metilpirrolidona (NMP) / ÁGUA, assim como as propriedades físicas dos componentes, foram obtidas por FURTADO [11], à temperatura de 23.5 °C. A Polieterimida (ULTEM 1000) apresenta $M_w=25560$ e $IP = 2,13$. Apesar do elevado índice de polidispersão (IP), o polímero foi considerado monodisperso, para efeito de modelagem do equilíbrio de fases.

Resultados

A Tabela 1 mostra os valores dos parâmetros de interação de Flory-Huggins obtidos através da

Tabela 1 - Parâmetros de interação de Flory-Huggins obtidos para o sistema PEI/ NMP/ ÁGUA e diferentes Graus de Perturbação (GP), com ou sem dados de sorção. Temperatura: 25 °C.

| Fig. | Dados Sorção | GP (%) | χ_{12} | χ_{13} | χ_{23} | $F_x(\underline{p})$ | N° de Interações | CPU* (min) |
|------|--------------|--------|-------------|-------------|-------------|----------------------|------------------|------------|
| - | não | 5 | 0,07807 | 0,38996 | -0,74782 | 3,56910 | 130 | 5,18 |
| 1 | não | 30 | 0,09935 | 0,47892 | -0,23758 | 1,69076 | 227 | 5,36 |
| - | não | 50 | 0,10734 | 0,58184 | 0,12565 | 2,51105 | 273 | 7,98 |
| 3 | sim | 25 | 0,09293 | 1,12940 | 0,30624 | 17,9147 | 129 | 22,45 |

* AT 386 DX - 33 MHz com coprocessador matemático. Dados experimentais, ref. [11].

minimização da equação (7). Dentre as variáveis mais pertinentes ao procedimento, o grau de perturbação (GP) no conjunto de parâmetros (ρ), obtidos da equação (6), e a utilização de dados de sorção [11], foram estudados neste trabalho.

Pode ser observado na Tabela 1 que, variando-se o grau de perturbação de 5 para 30%, obteve-se uma redução significativa no valor da função objetivo. Além disso, verifica-se uma melhora significativa na binodal obtida. Porém, com GP de 50% a função objetivo volta a aumentar e a curva binodal passa a não representar corretamente os pontos experimentais, embora os parâmetros apresentem valores na faixa prevista pelo modelo de Flory-Huggins. Na Figura 1, são mostradas a curva binodal e as linhas de amarração experimental e calculada, para o conjunto ótimo de parâmetros apresentado na Tabela 1. Observa-se que a curva binodal calculada descreve bem a região de instabilidade apresentada pelo sistema, na faixa de concentrações onde foram obtidos os dados experimentais. A Figura 2

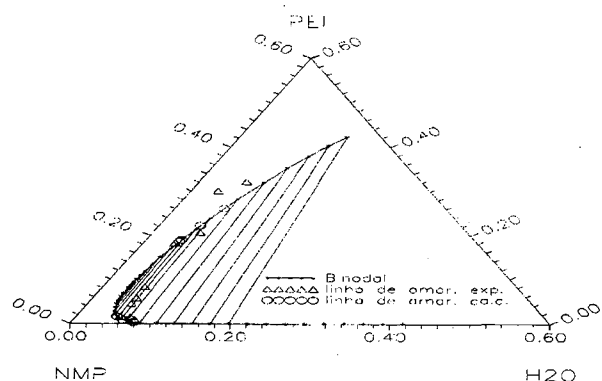


Figura 1 - Curva binodal calculada para o conjunto de parâmetros da Tabela 1, sem dados de sorção e GP = 30%; ($\chi_{12} = 0,099$; $\chi_{13} = 0,479$ e $\chi_{23} = -0,238$).

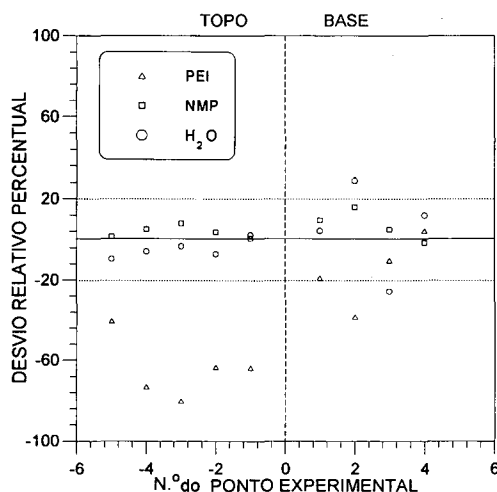


Figura 2 - Desvio percentual relativo dos valores de composição calculados com os parâmetros $\chi_{12} = 0,099$; $\chi_{13} = 0,479$ e $\chi_{23} = -0,238$, em relação aos valores experimentais [11].

apresenta os desvios percentuais relativos entre os valores das composições experimentais e calculadas pelo modelo.

Na figura 2, cada número, na abcissa, representa um ponto experimental. O sinal negativo no número indica a fase topo, diluída em polímero, e o número sem sinal representa a fase base, concentrada em polímero. Pode-se perceber que os maiores desvios relativos apresentados estão na fase com baixa concentração de polímero, o que está de acordo com restrições do modelo para fases diluídas em polímero. O ponto experimental número cinco apresenta os maiores desvios (o desvio relativo percentual da composição do polímero na fase base é bastante superior a 100%). A reprodução deste comportamento nas diferentes estratégias para a estimativa de parâmetros (Figuras 2 e 4) parece sugerir erros sistemáticos na obtenção deste ponto experimental pela técnica da análise das fases em equilíbrio.

A extrapolação da Figura 1, para a obtenção da curva binodal em toda a faixa de concentração, prevê a

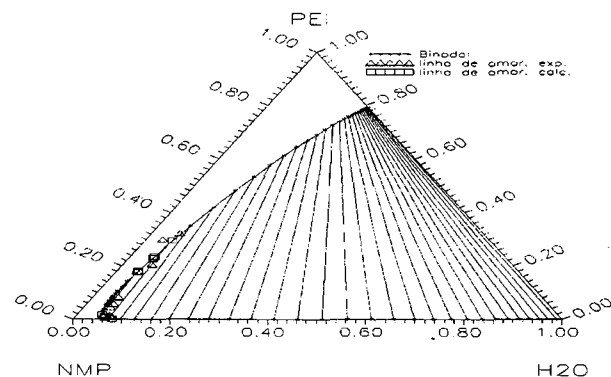


Figura 3 - Curva binodal calculada para o conjunto de parâmetros da Tabela 1, com dados de sorção e GP=25%; ($\chi_{12} = 0,093$; $\chi_{13} = 1,129$ e $\chi_{23} = 0,306$).

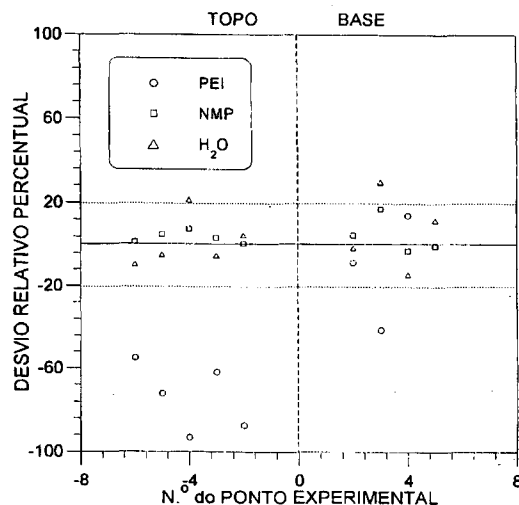


Figura 4 - Desvio percentual relativo dos valores de composição calculados com os parâmetros $\chi_{12} = 0,093$; $\chi_{13} = 1,129$ e $\chi_{23} = 0,306$, em relação aos valores experimentais [11].

completa miscibilidade entre PEI e água, o que está em completo desacordo com as informações experimentais. A utilização conjunta de dados de sorção de água em PEI e dos dados de equilíbrio líquido-líquido (Figura 3) permite a estimativa de um conjunto de parâmetros que descreve bem não só os pontos experimentais, como toda a curva binodal. Entretanto, os desvios apresentados entre a composição experimental e a calculada, neste caso (Figura 4), são maiores que os da Figura 2.

Em todas as estimativas efetuadas, observa-se a presença de grandes discrepâncias na fase topo. Isso se deve, provavelmente, ao efeito da poli dispersão do polímero no fenômeno de separação de fases em sistemas poliméricos, conforme verificado por Furtado [11], não considerada na formulação do presente modelo. Além disso deve ser lembrado que o modelo de Flory-Huggins apresenta restrições quanto à sua utilização no caso de soluções poliméricas diluídas.

B) Sistemas Polímero (1) / Polímero (2) / Solvente (3)

Dados experimentais utilizados

Dois tipos de sistemas foram estudados neste trabalho: i) sistema incompatível: Poliestireno(PS), Polibutadieno(PBD) e Tetrahydrofurano(THF); ii) sistema compatível: Poliestireno(PS4), Poliestireno(PS10) e Ciclohexano(CH). As composições experimentais de equilíbrio líquido-líquido, em fração volumétrica, e as propriedades físicas dos componentes para o sistema PS/PBD/THF foram obtidas de Narasimhan [08], a 23 ± 0.4 °C e 1 atm, com $M_{W}^{PS} = 110.000$, $M_{W}^{PBD} = 170.000$, $IP^{PS} = 1,06$ e $IP^{PBD} = 1,26$. Para o sistema PS4/PS10/CH foram utilizados os dados obtidos por Hashizume e colaboradores [05], a 17 °C e 1 atm, com $M_{W}^{PS4} = 45.000$, $M_{W}^{PS10} = 102.000$ e $IP < 1,01$, para os dois polímeros, ou seja, estes polímeros podem ser considerados monodispersos.

Resultados

Dentre as modificações implementadas no algoritmo de cálculo da composição das fases em equilíbrio, utilizado no procedimento de estimativa e no traçado automático de curvas binodais, a mais relevante diz respeito ao critério de segregação dos componentes entre as fases em equilíbrio. A modificação deste critério, em relação ao originalmente utilizado por Castier e colaboradores [13], se mostrou necessária devido a maior complexidade apresentada por este tipo de sistema, como por exemplo, a forma e posição das binodais experimentais.

O critério de segregação dos componentes utilizado por Castier e colaboradores [13], implementado para moléculas simples e polímeros de baixo peso molecular, visa a prevenir eventuais dificuldades numéricas durante

os cálculos de "flash". Quando os coeficientes de distribuição, K_i , dos componentes nas fases, expresso por

$$K_i = (x_i' / x_i'') \quad \therefore i = 1, 2, \dots, N_c \quad (9)$$

onde x_i é a fração molar do componente i nas fases I e II, ultrapassam um determinado limite superior ($\ln k_i \geq 12$) e inferior ($\ln k_i \leq -12$), seus valores são considerados infinito ou zero, respectivamente, ou seja, o componente i está presente apenas em uma das fases. Para sistemas poliméricos simples este critério funciona bem, porém em sistemas Polímero / Polímero / Solvente o mesmo não se verifica. Problemas de convergência nas rotinas de estabilidade e "flash", devido a constante segregação de um dos polímeros durante o processo de estimativa ou traçado da curva binodal, foram observados com o critério acima. Portanto, optou-se por diminuir a região de segregação dos componentes, ou seja, $-16 \geq \ln k_i \geq 16$. Os resultados obtidos com esta modificação, no procedimento de estimativa e no traçado das curvas binodais, são bem marcantes para estes sistemas e serão mostradas a seguir.

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros de interação de Flory-Huggins obtidos através da minimização da função objetivo de desvio entre a composição experimental e a calculada, $F_{\chi}(p)$, para os sistemas em estudo.

Tabela 2 - Parâmetros de interação de Flory-Huggins calculados para o sistema PS/PBD/THF, à 23 °C e 1 atm [08], e PS4/PS10/CH, à 17 °C e 1 atm [05].

| Sistema | Figura | χ_{12} | χ_{13} | χ_{23} | $F_{\chi}(p)$ | Nº de Interações | CPU (min) |
|-------------|--------|-------------|-------------|-------------|---------------|------------------|-----------|
| PS/PBD/THF | 1 | 0,05603 | -3,87787 | -4,37213 | 5,34869 | 622 | 25,6 * |
| PS4/PS10/CH | 3 e 4 | -0,84102 | -0,35980 | 0,57434 | 2,09396 | 305 | 11,81 ** |

* AT 386 SX - 25 MHz com coprocessador matemático

** AT 386 DX - 33 MHz com coprocessador matemático

Na Figura 5, são mostradas a curva binodal e as linhas de amarração experimental e calculada (para o conjunto ótimo de parâmetros da Tabela 2), do sistema PS/PBD/THF. A curva binodal obtida para este sistema está de acordo com o observado experimentalmente, ou seja, o sistema é incompatível em quase toda a região do diagrama de fases. O parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} , estimado para este sistema, prevê a incompatibilidade dos polímeros segundo a teoria de Flory-Huggins e se encontra dentro da faixa de valores

encontrada na literatura [06,08]. Os valores de χ_{13} e χ_{23} não estão de acordo com a faixa prevista pelo modelo de Flory-Huggins neste sistema. A obtenção do parâmetro de interação polímero-polímero, a partir dos parâmetros de interação polímero-solvente da literatura, é estudado por Cruz [18] o qual obteve resultados congruentes aos deste trabalho. O referido autor utiliza $\chi_{13} = 0,445$ e $\chi_{23} = 0,472$ obtidos na literatura [08] e obtêm $\chi_{12} = 0,0128$, o que confirma a incompatibilidade do sistema.

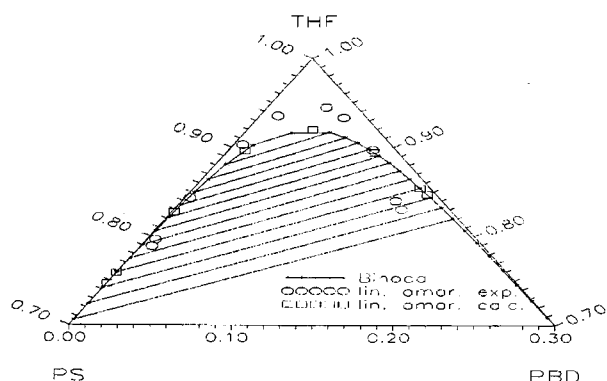


Figura 5 - Curva binodal para o sistema PS/PBD/THF, calculada a partir do conjunto de parâmetros da Tabela 2: ($\chi_{12} = 0,056$; $\chi_{13} = -3,878$ e $\chi_{23} = -4,372$).

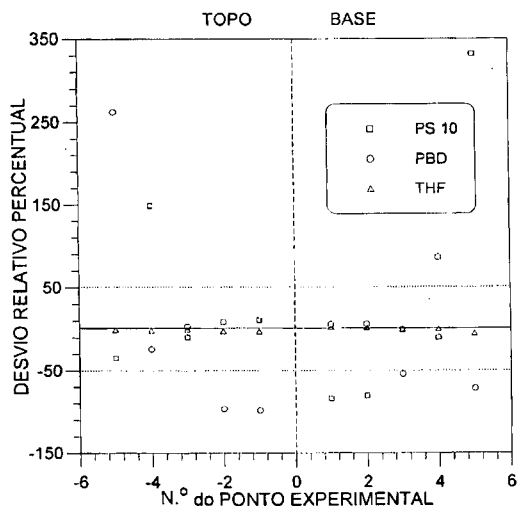


Figura 6 - Desvio percentual relativo dos valores de composição calculados com os parâmetros $\chi_{12} = 0,056$; $\chi_{13} = -3,878$ e $\chi_{23} = -4,372$, em relação aos valores experimentais [08].

A Figura 6 apresenta o desvio percentual relativo entre os valores experimentais e calculados da composição. Nesta figura, os números representam pontos experimentais, sendo o sinal negativo usado para a fase topo, concentrada no polímero de menor peso molecular (PS) e a ausência de sinal para a fase base, concentrada no polímero de maior peso molecular (PBD). Analisando-se a referida figura verifica-se que os pontos experimentais de números 1 e 2 apresentam maiores desvios relativos na fase topo, enquanto o ponto experimental número 3 é bem representado pelo modelo,

com o conjunto ótimo de parâmetros obtidos. Os pontos experimentais número 4 e 5 apresentam desvios relativos crescentes, na faixa de concentração pobre em ambos os polímeros. Os resultados apresentados nas Figuras 5 e 6 para os pontos experimentais número 4 e 5 indicam que a capacidade máxima de ajuste do modelo e do procedimento de estimativa de parâmetros foi encontrada, não sendo possível prever a imiscibilidade além do ponto experimental número 4. Cabe ressaltar que, a linha de amarração calculada para o ponto experimental número 5 coincide com a linha de amarração do ponto experimental número 4.

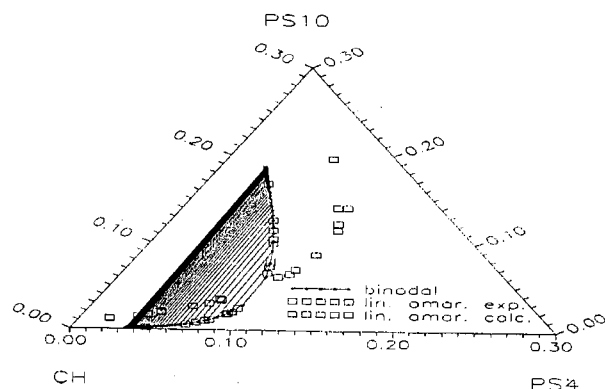


Figura 7 - Curva binodal calculada para o sistema PS4/PS10/CH, com o conjunto de parâmetros da Tabela 2 ($\chi_{12} = -0,841$, $\chi_{13} = -0,360$ e $\chi_{23} = 0,574$), utilizando o critério de segregação de Castier e colaboradores [13].

Na Figura 7, a curva binodal obtida é calculada utilizando-se o critério de segregação de Castier e colaboradores [13], enquanto que o procedimento de estimativa utiliza o critério de $-16 \geq \ln K_i \geq 16$. A utilização do critério de Castier e colaboradores no procedimento de estimativa de parâmetros não permite a convergência do método para estes tipos de sistema. Observa-se na Figura 7 a existência de um grande esforço do algoritmo de traçado da curva binodal [13], utilizando-se o critério de segregação de Castier e colaboradores, além da necessidade de uma boa

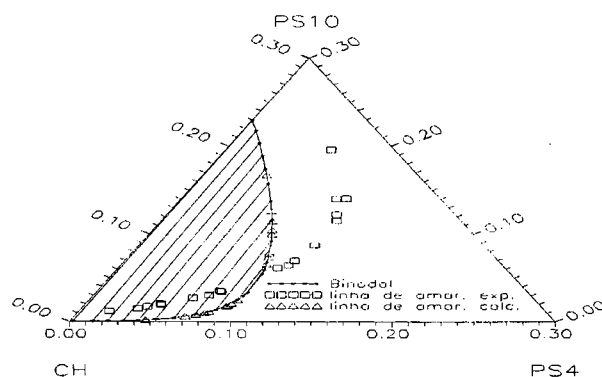


Figura 8 - Curva binodal para o sistema PS4/PS10/CH, calculada a partir do conjunto de parâmetros da Tabela 2 ($\chi_{12} = -0,841$, $\chi_{13} = -0,360$ e $\chi_{23} = 0,574$), utilizando o critério de segregação proposto neste trabalho.

estimativa inicial de composição para que o traçado da curva binodal seja possível. Uma estimativa inicial de composição, como por exemplo, isenta de PS4 e próxima aos pontos experimentais, faz com que a curva binodal obtida não represente a curva binodal experimental do sistema.

Na Figura 8, a curva binodal obtida é calculada utilizando-se o critério de segregação dos componentes proposto neste trabalho. Observa-se uma melhora significativa, tanto qualitativamente como quantitativamente, na curva binodal obtida em relação a da Figura 7, além de descrever bem a curva binodal observada experimentalmente, ou seja, o sistema é compatível em quase toda região do diagrama de fases.

O parâmetro de interação polímero/polímero, χ_{12} , estimado para este sistema prevê a compatibilidade dos polímeros segundo a teoria de Flory-Huggins, e se encontra dentro da faixa de valores encontrada na literatura [06,08]. Os valores de χ_{13} e χ_{23} indicam que o Ciclo-hexano é melhor solvente para o PS4 ($M_w = 45000$) do que para o PS10 ($M_w = 102000$), o que está de acordo com o observado experimentalmente.

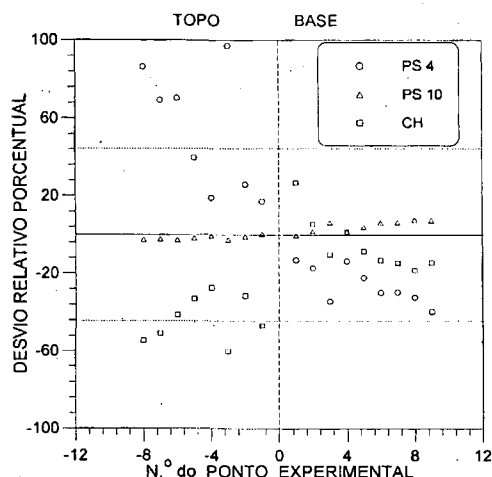


Figura 9 - Desvio percentual relativo dos valores de composição calculados com os parâmetros $\chi_{12} = -0,841$, $\chi_{13} = -0,360$ e $\chi_{23} = 0,574$, em relação aos valores experimentais [05].

A Figura 9 apresenta os desvios relativos percentuais do sistema. Nesta, os maiores desvios relativos encontrados estão na fase topo, em consonância com as restrições do modelo para fases diluídas em polímero. Devido à complexidade do sistema, é encontrado um alto grau de dispersão nos desvios absolutos e relativos. No entanto, uma boa descrição da região de instabilidade destes sistemas é alcançada, apesar da utilização de um modelo para soluções concentradas.

CONCLUSÕES

O procedimento de estimativa de parâmetros, a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido, mostrou-se rápido, confiável e de simples utilização, permitindo o cálculo de curvas binodais mesmo em sistemas onde não se dispõe de informações preliminares sobre os parâmetros de interação entre os componentes.

A utilização de diferentes estimativas iniciais, através do grau de perturbação (GP), permitiu identificar a existência de múltiplos conjuntos de parâmetros que minimizam a função objetivo de desvio de composição. Os parâmetros assim obtidos representam satisfatoriamente a região da curva binodal próxima aos pontos experimentais de equilíbrio para o sistema Polietilimida/N-metilpirrolidona/Água a 23,5 °C. Entretanto, o cálculo da curva binodal com estes parâmetros em regiões afastadas dos pontos experimentais não descreve o comportamento qualitativo da região de instabilidade do sistema. A utilização conjunta de dados de sorção e de equilíbrio líquido-líquido permite uma boa descrição de toda a região de instabilidade do sistema, apesar da representação menos precisa da região próxima aos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, e do considerável aumento da função objetivo e do tempo de CPU gasto na estimativa dos parâmetros.

A aplicação do procedimento desenvolvido, para estimativa de parâmetros, mostrou-se rápida e confiável na previsão da compatibilidade ou não em sistemas Polímero/Polímero/Solvente, de grande interesse para a indústria de processamento de polímeros. A modificação proposta neste trabalho para o critério de segregação dos componentes nas rotinas de cálculo da composição das fases em equilíbrio apresentou uma melhora significativa nos procedimentos de estimativa de parâmetros e traçado de curvas binodais, e permitiu superar as dificuldades impostas por este tipo de sistema.

AGRADECIMENTOS

L.A. de A. Cruz agradece à CAPES (Ministério da Educação) pela bolsa de Mestrado. Os autores agradecem a P.A.C. Rêgo pelo apoio no desenvolvimento do algoritmo e a C.J.A. Furtado pelos dados experimentais. R. Nobrega e M. Castier agradecem, ainda, ao apoio do CNPq (bolsa de pesquisa) e do PADCT, sub-programa Q/EQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] REUVERS, A. J. - "Membrane Formation : Diffusion Induced Demixing Processes in Ternary Polymeric Systems". PhD. Thesis, Universiteit Twente, Holanda (1987).
- [02] DOBRY, A.; BOYER-KAWENOKI, F. - Journal of Polymer Science, 2, pp. 90-100, (1947).

- [03] ALLEN, G.; GEE, G.; NICHOLSON, J.P. - Polymer, 1, pp. 56-62, (1960).
- [04] HSU, C.C.; PRAUSNITZ, J.M. - Macromolecules, 7, pp. 320-324, (1974).
- [05] HASHIZUME, J.; TERAMOTO, A.; FUJITA, H. - Journal of Polymer Science: Polymer Physics Editions, 19, pp. 1405-1422, (1981).
- [06] NARASIMHAN, V.; HUANG, R.Y.M.; BURNS, C.M. - Journal of Polymer Science: Polymer Physics Editions, 21, pp.1993-2001, (1983).
- [07] ROBLEDO-MUNIZ, J.G.; TSENG, H.S.; LLOYD, D.R.; WARD, T.C. - Polymer Engineering and Science, 25, pp. 934-941, (1985).
- [08] NARASIMHAN, V.; HUANG, R.Y.M.; BURNS, C.M. - Journal of Applied Polymer Science, 37, pp. 1909-1919, (1989).
- [09] GEVEKE, D.J.; DANNER, R.P. - Polymer Engineering and Science, 31, pp. 1527-1532, (1991).
- [10] FLORY, P.J. - "Principles of Polymer Chemistry", Cap. 13, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1953).
- [11] FURTADO, C.J.A e NOBREGA, R. - "Determinação de Diagramas de Equilíbrio para Sistemas Polímero / Solvente/ Não-Solvente". Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, Vol.II, pp 838-842, São Paulo, novembro, (1991).
- [12] KANG, C.; SANDLER, S.I. - Fluid Phase Equilibria, 38, pp. 245-272, (1987).
- [13] CASTIER, M.; CRUZ, L.A.A.; REGO, P.A.C. - Revista Brasileira de Engenharia, Caderno de Engenharia Química, Vol.9, (1), pp. 63-80, (1992).
- [14] ALTENA, F.W.; SMOLDERS, C.A. - Macromolecules, vol. 15, pp. 1491-1497, (1982).
- [15] YILMAZ, L.; McHUGH, A.J. - Journal of Applied Polymer Science, vol. 31, pp. 997-1018, (1986).
- [16] NELDER, J.A.; MEAD, R. - Computer Journal., Vol.7, pp.308, (1964).
- [17] PRESS, W.H.; FLANNERY, B.P.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T. - "Numerical Recipes - Fortran version", Cap. 10, Cambridge University Press, Cambridge, (1989).
- [18] CRUZ, L.A.A. - "Modelagem do Equilíbrio de Fases em Sistemas Polímero / Solvente / Não-Solvente e Polímero / Polímero / Solvente", Tese de Mestrado, Programa de Engenharia Química, COPPE-UFRJ (em fase final de redação).
- [19] MICHELSEN, M.L. - Fluid Phase Equilibria, Vol. 9, pp. 1-20, (1982).
- [20] MICHELSEN, M.L. - Fluid Phase Equilibria, Vol. 9, pp. 21-40, (1982).
- [21] MURRAY, W. - "Numerical Methods for Unconstrained Optimization", pp. 57-71, Edited by W.Murray, Academic Press, London, (1972).

Recebido em 18/05/94
Aprovado em 10/07/94