



I
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

***Modelagem Matemática e Simulação Numérica de um
Sistema Reacional Composto por Reatores Tipo
Tanque Agitado e Tubular em Processos de
Polimerização***

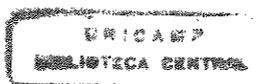
André Lourenço Nogueira

- **Orientadora: Prof^ª Dr^ª Liliane Maria Ferrareso Lona**

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

Campinas – São Paulo

Janeiro de 2001



6710002

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/ UNICAMP
	N689m
V.	Ex.
TOMBO BC/	44932
PROC.	16-392101
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 11,00
DATA	26/06/01
N.º CPD	

CMO0157B44-6

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

N689m Nogueira, André Lourenço
Modelagem matemática e simulação numérica de um sistema reacional composto por reatores tipo tanque agitado e tubular em processos de polimerização / André Lourenço Nogueira. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

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

1. Modelagem. 2. Estireno. 3. Polimerização. 4. Redes neurais (Computação). 5. Simulação (Computadores). 6. Reatores. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso Lona. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

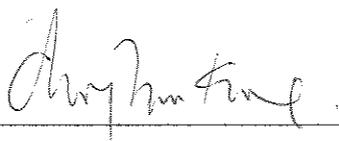
Dissertação de Mestrado defendida por André Lourenço Nogueira e aprovada em 26/01/2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

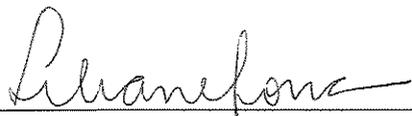


Dra. Cláudia Sayer



Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Químico André Lourenço Nogueira, e aprovada pela comissão julgadora em 26 de Janeiro de 2001.



Professora Doutora Liliane Maria Ferrareso Lona

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado especialmente aos meus pais, pessoas que me criaram e conceberam a possibilidade de estudar e me formar como Engenheiro Químico, sempre me apoiando, motivando e dando carinho. Dedico também à toda minha família, que sempre me deu força e carinho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus queridos pais, Orlando e Margarida, à minha amiga e orientadora, Professora Doutora Liliane Maria Ferrareso Lona, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), e ao meu amigo, Professor Doutor Ricardo Antonio Francisco Machado, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), cujas colaborações foram fundamentais para o desenvolvimento desta Dissertação de Mestrado, meus sinceros e profundos agradecimentos. Agradeço também a colaboração dos meus amigos Marcos Marcelino Mazzucco e Carlos Alberto Claumann, doutorandos e integrantes do Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC, pelo grande auxílio com os métodos matemáticos computacionais utilizados neste estudo, à minha grande amiga Ana Elisa Righetti e sua querida mãe, pelo carinho e suporte na cidade de Campinas, e aos meus queridos avós, tios e primos, pelo carinho e suporte na cidade de São Paulo. Agradeço ainda aos meus amigos do Laboratório de Análise, Simulação e Síntese de Processos Químicos (LASSPO), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pelos auxílios prestados no desenvolvimento deste trabalho, em especial minha querida amiga Pauline, que sempre me ajudou e apoiou ao longo destes anos. Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro fornecido para o desenvolvimento deste estudo.

ABSTRACT**MODELING AND SIMULATION OF A REACTION SYSTEM
COMPOSED BY CONTINUOUS STIRRED TANK AND
TUBULAR REACTORS IN POLYMERIZATION PROCESS**

The present work consists of a mathematical modeling and numerical simulation of a solution polymerization reaction, using as study case the polystyrene. The reaction system is composed by a continuous stirred tank reactor (*CSTR*) for prepolymerization, associated in series with a tubular reactor to carry out the reaction until high conversion values. A simplified model was developed for the *CSTR*. For the tubular reactor, a simplified model considering only axial variations, and a rigorous model considering axial and radial variations, were developed. In the numerical simulation of the developed mathematical models, the *Newton's* method was utilized to solve the nonlinear algebraic equations obtained from the *CSTR* modeling, the *Runge-Kutta-Gill's* method to integrate the ordinary differential equations system generated from the simplified modeling of the tubular reactor, and finally, the Orthogonal Collocation and *Adams-Moulton's* methods to discretize and integrate respectively, the partial differential equations system resulted from the rigorous mathematical modeling of the tubular reactor.

This work still utilizes an artificial *feedforward* neural network with the *backpropagation* training algorithm to predict deviations between the uni and bidimensional models of the tubular reactor. The deviations predicted by the neural network are added to the simplified model outputs, approaching them to the bidimensional model outputs. The way that the neural network is applied in this work just represents one of the great potential utilization of this computational tool.

The main objective when the neural network is used is to construct a software, based on a hybrid mathematical model, capable to simulate accurately polymerization reactions carried out in the considered reaction system. The styrene polymerization reaction was just utilized as a study case due to a lot of data available in literature.

Keywords: modeling, polystyrene, polymerization, tubular reactor, neural network and simulation.

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	1
2 – Conceitos Básicos de Polímeros e Reações de Polimerização.....	5
2.1 – Introdução aos Polímeros.....	5
2.1.1) Técnicas Utilizadas nas Reações de Polimerização.....	8
2.1.2) Reações de Polimerização por Crescimento de Cadeias.....	10
2.2 – Fenômenos Cinéticos das Reações de Poliadição.....	13
2.2.1) Efeito Gaiola (<i>Cage Effect</i>).....	13
2.2.2) Efeito Gel (<i>Gel Effect</i>).....	14
2.2.3) Efeito Vítreo (<i>Glass Effect</i>).....	16
2.3 – O Poliestireno e Suas Aplicações.....	17
2.3.1) Polimerização do Estireno.....	17
2.3.2) Aplicações do Poliestireno.....	20
2.4 – Reatores de Polimerização.....	20
2.4.1) Reatores de Polimerização Descontínuos.....	21
2.4.1.1) Reatores Batelada.....	22
2.4.1.2) Reatores Semi-Batelada.....	23
2.4.2) Reatores de Polimerização Contínuos.....	24
2.4.2.1) Reatores Contínuos Tipo Tanque Agitado (<i>CSTR</i>).....	26
2.4.2.2) Reatores Tubulares.....	27
3 – Revisão da Literatura.....	29
3.1 – Reatores de Polimerização Descontínuos.....	29
3.2 – Reatores de Polimerização Contínuos.....	40
3.2.1) Reatores Contínuos Tipo Tanque Agitado (<i>CSTR</i>).....	40
3.2.2) Reatores Tubulares.....	43
3.3 – O Método dos Momentos.....	57
4 – Sistema Reacional.....	65
4.1 – O Sistema Reacional Considerado.....	65
4.2 – Mecanismo Cinético da Polimerização do Estireno.....	66

4.3 – Parâmetros Físicos.....	68
5 – Modelagem Matemática Simplificada e Simulação Numérica.....	73
5.1 – Reator Contínuo Tipo Tanque Agitado (<i>CSTR</i>).....	74
5.1.1) Modelagem Matemática.....	74
5.1.2) Simulação Numérica.....	77
5.2 – Reator Tubular (<i>PFR – Plug Flow Reactor</i>).....	77
5.2.1) Modelagem Matemática.....	77
5.2.2) Simulação Numérica.....	81
5.2.3) Resultados das Simulações.....	81
6 – Modelagem Matemática Bidimensional e Simulação Numérica.....	89
6.1 – Modelagem Matemática.....	89
6.2 – Simulação Numérica.....	100
7 – Resultados das Simulações com o Modelo Bidimensional.....	105
7.1 – Influência da Utilização de um Pré-Polimerizador (<i>CSTR</i>).....	108
7.2 – Influência da Quantidade de Solvente.....	129
7.3 – Influência da Quantidade de Iniciador.....	142
7.4 – Influência da Temperatura.....	151
8 – Modelagem Matemática Híbrida.....	163
8.1 – Introdução.....	163
8.2 – Redes Neurais Artificiais (RNA).....	164
8.2.1) Rede Neural <i>Backpropagation</i>	165
8.2.2) Definições.....	166
8.2.3) Algoritmo de Treinamento da Rede de Retropropagação.....	170
8.2.4) Esquema do Treinamento da Rede.....	171
8.3 – Revisão de Estudos que Utilizam Redes Neurais Artificiais.....	172
8.4 – Modelagem Matemática Híbrida Neural.....	176
8.5 – Resultados das Simulações.....	180

9 – Conclusões e Sugestões.....	189
Bibliografia.....	195

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Esquema do sistema reacional considerado.....	65
Figura 5.1 – Curvas da conversão de iniciador utilizando-se <i>AIBN</i> e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.....	84
Figura 5.2 – Curvas da conversão de monômero utilizando-se <i>AIBN</i> e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.....	84
Figura 5.3 – Curvas da temperatura do reator utilizando-se <i>AIBN</i> e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.....	84
Figura 5.4 – Curvas do peso molecular médio numérico do polímero utilizando-se <i>AIBN</i> e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.....	84
Figura 5.5 – Curvas do peso molecular médio ponderal do polímero utilizando-se <i>AIBN</i> e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.....	84
Figura 5.6 – Curvas do índice de polidispersão do polímero utilizando-se <i>AIBN</i> e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.....	84
Figura 5.7 – Curvas da conversão de monômero utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.....	86
Figura 5.8 – Curvas da temperatura do reator utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.....	86
Figura 5.9 – Curvas do peso molecular médio ponderal do polímero utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.....	87
Figura 5.10 – Curvas do índice de polidispersão do polímero utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.....	87

Figura 6.1 – Volume de controle anular.....	90
Figura 7.1 – Variação radial da viscosidade da mistura no primeiro meio metro do reator tubular.....	107
Figura 7.2 – Variação radial da densidade da mistura no primeiro meio metro do reator tubular.....	107
Figura 7.3 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	110
Figura 7.4 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	110
Figura 7.5 – Velocidade axial da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	111
Figura 7.6 – Velocidade axial da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	111
Figura 7.7 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	111
Figura 7.8 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	111
Figura 7.9 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	112
Figura 7.10 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	112
Figura 7.11 – Viscosidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	112
Figura 7.12 – Viscosidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	112

Figura 7.13 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	113
Figura 7.14 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	113
Figura 7.15 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	114
Figura 7.16 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	114
Figura 7.17 – Conversão de iniciador a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	114
Figura 7.18 – Conversão de iniciador a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	114
Figura 7.19 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	115
Figura 7.20 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	115
Figura 7.21 – Conversão de monômero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	116
Figura 7.22 – Conversão de monômero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	116
Figura 7.23 – Conversão de monômero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização	116
Figura 7.24 – Conversão de monômero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	116
Figura 7.25 – Conversão de monômero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	116

Figura 7.26 – Conversão de monômero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	116
Figura 7.27 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	117
Figura 7.28 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	117
Figura 7.29 – Temperatura do meio reacional a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	118
Figura 7.30 – Temperatura do meio reacional a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	118
Figura 7.31 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	118
Figura 7.32 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	118
Figura 7.33 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	120
Figura 7.34 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	120
Figura 7.35 – Peso molecular médio ponderal do polímero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	121
Figura 7.36 – Peso molecular médio ponderal do polímero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	121
Figura 7.37 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	121
Figura 7.38 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	121

Figura 7.39 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	124
Figura 7.40 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	124
Figura 7.41 – Índice de polidispersão do polímero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	125
Figura 7.42 – Índice de polidispersão do polímero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	125
Figura 7.43 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	126
Figura 7.44 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	126
Figura 7.45 – Densidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	127
Figura 7.46 – Densidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	127
Figura 7.47 – Densidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	127
Figura 7.48 – Densidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.....	127
Figura 7.49 – Densidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	127
Figura 7.50 – Densidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.....	127
Figura 7.51 – Perfil da velocidade axial da mistura para 20% de solvente.....	130
Figura 7.52 – Perfil da velocidade axial da mistura para 30% de solvente.....	130

Figura 7.53 – Perfil da velocidade axial da mistura para 40% de solvente.....	130
Figura 7.54 – Perfil da velocidade axial da mistura para 60% de solvente.....	130
Figura 7.55 – Perfil da viscosidade da mistura para 20% de solvente.....	132
Figura 7.56 – Perfil da viscosidade da mistura para 30% de solvente.....	132
Figura 7.57 – Perfil da viscosidade da mistura para 40% de solvente.....	132
Figura 7.58 – Perfil da viscosidade da mistura para 60% de solvente.....	132
Figura 7.59 – Perfil da conversão de iniciador para 20% de solvente.....	133
Figura 7.60 – Perfil da conversão de iniciador para 30% de solvente.....	133
Figura 7.61 – Perfil da conversão de iniciador para 40% de solvente.....	133
Figura 7.62 – Perfil da conversão de iniciador para 60% de solvente.....	133
Figura 7.63 – Perfil da conversão de monômero para 20% de solvente.....	134
Figura 7.64 – Perfil da conversão de monômero para 30% de solvente.....	134
Figura 7.65 – Perfil da conversão de monômero para 40% de solvente.....	134
Figura 7.66 – Perfil da conversão de monômero para 60% de solvente.....	134
Figura 7.67 – Perfil da temperatura do reator para 20% de solvente.....	136
Figura 7.68 – Perfil da temperatura do reator para 30% de solvente.....	136
Figura 7.69 – Perfil da temperatura do reator para 40% de solvente.....	136
Figura 7.70 – Perfil da temperatura do reator para 60% de solvente.....	136
Figura 7.71 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 20% de solvente.....	137
Figura 7.72 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 30% de solvente.....	137

Figura 7.73 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 40% de solvente.....	138
Figura 7.74 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 60% de solvente.....	138
Figura 7.75 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 20% de solvente.....	139
Figura 7.76 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 30% de solvente.....	139
Figura 7.77 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 40% de solvente.....	139
Figura 7.78 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 60% de solvente.....	139
Figura 7.79 – Perfil da densidade da mistura para 20% de solvente.....	141
Figura 7.80 – Perfil da densidade da mistura para 30% de solvente.....	141
Figura 7.81 – Perfil da densidade da mistura para 40% de solvente.....	141
Figura 7.82 – Perfil da densidade da mistura para 60% de solvente.....	141
Figura 7.83 – Perfil da velocidade axial da mistura para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	143
Figura 7.84 – Perfil da velocidade axial da mistura para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	143
Figura 7.85 – Perfil da velocidade axial da mistura para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	144
Figura 7.86 – Perfil da viscosidade da mistura para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	144
Figura 7.87 – Perfil da viscosidade da mistura para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	144
Figura 7.88 – Perfil da viscosidade da mistura para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	144
Figura 7.89 – Perfil da conversão de iniciador para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	145
Figura 7.90 – Perfil da conversão de iniciador para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	145
Figura 7.91 – Perfil da conversão de iniciador para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	145
Figura 7.92 – Perfil da conversão de monômero para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	145
Figura 7.93 – Perfil da conversão de monômero para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	146

Figura 7.94 – Perfil da conversão de monômero para $C_{i0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	146
Figura 7.95 – Perfil da temperatura do reator para $C_{i0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	148
Figura 7.96 – Perfil da temperatura do reator para $C_{i0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	148
Figura 7.97 – Perfil da temperatura do reator para $C_{i0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	148
Figura 7.98 – Perfil da densidade da mistura para $C_{i0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	148
Figura 7.99 – Perfil da densidade da mistura para $C_{i0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	148
Figura 7.100 – Perfil da densidade da mistura para $C_{i0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	148
Figura 7.101 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $C_{i0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	150
Figura 7.102 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $C_{i0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	150
Figura 7.103 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $C_{i0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	150
Figura 7.104 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $C_{i0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$	150
Figura 7.105 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $C_{i0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$	151
Figura 7.106 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $C_{i0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$	151
Figura 7.107 – Perfil da velocidade axial da mistura para $T_0 = T_c = 345 \text{ K}$	153
Figura 7.108 – Perfil da velocidade axial da mistura para $T_0 = T_c = 350 \text{ K}$	153
Figura 7.109 – Perfil da velocidade axial da mistura para $T_0 = T_c = 355 \text{ K}$	153
Figura 7.110 – Perfil da viscosidade da mistura para $T_0 = T_c = 345 \text{ K}$	153
Figura 7.111 – Perfil da viscosidade da mistura para $T_0 = T_c = 350 \text{ K}$	154

Figura 7.112 – Perfil da viscosidade da mistura para $T_0 = T_c = 355$ K.....	154
Figura 7.113 – Perfil da conversão de iniciador para $T_0 = T_c = 345$ K.....	155
Figura 7.114 – Perfil da conversão de iniciador para $T_0 = T_c = 350$ K.....	155
Figura 7.115 – Perfil da conversão de iniciador para $T_0 = T_c = 355$ K.....	155
Figura 7.116 – Perfil da conversão de monômero para $T_0 = T_c = 345$ K.....	155
Figura 7.117 – Perfil da conversão de monômero para $T_0 = T_c = 350$ K.....	155
Figura 7.118 – Perfil da conversão de monômero para $T_0 = T_c = 355$ K.....	155
Figura 7.119 – Perfil da temperatura do reator para $T_0 = T_c = 345$ K.....	157
Figura 7.120 – Perfil da temperatura do reator para $T_0 = T_c = 350$ K.....	157
Figura 7.121 – Perfil da temperatura do reator para $T_0 = T_c = 355$ K.....	157
Figura 7.122 – Perfil da densidade da mistura para $T_0 = T_c = 345$ K.....	157
Figura 7.123 – Perfil da densidade da mistura para $T_0 = T_c = 350$ K.....	157
Figura 7.124 – Perfil da densidade da mistura para $T_0 = T_c = 355$ K.....	157
Figura 7.125 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $T_0 = T_c = 345$ K.....	160
Figura 7.126 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $T_0 = T_c = 350$ K.....	160
Figura 7.127 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $T_0 = T_c = 355$ K.....	160
Figura 7.128 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $T_0 = T_c = 345$ K.....	160
Figura 7.129 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $T_0 = T_c = 350$ K.....	161
Figura 7.130 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $T_0 = T_c = 355$ K.....	161
Figura 8.1 – Rede <i>feedforward</i> com quatro camadas.....	167

Figura 8.2 – Estrutura de um único neurônio.....	167
Figura 8.3 – Esquema da modelagem híbrida em série.....	175
Figura 8.4 – Esquema da modelagem híbrida em paralelo.....	175
Figura 8.5 – Esquema da aplicação da rede neural no sistema reacional considerado.....	176
Figura 8.6 – Representação gráfica da função sigmoidal.....	178
Figura 8.7 – Rede neural utilizada com topologia genérica (<i>n</i> neurônios nas <i>n</i> camadas intermediárias).....	179
Figura 8.8 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio da conversão de iniciador – δX_i	182
Figura 8.9 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio da conversão de monômero – δX_e	182
Figura 8.10 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio do peso molecular médio ponderal do polímero – δM_w	183
Figura 8.11 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio do índice de polidispersão do polímero – δIP	183
Figura 8.12 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio da conversão de iniciador – δX_i	184
Figura 8.13 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio da conversão de monômero – δX_e	184
Figura 8.14 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio do peso molecular médio ponderal do polímero – δM_w	184
Figura 8.15 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio do índice de polidispersão do polímero – δIP	184
Figura 8.16 – Comparação dos desvios médios quadráticos da conversão de iniciador entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.....	186

Figura 8.17 – Comparação entre os valores da conversão de iniciador obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.....	186
Figura 8.18 – Comparação dos desvios médios quadráticos da conversão de monômero entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.....	186
Figura 8.19 – Comparação entre os valores da conversão de monômero obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.....	186
Figura 8.20 – Comparação dos desvios médios quadráticos do peso molecular médio ponderal do polímero entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.....	186
Figura 8.21 – Comparação entre os valores do peso molecular médio ponderal do polímero obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.....	186
Figura 8.22 – Comparação dos desvios médios quadráticos do índice de polidispersão do polímero entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.....	187
Figura 8.23 – Comparação entre os valores do índice de polidispersão do polímero obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Constantes de <i>Sacks</i> e <i>Biesenberger</i> (1973) para o efeito gel na polimerização do estireno.....	33
Tabela 7.1 – Velocidade axial de escoamento em função da concentração de solvente....	131
Tabela 7.2 – Velocidade axial de escoamento em função da temperatura do meio reacional.....	152

NOMENCLATURA

<u>Símbolo</u>	<u>Descrição</u>	<u>Unidades</u>
<i>Latino</i>		
A	parâmetro do efeito gel (Marten e Hamielec – 1982)	adimensional
A_{ij}	coeficientes da matriz de dimensão ' $n+1 \times n+1$ ' para discretização das derivadas de primeira ordem	adimensional
A_s	área da seção transversal do reator tubular	m^2
A_1	parâmetro do efeito gel (Hui e Hamielec – 1972)	adimensional
A_2	parâmetro do efeito gel (Hui e Hamielec – 1972)	adimensional
A_3	parâmetro do efeito gel (Hui e Hamielec – 1972)	adimensional
AH	molécula do composto de Diels-Alder	adimensional
B	parâmetro do efeito gel (Marten e Hamielec – 1982)	adimensional
B_{ij}	coeficientes da matriz de dimensão ' $n+1 \times n+1$ ' para discretização das derivadas de segunda ordem	adimensional
Ce_0	concentração inicial de monômero	$kmol/m^3$
Ce	concentração de monômero	$kmol/m^3$
Ci_0	concentração inicial de iniciador	$kmol/m^3$
Ci	concentração de iniciador	$kmol/m^3$
Cp	calor específico	J/kg.K
Cs_0	concentração inicial de solvente	$kmol/m^3$
Cs	concentração de solvente	$kmol/m^3$
D	coeficiente de difusão das moléculas	m^2/s
D_0	fator pré-exponencial para a difusividade do polímero	m^2/s
Di	diâmetro interno do reator tubular	m
D_{Mcr}	coeficiente de difusão do monômero na conversão crítica	m^2/s
Dn	molécula de polímero morto	adimensional
Dp	coeficiente de difusão de um radical polimérico	m^2/s
Dp_{cr}	coeficiente de difusão crítico de um radical polimérico	m^2/s

f	fator de efetividade do iniciador	adimensional
g_t	parâmetro do efeito gel	adimensional
h	coeficiente de transferência de calor convectivo	$J/m^2 \cdot s \cdot K$
I	molécula de iniciador	adimensional
IP	índice de polidispersão do polímero	adimensional
J	molécula de inibidor	adimensional
k	condutividade térmica	$J/m \cdot s \cdot K$
k_d	constante cinética de decomposição do iniciador	s^{-1}
k_{iq}	constante cinética de iniciação química	$m^3/kmol \cdot s$
k_{it}	constante cinética de iniciação térmica	$m^6/kmol^2 \cdot s$
k_p	constante cinética de propagação	$m^3/kmol \cdot s$
k_t	constante cinética de terminação global	$m^3/kmol \cdot s$
k_{tc}	constante cinética de terminação por combinação	$m^3/kmol \cdot s$
k_{td}	constante cinética de terminação por desproporcionamento	$m^3/kmol \cdot s$
k_{trm}	constante cinética de transferência para o monômero	$m^3/kmol \cdot s$
k_{trs}	constante cinética de transferência para o solvente	$m^3/kmol \cdot s$
K_{11}	parâmetro do volume livre para o monômero	adimensional
K_{21}	parâmetro do volume livre para o monômero	adimensional
K_{12}	parâmetro do volume livre para o polímero	adimensional
K_{22}	parâmetro do volume livre para o polímero	adimensional
L	comprimento do reator tubular	m
M	molécula de monômero	adimensional
Mn	peso molecular médio numérico	kg/kmol
Mw	peso molecular médio ponderal	kg/kmol
Mw_{crit}	peso molecular médio ponderal crítico para início do efeito gel	kg/kmol
P	molécula de polímero morto	adimensional
P	pressão do sistema	N/m^2
$P \cdot$	molécula de polímero em crescimento	adimensional
$P' \cdot$	molécula de polímero com dupla ligação em crescimento	adimensional
$P_1 \cdot$	espécie iniciadora de cadeia (radical primário)	adimensional
$[P \cdot]$	concentração das cadeias em crescimento considerando apenas iniciação química	$kmol/m^3$

$[P']$	concentração das cadeias com dupla ligação em crescimento considerando apenas iniciação química	kmol/m^3
$[P']^*$	concentração das cadeias em crescimento considerando iniciação química e térmica	kmol/m^3
PM_e	peso molecular do estireno	kg/kmol
PM_m	peso molecular do monômero	kg/kmol
PM_s	peso molecular do solvente	kg/kmol
Q	vazão de alimentação total	kg/s
r	raio qualquer do reator tubular	m
R	raio total do reator tubular	m
$R\cdot$	radical livre	adimensional
R_i	taxa de iniciação	$\text{kmol/m}^3\cdot\text{s}$
R_m	taxa de consumo de monômero	$\text{kmol/m}^3\cdot\text{s}$
R_p	taxa de propagação	$\text{kmol/m}^3\cdot\text{s}$
R_t	taxa de terminação	$\text{kmol/m}^3\cdot\text{s}$
Ro	densidade da mistura reacional	kg/m^3
S	molécula de solvente	adimensional
T	temperatura	K
T_0	temperatura de alimentação	K
T_c	temperatura da camisa de resfriamento	K
T_g	temperatura de transição vítrea do polímero	K
$T_{g\infty}$	temperatura vítrea do polímero no peso molecular infinito	K
V	volume do reator	m^3
V_t	volume total	m^3
V_f	fração de volume livre	adimensional
\hat{V}_1^*	volume livre crítico específico necessário para um salto difusivo do monômero	adimensional
\hat{V}_2^*	volume livre crítico específico necessário para um salto difusivo do polímero	adimensional
V_{fcr1}	fração de volume livre crítica para início do efeito gel	adimensional
V_{fcr2}	fração de volume livre crítica para início do efeito vítreo	adimensional
\hat{V}_{fh}	volume livre médio por grama de solução	adimensional

V_z	velocidade axial de escoamento	m/s
X_e	conversão de monômero (estireno)	adimensional
X_m	conversão de monômero	adimensional
X_n	grau de conversão médio numérico	adimensional
\bar{X}	média	adimensional
X_i	conversão do iniciador	adimensional
Z	comprimento qualquer do reator tubular	m
W_i	peso da quadratura no <i>i-ésimo</i> ponto de colocação	adimensional

Grego

α	coeficiente de expansão	adimensional
α_l	coeficiente de expansão para o estado líquido	adimensional
α_g	coeficiente de expansão para o estado vítreo	adimensional
α_0	parâmetro do efeito gel (<i>Sacks e Biesenberger</i> – 1973)	adimensional
α_1	parâmetro do efeito gel (<i>Sacks e Biesenberger</i> – 1973)	adimensional
α_2	parâmetro do efeito gel (<i>Sacks e Biesenberger</i> – 1973)	adimensional
α_3	parâmetro do efeito gel (<i>Sacks e Biesenberger</i> – 1973)	adimensional
β	parâmetro do efeito gel (<i>Sacks e Biesenberger</i> – 1973)	adimensional
ϕ_e	fração mássica de monômero (estireno)	adimensional
ϕ_s	fração mássica de solvente (tolueno)	adimensional
ϕ_p	fração mássica de polímero (poliestireno)	adimensional
ϕ_0	frequência de salto	adimensional
ρ	densidade da mistura reacional	kg/m ³
ρ_e	densidade do monômero (estireno)	kg/m ³
ρ_s	densidade do solvente (tolueno)	kg/m ³
ρ_p	densidade do polímero (poliestireno)	kg/m ³
δ	distância do salto	m
γ	fator <i>overlap</i>	adimensional
φ_p	fator de correção de ' k_{tc} ' em função da fração de solvente	adimensional
λ_0	momento zero para o polímero vivo	adimensional

λ_1	primeiro momento para o polímero vivo	adimensional
λ_2	segundo momento para o polímero vivo	adimensional
μ	viscosidade da solução polimérica	cp
μ_0	momento zero para o polímero morto	adimensional
μ_1	primeiro momento para o polímero morto	adimensional
μ_2	segundo momento para o polímero morto	adimensional
σ	variança	adimensional
σ_j	raiz do polinômio ortogonal de <i>Jacobi</i> no <i>j-ésimo</i> ponto de colocação (raio adimensional)	adimensional
ω_1	fração mássica de monômero	adimensional
ω_2	fração mássica de polímero	adimensional
$\xi_{1,2}$	razão do tamanho de uma unidade de salto do monômero com relação ao do polímero	adimensional
ΔH	calor de reação	kJ/kmol

Índices

0	relativo ao início / alimentação do processo
1	relativo ao <i>CSTR</i>
2	relativo ao reator tubular
n, m	número de unidades de monômero
e	estireno
<i>M</i>	monômero
<i>I</i>	iniciador
<i>S</i>	solvente
<i>P</i>	polímero

Abreviações

<i>AIBN</i>	2,2'-azobisisobutironitrila
<i>BPO</i>	<i>Benzoyl Peroxide</i>
<i>CSTR</i>	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>

<i>LCH</i>	<i>Long Chain Hypotesis</i>
<i>MWD</i>	<i>Molecular Weight Distribution</i>
<i>NCLD</i>	<i>Number Chain Length Distribution</i>
<i>WCLD</i>	<i>Weight Chain Length Distribution</i>
<i>NLSYS</i>	subrotina para resolução de sistemas de equações algébricas lineares e não-lineares
<i>PFR</i>	<i>Plug Flow Reactor</i>
<i>QSSA</i>	<i>Quasi Steady State Assumption</i>
<i>SSH</i>	<i>Steady State Hypotesis</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Em indústrias de polimerização, diferentes sistemas reacionais são utilizados para obter polímeros com diferentes características físico-químicas. Processos de polimerização contínuos oferecem vantagens econômicas sobre os processos descontínuos quando o volume de produto é grande o suficiente, ou quando as características do produto apresentam pequenas diferenças. Os processos contínuos ainda oferecem uma melhora na qualidade do produto produzido, uma vez que as variações existentes entre bateladas são eliminadas (*Paquet e Ray, 1994-a*).

Industrialmente, reações de polimerização realizadas em *CSTR's* não são conduzidas até altos valores de conversão devido ao considerável aumento da viscosidade da mistura reacional, o que dificulta a mistura e a transferência de calor, aumentando o custo operacional e fornecendo um polímero com propriedades heterogêneas. Reatores tubulares são economicamente atrativos, pois sua simplicidade geométrica leva a baixos custos fixos e operacionais. A grande área superficial de troca térmica do tubo é particularmente vantajosa para reações de polimerização, uma vez que estas reações são fortemente exotérmicas. Apesar destas vantagens, reatores tubulares não são muito utilizados para produção comercial de polímeros, pois largos gradientes radiais se desenvolvem ao longo do reator quando altos valores de conversão são atingidos, resultando em um alargamento da distribuição do tempo de residência e, conseqüentemente, em um polímero com propriedades heterogêneas. Outra característica que restringe a aplicação industrial deste tipo de reator, é o complexo comportamento reológico da solução polimérica.

Uma alternativa para reduzir os largos gradientes radiais desenvolvidos ao longo de reatores tubulares, é reciclar parte do polímero produzido, ou realizar a polimerização em dois estágios, onde no primeiro estágio, o reator deve operar como um pré-polimerizador, conduzindo a reação até baixos valores de conversão (*Lynn e Huff, 1971, e Husain e Hamielec, 1976*).

O presente trabalho estuda a polimerização do estireno em solução (tolueno), em um sistema reacional composto por um reator contínuo tipo tanque agitado (*CSTR*), associado em série a um reator tubular. Para o primeiro reator, ou seja, o pré-polimerizador, um modelo matemático simplificado foi elaborado. Para o reator tubular, um modelo matemático simplificado, considerando apenas variações axiais das concentrações, temperatura e propriedades poliméricas, e um modelo realístico, considerando variações axiais e radiais das mesmas propriedades, além da velocidade axial de escoamento, foram desenvolvidos. Um modelo de caracterização fisico-química do polímero (método dos momentos aplicado ao polímero vivo e morto) também foi desenvolvido, e a sua conexão com os modelos baseados nas leis de conservação de massa, energia e quantidade de movimento (modelos fenomenológicos), foi realizada.

Os sistemas de equações resultantes das modelagens matemáticas para cada equipamento, correspondem a um sistema de equações algébricas não lineares para o *CSTR*, um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem para o modelo unidimensional do reator tubular, e finalmente, um sistema de equações diferenciais parciais não lineares de segunda ordem para o modelo bidimensional, também do reator tubular. Estes sistemas de equações foram resolvidos separadamente utilizando-se métodos numéricos adequados. Desta forma, obteve-se os consumos de iniciador, monômero e solvente, temperatura, assim como as características do polímero produzido. Na resolução do modelo bidimensional desenvolvido para o reator tubular, utilizou-se o método da colocação ortogonal para discretização dos termos radiais dos balanços, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem. Este sistema foi resolvido com um método de integração numérica adequado, assim como o modelo simplificado desenvolvido para o reator tubular (*PFR*).

O modelo cinético adotado considera as etapas de iniciação química e térmica, propagação, transferência de cadeia para o monômero e solvente, e terminação de cadeia por combinação. A dependência das taxas de terminação e propagação com a limitação difusional das moléculas (efeito gel e vítreo respectivamente) também é considerada no modelo cinético.

A maior dificuldade no desenvolvimento de modelos matemáticos precisos para processos de polimerização, surge da falta de dados cinéticos reais ou da presença de dados

irreais, principalmente quando fenômenos cinéticos específicos deste tipo de reação encontram-se presentes. O fenômeno cinético mais importante que ocorre em reações de polimerização refere-se à limitação difusional das moléculas presentes no meio reacional, também conhecido como efeito gel. Apesar da disponibilidade em literatura de diversas correlações empíricas para expressar este fenômeno cinético (*Hui e Hamielec, 1972, e Sacks e Biesenberger, 1973*), o problema em utilizá-las é que as mesmas são obtidas a partir de sistemas e condições operacionais específicas, restringindo sua faixa de aplicabilidade. Correlações semi-empíricas, baseadas na teoria do volume livre e em dados experimentais (*Marten e Hamielec, 1982*), e correlações mais recentes (*O'neil et al., 1998*), fundamentadas apenas na teoria do volume livre, para expressar o efeito gel, também encontram-se disponíveis em literatura.

Além do efeito gel, tem-se ainda o efeito gaiola, que afeta a eficiência do iniciador, e o efeito vítreo, que causa uma redução na taxa de propagação em virtude da limitação difusional das moléculas quando altos valores de conversão são atingidos. A maioria dos modelos matemáticos desenvolvidos não considera o efeito vítreo e assume um valor constante para o fator de eficiência do iniciador ao longo da reação. Apesar da existência de diversas correlações para expressar os fenômenos cinéticos que ocorrem nas reações de polimerização, a precisão do modelo matemático desenvolvido é comprometida, uma vez que é extremamente difícil expressar em equações matemáticas estes complexos fenômenos.

As constantes das taxas das reações são outra limitação da precisão de modelos matemáticos desenvolvidos para sistemas poliméricos, uma vez que apresentam uma considerável variabilidade entre trabalhos presentes na literatura. As mais problemáticas delas, são as constantes das taxas de transferência de cadeia, uma vez que não existem maneiras para determiná-las experimentalmente. Desta forma, as expressões para quantificá-las são baseadas em desvios entre as predições do modelo e os resultados experimentais.

Estas limitações, referentes à cinética das reações de polimerização, podem ser superadas através da utilização de técnicas de inteligência artificial, como as redes neurais. Um modelo matemático híbrido pode ser desenvolvido, onde redes neurais artificiais seriam aplicadas em série ao modelo fenomenológico, objetivando a estimativa de

parâmetros cinéticos da reação de polimerização considerada. A utilização das redes neurais artificiais neste caso, melhoraria as previsões do modelo, mas ainda não seria suficiente para representar realmente o processo, uma vez que não conseguiriam levar em conta a ocorrência de reações secundárias, como a inibição ou iniciação devido a presença de impurezas no sistema reacional. Uma solução alternativa para aumentar ainda mais a capacidade de predição das variáveis de saída de um modelo matemático fenomenológico, seria utilizar uma rede neural artificial em paralelo à este modelo.

O presente trabalho desenvolve modelos matemáticos fenomenológicos simplificados e complexos, e um modelo matemático híbrido, todos para o sistema reacional considerado, onde os dados fornecidos pelo modelo fenomenológico simplificado, desenvolvido para reator tubular, são ajustados por redes neurais artificiais, aumentando sua capacidade de predição. O objetivo principal deste estudo, é construir um *software* capaz de simular com precisão, reações de polimerização conduzidas em um sistema reacional equivalente ao considerado neste trabalho.

A reação de polimerização do estireno está sendo utilizada apenas como um caso estudo, uma vez que há uma grande disponibilidade de trabalhos em literatura que estudam esta reação, o que facilita a obtenção de dados para o desenvolvimento do trabalho proposto.

CAPÍTULO 2

CONCEITOS BÁSICOS DE POLÍMEROS E REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Neste capítulo, serão vistos alguns conceitos básicos sobre polímeros e reações de polimerização, principalmente as reações por crescimento de cadeias (poliadições) e seus complexos fenômenos cinéticos. Além disso, serão apresentadas algumas características das reações de polimerização do estireno, assim como as aplicações do polímero produzido por estas reações, ou seja, o poliestireno. Finalmente, serão apresentadas algumas características sobre reatores de polimerização contínuos e descontínuos.

2.1 – Introdução aos Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas por diversas moléculas pequenas, chamadas monômeros, que são ligadas entre si. A reação química na qual os monômeros se combinam denomina-se polimerização.

Com relação a forma estrutural das moléculas, quando um polímero é formado por apenas um tipo de monômero, é denominado homopolímero. Quando é formado por dois ou mais tipos de monômero, é denominado copolímero. Um copolímero, onde suas unidades químicas não seguem qualquer ordenação, é denominado copolímero estatístico. Quando as unidades químicas apresentarem-se dispostas alternadamente, é denominado copolímero alternado. Se ao invés de unidades químicas dispostas alternadamente, tiver sequências de unidades químicas dispostas igualmente, é denominado copolímero em bloco ou grafitizado ou enxertado.

Ainda com relação a forma estrutural das moléculas do polímero, quando as ligações entre as moléculas de monômero apresentarem uma forma contínua, ou seja, quando um monômero estiver ligado à extremidade de outro, o polímero é denominado linear. Se as moléculas de monômero, além de estarem ligadas entre si de forma contínua, também estiverem ligadas em pontos centrais da molécula em crescimento, o polímero é denominado ramificado. Estas ramificações podem ser curtas, longas ou ramos ramificados (estrutura dendrítica). Quando uma molécula de polímero se liga com outra em pontos

diferentes da extremidade, o polímero é denominado interligado, ou seja, com a presença de ligações cruzadas (*'crosslinking'*).

Segundo a estrutura química, conforme os grupos funcionais presentes no polímero, este pode ser classificado em poliamidas, poliésteres, poliéteres, etc. Um grupo funcional pode ser um álcool, aldeído, cetona, ácido carboxílico, éster ou amina, e estão sempre localizados nas extremidades da cadeia.

Quanto ao método de preparação, os polímeros são divididos em polímeros de adição e de condensação. Nos polímeros de adição (polimerização por crescimento de cadeia), as moléculas de monômero são adicionadas umas às outras sem que haja alteração na estrutura das mesmas. Já nos polímeros de condensação (polimerização por etapas), existe uma alteração na estrutura das moléculas de monômero, resultante da eliminação de subprodutos (pequenas moléculas) como HCl, H₂O, KCl, etc. durante a reação de polimerização.

Conforme suas características de fusibilidade, um polímero pode ser classificado como termoplástico ou termorrígido. Os termoplásticos são aqueles que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Já os termorrígidos são insolúveis e infusíveis.

Finalmente, de acordo com o comportamento mecânico, os polímeros são divididos em quatro grandes grupos:

- Borrachas ou Elastômeros;
- Plásticos;
- Fibras;
- Resinas.

As borrachas são materiais que apresentam a característica de elasticidade em longa faixa à temperatura ambiente. Os plásticos são materiais que, embora sólidos à temperatura ambiente, em algum estágio de seu processamento, tornam-se fluidos capazes de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. As fibras são principalmente polímeros lineares orientados longitudinalmente, com pouca extensibilidade e boa resistência à temperatura (em alguns casos infusíveis). Apresentam uma elevada

razão comprimento/dimensões laterais. Finalmente, as resinas são substâncias amorfas ou misturas, insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos. À temperatura ambiente são sólidas ou líquidos muito viscosos, que amolecem gradualmente com o aumento da temperatura.

Para que as reações de polimerização ocorram, são necessárias condições adequadas, assim como nas reações entre moléculas pequenas. Além disso, ainda é necessário considerar o tipo de produto que deseja-se obter, pois suas propriedades dependem das técnicas e das condições empregadas na polimerização.

As propriedades de um polímero não dependem apenas da sua composição química, mas também da distribuição do peso molecular, comprimento das ramificações, entre outras medidas da estrutura molecular que afetam diretamente estas propriedades. Um mesmo monômero pode ser convertido em uma grande variedade de polímeros com diferentes propriedades, dependendo do mecanismo da reação de polimerização, do tipo de reator selecionado e de suas condições de operação. Por este motivo, pode-se dizer que os polímeros são *produtos do processo*, e que nenhum único produto é ótimo para várias aplicações. Como resultado, tem-se as diversas variedades comerciais do polietileno (PE), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), etc.

As propriedades mecânicas e úteis, que são exclusivamente associadas a materiais poliméricos, são consequência do tempo da reação de polimerização e, conseqüentemente, do avanço da reação. Variando o tempo de reação, é possível a obtenção de polímeros com moléculas maiores ou menores, ou seja, com pesos moleculares diferentes. Para um dado polímero, existe uma faixa ótima do peso molecular na qual uma dada propriedade será ótima para determinada aplicação. Por este motivo, é fundamental que haja um controle rigoroso do peso molecular em um processo de polimerização. A utilização de aditivos nos polímeros faz com que estes aumentem o seu número de propriedades.

Portanto, o tipo de processo (polimerização descontínua ou contínua) assim como as condições do mesmo (vazão, temperatura, distribuição do tempo de residência, etc.) influenciam fortemente na estrutura do polímero produzido, ou seja, nas suas propriedades finais.

2.1.1) Técnicas Utilizadas nas Reações de Polimerização:

As principais técnicas utilizadas nas reações de polimerização em fase líquida são as polimerizações em *massa*, *solução*, *emulsão* e *suspensão*. Além destas, uma técnica mais recente também é utilizada, e denomina-se polimerização *interfacial*. Todas estas possuem aplicações industriais, porém esta última, por ser mais recente, ainda não é aplicada a produtos industriais (Mano, 1985).

A polimerização em massa (*bulk polymerization*) utiliza como solvente o próprio monômero, sem qualquer diluente. Além do monômero, pode-se adicionar iniciador ao sistema, como no estudo de Wallis *et al.* (1975-a e 1975-b). A dificuldade de remoção dos vestígios de iniciador é uma das desvantagens desta técnica. Nos casos em que a iniciação é exclusivamente térmica (Husain e Hamielec, 1978; Tien *et al.*, 1983; Chen e Nauman, 1989; Makawana *et al.*, 1997) ou por meio de radiações de baixa ou alta energia, tem-se apenas a presença de monômero e polímero no meio reacional. Nestes casos, em geral, a reação é fortemente exotérmica e a viscosidade cresce rapidamente, tornando cada vez mais difícil a transferência de calor, havendo locais superaquecidos na massa reacional. Com isso, torna-se difícil o controle da temperatura e, portanto, da uniformidade das condições da reação, o que causa grandes variações dos pesos moleculares do polímero produzido (larga distribuição).

Na polimerização em solução, além do iniciador, utiliza-se um solvente para o monômero no caso de uma homopolimerização. No caso de uma copolimerização, o solvente utilizado deve ser comum aos monômeros. Em ambos os casos, o polímero formado pode ou não ser solúvel ao solvente utilizado. As vantagens desta técnica são a facilidade de transferência de calor (homogeneidade da temperatura) e obtenção de polímero em solução, se desejado, e pronto para utilização em composições de revestimento, etc. As desvantagens incluem o retardamento da reação pelo solvente e a dificuldade de remoção deste do polímero produzido, o que pode causar um efeito limitativo de seu emprego industrial (bolhas ou rachaduras). Esta técnica é muito utilizada nas policondensações, além das poliadições. Na polimerização em solução, a iniciação pode ser apenas química (Hamer e Ray, 1986; Fleury *et al.*, 1992; Vega *et al.*, 1997; Russo e Bequette, 1997) ou química e térmica simultaneamente (Carafilakis, 1993; Oliveira Jr., 1995; Fontoura, 1996).

Quando o polímero formado é insolúvel no meio reacional, a polimerização em solução é denominada polimerização em lama ou com precipitação.

Na polimerização em emulsão, os monômeros se acham emulsionados em um não-solvente, geralmente água, contendo o iniciador (hidrossolúvel), e um emulsificante (comumente um sabão). Ainda podem ser adicionados modificadores, agentes de redução, tamponadores de pH, agentes reguladores da tensão superficial, colóides protetores, etc. Na polimerização em emulsão, a velocidade de reação é mais alta que nas polimerizações em massa ou solução e os produtos formados tem pesos moleculares relativamente altos. Os radicais livres são formados na fase aquosa e migram para a fase dispersa, onde a reação ocorre. Esta técnica apresenta as vantagens de fácil controle de temperatura, e conseqüentemente, maior homogeneidade do peso molecular, de conduzir a reação até elevados pesos moleculares, de rápida e alta conversão, além de fácil agitação, uma vez que não há aumento de viscosidade (*Paquet Jr. e Ray, 1994*). A maior desvantagem é a dificuldade da remoção completa do emulsificante, restringindo as aplicações do material produzido. Outra dificuldade comum que a técnica da emulsão apresenta é o controle da distribuição do tamanho das partículas formadas.

A polimerização em suspensão é na verdade uma polimerização em massa que ocorre dentro de cada gotícula suspensa. Em virtude dos tamanhos das partículas dispersas, é necessária uma agitação contínua e vigorosa. O iniciador deve ser solúvel no monômero. Estabilizadores são utilizados para evitar a coalescência das gotículas viscosas de monômero-polímero em suspensão. A vantagem desta técnica é a precipitação do polímero formado simplesmente pelo término da agitação.

Finalmente, a polimerização interfacial ocorre quando a reação é conduzida na interface de dois solventes, cada um contendo um dos monômeros. Nesta técnica, a reação deve ser rápida. A renovação da interface, onde ocorre a reação, é feita por remoção lenta e contínua do polímero precipitado entre as duas camadas líquidas ou por agitação, onde há a formação de gotículas dispersas, em cuja superfície ocorre a reação de polimerização.

2.1.2) Reações de Polimerização por Crescimento de Cadeias:

As reações de polimerização por crescimento de cadeias, ou seja, por adição (poliadições), diferem das reações de polimerização por crescimento em etapas, ou seja, as policondensações, em vários aspectos. As poliadições são reações em cadeia, onde existem três etapas reacionais diferentes: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismos diferentes. Nestas reações, uma vez iniciada a cadeia, o seu crescimento é muito rápido, com altos graus de polimerização sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com baixa conversão de monômero. Os pesos moleculares obtidos são da ordem de 10^5 .

Ao contrário das reações de policondensação, nas poliadições não há a liberação de subprodutos. As espécies que reagem possuem centros ativos que podem ser íons ou radicais, os quais acarretam em um crescimento rápido e diferenciado, resultando desde o princípio, em cadeias com altos pesos moleculares misturadas às moléculas de monômero não reagidas.

Na etapa de *iniciação*, formam-se espécies químicas particularmente reativas a partir do monômero. Estas espécies darão origem às moléculas de polímero. Existem diferentes tipos de iniciação, podendo ocorrer através de radiações eletromagnéticas, calor ou através de agentes químicos.

As radiações podem ser de baixa (calor, radiações ultravioleta) ou de alta energia (raios gama, elétrons). Em qualquer destes casos, o mecanismo da iniciação é do tipo homolítico, formando-se radicais livres. Na iniciação puramente térmica (calor), significativa para temperaturas acima de 100°C , admite-se que haja uma decomposição térmica do monômero em radicais livres, aparentemente causada por colisões bimoleculares, formando um birradical. Este tipo de iniciação não é empregada industrialmente. Na iniciação com radiações com comprimento de onda suficientemente curto, pode-se gerar radicais livres diretamente da massa do monômero. O produto obtido é puro, isento de aditivos, o que é uma qualidade importante especialmente para fins elétricos. Este tipo de iniciação não possui muita aplicação industrial.

A iniciação química tem grande aplicação industrial e pode fornecer tanto radicais livres (iniciadores radicalares) quanto íons (iniciadores iônicos), conforme o tipo de

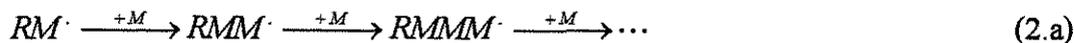
colisão, homolítica ou heterolítica, dos iniciadores. Os iniciadores radiculares são compostos que possuem ligações covalentes de baixa energia em sua estrutura, tais como os peróxidos e azocompostos, capazes de se decompor espontaneamente sob condições brandas, gerando radicais livres altamente reativos. Contudo, nem todos os radicais livres gerados iniciam uma cadeia polimérica, uma vez que numerosas reações paralelas e diferentes podem ocorrer antes que isto aconteça. Portanto, associa-se à reação de iniciação um fator de efetividade do iniciador. Esta eficiência encontra-se usualmente na faixa de 0.3 à 0.8, e depende bastante do meio reacional. Na iniciação química por *oxirredução*, a decomposição dos iniciadores tipo peróxido é bastante acelerada na presença de um agente redutor e, desta maneira, conseguem-se polimerizações a temperaturas mais baixas em sistemas emulsionados.

Na iniciação química *iônica*, a reação é promovida não mais por meio de radicais livres, porém por carbocátions ou carbânions, resultantes do ataque do iniciador ao monômero. Este tipo de iniciação permite altas taxas de polimerização e baixas temperaturas. A iniciação *catiônica* se aplica geralmente a monômeros contendo insaturação entre carbonos cujos substituintes são doadores de elétrons, como éteres vinílicos, isobutileno, alfa-metil-estireno, estireno. Os catalisadores mais comuns são do tipo *Friedel-Crafts*, isto é, halogenatos de Al, B, Ti, Sn, etc.. Pequenas quantidades de certas substâncias como água ou álcool, possuem papel importante pois ativam os catalisadores, e são chamados de co-catalisadores. O processo é realizado a temperaturas muito baixas. Já na iniciação *aniônica*, os catalisadores utilizados são aniônicos, e referem-se aos reagentes de *Grignard*, como brometo de metil-magnésio, sódio-trifenil-metila, metais alcalinos livres dissolvidos em amoníaco líquido ou em suspensão em certos solventes orgânicos como THF, sódio-naftaleno.

Há ainda a iniciação através de catalisadores de *coordenação*. A polimerização por coordenação utiliza um catalisador baseado em um metal de transição reduzido, geralmente na forma de uma lama de partículas sólidas muito pequenas em um meio inerte. Esses catalisadores de coordenação são conhecidos como catalisadores de *Ziegler-Natta*, e se compõem de um sistema contendo um organometálico e um halogenato de um metal de transição. Esse sistema não pode normalmente ser utilizado com monômeros polares, que com eles complexam ou reagem, destruindo-os. Trata-se em geral de catálise heterogênea, estereoespecífica, que resulta em polímeros estereorregulares.

Na etapa de *propagação*, o núcleo reativo formado na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se um novo núcleo reativo de cadeia maior, e assim sucessivamente. Esta é a fase de crescimento da macromolécula.

Nos sistemas iniciados através de radicais livres, o mecanismo é:



Nos sistemas iniciados por catalisador iônicos, o mecanismo é:



Na etapa de *terminação*, a desativação de uma molécula em crescimento, quer seja um radical livre ou um íon, pode ser conseguida por diferentes modos, sempre acarretando na interrupção do crescimento da macromolécula. Assim, pode haver reação da cadeia em crescimento com as seguintes entidades químicas:

- outra cadeia em crescimento (combinação e desproporcionamento);
- outro radical livre ou íon (combinação);
- um monômero inativo (transferência de cadeia);
- um polímero inativo (transferência de cadeia → ramificação);
- uma molécula de solvente (transferência de cadeia);
- uma impureza (transferência de cadeia).

Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é chamado de *combinação*. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra, saturando uma extremidade e criando uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se *desproporcionamento*. Quando é causada pela reação com uma molécula inativa, a qual passa a radical livre, o processo é chamado de *transferência de cadeia*. Quando a transferência de cadeia é feita de uma molécula de polímero inativa, o radical livre é gerado em qualquer ponto ao longo da macromolécula, ocasionando, subsequentemente, ramificações, e o processo chama-se *ramificação*.

As poliadições, como reações em cadeias orgânicas, são suscetíveis de inibição, ou seja, a existência de um período de indução, depois do qual a reação corre seu curso normal. Os inibidores podem impedir completamente a polimerização, remover traços de iniciadores ou destruir parcialmente os centros ativos à medida que estes se formam.

2.2 – Fenômenos Cinéticos das Reações de Poliadição:

2.2.1) Efeito Gaiola (*Cage Effect*):

Este efeito está diretamente relacionado à eficiência do iniciador em uma reação de polimerização. Quando um balanço de massa para a quantidade de iniciador que se decompõe durante uma reação de polimerização é realizado e comparado à quantidade que iniciou cadeias poliméricas, verifica-se que o iniciador foi ineficientemente utilizado. O desperdício do iniciador se deve às reações de decomposição induzida (transferência de cadeia para o iniciador devido ao ataque às moléculas do mesmo por radicais em propagação) e às reações laterais dos radicais formados na primeira etapa da decomposição do iniciador (radicais primários).

A reação de decomposição induzida não altera a concentração de radicais durante a polimerização, uma vez que um novo radical é formado e, conseqüentemente, uma nova cadeia polimérica também. Contudo, a reação resulta no desperdício do iniciador:



As reações laterais, por sua vez, são as principais responsáveis pela queda da eficiência do iniciador. A eficiência do iniciador é definida como a fração de radicais formados que efetivamente iniciam cadeias poliméricas.

Ao se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos (radicais primários). Por algum instante, antes de se difundirem separadamente, estes radicais encontram-se presos em uma espécie de gaiola, formada pelas moléculas que os envolvem. No interior da gaiola, os radicais primários podem se recombinar formando novamente a molécula de iniciador que os originou (esta reação não afeta o fator de eficiência), ou se decompor em radicais secundários e reagir entre si formando uma espécie

estável incapaz de iniciar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, estes radicais primários podem reagir com moléculas de monômero ou simplesmente se difundirem para fora da gaiola. Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, reagir com radicais secundários, desativando ambos, ou reagir com um radical primário, também desativando ambos. A seguir é apresentada uma reação genérica de decomposição de peróxidos orgânicos:



Das reações que afetam o fator de eficiência, a decomposição de radicais primários em secundários, seguida de reação entre si, formando espécies inativas no interior da gaiola, é normalmente muito mais significativa que as outras reações. A queda do fator de eficiência do iniciador por reações análogas à de decomposição e reação com radicais secundários no interior da gaiola, é um fenômeno geral para quase todos os iniciadores.

Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical iniciar uma nova cadeia polimérica, é muito maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que desativem-no, devido à enorme quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer outra espécie. Caso a concentração de monômero no sistema seja baixa, o fator de eficiência também será baixo. Aumentando-se a concentração de monômero, o fator de eficiência aumenta até um valor constante e menor que 1.0. O fator de eficiência ainda depende da concentração de solvente do meio, devido à competição existente entre as moléculas de monômero e solvente em reagir com o radical formado.

2.2.2) Efeito Gel (*Gel Effect*):

Nas reações de polimerização por adição de cadeias, espera-se um declínio da constante da taxa de terminação global ($k_t = k_{tc} + k_{td}$) com o aumento da taxa da reação e do grau de polimerização instantâneo. Graficamente, observa-se uma autoaceleração da reação quando comparada ao comportamento previsto pela teoria cinética.

A diminuição da taxa de terminação das moléculas de polímero em crescimento, deve-se a um processo físico ao invés de químico. A terminação dos radicais livres, que é

uma reação que ocorre devido a uma colisão bimolecular, pode ser retardada inadvertidamente por limitações difusionais, ou deliberadamente pelo isolamento das cadeias intermediárias (polímero vivo) durante o crescimento.

Em polimerizações homogêneas, onde o produto polimérico é solúvel em seu próprio monômero (polimerização em massa) ou em um solvente (polimerização em solução), o aumento da viscosidade da mistura reacional pode prejudicar a terminação dos radicais livres intermediários, tornando esta reação, uma etapa controlada pela difusão molecular.

Segundo *Benson et al.* (1959) e *Chiu et al.* (1983), o processo de terminação se divide em três etapas. Inicialmente, dois radicais poliméricos separados no espaço, se movem em direção ao outro por difusão translacional. Depois, as extremidades das cadeias dos dois radicais sofrem um processo de reorientação conformacional, denominado difusão segmental, para então reagirem e formarem uma molécula de polímero morto.

No início da reação, a conversões baixas, o processo de terminação bimolecular é controlado pela difusão segmental e pela reação química, que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. Isto se deve ao fato de que os radicais poliméricos existentes possuem mobilidade translacional suficiente para que as reorientações conformacionais e a reação química sejam as etapas determinantes do processo. Com o andamento da reação, os radicais poliméricos aumentam em número e tamanho, contribuindo para o aumento da viscosidade do meio reacional, tornando mais lento o processo de difusão translacional, que passa a ser a etapa determinante do processo. Neste momento, a reação de terminação bimolecular passa a ser controlada pela difusão translacional. A consequência direta deste fato é o fenômeno da autoaceleração da reação, também conhecido como efeito gel, ou efeito *Trommsdorff*, ou ainda efeito *Norrish-Smith*, causado pela diminuição da taxa de terminação. Isto resulta no aumento da concentração de radicais livres e, conseqüentemente, no aumento da taxa de polimerização e de liberação de calor.

North et al. (1961) afirmam que a taxa de terminação é limitada inicialmente pela difusão segmental, e que apenas a altas conversões, emaranhados poliméricos são produzidos, causando uma significativa diminuição no movimento translacional das cadeias poliméricas. A descrição do processo de terminação baseia-se fundamentalmente em duas teorias distintas, onde uma é a *teoria do volume livre* e a outra é a *teoria do*

emaranhamento da cadeia. Alguns autores (Bueche, 1962; Balke e Hamielec, 1973, e Marten e Hamielec, 1982) dividiram o processo de polimerização em três regiões distintas:

- Baixas conversões e taxas cinéticas constantes;
- Pronunciamento do efeito gel com a constante da taxa de terminação variável;
- Altas conversões com as constantes das taxas de terminação e propagação variáveis.

A *teoria do emaranhamento da cadeia* presume que os radicais de uma cadeia em crescimento encontram-se emaranhados ou não com o polímero dissolvido, e que cada tipo possui uma constante da taxa de terminação diferente. Deste modo, o efeito gel não ocorrerá até que uma determinada fração volumétrica de polímero supere o valor crítico para o emaranhamento das cadeias.

A *teoria do volume livre* possui a vantagem de prever a conversão limite alcançada quando a temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero alcança a temperatura da reação. O volume livre é o vazio em um líquido, isto é, o espaço não ocupado pelas moléculas. À medida que um polímero se aproxima do ponto de transição vítrea, o volume livre diminui até um volume livre mínimo (crítico), onde a movimentação molecular cessa.

2.2.3) Efeito Vítreo (*Glass Effect*):

Em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g), existe a possibilidade da ocorrência do chamado efeito vítreo. Com o aumento da conversão, observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual a temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*glassy state*). Neste momento, pelo fato das cadeias da matriz polimérica estarem tão emaranhadas, a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero cessam por completo, e a taxa de propagação cai acentuadamente. Consequentemente, as cadeias ainda ativas terminam por difusão reacional, também chamada de terminação residual, onde os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

Portanto, o efeito vítreo está relacionado ao controle da reação de propagação devido a diminuição do movimento molecular, caracterizando esta reação como sendo controlada pela difusão. Além disso, o efeito vítreo também está relacionado à terminação residual.

2.3 – O Poliestireno e Suas Aplicações:

2.3.1) Polimerização do Estireno:

A polimerização do estireno é geralmente reconhecida como sendo uma reação em cadeia (poliadição). A taxa desta reação é muito rápida se comparada à iniciação, e leva à formação de cadeias com altos pesos moleculares logo nos primeiros instantes da reação. Por exemplo, o tempo requerido para o crescimento de mil unidades de cadeia do poliestireno, a altas temperaturas, varia de 0.001 à 0.01 segundos. As energias requeridas para o crescimento destas cadeias são comparavelmente pequenas, e são supridas pela exotermicidade da reação. A polimerização do estireno, segundo o mecanismo via radicais livres, ocorre conforme o esquema abaixo:



As reações de polimerização via radicais livres são reações em cadeia, e as etapas básicas que constituem seu mecanismo reacional são a iniciação, a propagação e a terminação. A seguir serão apresentadas as principais etapas consideradas no mecanismo reacional da polimerização do estireno via radicais livres:

A etapa da iniciação química consiste em duas reações, onde a primeira é a dissociação homolítica de uma molécula de iniciador ou catalisador em um par de radicais livres:



A segunda etapa da iniciação envolve a adição de um destes radicais produzidos, a uma molécula de monômero, produzindo uma espécie iniciadora de cadeia (radical primário):



onde:

- k_d → constante da taxa de dissociação;
- k_{iq} → constante da taxa de iniciação química;
- I → molécula de iniciador ou catalisador;
- M → molécula de monômero;
- $R \cdot$ → radical livre;
- $P_1 \cdot$ → espécie iniciadora de cadeia (radical primário).

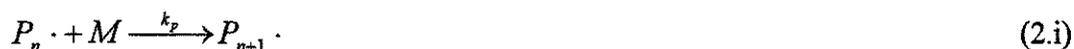
Muitos trabalhos que estudam a reação de polimerização do estireno, consideram o mecanismo da iniciação térmica ao invés da iniciação química, e alguns consideram as duas simultaneamente. Estes mecanismos diferem do apresentado anteriormente, e serão mostrados ao longo da revisão dos mecanismos utilizados em diversos trabalhos publicados.

O monômero estireno, um alceno com uma ligação dupla, pode sofrer iniciação aniônica, catiônica ou radicalar. Por serem muito seletivas, as iniciações iônicas são menos frequentes que as radicalares, uma vez que os iniciadores radicalares polimerizam quase que todas as ligações duplas carbono-carbono. As reações de polimerização do estireno via radicais livres, iniciadas quimicamente, normalmente utilizam como iniciadores os seguintes compostos:

- *Peróxido de Benzoíla (BPO)*;
- *2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN)*.

Pelo fato dos azocompostos apresentarem uma taxa de decomposição pouco dependente do meio reacional, são os mais utilizados em trabalhos científicos. O contrário acontece com os peróxidos, onde a taxa de decomposição depende do meio reacional. Para ambos iniciadores, o fator de efetividade depende do meio reacional.

Após a etapa da iniciação, ocorre a etapa da propagação, que consiste no crescimento da espécie iniciadora de cadeia ($P_1 \cdot$) através de adições sucessivas de um grande número de moléculas de monômero. Cada uma destas adições cria um novo radical com as mesmas características do anterior, ou seja, mesma reatividade independente do tamanho da cadeia (Flory, 1953). Genericamente, esta etapa é representada da seguinte forma:



onde:

- k_p → constante da taxa de propagação;
- $P_n \cdot$ ou $P_{n+1} \cdot$ → polímero vivo.

Esta etapa caracteriza a rápida formação de cadeias com alto peso molecular logo nos primeiros instantes da reação de polimerização, uma vez que ' k_p ' é muito maior que as constantes das taxas encontradas para a maioria das reações químicas que constituem o mecanismo cinético das poliadições via radicais livres.

Em determinado momento, o crescimento da cadeia polimérica é interrompido (terminação), pois ocorre a eliminação do centro ativo (radical) pela reação bimolecular entre radicais. A etapa de terminação pode ocorrer por combinação, formando uma molécula de polímero morto, ou raramente, por desproporcionamento, formando duas moléculas de polímero morto. Genericamente, estas reações são expressas da seguinte maneira, respectivamente:



onde:

- k_{tc} → constante da taxa de terminação por combinação;
- k_{td} → constante da taxa de terminação por desproporcionamento;
- P_n ou P_m ou P_{n+m} → molécula de polímero morto.

Em muitos sistemas de polimerização, o peso molecular obtido é menor que o predito pelas reações de terminação por combinação e desproporcionamento. Este efeito

ocorre devido à terminação prematura das cadeias poliméricas em crescimento pela transferência de um hidrogênio ou de alguma outra espécie atômica a esta cadeia ativa, provenientes de algum componente presente no sistema reacional. Estes componentes podem ser o monômero, o iniciador, o solvente ou o próprio polímero formado. Estas reações de deslocamento do radical são denominadas reações de transferência de cadeia, e são representadas genericamente da seguinte forma:



onde:

- k_{tr} → constante da taxa de transferência de cadeia;
- XA → molécula de monômero, iniciador, solvente ou polímero formado;
- X → átomo ou espécie transferida.

2.3.2) Aplicações do Poliestireno:

O poliestireno aparece entre os materiais poliméricos de maior utilização, com aplicações que variam de embalagens de produtos alimentícios a materiais audiovisuais. Suas qualidades, aliadas a preços acessíveis, qualificam-no para aplicações nobres na indústria automotiva, eletrônica e de embalagens industriais. No Brasil, o poliestireno é um dos termoplásticos de maior consumo, com uma produção em torno de 217 mil toneladas por ano (*Savostianoff et al.*, 1994).

2.4 – Reatores de Polimerização

Os reatores mais comumente utilizados em indústrias de polimerização são classificados em três tipos:

- batelada ou semi-batelada;
- contínuo de tanque agitado (*CSTR*);
- contínuo tubular ou de fluxo pistonado (*PFR*).

Pelo fato das reações de polimerização serem altamente exotérmicas, todos os reatores utilizados para conduzi-las devem ser encamisados, ou possuir outro mecanismo para troca de calor. Para que um reator tubular seja considerado um *PFR* (*Plug Flow Reactor*), é necessário que a mistura reacional apresente fluxo turbulento e baixa viscosidade. Com isso, assume-se que a mistura radial seja perfeita. Pelo fato da mistura reacional se deslocar como um fluxo pistonado, considera-se que não há mistura axial. Quando se tem um fluxo pistonado, considera-se que não há interação entre cada elemento da mistura reacional, nem antes nem após o reator, o que faz com que um *PFR* seja cineticamente idêntico a um reator tipo batelada.

O outro tipo comum de reator contínuo de polimerização é o *CSTR* (*continuous stirred tank reactor*). Neste tipo de reator, normalmente considera-se mistura perfeita, o que faz com que o produto na saída do reator tenha a mesma composição da mistura reacional dentro do reator.

Para investigar o impacto da configuração do reator no polímero a ser produzido, deve-se compreender o ambiente no qual a mistura reacional está exposta. Uma forma de se fazer isto é conhecer a distribuição do tempo de residência em cada tipo de reator. Reatores do tipo *PFR*, ou seja, de fluxo pistonado, fornecem o mesmo tempo de residência para cada elemento do fluido, mas em um ambiente onde existe uma variação de concentração. Já os reatores do tipo *CSTR*, fornecem diferentes tempos de residência para cada elemento do fluido, porém em um ambiente onde a concentração é constante. Esta diferença fundamental nas características dos reatores, resulta em uma significativa influência do tipo de reator utilizado na estrutura do polímero produzido, e determina o uso de um ou outro tipo de reator para uma combinação específica da cinética e das propriedades desejadas do polímero final.

2.4.1) Reatores de Polimerização Descontínuos:

Historicamente, os reatores descontínuos se constituíram nos sistemas mais importantes para a produção de polímeros, sendo os mais utilizados ainda hoje devido a sua grande flexibilidade. O problema usual de otimização para este tipo de reator é determinar as condições de operação que maximizem a conversão de monômero e permitam a obtenção de um polímero com as características desejadas, com o menor custo possível.

2.4.1.1) Reatores Batelada:

Os reatores deste tipo são simplesmente tanques agitados (para homogeneização da mistura reacional) e encamisados (para remoção do calor de polimerização) onde não há a adição de reagentes nem remoção de produtos durante o curso da polimerização. Os reagentes são adicionados no início da polimerização e os produtos retirados apenas após o término da batelada. Os reatores tipo batelada ainda podem utilizar condensadores na parte superior do equipamento para aumentar a capacidade de remoção do calor gerado por reações fortemente exotérmicas.

A vantagem deste tipo de equipamento é a flexibilidade para fornecer diversos produtos, porém possuem a desvantagem de apresentar variabilidade com relação a qualidade do produto formado entre uma batelada e outra.

Cineticamente, a importância dos reatores tipo batelada implica no fato de que os reagentes são adicionados no início da polimerização, e que nada é removido até o final desta. Com isso, a taxa de polimerização varia constantemente com o tempo, à medida que a concentração do monômero e iniciador diminuem.

Em polimerizações de crescimento por etapas (policondensações), onde o tempo de crescimento de uma única cadeia é aproximadamente o tempo da batelada, os efeitos das variações das condições do meio não são críticas com relação a homogeneidade do polímero, uma vez que todas as cadeias estarão expostas a estas variações, pois o crescimento das mesmas inicia-se quase que ao mesmo tempo. Portanto, pode-se dizer que o processo em batelada para polimerizações de crescimento por etapas é muito vantajoso, pois permite que a reação possa ser facilmente conduzida até altas conversões, fornecendo um polímero de alto peso molecular médio e com baixa polidispersidade.

Nas reações de polimerização por crescimento de cadeias (poliadições), onde o tempo de formação de uma única cadeia representa apenas uma pequena fração do tempo total de uma batelada, as variações das condições do meio resultam em um polímero não homogêneo, já que as cadeias não iniciam seu crescimento no mesmo instante, e sim ao longo do curso da reação. No caso das copolimerizações, isto é extremamente importante, pois as cadeias de polímero formadas no início apresentarão alta porcentagem do

monômero mais reativo, enquanto que as cadeias formadas depois, apresentarão alta porcentagem do monômero restante, ou seja, o menos reativo.

Em polimerizações aniônicas com transferência de cadeia, se esta transferência for significativa, o polímero formado no início, ou seja, quando a concentração de monômero ainda é alta, apresentará um peso molecular médio maior que o do polímero formado depois, ou seja, quando a concentração de monômero é baixa. Caso a transferência de cadeia seja insignificante, o polímero formado apresentará uma polidispersidade muito próxima da unidade a altas conversões, fazendo da polimerização aniônica em sistema tipo batelada, um bom método para manufatura de polímeros com alto peso molecular médio e baixa polidispersidade.

O projeto de reatores batelada deve ser baseado em estimativas do tempo de polimerização, obtidas pela simulação e/ou dados de uma planta piloto. Quando trata-se de equipamentos em escala reduzida, deve-se tomar cuidado com a mistura e a transferência de calor, uma vez que estes fenômenos ficam prejudicados com o aumento do tamanho do equipamento (*scale up*). Em projetos de reatores para polimerizações por crescimento de cadeias, a capacidade de transferência térmica deve ser projetada para o que é conhecido como exotérmico, ou o ponto no qual, devido ao efeito gel, a taxa de polimerização é máxima.

A otimização deste tipo de reator inclui considerações sobre o tempo de batelada *versus* conversão, o tempo de batelada *versus* o custo de recuperação do monômero, e o potencial para a variação da temperatura de polimerização em uma batelada para alcançar propriedades desejadas no produto final.

2.4.1.2) Reatores Semi-Batelada:

Os reatores tipo semi-batelada são tanques agitados e encamisados que apresentam as mesmas vantagens e desvantagens dos reatores tipo batelada, apresentando uma linha para constante alimentação de reagentes, ou então para constante remoção de produtos.

Se um reagente (como um comonômero) é adicionado durante o curso da polimerização, então diz-se que este equipamento opera de modo semi-batelada. Se uma pequena quantidade de iniciador for adicionada constantemente durante uma polimerização

por radicais livres (talvez para controle da taxa de polimerização), significa que o reator estará operando de modo semi-batelada. Caso o fluxo de iniciador seja pequeno o suficiente, de forma que a variação no volume total da mistura reacional possa ser considerada desprezível, significa que o reator estará operando de modo batelada. Quando em um reator descontínuo estiver ocorrendo uma reação de policondensação, o processo é considerado como sendo semi-batelada, uma vez que moléculas pequenas (subprodutos deste tipo de reação) como H_2O , HCl , etc., devem ser constantemente removidas do meio reacional, de modo que haja o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação de produtos.

Em reações de copolimerização, processos operando de modo semi-batelada são mais frequentemente utilizados como uma tentativa de manter as razões de reatividade dos comonômeros, assim como manter a composição do copolímero razoavelmente constante quando os comonômeros apresentam uma grande variação em suas reatividades. Processos em semi-batelada, onde alimenta-se constantemente iniciador ao meio reacional, são frequentemente utilizados para manter o controle da temperatura, limitando a taxa de transferência de calor. Para manter uma distribuição de peso molecular desejada, deve-se alimentar constantemente um iniciador ou um agente de transferência de cadeia.

Estratégias quantitativas para processos semi-batelada devem ser desenvolvidas através de experimentos empíricos em uma planta piloto ou, se modelos matemáticos precisos estiverem disponíveis, técnicas clássicas de otimização devem ser utilizadas.

2.4.2) Reatores de Polimerização Contínuos:

Um grande esforço vem sendo realizado nos últimos vinte anos no sentido de desenvolver reatores contínuos de polimerização. Como certos polímeros são produzidos em quantidades cada vez maiores, há maiores incentivos para o uso de processos contínuos. Todavia, há uma necessidade de que mais estudos sobre reatores de polimerização contínuos sejam realizados, uma vez que não é possível extrapolar as estratégias de operação de reatores tipo batelada aos processos contínuos. Desta forma, espera-se que os reatores contínuos de polimerização promovam grandes mudanças conceituais na área da engenharia dos reatores de polimerização, no que se refere às técnicas de projeto e operação destes equipamentos.

As principais características que distinguem os vários reatores contínuos de polimerização são o grau de transferência de calor e os graus de mistura axial e radial. A remoção de calor do meio reacional (exotermicidade da reação de polimerização) pode ser realizada fazendo-se circular na camisa do equipamento um fluido refrigerante. O grau de mistura axial pode variar de zero a infinito, à medida que se varia de um reator de fluxo pistonado a um de mistura perfeita respectivamente. O grau de mistura radial pode variar de zero a infinito em reatores do tipo tubular, dependendo do regime de escoamento.

Existem quatro fatores comuns a reatores contínuos de polimerização que dificultam o projeto e a escolha da configuração mais adequada:

- Forte dependência das propriedades do polímero com relação não só à conversão, mas também com relação às condições de operação do reator;
- Aumento considerável da viscosidade da mistura reacional com a conversão;
- Alta exotermicidade das reações de polimerização (o calor liberado pela reação é geralmente superior a 15.0 kcal/mol);
- Baixas difusividades moleculares nas misturas poliméricas.

O primeiro fator indica que, independentemente de qual reator seja utilizado, é necessário um estudo cinético detalhado para definir as condições de operação adequadas que otimizem as propriedades do polímero obtido.

Viscosidades elevadas são um problema maior para os reatores do tipo *CSTR*, já que existe a necessidade de uma grande quantidade de energia para manter o meio reacional bem misturado a altas conversões. As variações de viscosidade também são um problema para os reatores do tipo tubular, pois geram perfis de velocidade alongados (velocidade próxima de zero na região da parede do tubo), o que faz com que apareçam gradientes de concentração e temperatura na direção radial, induzindo o surgimento de uma larga distribuição de tempos de residência, e a produção de polímeros com propriedades bastante heterogêneas.

Devido à grande quantidade de calor liberada nas reações de polimerização, as dimensões de projeto dos reatores *CSTR* devem ser reduzidas, de modo que o fluido refrigerante que circula pela camisa do reator consiga remover este calor gerado. O grande

problema ocorre a altas conversões, quando o coeficiente de transferência de calor é muito pequeno. Por este motivo, costuma-se utilizar *CSTR*'s associados em série a reatores tubulares, onde os primeiros possuem a finalidade de realizar a pré-polimerização, e os tubulares, de conduzir a polimerização até altos graus de conversão. Com relação aos reatores tubulares, o problema da remoção do calor gerado pela reação praticamente não existe, uma vez que a grande área superficial de troca térmica é capaz de remover efetivamente este calor.

O projeto de reatores contínuos de polimerização é complexo, pois a qualidade do produto depende muito do grau da mistura e do controle adequado da temperatura. Além disso, o aumento proporcional de reatores em escala piloto (*scale up*) pode levar ao surgimento de pontos de aquecimento em reatores de escala industrial se os gradientes internos de temperatura não forem considerados.

2.4.2.1) Reatores Contínuos Tipo Tanque Agitado (*CSTR*):

Estes reatores são como os reatores tipo batelada, ou seja, tanques agitados e encamisados, porém com constante alimentação de reagentes e remoção de produtos. São muito utilizados quando o volume de material que deseja-se produzir é muito grande. A natureza deste sistema de reação resulta em baixos custos de processamento e, na maioria dos casos, alta uniformidade do produto. O fato da taxa de polimerização ser constante, contribui para a homogeneidade do produto, porém, em polimerizações em emulsão, via radicais livres, pode ocorrer uma não homogeneidade do produto devido à larga distribuição do tempo de residência.

Pelo fato da taxa de polimerização variar com as condições de operação, um reator *CSTR* deve ser dimensionado segundo a taxa de polimerização desejada. Capacidades de transferência de calor adequadas devem ser consideradas, pois a maioria destes sistemas possuem uma transferência de calor limitada. Em sistemas de reatores *CSTR* em série, aconselha-se superdimensionar o sistema de resfriamento, pois grande parte do calor total de reação deve ser gerado por um único reator do sistema. O local onde esta grande fração do calor total de reação é liberado, depende das condições de operação e do produto, o que faz com que cada *CSTR* do sistema possua uma capacidade de transferência térmica suficiente para remoção deste calor.

Para reações de polimerização via radicais livres com um efeito gel significativo, o volume total do reator deve ser minimizado dimensionando-se cada reator independentemente. Normalmente o que se faz é minimizar cada reator na mesma proporção, de modo a ter reatores de iguais dimensões associados em série.

A principal desvantagem dos *CSTR's* é que não é possível obter altas conversões. O limite da conversão não é devido ao problema usual de uma taxa média de polimerização baixa em uma mistura perfeita, quando comparado a um reator tipo batelada ou tubular. Este limite é devido à alta viscosidade que a mistura reacional atinge em um determinado momento da reação, principalmente em reações de polimerização via radicais livres, sendo um obstáculo para a mistura da massa reacional. Isto resulta em um pobre controle da temperatura e, conseqüentemente, da distribuição de peso molecular do polímero. Dados práticos de projeto consideram apenas uma conversão de no máximo 60%, principalmente por questões econômicas, e qualquer polimerização além deste limite, deve ser obtida em um reator tubular.

Outras duas desvantagens que este tipo de reator apresenta, é a presença de múltiplos estados estacionários e problemas de estabilidade, uma vez que estas reações de polimerização apresentam alta exotermicidade. Estas desvantagens ainda ocorrem devido a influência da viscosidade do meio reacional na cinética da reação.

2.4.2.2) Reatores Tubulares:

Estes reatores são tubos encamisados que podem ser vazios ou possuírem misturadores estáticos em seu interior, com constante alimentação de reagentes e remoção de produtos. Muitas vezes, são utilizados como um segundo reator, associado em série a um primeiro, chamado de reator de pré-polimerização. Na literatura, pode-se encontrar diversos trabalhos onde considera-se o uso de um reator para pré-polimerização, cujo objetivo é a obtenção de valores de conversão médios, associado em série a um reator do tipo tubular, para obtenção de altos valores de conversão.

O uso de reatores tubulares visa basicamente:

- Aumento da produtividade, diminuindo o tempo de carga, descarga, limpeza, manutenção, etc., necessários em processos tipo batelada;
- Aumento da conversão na saída do reator, uma vez que conversões superiores a 60 % não são viáveis para reatores contínuos tipo tanques de mistura agitados (*CSTR*), devido a alta energia requerida para homogeneização do meio reacional;
- Aumento da eficiência de troca térmica devido a alta razão '*superfície / volume*';
- Diminuição dos custos fixos e operacionais (simplicidade da geometria).

Apesar destas vantagens, reatores tubulares são pouco utilizados em indústrias pelas seguintes razões:

- Possível aparecimento de instabilidades na forma de pontos quentes (*hot spots* – camada de polímero muito viscoso nas paredes do reator \Rightarrow *thermal runaway*) e restrições ao escoamento (obstrução do fluxo de polímero \Rightarrow *flow channelling*);
- Maiores dificuldades para efetuar o controle de qualidade do produto, do ponto de vista de flexibilidade da produção;
- Presença de gradientes de velocidade, concentração e temperatura na direção radial;
- Forte dependência não-linear das propriedades do produto final com o complexo comportamento reológico da solução polimérica;
- Grandes variações de viscosidade na direção radial ao longo do reator, resultando em uma larga distribuição de tempos de residência e, conseqüentemente, em um produto polimérico heterogêneo.

O dimensionamento de reatores tubulares deve ser feito baseando-se nas mesmas informações necessárias ao dimensionamento de reatores tipo *CSTR*.

CAPÍTULO 3

REVISÃO DA LITERATURA

O capítulo da revisão bibliográfica foi estruturado de forma a apresentar alguns trabalhos disponíveis em literatura, que abordam a modelagem matemática e a simulação numérica de reatores de polimerização, em especial dos reatores contínuos de tanque agitado (*CSTR*) e, principalmente, dos reatores tubulares. Além disso, ao longo da revisão destes trabalhos, é dado um enfoque especial aos que apresentam modelos matemáticos para expressar os complexos fenômenos cinéticos característicos das reações de poliadiação, considerados nos modelos matemáticos desenvolvidos para o sistema reacional utilizado no presente trabalho. No final deste capítulo, é realizada uma breve revisão sobre o método dos momentos, que nada mais é do que uma ferramenta estatística utilizada no desenvolvimento de modelos matemáticos para reatores de polimerização. O objetivo de sua utilização é o de possibilitar a caracterização do polímero final, ou seja, fornecer os valores do grau de conversão, pesos moleculares médios numéricos e ponderais, além do índice de polidispersão do polímero produzido.

3.1 – Reatores de Polimerização Descontínuos:

Hamielec et al. (1967) desenvolveram um estudo teórico e experimental para a reação de polimerização em solução do estireno, via radicais livres, em um reator batelada isotérmico. Os autores consideram um mecanismo cinético composto pelas etapas de iniciação química (*AIBN*), propagação, transferência de cadeia para o monômero e solvente (benzeno), além da terminação por combinação e desproporcionamento. Neste trabalho, os autores tentaram mostrar que o mecanismo cinético utilizado era adequado para predição da distribuição de pesos moleculares para um largo intervalo de temperatura e concentrações de monômero e iniciador. Uma primeira tentativa de validar o modelo foi realizada mantendo a taxa de terminação constante e variando o fator de eficiência do iniciador de 0.48 à 0.82, porém resultados não muito precisos foram obtidos para a distribuição do peso molecular. Os resultados teóricos apresentaram uma boa concordância apenas quando

utilizou-se um fator de correção para a constante da taxa de terminação em função da concentração de solvente, mantendo constante o fator de eficiência do iniciador (0.6). A principal característica deste modelo foi a utilização de um fator de correção (ϕ_p) em função da concentração de solvente para expressar o decaimento da constante da taxa de terminação (k_{tc}) ao longo da reação:

$$\frac{1}{(k_{tc})_s^{0.5}} = \frac{\phi_p}{(k_{tc})_{bulk}^{0.5}} \quad (3.1)$$

$$\phi_p = \frac{M_{bulk}}{(S) \cdot \left(\frac{T_s}{T_m}\right) + (M)} \quad (3.2)$$

onde:

- $\frac{T_s}{T_m} = 1.04$ para o estireno em benzeno; (3.3)
- $M \rightarrow$ concentração de monômero (kmol/m^3 de solução);
- $M_{bulk} \rightarrow$ concentração de monômero (kmol/m^3 de estireno);
- $S \rightarrow$ concentração de solvente (kmol/m^3 de solução).

No ano seguinte, dando continuidade ao estudo de *Hamielec et al.* (1967), *Hui e Hamielec* (1968) propuseram uma nova maneira para estimar as variações sofridas pelo fator de eficiência do iniciador (f) e pela taxa de terminação (k_{tc}) ao longo da reação. A primeira etapa do trabalho consistiu em realizar a reação de polimerização do estireno em tolueno iniciada por *AIBN* no mesmo reator batelada, considerando o mesmo mecanismo cinético, porém sem a reação de terminação por desproporcionamento. Desta forma, uma análise da viscosidade ao longo da reação, ou efeito *Trommsdorff*, pode ser realizada. Com isso, os autores puderam incorporar uma correção para a viscosidade no modelo desenvolvido. Nesta primeira etapa do trabalho, o objetivo principal era o de desenvolver um modelo cinético capaz de prever a viscosidade, conversão e a distribuição do peso molecular a altas conversões. Conforme o trabalho passado, os critérios para simulação foram a conversão e a distribuição do peso molecular. Para baixas conversões, onde a viscosidade é baixa e seu efeito desprezível, o modelo desenvolvido adota a cinética convencional. Já a altas conversões, uma extensão deste modelo para baixas conversões é

realizada. Através de regressões dos dados experimentais, obteve-se uma correlação empírica para expressar a variação de ' f ' e outra para a variação de ' k_{tc} ', ambas em função da viscosidade. Os resultados mostraram uma significativa melhora nos valores preditos quando a correção para a viscosidade era utilizada no modelo. Os autores sugerem que uma maior precisão do modelo talvez possa ser conseguida se ' k_{tc} ' puder ser expresso em função do comprimento das cadeias poliméricas.

Hui e Hamielec (1972) realizaram uma investigação experimental do mecanismo cinético da polimerização em massa do estireno, iniciada termicamente em um reator batelada, para um range de temperatura de 100 à 200°C, e conversão de 0 à 100%. O mecanismo cinético utilizado foi baseado no mecanismo proposto por *Prior et al.* (1970) para a polimerização do estireno iniciada apenas termicamente:

- Iniciação:



- Propagação:



- Terminação por Combinação:



- Transferência de Cadeia:



Neste trabalho, uma correlação baseada nos dados de conversão em função do tempo foi proposta para expressar o decaimento da taxa de terminação (efeito gel) em função da conversão de monômero:

$$\frac{k_{tc}}{k_p^2} = \left(\frac{k_{tc}}{k_p^2} \right)_0 \cdot g_t \quad (3.4)$$

Considerando constante a taxa de propagação ao longo de toda a reação, tem-se:

$$k_{tc} = (k_{tc})_0 \cdot g_t \quad (0.3 \leq X_m \leq 0.7) \quad (3.5)$$

onde:

- $g_t \rightarrow$ parâmetro do efeito gel.

$$g_t = \exp\left(-2 \cdot (A_1 \cdot X_m + A_2 \cdot X_m^2 + A_3 \cdot X_m^3)\right) \quad (3.6)$$

$$A_1 = 2.57 - 5.05 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.7)$$

$$A_2 = 9.56 - 1.76 \cdot 10^{-2} \cdot T \quad (3.8)$$

$$A_3 = -3.03 + 7.85 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (3.9)$$

Os autores investigaram modelos com iniciação de segunda e terceira ordem, onde ambos apresentaram boa concordância com os dados experimentais de conversão e pesos moleculares médios numéricos e ponderais. Porém preferiu-se considerar o modelo de terceira ordem em virtude da melhor concordância da variação do termo ' k_{tc}/k_p^2 ' em função da conversão para diversas temperaturas. Com este estudo, concluiu-se que o modelo cinético proposto representa satisfatoriamente as características essenciais do processo de polimerização estudado, e que deve ser utilizado na simulação, otimização e projeto de reatores para produção de poliestireno.

No ano seguinte, *Sacks e Biesenberger (1973)* propuseram a uma correlação um pouco diferente da proposta por *Hui e Hamielec (1972)* para expressar o efeito gel nas reações de polimerização do estireno. Nesta correlação, o fator responsável pela queda da taxa de terminação (g_t) é expresso por:

$$g_t = (\alpha_0 + \alpha_1 \cdot X_m + \alpha_2 \cdot X_m^2 + \alpha_3 \cdot X_m^3)^\beta \quad (3.10)$$

onde:

Tabela 3.1 – Constantes de *Sacks e Biesenberger* (1973) para o efeito gel na polimerização do estireno.

Faixa de Conversão	α_0	α_1	α_2	α_3	β
$0.00 \leq X_m \leq 0.30$	1	0	0	0	1
$0.30 < X_m \leq 0.80$	1.522	-1.818	0	0	2

A polimerização em massa do estireno é um método comum para produção industrial de poliestireno devido à rápida polimerização térmica apresentada por este monômero. Processos industriais realizam a polimerização do monômero até altas conversões para um intervalo de temperatura de 100 à 200°C, seguido de devolatilização, para separação do monômero residual do polímero produzido, em temperaturas de 200 à 225°C. Por causa das temperaturas na fase final do processo (devolatilização), *Husain e Hamielec* (1978) estenderam o modelo proposto por *Hui e Hamielec* (1972) para uma faixa de temperatura de 200 à 230°C, investigando a validade do mesmo nestas temperaturas. Um reator tipo batelada foi utilizado para realizar a polimerização em massa do estireno, iniciada termicamente. A modelagem matemática desenvolvida considera a hipótese de estado estacionário (*SSH*). Isto significa que, para sistemas batelada, os valores da derivada $\frac{d[R \cdot]}{dt}$ são tão altos que o sistema logo atinge o equilíbrio. A hipótese da cadeia longa (*LCH*) também é considerada, ou seja, a quantidade de monômero consumido durante a reação de propagação é muito maior que na reação de iniciação. A reação de terminação controlada pela difusão, e o considerável encolhimento no volume da mistura reacional, são considerados nas equações do modelo.

Neste estudo, verificou-se que as reações de terminação por desproporcionamento são desprezíveis para a polimerização do estireno, e que a transferência de cadeia ocorre principalmente para o composto de *Diels-Alder* (*AH*). Observou-se que não houve uma diferença significativa nas taxas e pesos moleculares com o uso de monômero na presença e ausência de oxigênio. Esta conclusão possui uma significativa importância industrial, uma vez que indica que não há a necessidade em se utilizar nitrogênio como gás de cobertura dos reatores. O modelo desenvolvido prediz um efeito gel muito menos severo à 240°C do que à 100°C devido ao baixo valor da relação R_p/R_{p0} à 240°C, o que significa que a altas temperaturas e, conseqüentemente, altas conversões, existe uma dependência da taxa de propagação com a limitação difusional das moléculas de monômero (efeito vítreo). Em

virtude dos resultados obtidos, os autores concluíram que o modelo cinético proposto pode ser aplicado sem problemas para o range de temperatura de 200 à 230°C, e que parece ser adequado para temperaturas acima de 230°C.

Marten e Hamielec (1978) propuseram um modelo cinético semi-empírico, baseado na teoria do volume livre, para descrever a reação de polimerização do metacrilato de metila em um reator batelada. Em 1982, estes mesmos autores propuseram um modelo cinético idêntico ao desenvolvido anteriormente, só que para a polimerização do estireno em um reator batelada à temperaturas inferiores a 80°C. O modelo, capaz de descrever o curso da polimerização em massa ou em solução, considera as reações de terminação e propagação controladas pela difusão, além de fornecer uma conversão limite. Assumiu-se que a reação de terminação torna-se controlada pela difusão quando o coeficiente de difusão de um radical polimérico (Dp) torna-se menor ou igual ao coeficiente de difusão crítico (Dp_{cr}). Após o início do efeito gel, a reação de terminação torna-se proporcional ao coeficiente de difusão:

$$k_{tc} = k_1 \cdot Dp_{cr} \quad (3.11)$$

De acordo com *Beuche* (1962), o coeficiente de difusão pode ser relacionado ao volume livre do meio reacional e ao peso molecular do polímero através da seguinte equação:

$$Dp = \frac{\phi_0 \cdot \delta^2}{k_2 \cdot M} \cdot \exp\left(\frac{-A}{V_f}\right) \quad (3.12)$$

onde:

- M → peso molecular do polímero (monodisperso);
- ϕ_0 → frequência de salto;
- δ → distância do salto;
- k_2 e A → constantes ($A = 0.348$);
- V_f → fração volume livre.

Na sua forma geral, o volume livre do meio reacional é dado pela seguinte equação:

$$V_f = [0.025 + \alpha_p \cdot (T - T_{gp})] \cdot \frac{V_p}{V_t} + [0.025 + \alpha_m \cdot (T - T_{gm})] \cdot \frac{V_m}{V_t} + [0.025 + \alpha_s \cdot (T - T_{gs})] \cdot \frac{V_s}{V_t} \quad (3.13)$$

onde:

- $m \rightarrow$ monômero;
- $s \rightarrow$ solvente;
- $p \rightarrow$ polímero;
- $T \rightarrow$ temperatura da polimerização;
- $V \rightarrow$ volume;
- $V_t \rightarrow$ volume total;
- $T_{gp} \rightarrow$ temperatura de transição vítrea do polímero;
- $T_{gs} \rightarrow$ temperatura de transição vítrea do solvente ($T_{g \text{ tolueno}} = 113 \text{ K}$);
- $T_{gm} \rightarrow$ temperatura de transição vítrea do monômero ($T_{g \text{ estireno}} = -88.2 \text{ }^\circ\text{C}$);
- $\alpha = \alpha_l - \alpha_g$ ($\alpha_m = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$, $\alpha_s = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$ e $\alpha_p = 0.45 \cdot 10^{-3} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$);
- $\alpha_l \rightarrow$ coeficiente de expansão para o estado líquido;
- $\alpha_g \rightarrow$ coeficiente de expansão para o estado vítreo.

A temperatura de transição vítrea do polímero está relacionada ao peso molecular do mesmo através da seguinte equação:

$$T_{gp} = T_{g\infty} - \frac{Q'}{Mn} \quad (3.14)$$

onde:

- $T_{g\infty} \rightarrow$ temperatura vítrea no peso molecular infinito ($T_{g\infty} = 93.5 \text{ }^\circ\text{C}$);
- $Q' \rightarrow$ constante ($Q' = 17 \cdot 10^5 \text{ (kg/kmol) }^\circ\text{C}$);
- $Mn \rightarrow$ peso molecular médio numérico do polímero.

Combinando as equações 3.11 e 3.12, obtém-se a constante da taxa de terminação em função da conversão, peso molecular e temperatura. Para soluções poliméricas não emaranhadas, tem-se:

$$k_{tc} = k_1 \cdot \left(\frac{\phi_0 \cdot \delta^2}{k_2 \cdot Mw^{0.5}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-A}{V_f} \right) \quad (3.15)$$

Para soluções poliméricas emaranhadas, tem-se:

$$k_{tc} = \bar{k}_1 \cdot \left(\frac{\phi_0 \cdot \delta^2}{\bar{k}_2 \cdot Mw^{1.75}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-A}{V_f}\right) \quad (3.16)$$

Se for assumido que a reação de terminação se torna controlada pela difusão antes da ocorrência do emaranhamento das cadeias poliméricas, tem-se a seguinte condição no início do efeito gel:

$$K_3 > K_3^* \quad (3.17)$$

onde:

$$K_3 = \frac{k_1 \cdot \phi_0 \cdot \delta^2}{k_{tc0} \cdot k_2} = Mw^{0.5} \cdot \exp\left(\frac{A}{V_f}\right) \quad (\text{kg/kmol})^{0.5} \quad (3.18)$$

$$K_3^* = 9.44 \cdot \exp\left(\frac{1929}{T}\right) \quad (\text{kg/kmol})^{0.5} \quad (3.19)$$

Se ainda for assumido que o emaranhamento das cadeias poliméricas ocorre logo após ' k_t ' tornar-se controlado pela difusão, tem-se uma boa aproximação através da seguinte expressão:

$$k_{tc} = k_{tc0} \cdot \left(\frac{Mw_{cr1}}{Mw} \right)^{1.75} \cdot \exp\left[-A \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr1}} \right)\right] \quad (3.20)$$

onde:

- Mw_{cr1} → peso molecular médio ponderal crítico para início do efeito gel;
- V_{fcr1} → fração de volume livre crítica para início do efeito gel;

Tanto o peso molecular médio ponderal crítico, quanto a fração de volume livre crítica, são valores que satisfazem a condição apresentada na equação (3.17).

O fato da reação de propagação se tornar controlada pela difusão a altas conversões, significa que uma conversão crítica é atingida quando:

$$k_{p0} = \psi_1 \cdot D_{Mcr} = k_p \quad (3.21)$$

onde:

- k_{p0} → constante da taxa de propagação abaixo da conversão crítica;
- D_{Mcr} → coeficiente de difusão do monômero na conversão crítica;
- ψ_1 → fator de proporcionalidade.

O coeficiente de difusão de uma molécula pequena em uma solução polimérica, pode ser expresso da seguinte maneira:

$$D_M = \left(\frac{\phi_2 \cdot \delta_2^2}{6} \right) \cdot \exp\left(\frac{-B}{V_f} \right) \quad (3.22)$$

Portanto, a constante da taxa de propagação além da conversão crítica, é expressa pela seguinte expressão:

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp\left[-B \cdot \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr2}} \right) \right] \quad (3.23)$$

onde:

- V_{fcr2} → fração de volume livre crítica para início do efeito vítreo ($V_{fcr2} = 0.033$);
- B → constante ($B = 1$, de acordo com *Beuche*, 1962).

Segundo os autores, o modelo cinético desenvolvido apresentou uma excelente concordância com os dados da polimerização em massa e solução do estireno em um reator batelada, para uma larga faixa de temperatura e concentração de iniciador.

Carafilakis (1993) desenvolveu um modelo matemático para a polimerização em solução do estireno em um reator descontínuo, iniciada quimicamente por dois iniciadores diferentes, onde o objetivo foi determinar estratégias ótimas de controle do processo para obter um polímero com propriedades pré-especificadas em um tempo mínimo. O reator considerado opera de modo semi-batelada, possibilitando a adição contínua de um dos iniciadores. O mecanismo cinético utilizado considera as etapas de iniciação química, iniciação térmica, propagação, terminação por combinação e desproporcionamento, além da transferência de cadeia para o monômero e solvente.

As hipóteses de que todas as reações são irreversíveis e elementares, de que as constantes das taxas de reação independem do tamanho da cadeia, e que a mistura das

substâncias dentro do reator seja perfeita, eliminando assim qualquer gradiente de temperatura, foram utilizadas para simplificar a modelagem matemática desenvolvida para o reator semi-batelada. Considerou-se ainda a contração de volume sofrido pela mistura reacional, e o efeito gel nas equações do modelo. Os dados preditos pelo modelo proposto foram validados com dados disponíveis em literatura.

Fontoura (1996) realizou experimentalmente a reação de polimerização em solução (tolueno) do estireno, via radicais livres, em um reator descontínuo. Este sistema reacional foi modelado e simulado, onde a validação do modelo desenvolvido para o reator batelada foi realizada com os dados obtidos em uma unidade piloto (parte experimental do trabalho). As hipóteses utilizadas neste trabalho foram as mesmas que as utilizadas por *Carafilakis* (1993), visando a simplificação da modelagem matemática do sistema reacional utilizado. Considerou-se ainda a contração de volume sofrido pela mistura reacional, e o efeito gel nas equações do modelo. O mecanismo cinético utilizado foi o mesmo que o apresentado por *Carafilakis* (1993), porém as únicas diferenças foram que apenas foi utilizado um iniciador químico (peróxido de benzoíla), e que o reator operava em modo batelada. O objetivo principal do trabalho foi estudar problemas de controle, estimativa de estados e monitoramento em linha de reatores descontínuos de polimerização.

Tefera et al. (1997-a) estabeleceram um método consistente para a seleção de modelos cinéticos baseando-se em quatro modelos representativos. A reação de polimerização do metacrilato de metila em um reator batelada, iniciada quimicamente com *AIBN*, foi considerada para demonstrar o método. Todos os modelos cinéticos estudados neste trabalho, descrevem os dados da conversão em função do tempo em sistemas isotérmicos descontínuos (batelada) com diferentes quantidades de iniciador. Os autores concluíram que os modelos que não consideram o efeito do peso molecular do polímero na difusão dos macro-radicaís, falham ao descrever o perfil da conversão em função do tempo de reação se a concentração de iniciador varia ao mesmo tempo. Foi demonstrado graficamente, com base nos dados de conversão e grau de polimerização, que o modelo de *Marten e Hamielec* (1982) e sua forma estendida (*Panke et al.*, 1984), não são capazes de descrever o grau de polimerização médio numérico a altas conversões, onde o efeito vítreo ocorre. A ocorrência deste fenômeno deve-se ao fato de que estes modelos cinéticos não consideram a variação do fator de eficiência do iniciador à altas conversões.

Recentemente, *O'neil et al.* (1998) propuseram uma nova correlação para predição do efeito gel em sistemas de polimerização em massa, totalmente baseada na teoria do volume livre. Um sistema descontínuo de polimerização (batelada) foi considerado no desenvolvimento do estudo. Para minimizar o uso de parâmetros ajustáveis, os autores não levam em consideração as complexidades que ocorrem a altas conversões, além do domínio do efeito gel, como o efeito vítreo. A vantagem do modelo está na manipulação das dependências de ' k_{tc} ' com o peso molecular do polímero e com a concentração de monômero, o que fornece resultados sobre a importância das difusões translacional e segmental. Os autores propuseram a seguinte correlação para quantificar o efeito gel:

$$\frac{k_{tc}(C)}{k_{tc}(0)} = \left(\frac{D_m(C)}{D_m(0)} \right)^{\xi_{x,m}} \quad (3.24)$$

onde:

- $m \rightarrow$ refere-se ao monômero;
- $x \rightarrow$ refere-se a outra espécie difusiva presente no meio reacional.

O coeficiente de difusão (D_m) é calculado da seguinte maneira:

$$D_m = D_0 \cdot \text{EXP} \left[- \frac{\gamma \cdot (w_1 \cdot \hat{V}_1^* + w_2 \cdot \hat{V}_2^* \cdot \xi_{1,2})}{\hat{V}_{FH}} \right] \quad (3.25)$$

$$\hat{V}_{FH} = w_1 \cdot K_{11} \cdot (K_{21} - T_{g1} + T) + w_2 \cdot K_{12} \cdot (K_{22} - T_{g2} + T) \quad (3.26)$$

onde:

- $D_0 \rightarrow$ Fator pré-exponencial para a difusividade do polímero;
- K_{11} e $K_{21} \rightarrow$ parâmetros do volume livre para o monômero;
- K_{12} e $K_{22} \rightarrow$ parâmetros do volume livre para o polímero;
- w_1 e $w_2 \rightarrow$ fração mássica de monômero e polímero respectivamente;
- $\gamma \rightarrow$ fator *overlap*;
- $\xi_{1,2} \rightarrow$ Razão do tamanho de uma unidade de salto do monômero com relação ao tamanho de uma unidade de salto do polímero.

3.2) Reatores de Polimerização Contínuos

3.2.1) Reatores Contínuos Tipo Tanque Agitado (CSTR):

Schmidt e Ray (1981) demonstraram experimentalmente a multiplicidade de estados estacionários para a polimerização em solução, via radicais livres, para o metacrilato de metila em um CSTR operando de forma isotérmica. No estudo realizado por *Russo e Bequette* (1997), uma análise da multiplicidade dos estados estacionários em um reator CSTR encamisado, para polimerização via radicais livres do estireno, é realizada. Esta análise é utilizada em um estudo que visa a compreensão da influência dos parâmetros de projeto e condições de operação no comportamento destes sistemas de processo.

Em qualquer tipo de reator de polimerização, o fluxo laminar é inevitável, devido à alta viscosidade do polímero e às baixas difusividades moleculares. Isto faz com que os modelos de segregação tornem-se realmente possíveis ao invés dos modelos de mistura perfeita.

O dimensionamento de reatores CSTR deve ser baseado em dados da taxa de polimerização obtidos em uma planta piloto ou por experiência prévia em uma planta real (preferivelmente). Para estes reatores, o problema de otimização é mais simples que nos reatores tipo batelada, pois as equações referentes ao estado estacionário são algébricas. Isto torna simples a aplicação das técnicas usuais para resolução destes tipos de problemas.

Duerksen et al. (1967) investigaram a reação de polimerização via radicais livres, em massa e em solução (benzeno), para o estireno em um CSTR. Neste estudo, um modelo matemático considerando as hipóteses de mistura perfeita, estado estacionário, ' k_p ' e ' k_{tc} ' independente do tamanho da cadeia polimérica, mesma reatividade das cadeias e densidade constante, foi desenvolvido. O modelo cinético inclui as etapas de iniciação química, propagação, terminação por combinação e transferência de cadeia para o monômero e solvente. O modelo utilizado neste trabalho difere dos até então desenvolvidos, em virtude da utilização do fator de correção baseado na quantidade de solvente (*Henrici-Olivé et al.*, 1966), aplicado apenas na taxa de terminação. As quatro análises importantes realizadas neste trabalho, foram o efeito do solvente, da polimerização térmica, da viscosidade e do grau de mistura sobre os resultados teóricos, confrontando-os com dados experimentais. Os

resultados teóricos de conversão, pesos moleculares médios e distribuição dos pesos moleculares apresentaram uma boa concordância apenas quando utilizou-se altas concentrações de solvente e um fator de correção para a constante de terminação em função da concentração de solvente no meio reacional. Como os experimentos e simulações foram realizados a temperaturas inferiores à 100°C, a não consideração da polimerização térmica no modelo cinético não teve uma influência significativa, uma vez que esta reação apenas é significativa em temperaturas superiores à 100°C. A viscosidade da mistura reacional teve um significativo efeito nos desvios entre os resultados teóricos e experimentais de conversão, pesos moleculares médios e distribuição dos pesos moleculares. A provável causa da ocorrência destes desvios deve-se ao efeito gel, uma vez que os efeitos da viscosidade não foram incluídos no modelo teórico. Os autores concluíram que para uma simulação precisa, em uma larga faixa de condições experimentais, os efeitos da polimerização térmica, viscosidade e grau de mistura, devem ser considerados.

Duerksen e Hamielec (1968) reportaram um estudo sobre a simulação em estado estacionário, da reação de polimerização do estireno em solução (benzeno), via radicais livres, em um *CSTR* isotérmico a altas viscosidades, em uma sequência de três *CSTR's* isotérmicos com e sem reciclo, e em um *CSTR* isotérmico de mistura imperfeita. Os critérios utilizados na simulação foram a conversão de monômero e a distribuição do peso molecular do polímero. O mecanismo cinético utilizado é o mesmo utilizado por *Duerksen et al.* (1967). Como a viscosidade pode afetar as reações de iniciação e terminação, foi necessário considerar seus efeitos no modelo cinético, de modo a obter resultados precisos nas simulações a altas conversões. Os resultados obtidos para o *CSTR* simples foram utilizados para determinar quantitativamente o efeito da viscosidade sobre o fator de eficiência do iniciador (f) e sobre a taxa de terminação das cadeias poliméricas em crescimento (k_t). Através de regressão dos dados obtidos, obteve-se correlações para expressar a variação destes dois parâmetros cinéticos em função da viscosidade do meio reacional. A distribuição do peso molecular experimental teve um índice de polidispersão superior ao índice obtido através da distribuição do peso molecular teórico, o que sugere que a constante da taxa de terminação depende do comprimento de cadeia dos radicais poliméricos. Para fornecer uma correlação da viscosidade, dados experimentais da mesma foram regredidos contra a concentração de solvente, temperatura da reação e comprimento médio numérico e ponderal das cadeias poliméricas. Para os outros experimentos

realizados, os resultados teóricos apresentaram boa concordância com os resultados experimentais utilizando-se a correção da viscosidade quando necessário. Com este estudo, concluiu-se que os dados de conversão e distribuição de pesos moleculares a baixas e altas viscosidades, podem ser utilizados para esclarecer os efeitos da viscosidade sobre a cinética da polimerização.

Hui e Hamielec (1968) continuaram o trabalho de *Duerksen e Hamielec*. (1968), porém considerando agora operação em regime transiente. Na primeira parte deste trabalho, uma verificação da teoria geral das reações de polimerização controladas pela difusão molecular, é realizada para um reator batelada. A viscosidade do meio reacional é o principal fator que faz com que ocorra este controle difusional de determinadas etapas reacionais. Já na segunda parte deste trabalho, resultados teóricos e experimentais são reportados para um *CSTR* isotérmico e uma associação de três *CSTR*'s isotérmicos com alimentação intermediária (segundo reator) e reciclo. Em virtude da consideração de regime transiente, um sistema de equações diferenciais ordinárias foi gerado e integrado numericamente através do método de *Runge-Kutta-Gill*. O modelo desenvolvido não leva em consideração os efeitos da viscosidade ao longo da reação (modelo para baixas conversões). Se o modelo para altas conversões fosse aplicado, a hipótese de mistura perfeita provavelmente tornar-se-ia um problema. As análises dos resultados obtidos verificaram que aumentando-se a alimentação intermediária de catalisador, tem-se um aumento da conversão de monômero e uma diminuição do peso molecular do polímero. Já a redução da razão de reciclo teve um efeito contrário.

Russo e Bequette (1997) utilizaram um modelo cinético simples para compreensão da influência dos parâmetros de projeto sobre o característico comportamento 'entrada / saída' de sistemas de processo. O reator utilizado nesta análise foi um *CSTR*, e a reação foi a polimerização do estireno em solução, via radicais livres. O mecanismo cinético considerado incluiu as etapas de iniciação química (*AIBN*), propagação e terminação por combinação e desproporcionamento. A modelagem matemática foi desenvolvida para o estado não-estacionário, uma vez que um dos objetivos deste estudo foi o de analisar o comportamento da multiplicidade de estados estacionários, frequentemente encontradas neste tipo de equipamento. Com este estudo, pode-se concluir que o aumento proporcional de unidades piloto (*scale up*) de reatores *CSTR* resulta em uma região não operável de alta temperatura, não verificada em *CSTR*'s de menor volume.

3.2.2) Reatores Tubulares:

Lynn e Huff (1971) desenvolveram um modelo matemático para analisar os largos gradientes radiais de temperatura, velocidade e composição que se desenvolvem ao longo de reatores tubulares de polimerização sob fluxo laminar. Segundo os autores, existem três importantes fatores a serem examinados quando analisa-se o comportamento de reatores tubulares:

- Instabilidade do fluxo (entupimento reator e canalização do fluxo);
- Transferência de calor (surgimento de pontos de aquecimento);
- Variação no tempo de residência (ocorrência de ligações cruzadas entre cadeias e degradação térmica do polímero).

Este trabalho utiliza um mecanismo cinético básico para representar a polimerização aniônica do sistema butadieno/butil lítio. Considerou-se a inexistência de gradientes radiais na entrada do reator tubular, fluxo laminar ao longo do mesmo, operação em estado estacionário, além de velocidades radiais, gradientes radiais de pressão e difusão axial de calor e massa desprezíveis. O perfil de velocidade foi calculado segundo a hipótese de fluido *newtoniano*, cuja viscosidade é função da temperatura, concentração de polímero e peso molecular médio ponderal. As equações diferenciais parciais foram resolvidas numericamente com o método explícito das diferenças finitas. Duas alternativas de projeto são sugeridas neste trabalho para redução dos perfis radiais das propriedades analisadas, desenvolvidos ao longo do reator tubular. Uma delas é a reciclagem de parte do polímero formado quando a distribuição de peso molecular desejada for extremamente estreita, e a outra é a utilização de um *CSTR* como um pré-polimerizador, quando deseja-se obter um produto com uma distribuição de peso molecular moderadamente estreita. Apesar da utilização da reação de polimerização aniônica do sistema butadieno/butil lítio, a metodologia utilizada para validar o modelo com dados experimentais pode ser aplicada para qualquer sistema de polimerização, desde que haja suficiente informação com relação à cinética da reação, viscosidade da solução e distribuição do peso molecular do polímero produzido.

Wallis et al. (1975-a e 1975-b) citam que a maioria dos reatores de pré-polimerização para a produção de poliestireno em massa, são reatores contínuos tipo tanque

agitado (*CSTR*). Na primeira etapa do trabalho, o objetivo foi demonstrar que um reator tubular pode substituir sem problemas um reator *CSTR* como um pré-polimerizador. Na prática, a não utilização de reatores tubulares para o primeiro estágio da reação, deve-se principalmente ao gradiente radial de temperatura desenvolvido logo no início da reação, o que não causa a mesma taxa de polimerização, resultando em um pobre controle da distribuição do peso molecular do produto final. Apesar deste problema ser comum nos reatores tubulares, os autores concluíram que estes gradientes não são uma limitação na operação deste equipamento, e que este pode substituir o uso de reatores tipo *CSTR* no estágio preliminar do processo de manufatura do poliestireno. O objetivo principal da segunda etapa do trabalho foi investigar a funcionalidade do diâmetro, gradiente de temperatura e qualidade do produto, e posteriormente, determinar as condições ótimas de operação do reator. Nesta etapa, um modelo matemático para o reator tubular foi desenvolvido e solucionado numericamente. As etapas consideradas no mecanismo cinético incluem a iniciação química (*AIBN*), propagação, transferência de cadeia apenas para o monômero, e terminação exclusivamente por combinação.

Na modelagem matemática do reator tubular, considerou-se os parâmetros térmicos e temperatura da parede constantes, difusão do polímero e velocidades radiais nulas, difusão do monômero igual à do iniciador, difusões de calor e massa na direção radial muito pequenas, e ausência de efeito gel. Foram desenvolvidos modelos matemáticos de difusão e de fluxo pistonado que concordassem com os dados experimentais obtidos na primeira etapa do trabalho. No modelo matemático de difusão, assumiu-se um perfil de velocidade parabólico, e no de fluxo pistonado, um perfil plano. Uma comparação entre os dados obtidos pelos modelos de difusão e de fluxo pistonado para o reator tubular, e de modelos para *CSTR*'s, desenvolvidos por outros pesquisadores, foi realizada. Os dados obtidos pelos modelos desenvolvidos para o reator tubular mostraram-se muito semelhantes aos modelos para o *CSTR*, e o modelo de difusão mostrou-se mais preciso que o de fluxo pistonado.

Por causa das conclusões e considerações realizadas no trabalho de *Wallis et al.* (1975-b), como o perfil de velocidade parabólico ao longo do reator, *Lynn* (1977) publicou uma crítica comentando que tanto o trabalho experimental, quanto o modelo matemático desenvolvido, não justificavam suas conclusões, uma vez que a máxima conversão obtida

em seus experimentos foi de aproximadamente 32 %, e que o perfil de velocidade era parabólico e independente do perfil de concentração.

Valsamis e Biesenberger (1976) investigaram a praticabilidade de se conduzir rapidamente a polimerização em massa do estireno em reatores tubulares para produzir polímeros com propriedades aceitáveis. Como nas reações de polimerização em massa a viscosidade da mistura é grande, a transferência de calor torna-se mais difícil. Se o calor gerado não for rapidamente removido, pode ocorrer um acúmulo do mesmo, ocasionando a ignição térmica (*thermal runaway*). Diminuindo-se o diâmetro do tubo, é possível aumentar a quantidade de calor removido, evitando a ignição térmica. A ignição térmica é definida como um fenômeno que faz com que o perfil de temperatura tenha as seguintes características:

- Altos valores de temperatura em curtas distâncias;
- Alta sensibilidade paramétrica.

O mecanismo cinético adotado neste estudo é simples, considerando apenas as etapas de iniciação química e térmica, propagação e terminação por combinação. A reação de iniciação térmica segue o modelo de terceira ordem apresentado nos estudos de *Hui e Hamielec* (1972). Esta reação pode ser representada genericamente da seguinte forma:



As hipóteses de estado quasi-estacionário (*QSSA*) e da cadeia longa (*LCH*) foram empregadas no desenvolvimento das expressões das taxas. O modelo matemático desenvolvido considera um perfil de velocidade plano (modelo *PFR*). Apesar de ser um modelo simplificado, os resultados teóricos apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. O sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido numericamente com o método de *Runge-Kutta-Gill*. Os resultados demonstraram a praticabilidade do processo, isto é, atingir altos valores de conversão (maiores que 50%) em curtos tempos de residência (aproximadamente 5.0 minutos), e um produto polimérico de qualidade aceitável.

Wyman e Carter (1976) realizaram a modelagem matemática e simulação numérica da reação de polimerização do estireno, via radicais livres, em um reator tubular. O mecanismo cinético utilizado inclui as etapas de iniciação térmica (reação 3.j), propagação, transferência de cadeia para o monômero, e terminação por combinação. Este trabalho considera um perfil de velocidade parabólico. O perfil de velocidade e a queda de pressão foram determinados como em *Lynn e Huff (1971)*, ou seja, com o método dos trapézios.

A hipótese de estado quasi-estacionário (*QSSA*) foi assumida, de forma que os momentos para o polímero vivo (radicais) pudessem ser resolvidos algebricamente. Esta hipótese é útil se a taxa da reação for rápida em relação às taxas de transporte convectivo e difusivo. O modelo matemático desenvolvido, considerando as difusões de massa e calor, é capaz de descrever os perfis de temperatura, velocidade, composição, pesos moleculares e índice de polidispersão ao longo do reator. A difusividade do monômero foi considerada igual à do polímero, e a condutividade térmica foi o único parâmetro energético expresso por uma relação. Aplicou-se o método das diferenças finitas para resolução numérica do modelo matemático obtido. As soluções deste modelo demonstraram que para casos em que há polímero na alimentação do reator tubular, proveniente de uma outra zona reacional (*CSTR* como pré-polimerizador), significativas diferenças no peso molecular do polímero são observadas.

Husain e Hamielec (1976) realizaram um estudo computacional da reação de polimerização em massa do estireno, via radicais livres, em um reator tubular. Um modelo matemático foi desenvolvido para simular o sistema reacional proposto a altas conversões (até 99%) e temperaturas (até 230°C). As hipóteses assumidas na dedução do modelo incluem a utilização de valores constantes para o calor da reação, calor específico e coeficiente de difusão, representação do fluido segundo o modelo de fluxo *power-law*, e difusão axial de calor e massa, difusão do polímero e velocidade radial desprezíveis. O perfil de velocidade foi assumido parabólico, como no trabalho de *Wallis et al. (1975-b)*.

O sistema de equações diferenciais parciais gerado na modelagem matemática do sistema, foi resolvido aplicando-se o método das diferenças finitas na direção radial, e integrando na direção axial, o sistema de equações diferenciais ordinárias resultante com o método de *Runge-Kutta-Gill*. O mecanismo cinético adotado neste estudo é o mesmo

utilizado por *Hui e Hamielec* (1972) para a polimerização em massa do estireno, iniciada termicamente. Investigações do efeito da temperatura de alimentação sugerem que este é um parâmetro importante na variação do peso molecular do polímero. Quando a alimentação do reator contém polímero morto proveniente de um *CSTR* (pré-polimerizador), a distribuição de temperatura é mais uniforme do que quando a alimentação contém apenas monômero, porém os valores finais de conversão são menores. Isto se deve à efetiva remoção do intenso calor gerado no início da reação. O efeito da difusão das moléculas de monômero sobre as taxas de polimerização e pesos moleculares não são muito significativas. O estudo ainda mostra a importância da escolha correta do diâmetro e da temperatura da parede do reator para evitar taxas extremamente lentas, além da ignição térmica.

Tien et al. (1983) estudaram a polimerização térmica do estireno em massa, em uma planta piloto composta por um reator tubular operando com reciclo, associado em série com outro reator tubular, ambos com a presença de misturadores estáticos. O mecanismo cinético utilizado foi o mesmo proposto por *Hui e Hamielec* (1972). O objetivo do trabalho foi estudar o comportamento dos reatores em série, além das propriedades do produto final. Como o modelo matemático global do reator depende das características de dispersão dos reagentes no mesmo, um modelo de dispersão foi utilizado para descrever o comportamento do reator tubular. Medidas experimentais demonstraram que para números de *Reynolds* inferiores a 100, um número de dispersão baixo e constante era obtido. Levando em consideração o comprimento do reator tubular (3.74 metros), a viscosidade da mistura reacional, e o conseqüente número de *Reynolds* obtido neste reator, foi assumido que um modelo de fluxo pistonado ideal (*PFR*) poderia descrever o comportamento do reator tubular, uma vez que um baixo valor do número de dispersão pode ser desprezado. O calor de reação, o calor específico médio da reação e a temperatura da parede foram considerados constantes no modelo desenvolvido. Em virtude das altas taxas de reciclo, o reator tubular com reciclo (pré-polimerizador) foi modelado como um *CSTR*. Os dados de conversão obtidos para o primeiro reator (aproximadamente 60%) confirmam a hipótese de que o comportamento deste reator pode ser considerado o mesmo que o verificado em reatores tipo *CSTR*. No geral, os resultados obtidos pelo modelo matemático desenvolvido mostraram-se coerentes com os dados experimentais obtidos na planta piloto. Além disso, a qualidade do polímero produzido foi muito semelhante às amostras comerciais, e o uso do

reator tubular com reciclo, como um pré-polimerizador, mostrou-se economicamente atrativo devido ao baixo consumo energético, se comparado aos sistemas batelada ou contínuos tipo tanque agitado (*CSTR*).

Uma alternativa de configuração para reatores tubulares é a presença de misturadores estáticos em seu interior. Estes misturadores particionam o fluido viscoso, sob regime laminar, em várias direções, facilitando a homogeneização da mistura reacional. Em *Tien et al.* (1983) e *Fleury et al.* (1992), reatores tubulares com misturadores estáticos, operando com reciclo, são utilizados como reatores de pré-polimerização. Neste primeiro trabalho, altas taxas de reciclo são consideradas, enquanto que no segundo, baixas taxas de reciclo são consideradas. Em *Makawana et al.* (1997), um reator tubular de carcaça, onde os reagentes escoam através da casca (sem a presença de misturadores estáticos), e fluido refrigerante pelo interior do equipamento (com a presença de chicanas), operando com reciclo, é utilizado como um reator de pré-polimerização.

Reatores tubulares, com a presença de misturadores estáticos, operando com altas taxas de reciclo, podem ser considerados reatores do tipo *CSTR*, pois pode-se considerar a hipótese de mistura perfeita tanto na direção radial como axial. Esta hipótese é introduzida no trabalho de *Tien et al.* (1983). Em *Fleury et al.* (1992), devido às baixas taxas de reciclo, o comportamento do reator tubular de pré-polimerização com misturadores estáticos pode ser considerado o mesmo de um reator de fluxo pistonado (*PFR*). *Azevedo et al.* (1993) estudaram a dinâmica e o controle de um reator tubular preenchido com misturadores estáticos, de forma que as equações diferenciais parciais do modelo desenvolvido tivessem apenas uma única variável espacial. Conforme foi citado anteriormente, existem duas configurações usuais para reatores tubulares de polimerização:

- Reatores tubulares com misturadores estáticos;
- Reatores tubulares de tubo vazio.

Ainda hoje, é muito discutido qual dos dois tipos de reator é o melhor. Usualmente é reportado que reatores tubulares com misturadores estáticos, na maioria das vezes, melhoram a qualidade do produto, permitindo a obtenção de polímeros com índices de polidispersidade menores, uma vez que o gradiente radial de concentração é insignificante, e as condições da reação são mais uniformes.

Os reatores tubulares com misturadores estáticos apresentam as seguintes características:

- Modelagem simplificada;
- Maior homogeneidade do perfil de velocidade e do produto;
- Difusão radial infinita, ou seja, mistura radial completa;
- Gradientes radiais pequenos de temperatura e concentração;
- Potencialmente instáveis;
- Alta perda de carga;
- Modelo de fluxo pistonado (*PFR*) é uma boa aproximação.

O princípio básico de funcionamento destes tipos de misturadores consiste na divisão do fluxo, criando novas correntes em direções alternativas, o que garante uma boa qualidade da mistura. Nestes reatores com misturadores estáticos, a cinética da reação, as transferências de massa, calor e quantidade de movimento, o tempo de mistura e distribuição dos tempos de residência, são significativamente afetados pela variação da viscosidade.

Os reatores tubulares do tipo tubo vazio possuem as seguintes características:

- Perfis de velocidade acentuados;
- Perfis não homogêneos de velocidade, concentração e temperatura;
- Difusão axial e radial;
- Baixos custos operacionais;
- Baixa queda de pressão;
- Potencialmente instáveis.

Ao se considerar a hipótese de que um reator tubular opera com um fluxo pistonado, as equações referentes aos balanços de massa e energia para estado estacionário, tornam-se equivalentes às obtidas para um reator tipo batelada, pois cada elemento da mistura reacional pode ser considerado como um reator batelada individual. O tempo de batelada neste caso, seria igual ao tempo de residência no reator tubular, que é facilmente calculado dividindo o volume total do reator pela vazão volumétrica. Pelo fato de que nenhuma quantidade de material entra ou deixa um elemento do fluido durante o tempo de

reação, todas as relações cinéticas obtidas para reatores do tipo batelada podem ser utilizadas nos *PFR's*. *Paquet e Ray* (1994-b) confirmam que um *PFR* é cineticamente equivalente a um reator tipo batelada.

Com isso, o *PFR* torna-se então uma boa escolha caso deseje-se aproveitar as vantagens cinéticas de um reator batelada, juntamente com as vantagens de um processo contínuo. Isto é feito na produção de grandes quantidades de polímero que apresentam crescimento por etapas, como os poliésteres e o *nylon*, onde o requerimento para se estender a reação, de modo a obter altos pesos moleculares, é aliado ao requerimento de processamento contínuo para obter uniformidade no produto e redução nos custos de produção.

A obtenção de um polímero com propriedades específicas, é possível através da segregação das camisas de resfriamento em zonas separadas ao longo do comprimento do reator, e controle da temperatura de cada uma das zonas separadamente. No estudo realizado por *Makawana et al.* (1997), o segundo reator tubular do sistema reacional possui três zonas de resfriamento segregadas na camisa do reator, cujos objetivos são o controle da reação ao longo do equipamento. Em *Tien et al.* (1983), o reator total possui três zonas de transferência de calor, sendo a primeira no reator de reciclo, a segunda no início do segundo reator, e a terceira, no final deste mesmo reator. Cada uma destas zonas possuem um termostato (T_1 , T_2 e T_3) que fornece calor à mistura reacional, possibilitando a continuação do curso da reação.

Em soluções muito viscosas, a consideração de fluxo pistonado ao longo do reator tubular não pode mais ser utilizada, uma vez que o perfil de velocidade não é mais plano (presença de gradiente radial de velocidade, concentração e temperatura, influenciados pela taxa da reação e conversão), pois o polímero próximo às paredes do reator, movimenta-se com uma velocidade menor do que o polímero localizado no centro do tubo. Isto leva a diferentes tempos de residência das cadeias poliméricas (larga distribuição dos tempos de residência) e, conseqüentemente, diferentes graus de conversão (larga distribuição dos pesos moleculares). Devido a alta viscosidade (alto peso molecular) da camada fina de polímero que se forma nas paredes do reator, há um retardamento da taxa de transferência de calor, o que pode causar o entupimento do mesmo. A validação deste perfil de velocidade alongado, presente em reatores tubulares com misturas poliméricas de alta

viscosidade, pode ser encontrada em *Chen e Nauman (1989)*, onde medidas do tempo de residência, obtidas experimentalmente e através de um modelo para o traçador, são utilizadas para esta validação.

Reatores tubulares com diâmetro muito grande, apresentam problemas com relação ao controle de temperatura, pois este controle depende da difusão convectiva do calor gerado pela reação. Com o aumento do diâmetro do tubo, as transferências de massa e calor tornam-se progressivamente mais difíceis. Se a difusividade mássica for menor que a difusividade térmica, gradientes de concentração aparecem antes dos gradientes térmicos, o que resulta no alongamento do perfil de velocidade. Já os reatores tubulares com diâmetro pequeno, podem atingir uma condição estável mais facilmente, desde que a difusão térmica e mássica remova os gradientes radiais existentes. Com isso, a viscosidade torna-se uniforme através do tubo, e nenhum ponto de aquecimento se desenvolve. Em tubos muito compridos, as operações são limitadas pela estabilidade térmica. No trabalho de *Husain e Hamielec (1976)* citado anteriormente, os autores concluíram que um aumento na temperatura operacional deve ser seguida de uma diminuição do raio do tubo para prevenir instabilidades térmicas (*thermal runaway*), ou seja, o aparecimento de pontos quentes (*hot spots*). *Valsamis e Biesenberger (1976)* investigaram a praticabilidade de se conduzir rapidamente a polimerização em massa do estireno em reatores tubulares para produzir polímeros com propriedades aceitáveis. Resultados demonstraram que um aumento na remoção de calor pode ser conseguido diminuindo-se o diâmetro do tubo, prevenindo desta forma, o surgimento de pontos quentes.

Hamer e Ray (1986-a) modelaram um reator tubular para a polimerização do acetato de vinila em solução, via radicais livres, iniciada quimicamente (*AIBN*). Esta reação foi escolhida devido a sua importância comercial e ao desafio de se modelar reações com ramificações. No complexo modelo cinético desenvolvido, as etapas de iniciação química, propagação, terminação por combinação e desproporcionamento, transferência de cadeia para o monômero, solvente, iniciador e polímero, e polimerização de dupla ligação terminal, foram consideradas. Esta última etapa é representada genericamente da seguinte forma:



Nesta etapa, a molécula de polímero em crescimento, marcada com uma linha no sobrescrito, possui dupla ligação, enquanto que a não marcada possui ligação simples. Todas as etapas deste mecanismo diferem um pouco das genéricas, mostradas anteriormente, pois são consideradas reações de moléculas com dupla ligação. Devido a etapa de polimerização de dupla ligação terminal, causada pela reação de transferência de cadeia para o polímero, ocorrem as reações de ramificação nas cadeias poliméricas. Na modelagem matemática, o movimento de material de baixo peso molecular em áreas de alta concentração de polímero, foi modelado como uma contra difusão pseudo-binária de densidade constante. Um balanço de massa que engloba as espécies de baixo peso molecular (iniciador, monômero e solvente) foi desenvolvido, além dos balanços específicos para o iniciador, monômero, momentos do polímero e energia. Tanto nas equações dos balanços dos momentos do polímero, quanto na utilizada pelo balanço de energia, o fluido foi modelado como sendo *Newtoniano*. As entalpias parciais molares foram consideradas as mesmas dos componentes puros. A simulação usando este modelo matemático, foi realizada objetivando a seleção de parâmetros de projeto e condições de operação ideais. Através dos resultados obtidos pela simulação, concluiu-se que o perfil de velocidade no início do reator é parabólico, pois não há gradiente radial de concentração. Ao longo do reator, verifica-se uma distorção deste perfil parabólico, o que causa um alargamento da distribuição de pesos moleculares. Como o tempo de residência do fluido que escoar pela região central é suficiente para produzir valores substanciais de conversão (grande comprimento), o perfil de velocidade começa a retornar ao parabólico à medida que o gradiente de concentração radial diminui.

Em *Agarwal e Kleinstreuer (1986)*, uma simulação computacional da polimerização térmica do estireno em um reator tubular com fluxo laminar é realizada. Um dos objetivos foi analisar os efeitos conjuntos das transferências de massa, calor e quantidade de movimento, incluindo variações nos parâmetros do sistema e diferentes condições operacionais, sobre a taxa de conversão, e estabilidades térmica (*thermal runaway*) e de fluxo (*flow channeling*) do reator. O modelo matemático desenvolvido para o reator tubular utiliza o modelo *power-law* para o cálculo da viscosidade, e correlações dependentes da temperatura e concentração dos reagentes para os cálculos das propriedades físicas. A solução numérica do modelo inclui a discretização das equações diferenciais parciais em volumes finitos. Estas equações são então integradas sobre cada volume de

controle. Segundo os autores, os parâmetros do sistema que devem ser analisados quando deseja-se observar a estabilidade de reatores tubulares, são o diâmetro do tubo, a taxa do fluxo e as temperaturas de entrada e parede.

McLaughlin et al. (1986) desenvolveram um estudo onde o objetivo principal foi mostrar a importância de se considerar as velocidades radiais em modelagens matemáticas de reatores tubulares de polimerização, normalmente desprezadas nos estudos disponíveis na literatura. Modelos com viscosidade variável e fluxo laminar, tornaram-se uma ferramenta padrão para projetos de reatores tubulares de polimerização. *Lynn e Huff* (1971), assumiram que o campo de velocidade deveria ser totalmente desenvolvido ao longo do reator, e que as velocidades radiais poderiam ser desprezadas. Assim como em *Lynn e Huff* (1971), *Wallis et al.* (1975-b), *Wyman e Carter* (1976), e *Husain e Hamielec* (1976) também desconsideraram as velocidades radiais em suas modelagens matemáticas.

Chen e Nauman (1989) utilizaram o mesmo mecanismo cinético proposto por *Hui e Hamielec* (1972) para a polimerização térmica do estireno, em massa, em um reator tubular. Neste trabalho, a validação do perfil de velocidade não parabólico, verificado nestes equipamentos, é realizada utilizando-se medidas do tempo de residência. Experimentalmente, estas medidas foram realizadas através da técnica do traçador inerte. Numericamente, os tempos de residência foram determinados com o auxílio de um modelo para o traçador, onde o fluxo de um traçador não reativo é governado por uma versão bidimensional da equação de difusão convectiva. A modelagem matemática do reator tubular assume que o mesmo opera com um fluxo laminar, estacionário e assimétrico, que a viscosidade depende da temperatura e da composição, que o perfil de velocidade se desenvolve totalmente na direção axial, que a densidade, viscosidade, concentração, velocidade, temperatura, e peso molecular do polímero, variam axial e radialmente (as outras propriedades são consideradas constantes). A modelagem considera ainda que a difusão do monômero segue a Lei de *Fick*, que a difusão de massa e calor são desprezadas na direção axial, e que a dissipação viscosa é totalmente desconsiderada. A simulação do modelo matemático desenvolvido, demonstrou que a viscosidade e a concentração de polímero crescem rapidamente próximo às paredes ao longo do reator tubular, resultando na distorção do perfil de velocidade, inicialmente parabólico. À medida que os gradientes de concentração e viscosidade diminuem na direção radial, o perfil de velocidade tende a retornar ao parabólico. Os perfis obtidos pelo modelo do traçador foram razoáveis com os

obtidos experimentalmente, e confirmam a conclusão do estudo de *Hamer e Ray* (1986-a), uma vez que as medidas dos tempos de residência comprovam a distorção sofrida pelo perfil de velocidade, antes concluída apenas em virtude da variação do gradiente de concentração nas direções axial e radial. Este estudo mostra que a dinâmica de um fluido em um reator tubular de polimerização pode ser testada através de medidas da distribuição de tempos de residência.

Em *Azevedo et al.* (1993), um estudo sobre a dinâmica e controle de reatores tubulares de polimerização, preenchidos com misturadores estáticos, é realizado. A reação considerada é a polimerização do estireno em solução, via radicais livres, cujo mecanismo cinético adotado é o mesmo que o adotado por *Hui e Hamielec* (1972), porém considerando ainda a etapa de iniciação química. O solvente e iniciador utilizados foram tolueno e *AIBN* respectivamente. Em função da presença de misturadores estáticos, as variações das propriedades ocorrem apenas na direção axial, uma vez que os gradientes radiais desenvolvidos são desprezíveis. O modelo matemático desenvolvido utiliza as hipóteses de estado não estacionário, estado quasi-estacionário para os radicais ativos, e termos difusivos axiais mássicos e térmicos desprezíveis. O sistema de equações diferenciais parciais gerado, foi resolvido com o método das características. Neste caso, as equações são descritas em relação a um referencial no elemento de fluido, e não mais em relação a um observador situado do lado de fora do equipamento. O reator é representado como uma sequência de reatores tipo batelada, uma vez que cada elemento não troca massa com os demais, sofrendo apenas contração de volume. Instabilidades térmica, características deste sistema, foram identificadas. A estratégia de controle a ser utilizada nestes sistemas deve detectar e eliminar elevações de temperatura. Neste caso, deve ser considerado que determinadas regiões do reator, onde a variação de temperatura é de apenas 1 ou 2°C em relação às condições estacionárias, podem ocasionar picos de temperatura em seções posteriores.

No estudo realizado por *Paquet e Ray* (1994-a e 1994-b), os autores analisam experimentalmente (1994-a) reatores tipo batelada, *CSTR* e *PFR* com pulsação na origem (para aumento da mistura radial, reduzindo o gradiente de temperatura nesta direção e evitando o entupimento) sob as mesmas condições de operação para dois casos distintos da homopolimerização em emulsão do metacrilato de metila, via radicais livres. Neste trabalho, são realizadas comparações da conversão de monômero e distribuição dos

tamanhos das partículas formadas entre os três tipos de reatores. O perfil da conversão, obtido em função do tempo de residência, foi praticamente idêntico para os reatores tubular e batelada, operando com conversões elevadas durante quase todo tempo, enquanto que no *CSTR*, altas conversões só foram obtidas para altos tempos de residência. Com relação ao tamanho das partículas formadas, os valores obtidos para o *PFR* foram praticamente os mesmos que os obtidos para o batelada, enquanto que para o *CSTR*, as partículas formadas apresentaram valores duas vezes superiores. Experimentalmente, pôde-se confirmar que um *PFR* é cineticamente idêntico a um reator tipo batelada.

Paquet e Ray (1994-b) desenvolveram um modelo matemático para um reator tubular com o objetivo de validar os dados experimentais obtidos na primeira parte deste trabalho. O mecanismo cinético utilizado considerou as etapas de iniciação química (persulfato de potássio), propagação, terminação por combinação e desproporcionamento, inibição e transferência de cadeia para o monômero. A forma genérica para a reação de inibição é a seguinte:



A modelagem matemática nesta segunda parte do trabalho apenas foi desenvolvida para o reator tubular. Considerou-se um modelo unidimensional com velocidade axial constante e dispersão axial, como primeiras aproximações do comportamento real do reator. A emulsão das partículas foi assumida monodispersa em qualquer posição no reator. Os dados obtidos pelo modelo apresentaram concordâncias excelentes com os dados experimentais, tanto para o reator tubular, quanto para o reator batelada, confirmando a semelhança cinética entre estes dois equipamentos.

Oliveira Jr. (1995) realizou experimentalmente a reação de polimerização do estireno em solução (tolueno), via radicais livres, em um reator tubular. Um modelo matemático para o sistema foi desenvolvido, e sua validação foi realizada comparando-se os resultados teóricos com os experimentais. Neste modelo matemático, hipóteses como operação em estado estacionário, fluxo laminar, difusão de massa desprezível, solução ideal, ou seja, entalpias parciais molares iguais às entalpias dos componentes puros, dissipação viscosa desprezível, perfil de velocidade variável e densidade dependente da temperatura e composição, foram consideradas. O mecanismo cinético considerado na

modelagem incluiu as etapas de iniciação química e térmica, propagação, terminação por combinação, e transferência de cadeia para o solvente e monômero. A redução da taxa de terminação (efeito gel) também foi considerada no modelo teórico desenvolvido. Neste trabalho, a simulação foi realizada considerando-se a iniciação química induzida pelo *peróxido de benzoila* e pelo *AIBN* separadamente. Desta forma, uma comparação entre o desempenho destes dois iniciadores radicalares, muito utilizados na polimerização do estireno, pôde ser realizada. Como o *AIBN* é mais ativo, maiores conversões e menores pesos moleculares foram obtidos quando este iniciador foi utilizado. Uma comparação entre as curvas de conversão em função do comprimento do reator, obtidas na simulação realizada para um modelo de fluxo pistonado (*PFR*) e para um modelo que considera a variação do perfil de velocidade, é apresentada. O modelo realista apresentou valores de conversão inferiores aos do modelo de fluxo pistonado, o que comprova a influência da variação do perfil de velocidade nas direções axial e radial sobre a eficiência do reator. Já o modelo de fluxo pistonado demonstrou numericamente que é mais robusto que o outro modelo desenvolvido, porém, pelos dados obtidos, ficou demonstrado que o modelo para *PFR* é irreal para reatores tubulares de polimerização.

Conforme os trabalhos revisados, verificou-se que para a reação de polimerização do estireno, diferentes mecanismos cinéticos podem ser utilizados. Poliestireno com características específicas pode ser obtido em função do equipamento utilizado e das características do meio reacional, ou seja, do tipo de reação de polimerização, o que resulta em diferentes etapas cinéticas a serem consideradas na modelagem matemática do sistema reacional. A escolha do mecanismo cinético a ser considerado é fundamental quando deseja-se modelar um sistema reacional de polimerização, porém, a determinação correta das constantes cinéticas das etapas deste tipo de reação é uma tarefa difícil de ser realizada. Isto resulta, às vezes, em equações empíricas que se adaptem aos sistemas reacionais de escala reduzida (experimentos laboratoriais), o que pode levar a erros grosseiros na previsão das características do polímero produzido. Portanto, a cinética das reações de polimerização é uma limitação para a modelagem matemática destes tipos de sistemas reacionais.

3.3 – O Método dos Momentos

As propriedades de em um material polimérico estão diretamente relacionadas à sua distribuição de peso molecular. Desta forma, a modelagem matemática das curvas de distribuição do peso molecular (*MWD*) em sistemas poliméricos, é uma ferramenta de grande importância.

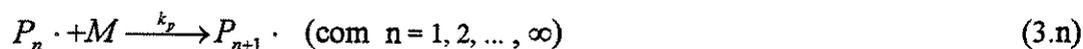
Um modelo matemático que englobe os principais fenômenos do processo de polimerização, e que seja baseado em dados cinéticos consistentes, permite que condições ótimas de operação do reator sejam determinadas. Desta forma, pode-se obter um polímero com uma curva de distribuição de peso molecular que forneça ao produto final as propriedades desejadas.

Curvas de distribuição dos pesos moleculares são histogramas que descrevem a distribuição de certa propriedade global das cadeias poliméricas como função de uma determinada variável, podendo apresentar valores diferentes em uma faixa especificada. Dos vários histogramas que podem ser construídos, tomando por base as propriedades do polímero, os mais importantes são os histogramas que apresentam a distribuição do número de macromoléculas como função do número de monômeros que contêm em sua estrutura (distribuição em número do tamanho de cadeia), e os que mostram a distribuição da massa total das macromoléculas como função do número de monômeros presentes nas mesmas (distribuição em peso do tamanho de cadeia). Entretanto, verifica-se que tanto o número de monômeros existentes em uma macromolécula, quanto o número ou a massa das macromoléculas que apresentam uma determinada propriedade, não podem assumir valores quaisquer. Nos dois primeiros casos, as variáveis só podem ser descritas por números inteiros positivos, enquanto que no terceiro caso, a variável só pode assumir valores múltiplos do peso molecular do monômero. Portanto, essas curvas de distribuição do peso molecular podem ser consideradas funções discretas. Porém, é comum representá-las por curvas contínuas, como se fossem distribuições diferenciais, (*Ray*, 1972 e *Carafilakis*, 1993).

Na literatura, podem ser encontrados diversos métodos para a obtenção das curvas de distribuição do peso molecular. No entanto, a discussão aqui apresentada, será

basicamente sobre o método do momentos, devido a grande tendência dos pesquisadores, na área de modelagem de processos poliméricos, em adotá-lo.

Considerando, por exemplo, o seguinte mecanismo reacional bastante simplificado:



onde:

- $P_n \rightarrow$ representa a cadeia polimérica em crescimento de tamanho 'n';
- $M \rightarrow$ representa uma molécula de monômero;
- $k_p \rightarrow$ constante cinética da reação de propagação.

Realizando o balanço de massa em um reator batelada, tem-se as seguintes equações:

Para o monômero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n \cdot] \quad (3.27)$$

$$[M]_{t=0} = [M_0] \quad (3.28)$$

Para a macromolécula de tamanho $n = 2, 3, \dots, \infty$:

$$\frac{d[P_n \cdot]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot ([P_n \cdot] - [P_{n-1} \cdot]) \quad (3.29)$$

$$[P_n \cdot]_{t=0} = 0 \quad (3.30)$$

Para o radical de iniciação ($P_1 \cdot$),

$$\frac{d[P_1 \cdot]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot [P_1 \cdot] \quad (3.31)$$

$$[P_1 \cdot]_{t=0} = [P_1 \cdot]_0 \quad (3.32)$$

Para tornar bastante simples e clara a aplicação do método dos momentos, considera-se ainda que $[P_1 \cdot]$ pode ser mantida constante. Obviamente, um sistema como o

descrito acima é irreal, pois a taxa de iniciação é constante e não há reação de terminação. Porém, sua utilidade está na possibilidade de se realizar uma exposição clara do método em questão.

Uma alternativa óbvia para a solução do sistema de equações (3.27 à 3.32) é a integração simultânea de todas as equações geradas, fazendo 'n' variar de '1' até um número suficientemente grande. Em situações isotérmicas, *Ray* (1972) mostrou que sistemas como este podem ser facilmente resolvidos com esta técnica. Por outro lado, um sistema mais realístico apresenta, muitas vezes, alta exotermicidade e cinética bastante complexa, tornando este método de solução impróprio, pois seria inviável integrar um sistema de equações não-lineares de dimensão, à princípio, infinita.

Como este sistema de equações (3.27 à 3.32) apresenta natureza recursiva, sua solução poderia ser obtida com a aplicação de funções geratrizes. Outra possibilidade seria a utilização da transformada *Z*. *Ray* (1972) ainda mostrou que este sistema de equações diferenciais pode ser aproximado por um sistema de equações diferenciais parciais, como possibilidade de solução numérica e analítica.

Pode-se admitir que o mecanismo de reação é composto, além da equação (3.1), pela reação de terminação:



onde:

- P_n e P_m \rightarrow são cadeias poliméricas desativadas (mortas), com tamanho 'n' e 'm' respectivamente.

Outra possibilidade para se alcançar a solução do sistema (3.27 à 3.32) é a aplicação de cadeias de *Markov* e métodos estatísticos.

Muitas vezes é impossível conhecer a forma completa das curvas de distribuição do peso molecular, ou é desnecessário conhecê-la. Na maioria das vezes, poucas grandezas relacionadas à distribuição do peso molecular (*MWD*), como o peso molecular médio e o índice de polidispersão, são suficientes para descrever as características do material polimérico. Estas grandezas, que também permitem uma descrição aproximada da *MWD* original, estão diretamente relacionadas aos momentos da curva de distribuição.

O momento ' k ' de uma curva de distribuição pode ser definido por:

$$\varphi_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot f_n \quad (3.33)$$

onde:

- $f_n \rightarrow$ representa a frequência com que a espécie ' n ' ocorre.

Tomando o caso de um sistema de homopolimerização, o momento ' k ' de uma distribuição do comprimento de cadeia numérico (*NCLD*) é definido como:

$$\varphi_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot [P_n \cdot] , \text{ (com } k = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3.34)$$

Já o momento ' k ' de uma distribuição do comprimento de cadeia ponderado (*WCLD*), é definido da seguinte maneira:

$$\hat{\varphi}_k = w \cdot \sum_{n=1}^{\infty} n^{k+1} \cdot [P_n \cdot] = w \cdot \varphi_{k+1} , \text{ (com } k = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3.35)$$

O momento ' k ' de uma distribuição do peso molecular numérico (*NMWD*), é definido como:

$$\psi_k = \sum_{n=1}^{\infty} (n \cdot w)^k \cdot [P_n \cdot] = w^k \cdot \varphi_k , \text{ (com } k = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3.36)$$

Finalmente, o momento ' k ' de uma distribuição do peso molecular ponderal (*WMWD*) é definido como:

$$\hat{\psi}_k = \sum_{n=1}^{\infty} (n \cdot w)^{k+1} \cdot [P_n \cdot] = w^{k+1} \cdot \varphi_{k+1} , \text{ (com } k = 0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3.37)$$

Como pode-se observar nas equações 3.35 3.36 e 3.37, todos os momentos podem ser calculados a partir da distribuição de comprimento de cadeia numérico ($\varphi_k \rightarrow$ equação 3.34). Então, o método dos momentos pode ser definido da seguinte maneira para um sistema de polimerização:

- momento ' k ' do polímero vivo: $\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot [P_n]$ (3.38)

- momento ' k ' do polímero morto: $\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot [D_n]$ (3.39)

Segundo Ray (1972), às vezes, momentos de ordem elevada são interessantes para descrever determinada propriedade, porém a obtenção destes é mais difícil. Em sistemas poliméricos, normalmente os três primeiros momentos são suficientes para descrever o polímero.

O momento de ordem zero ($k = 0$) representa o número total de cadeias poliméricas, ou eventos, existentes em um determinado volume. O momento de ordem um ($k = 1$) representa o número total de monômeros que constituem macromoléculas. Assim, o peso molecular médio numérico (Mn) pode ser descrito por:

$$Mn = \frac{\mu_1}{\mu_0} \cdot PM_m \quad (3.40)$$

onde:

- $\mu_1/\mu_0 \rightarrow$ representa o número médio de unidades monoméricas na cadeia, ou grau de conversão médio numérico;
- $PM_m \rightarrow$ peso molecular do monômero.

O momento de ordem dois ($k = 2$) representa a soma dos pesos de cada macromolécula em função da quantidade de monômero contida em cada uma. Logo, o peso molecular médio ponderal, Mw , é dado por :

$$Mw = \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot PM_m \quad (3.41)$$

onde:

- $\mu_2/\mu_1 \rightarrow$ representa o número médio ponderal das unidades monoméricas na cadeia, ou grau de conversão médio ponderal.

Ray (1972) mostrou que qualquer curva de distribuição pode ser completamente caracterizada por seus infinitos momentos. As variáveis estatísticas associadas às curvas de

distribuição, como médias, desvio padrão, assimetria, variância, etc., também são determinadas pelas relações entre os momentos. Por exemplo, a média pode ser obtida da relação:

$$\bar{X} = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.42)$$

A variância pode ser obtida pela relação:

$$\sigma^2 = \frac{(\mu_2 \cdot \mu_0 - \mu_1^2)}{\mu_0^2} \quad (3.43)$$

Define-se ainda, à partir das equações 3.42 e 3.43, o índice de polidispersão ou, simplesmente, polidispersão do polímero (*IP*):

$$IP = \frac{Mw}{Mn} = 1 + \frac{\sigma^2}{\bar{X}^2} \quad (3.44)$$

O índice de polidispersão é uma propriedade dos polímeros que fornece informações sobre a dispersão do tamanho de cadeia, ou uniformidade do polímero, cujo menor valor é '1', em sistemas monodispersos.

Desta forma, a solução do conjunto de equações (3.27 à 3.32) pode ser facilmente obtida com o uso da definição dos momentos, aplicando-a da seguinte forma:

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot \frac{d[P_n \cdot]}{dt} = \frac{d\lambda_k}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \lambda_k + k_p \cdot [M] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^k \cdot [P_n \cdot] \quad (3.45)$$

$$\lambda_{k(t=0)} = [P_1 \cdot]_0 \quad (3.46)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \lambda_0 \quad (3.47)$$

$$[M]_{(t=0)} = [M]_0 \quad (3.48)$$

Assim, escrevendo-se as equações para os momentos de ordem 0, 1 e 2 para a equação (3.45), tem-se:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 0 \quad (3.49)$$

$$\lambda_{0(t=0)} = [P_1 \cdot]_0 \quad (3.50)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot \lambda_0 \quad (3.51)$$

$$\lambda_{1(t=0)} = [P_1 \cdot]_0 \quad (3.52)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot (2 \cdot \lambda_1 + \lambda_0) \quad (3.53)$$

$$\lambda_{2(t=0)} = [P_1 \cdot]_0 \quad (3.54)$$

Portanto, para o monômero, tem-se:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot \lambda_0 \quad (3.55)$$

$$[M]_{(t=0)} = [M_0] \quad (3.56)$$

Com a aplicação desta técnica, as grandezas características e mais importantes da curva de distribuição original podem ser calculadas com um número reduzido de equações, facilitando a solução do problema.

Uma boa discussão sobre a aplicação do método dos momentos em sistemas poliméricos pode ser encontrada em *Carafilakis* (1993) e *Ray* (1972), que também inclui uma discussão da aplicação em sistemas de copolimerização.

Neste capítulo, foram apresentados alguns trabalhos disponíveis em literatura, que abordam a modelagem matemática e a simulação numérica de reatores de polimerização, em especial dos reatores contínuos de tanque agitado (*CSTR*) e, principalmente, dos reatores tubulares. Além disso, foi dado um enfoque especial aos que apresentam modelos matemáticos para expressar os complexos fenômenos cinéticos característicos das reações de poliadição, considerados nos modelos matemáticos desenvolvidos para o sistema reacional utilizado no presente trabalho. Na parte final deste capítulo, foi realizada uma breve revisão sobre o método dos momentos.

CAPÍTULO 4

SISTEMA REACIONAL

O objetivo deste capítulo é o de apresentar o sistema reacional considerado na modelagem matemática e simulação numérica da reação de polimerização do estireno em solução, via radicais livres, assim como o mecanismo cinético considerado para esta reação. Este capítulo ainda apresenta os parâmetros físicos utilizados nas simulações.

4.1 – O Sistema Reacional Considerado

O sistema reacional considerado no presente trabalho é constituído por um reator contínuo de tanque agitado (*CSTR*) associado em série a um tubular sem a presença de misturadores estáticos, onde ambos os reatores são encamisados, conforme o esquema abaixo:

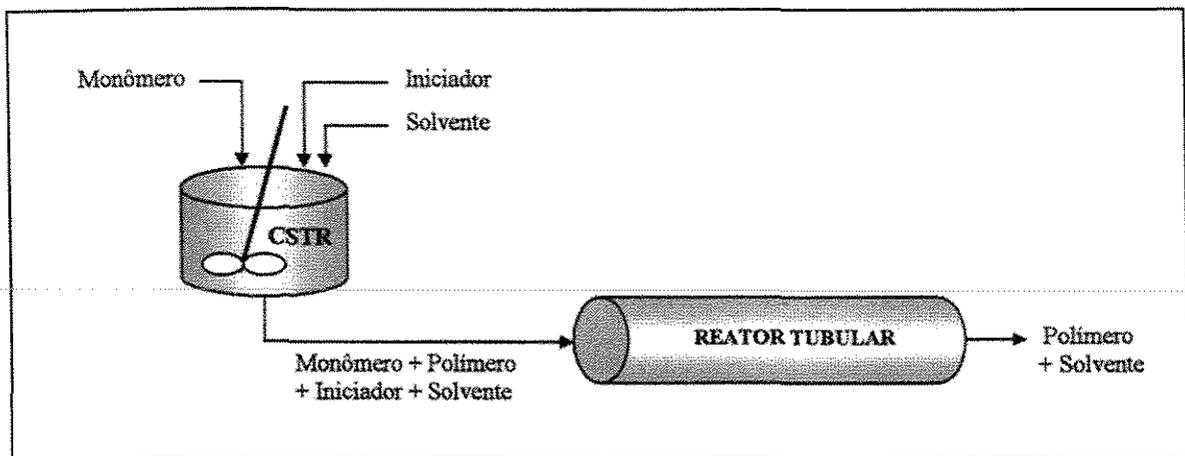


Figura 4.1 – Esquema do sistema reacional considerado.

O reator contínuo de tanque agitado (*CSTR*) tem como objetivo realizar a pré-polimerização do estireno, conduzindo a reação até baixos valores de conversão. Já o reator tubular, tem a função conduzir a reação até elevados graus de conversão. Segundo *Lynn e Huff* (1971), e *Husain e Hamielec* (1972), esta configuração é ideal para sistemas de polimerização que visam obter elevados graus de conversão em reatores tubulares. A

presença do *CSTR* como primeiro estágio do sistema reacional, ajuda a reduzir os largos gradientes radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular, fornecendo um polímero com propriedades menos heterogêneas que um polímero obtido em um sistema composto apenas por um reator tubular.

O sistema reacional simulado neste trabalho, considera a reação de polimerização do estireno em tolueno, iniciado quimicamente com *AIBN* (2,2 - azobisisobutironitrila).

4.2 – Mecanismo Cinético da Polimerização do Estireno

Diversos mecanismos cinéticos para a polimerização do estireno via radicais livres foram propostos ao longo dos anos por vários pesquisadores. O presente trabalho utiliza um mecanismo cinético que considera as etapas de iniciação química e térmica, propagação, transferência de cadeia para o monômero e solvente, e terminação apenas por combinação:

- Iniciação Química:



- Iniciação Térmica:



- Propagação:



- Transferência de Cadeia para o Monômero:



- Transferência de Cadeia para o Solvente:



- Terminação por Combinação:



Na reação de polimerização do estireno via radicais livres, a terminação de cadeias ocorre quase que exclusivamente por combinação (*Hui e Hamielec, 1968, e Mark et al., 1989*). Por este motivo, a etapa de terminação das cadeias por desproporcionamento foi desprezada no mecanismo cinético utilizado nas simulações. As etapas de transferência de cadeia para o polímero e para o iniciador também foram desprezadas, uma vez que não existem evidências experimentais de que estas reações sejam significativas para a polimerização do estireno (*Mark et al., 1989*).

As expressões para as constantes das taxas das reações que fazem parte do mecanismo cinético apresentado anteriormente, e que são utilizadas nas simulações do sistema, são as seguintes:

- Iniciação Química (*AIBN*):

$$k_d = 1.0533 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-15488.33}{T}\right) \quad (\text{Soroush e Kravaris, 1993}) \quad (4.1)$$

- Iniciação Térmica:

$$k_{it} = 1.99 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-14842}{T}\right) \quad (\text{Cutter e Drexler, 1982}) \quad (4.2)$$

- Propagação:

$$k_p = 1.051 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-3577}{T}\right) \quad (\text{Hui e Hamielec, 1972}) \quad (4.3)$$

- Transferência de Cadeia para o Monômero (estireno):

$$k_{tm} = 2.31 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6377}{T}\right) \quad (\text{Husain e Hamielec, 1978}) \quad (4.4)$$

- Transferência de Cadeia para o Solvente (tolueno):

$$k_{tr} = 5.0 \cdot 10^{-5} \cdot k_p \quad (\text{Kricheldorf, 1992-a}) \quad (4.5)$$

- Terminação por Combinação:

$$k_{tc} = 1.255 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-844}{T}\right) \quad (\text{Hui e Hamielec, 1972}) \quad (4.6)$$

Nestas expressões, a temperatura deve ser utilizada em *Kelvin*.

O mecanismo cinético considerado nas simulações ainda leva em conta os complexos fenômenos cinéticos relacionados à limitação difusional das moléculas, característicos das reações de poliadição. Os fenômenos do efeito gel (reação de terminação controlada pela difusão molecular) e vítreo (reação de propagação controlada pela difusão molecular) são considerados no modelo cinético, porém o efeito gaiola (diminuição do fator de eficiência do iniciador) não é considerado. A correlação de *Marten e Hamielec* (1982), apresentada na seção 3.1.1.1, foi utilizada nas simulações para expressar os efeitos gel e vítreo. O fator de eficiência do *AIBN* foi considerado constante e igual a 0.58 ao longo de todo o curso da reação (*Blavier e Villermaux*, 1984, e *Soroush e Kravaris*, 1993).

4.3 – Parâmetros Físicos

Esta seção apresenta todos os parâmetros físicos necessários à resolução dos balanços de massa, energia, momentos do polímero e quantidade de movimento, desenvolvidos para os reatores que compõem o sistema reacional considerado.

A densidade da mistura reacional é calculada através da média ponderada das densidades dos componentes do sistema em função de suas frações mássicas:

$$\rho = \rho_e \cdot \phi_e + \rho_s \cdot \phi_s + \rho_p \cdot \phi_p \quad (4.7)$$

Conforme *Stevens* (1988), as densidades dos componentes puros em função da temperatura do sistema (em *Kelvin*), podem ser expressas através das seguintes equações:

$$\rho_e = \frac{1}{(807,5 + T)10^{-6}}, \quad (\text{kg}/\text{m}^3) \quad (4.8)$$

$$\rho_s = \frac{1}{(1047 + 0,49.T)10^{-6}}, \quad (\text{kg}/\text{m}^3) \quad (4.9)$$

$$\rho_p = \frac{1}{(750 + 0,62.T)10^{-6}}, \quad (\text{kg}/\text{m}^3) \quad (4.10)$$

onde:

- ρ_e → densidade do monômero (estireno);
- ρ_s → densidade do solvente (tolueno);
- ρ_p → densidade do polímero (poliestireno);
- ϕ_e → fração mássica de monômero;
- ϕ_s → fração mássica de solvente;
- ϕ_p → fração mássica de polímero;

O cálculo da viscosidade da mistura reacional, parâmetro de fundamental importância para o cálculo do perfil da velocidade axial de escoamento no reator tubular, utiliza uma correlação empírica deduzida por *Hui et al.* (1968) para a polimerização do estireno em tolueno, iniciada quimicamente com *AIBN*, em um reator tipo batelada. Os autores assumiram que a viscosidade é uma função dependente da temperatura do meio reacional ($T \rightarrow \text{Kelvin}$), da concentração de solvente ($C_s \rightarrow \text{kmol}/\text{m}^3$), da fração mássica de polímero (ϕ_p) e do grau de conversão médio numérico (comprimento médio) das cadeias poliméricas (X_n). Esta correlação fornece a viscosidade da mistura reacional em ‘*cPoise*’:

$$\log(\mu) = 17,66 - 0,311 \cdot \log(1 + C_s) - 7,72 \cdot \log(T) - 10,23 \cdot \log(1 - \phi_p) - 11,82 \cdot [\log(1 - \phi_p)]^2 - 11,22 \cdot [\log(1 - \phi_p)]^3 + 0,839 \cdot \log(X_n) \quad (4.11)$$

Para que a equação 4.11 pudesse ser utilizada nos cálculos do presente trabalho, a mesma foi multiplicada por ‘0.001’, fornecendo a viscosidade em ‘*N.s/m²*’. Segundo *Hui e Hamielec* (1968), nesta correlação, a fração mássica de polímero é o parâmetro que mais influencia a viscosidade do meio reacional.

Diversos estudos sobre modelagem e simulação de processos poliméricos que utilizam balanços de massa e momentos para o polímero, ambos deduzidos a partir da

equação da continuidade em termos da primeira lei de *Fick*, consideram um coeficiente de difusão molecular constante para as espécies químicas presentes no sistema. Normalmente, este valor é de $2.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (*Husain e Hamielec*, 1976, e *Agarwal e Kleinstreuer*, 1986). Segundo *Lynn e Huff* (1971), este valor é relativamente alto, o que fisicamente significa que as moléculas possuem uma difusão suficiente para reduzir de forma considerável os gradientes radiais causados pela distorção do perfil da velocidade axial de escoamento da mistura reacional.

Na literatura, pode-se encontrar diversos trabalhos que apresentam técnicas e modelos complexos, baseados na teoria do volume livre, para calcular coeficientes de difusão molecular dependentes da temperatura, concentração e peso molecular em sistemas polímero-solvente (*Vrentas et al.*, 1977-a e 1977-b, *Vrentas et al.*, 1979 e *Zielinski et al.*, 1992).

Hamer e Ray (1986) utilizaram um modelo simples para estimar o coeficiente de difusão das moléculas de baixo peso molecular (*AIBN*, metanol e acetato de vinila) no polímero (poliacetato de vinila) ao longo do curso da reação, onde o coeficiente de difusão molecular depende apenas da temperatura do sistema reacional e da fração mássica de polímero:

$$D = D_0 \cdot \exp \left[-18.42 \cdot (\phi_p - 0.5)^2 \cdot (\phi_p + 0.5) - \frac{5000}{T} \right] \quad (4.12)$$

Deste modo, a difusividade, quando calculada pela equação 4.12, possui um valor máximo quando a fração de polímero for de 50% na solução, sendo que para 0% e 100% de polímero, a difusividade apresenta um valor de uma à três vezes menor que o valor máximo, respectivamente. Pelo fato do comportamento apresentado pela difusividade molecular estar de acordo com a teoria do volume livre e os dados experimentais de *Vrentas et al.* (1979), *Ju et al.* (1981) e *Duda et al.* (1982), e por ser uma correlação de fácil aplicação, a mesma foi utilizada no presente trabalho para estimar o coeficiente de difusão molecular ao longo do curso da reação.

Com relação aos parâmetros energéticos, apenas o coeficiente de transferência de calor convectivo, utilizado na condição de contorno do balanço de energia, foi determinado

através de uma correlação. Segundo *Holman* (1963), o coeficiente de transferência de calor convectivo em um duto circular, pode ser estimado através da seguinte correlação:

$$h = 4.364 \cdot \frac{k}{D_i} \quad (4.13)$$

Os parâmetros energéticos considerados constantes, e que são utilizados para resolução do balanço de energia do modelo matemático uni e bidimensional, ambos desenvolvidos para o reator tubular, encontram-se relacionados a seguir:

- Calor de polimerização: $\Delta H = -7.0 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$ (4.14)

(*Agarwal e Kleinstreuer*, 1986, e *Chen e Nauman*, 1989);

- Calor específico: $C_p = 1.88 \cdot 10^3 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ (4.15)

(*Agarwal e Kleinstreuer*, 1986, e *Chen e Nauman*, 1989);

- Condutividade térmica: $k = 0.126 \text{ J/m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$ (4.16)

(*Chen e Nauman*, 1989).

CAPÍTULO 5

MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA SIMPLIFICADA

Este capítulo apresenta os modelos matemáticos fenomenológicos simplificados desenvolvidos para o reator contínuo tipo tanque agitado (*CSTR*) e para o reator tubular (*PFR*), assim como a metodologia utilizada na resolução numérica dos mesmos. Além disso, resultados de simulações com o modelo simplificado para o *PFR* são apresentados no final do capítulo.

Os balanços desenvolvidos tanto para o *CSTR* quanto para o reator tubular obedecem às leis de conservação em um volume de controle, conforme a expressão abaixo:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Taxa que entra} \\ \text{no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Taxa que sai} \\ \text{do volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de produção} \\ \text{no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right) \quad (5.1)$$

Para o desenvolvimento dos modelos matemáticos dos equipamentos que constituem o sistema reacional considerado, assumiu-se a hipótese de operação em regime permanente. Em virtude da consideração desta hipótese, o termo referente ao ‘acúmulo’, presente na equação 5.1, é nulo para todos os balanços desenvolvidos.

Admitindo que as constantes específicas das taxas das reações independem do tamanho das cadeias poliméricas (*LCH – Long Chain Hypothesis*) e que o tempo de vida destas cadeias seja curto (*QSSA – Quasi Steady State Assumption*), pode-se considerar que a concentração de macromoléculas em crescimento é constante ao longo do curso da reação. Quando esta hipótese é assumida, a taxa de iniciação se iguala à taxa de terminação:

$$R_i = R_{tc} \quad (5.2)$$

$$2 \cdot f \cdot k_d \cdot C_i + 2 \cdot k_{it} \cdot C_e^3 = k_{tc} \cdot [P\cdot]^2 \quad (5.3)$$

$$[P\cdot] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot C_i + 2 \cdot k_{it} \cdot C_e^3}{k_{tc}} \right)^{0,5} \quad (5.4)$$

A seguir serão apresentados os modelos matemáticos simplificados desenvolvidos para os equipamentos do sistema reacional considerado, onde as variáveis com o subscrito '1' referem-se ao reator contínuo tipo tanque agitado (*CSTR*). Já as variáveis com o subscrito '2', referem-se ao reator tubular.

5.1 – Reator Contínuo Tipo Tanque Agitado (*CSTR*)

5.1.1) Modelagem Matemática:

Conforme foi citado na seção 4.1, o objetivo da utilização deste equipamento no sistema reacional considerado, é conduzir a reação até baixos valores de conversão, ou seja, realizar a pré-polimerização do estireno. Segundo *Lynn e Huff* (1971) e *Husain e Hamielec* (1976), a utilização de um *CSTR* como primeiro estágio do processo de polimerização resulta no desenvolvimento de gradientes radiais menos intensos no reator tubular (segundo estágio do processo). Desta forma, consegue-se obter um polímero com propriedades mais homogêneas. Para o desenvolvimento da modelagem matemática simplificada do *CSTR*, as seguintes hipóteses foram assumidas:

- Regime permanente;
- Sistema isotérmico;
- Mistura perfeita;
- Resistência à difusão desprezível;
- Efeito gel e vítreo considerados;
- Densidade dependente da temperatura e da concentração de monômero e solvente;
- Aplicação da *QSSA* e *LCH* para as cadeias poliméricas em crescimento;

Partindo da equação 5.1, obtém-se as seguintes equações para expressar os consumos de monômero, solvente e iniciador na saída do reator contínuo tipo tanque agitado (*CSTR*):

Balanços de Massa:

- *Balanço de massa para o monômero:*

$$Q \cdot Ce_0 - Q \cdot Ce_1 - (2 \cdot f \cdot k_{d1} \cdot Ci_1 + k_{pl} \cdot [P\cdot]_1 \cdot Ce_1 + 3 \cdot k_{inl} \cdot Ce_1^3 + 2 \cdot k_{trml} \cdot [P\cdot]_1 \cdot Ce_1 + k_{trsl} \cdot [P\cdot]_1 \cdot Cs_1) \cdot V_1 \cdot \rho_1 = 0 \quad (5.5)$$

$$Ce_1 = \frac{Q \cdot Ce_0 - (2 \cdot f \cdot k_{d1} \cdot Ci_1 + k_{trsl} \cdot [P\cdot]_1 \cdot Cs_1) \cdot V_1 \cdot \rho_1}{Q + (k_{pl} \cdot [P\cdot]_1 + 3 \cdot k_{inl} \cdot Ce_1^2 + 2 \cdot k_{trml} \cdot [P\cdot]_1) \cdot V_1 \cdot \rho_1} \quad (5.6)$$

- *Balanço de massa para o solvente:*

$$Q \cdot Cs_0 - Q \cdot Cs_1 - k_{trsl} \cdot Cs_1 \cdot [P\cdot]_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 = 0 \quad (5.7)$$

$$Cs_1 = \frac{Q \cdot Cs_0}{Q + k_{trsl} \cdot [P\cdot]_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1} \quad (5.8)$$

- *Balanço de massa para o iniciador:*

$$Q \cdot Ci_0 - Q \cdot Ci_1 - k_{d1} \cdot Ci_1 \cdot V_1 \cdot \rho_1 = 0 \quad (5.9)$$

$$Ci_1 = \frac{Q \cdot Ci_0}{Q + k_{d1} \cdot V_1 \cdot \rho_1} \quad (5.10)$$

Conforme foi citado na seção 3.3, as propriedades de um polímero estão diretamente relacionadas aos seus pesos moleculares (numérico e ponderal), o que torna fundamental seu conhecimento. Para isso, o método dos momentos deve ser aplicado no desenvolvimento do modelo matemático. As equações obtidas, referentes aos três primeiros momentos do polímero vivo e morto, devem ser resolvidas simultaneamente com as equações obtidas nos balanços de massa e, quando considerado, de energia. A seguir são apresentadas as equações obtidas após a aplicação do método dos momentos no desenvolvimento do modelo matemático simplificado para o *CSTR*.

Balances dos Momentos do Polímero:

- *Momento zero para o polímero vivo (λ_{01}):*

$$\lambda_{01} = \frac{\left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (2 \cdot f \cdot k_{d1} \cdot Ci_1 + 2 \cdot k_{im} \cdot Ce_1^3)}{\left[1 + \left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot k_{tel} \cdot \lambda_{01}\right]} \quad (5.11)$$

- *Primeiro momento para o polímero vivo (λ_{11}):*

$$\lambda_{11} = \frac{\left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (2 \cdot f \cdot k_{d1} \cdot Ci_1 + 2 \cdot k_{im} \cdot Ce_1^3 + \lambda_{01} \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1 + k_{p1} \cdot Ce_1))}{\left[1 + \left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1 + k_{tel} \cdot \lambda_{01})\right]} \quad (5.12)$$

- *Segundo momento para o polímero vivo (λ_{21}):*

$$\lambda_{21} = \frac{\left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (2 \cdot f \cdot k_{d1} \cdot Ci_1 + 2 \cdot k_{im} \cdot Ce_1^3 + 2 \cdot k_{p1} \cdot Ce_1 \cdot \lambda_{11} + \lambda_{01} \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1 + k_{p1} \cdot Ce_1))}{\left[1 + \left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1 + k_{tel} \cdot \lambda_{01})\right]} \quad (5.13)$$

- *Momento zero para o polímero morto (μ_{01}):*

$$\mu_{01} = \left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot \left(\lambda_{01} \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1) + \frac{1}{2} \cdot k_{tel} \cdot \lambda_{01}^2\right) \quad (5.14)$$

- *Primeiro momento para o polímero morto (μ_{11}):*

$$\mu_{11} = \left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (\lambda_{11} \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1) + k_{tel} \cdot \lambda_{01} \cdot \lambda_{11}) \quad (5.15)$$

- *Segundo momento para o polímero morto (μ_{21}):*

$$\mu_{21} = \left(\frac{\rho_1 \cdot V_1}{Q}\right) \cdot (\lambda_{21} \cdot (k_{rm1} \cdot Ce_1 + k_{rs1} \cdot Cs_1) + k_{tel} \cdot (\lambda_{11}^2 + \lambda_{01} \cdot \lambda_{21})) \quad (5.16)$$

5.1.2) Simulação Numérica:

Pelo fato da hipótese de operação em regime permanente ter sido considerada, o desenvolvimento da modelagem matemática para o *CSTR* resultou em um sistema composto por nove equações algébricas não lineares (equações 5.6, 5.8, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16). O método de *Newton* para resolução de sistemas de equações algébricas lineares e não lineares foi utilizado na resolução numérica do modelo matemático simplificado desenvolvido para o *CSTR* (subrotina *NLSYS*). Para execução dos cálculos da subrotina *NLSYS*, deve-se inicialmente realizar estimativas ('chutes') dos valores das variáveis que deseja-se determinar na saída do equipamento, uma vez que a subrotina utiliza um método de busca, e portanto necessita de um ponto de partida para a procura da solução exata (convergência dos cálculos). Além disso, deve-se fornecer os valores iniciais das variáveis de processo (condições de entrada).

5.2 – Reator Tubular (*PFR – Plug Flow Reactor*):

5.2.1) Modelagem Matemática:

De acordo com a citação realizada na seção 4.1, a utilização do reator tubular no sistema reacional considerado tem como objetivo conduzir a reação de polimerização até altos valores de conversão. Por se tratar de um modelo simplificado, apenas as variações axiais das propriedades de interesse foram consideradas. Para o desenvolvimento do modelo matemático unidimensional do reator tubular (*PFR*), as seguintes hipóteses foram assumidas:

- Regime permanente;
- Sistema não isotérmico;
- Efeito gel e vítreo considerados;
- Resistência à difusão axial e radial desprezíveis;
- Aplicação da *QSSA* e *LCH* para as cadeias poliméricas em crescimento;
- Densidade dependente da temperatura e da concentração de monômero e solvente;
- Fluxo pistonado (perfil de velocidade constante e uniforme → sistema unidimensional);

Assim como no desenvolvimento dos balanços de massa para o *CSTR*, partindo da equação 5.1, obtém-se as seguintes equações para expressar os consumos de monômero, solvente e iniciador ao longo do reator tubular:

Balanços de Massa:

- *Balanço de massa para o monômero:*

$$Q \cdot C_{e0} - Q \cdot C_{e2} - (2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot C_{i2} + k_{p2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot C_{e2} + 3 \cdot k_{i2} \cdot C_{e2}^3 + 2 \cdot k_{tm2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot C_{e2} + k_{rs2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot C_{s2}) \cdot A \cdot \Delta Z \cdot \rho_2 = 0 \quad (5.17)$$

Rearranjando a equação 5.17 e aplicando o limite para ' $\Delta Z \rightarrow 0$ ', obtém-se:

$$\frac{dC_{e2}}{dZ} = - \frac{(2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot C_{i2} + k_{p2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot C_{e2} + 3 \cdot k_{i2} \cdot C_{e2}^3 + 2 \cdot k_{tm2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot C_{e2} + k_{rs2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot C_{s2})}{Q} \cdot A \cdot \rho_2 \quad (5.18)$$

- *Balanço de massa para o solvente:*

$$Q \cdot C_{s0} - Q \cdot C_{s2} - k_{rs2} \cdot C_{s2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot A \cdot \Delta Z \cdot \rho_2 = 0 \quad (5.19)$$

Rearranjando a equação 5.19 e aplicando o limite em para ' $\Delta Z \rightarrow 0$ ', obtém-se:

$$\frac{dC_{s2}}{dZ} = - \frac{(k_{rs2} \cdot C_{s2} \cdot [P\cdot]_2 \cdot A \cdot \rho_2)}{Q} = 0 \quad (5.20)$$

- *Balanço de massa para o iniciador:*

$$Q \cdot C_{i0} - Q \cdot C_{i2} - k_{d2} \cdot C_{i2} \cdot A \cdot \Delta Z \cdot \rho_2 = 0 \quad (5.21)$$

Rearranjando a equação 5.21 e aplicando o limite para ' $\Delta Z \rightarrow 0$ ', obtém-se:

$$\frac{dC_{i2}}{dZ} = - \frac{(k_{d2} \cdot C_{i2} \cdot A \cdot \rho_2)}{Q} \quad (5.22)$$

Após a aplicação do método dos momentos no desenvolvimento do modelo matemático unidimensional para o reator tubular, obtém-se as seguintes equações para expressar o três primeiros momentos do polímero vivo e morto.

Balancos dos Momentos do Polímero:

- *Momento zero para o polímero vivo (λ_{02}):*

$$\frac{d\lambda_{02}}{dZ} = \frac{(2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3 - k_{tc2} \cdot \lambda_{02}^2)}{Q} \cdot A \cdot \rho_2 \quad (5.23)$$

Aplicando a hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) em 5.23, obtém-se a seguinte expressão algébrica para o *momento zero do polímero vivo*:

$$\lambda_{02} = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3}{k_{tc2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.24)$$

- *Primeiro momento para o polímero vivo (λ_{12}):*

$$\frac{d\lambda_{12}}{dZ} = \frac{(2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3 + k_{p2} \cdot Ce_2 \cdot \lambda_{02} + k_{tm2} \cdot Ce_2 \cdot (\lambda_{02} - \lambda_{12}) + (k_{ts2} \cdot Cs_2 \cdot (\lambda_{02} - \lambda_{12}) - k_{tc2} \cdot \lambda_{02} \cdot \lambda_{12}))}{Q} \cdot A \cdot \rho_2 \quad (5.25)$$

Aplicando a hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) em 5.25, obtém-se a seguinte expressão algébrica para o *primeiro momento do polímero vivo*:

$$\lambda_{12} = \frac{2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3 + \lambda_{02} \cdot (k_{p2} \cdot Ce_2 + k_{tm2} \cdot Ce_2 + k_{ts2} \cdot Cs_2)}{k_{tm2} \cdot Ce_2 + k_{ts2} \cdot Cs_2 + k_{tc2} \cdot \lambda_{02}} \quad (5.26)$$

- *Segundo momento para o polímero vivo (λ_{22}):*

$$\frac{d\lambda_{22}}{dZ} = \frac{(2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3 + k_{p2} \cdot Ce_2 \cdot (2\lambda_{12} + \lambda_{02}) + k_{tm2} \cdot Ce_2 \cdot (\lambda_{02} - \lambda_{22}) + (k_{ts2} \cdot Cs_2 \cdot (\lambda_{02} - \lambda_{22}) - k_{tc2} \cdot \lambda_{02} \cdot \lambda_{22}))}{Q} \cdot A \cdot \rho_2 \quad (5.27)$$

Aplicando a hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) em 5.27, obtém-se a seguinte expressão algébrica para o *segundo momento do polímero vivo*:

$$\lambda_{22} = \frac{2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot C_{i2} + 2 \cdot k_{t2} \cdot C_{e2}^3 + k_{p2} \cdot C_{e2} \cdot (2 \cdot \lambda_{12} + \lambda_{02}) + \lambda_{02} \cdot (k_{tm2} \cdot C_{e2} + k_{trs2} \cdot C_{S2})}{k_{tm2} \cdot C_{e2} + k_{trs2} \cdot C_{S2} + k_{tc2} \cdot \lambda_{02}} \quad (5.28)$$

- *Momento zero para o polímero morto (μ_{02}):*

$$\frac{d\mu_{02}}{dZ} = \left(k_{tm2} \cdot C_{e2} \cdot \lambda_{02} + k_{trs2} \cdot C_{S2} \cdot \lambda_{02} + \frac{1}{2} \cdot k_{tc2} \cdot \lambda_{02}^2 \right) \cdot \frac{A \cdot \rho_2}{Q} \quad (5.29)$$

- *Primeiro momento para o polímero morto (μ_{12}):*

$$\frac{d\mu_{12}}{dZ} = (k_{tm2} \cdot C_{e2} \cdot \lambda_{12} + k_{trs2} \cdot C_{S2} \cdot \lambda_{12} + k_{tc2} \cdot \lambda_{02} \cdot \lambda_{12}) \cdot \frac{A \cdot \rho_2}{Q} \quad (5.30)$$

- *Segundo momento para o polímero morto (μ_{22}):*

$$\frac{d\mu_{22}}{dZ} = (k_{tm2} \cdot C_{e2} \cdot \lambda_{22} + k_{trs2} \cdot C_{S2} \cdot \lambda_{22} + k_{tc2} \cdot (\lambda_{02} \cdot \lambda_{22} + \lambda_{12}^2)) \cdot \frac{A \cdot \rho_2}{Q} \quad (5.31)$$

Ao contrário do modelo desenvolvido para o *CSTR*, o modelo para o reator tubular considera que este equipamento opera de forma não isotérmica. Aplicando a equação 5.1 para expressar a variação da energia em um volume de controle do reator tubular, obtém-se uma equação capaz de estimar a temperatura do meio reacional ao longo deste equipamento.

Balço de Energia:

$$Q \cdot C_p \cdot T_0 - Q \cdot C_p \cdot T_2 + \Delta H \cdot k_{p2} \cdot [P \cdot]_2 \cdot C_{e2} \cdot \pi \cdot \left(\frac{Di}{2} \right)^2 \cdot \Delta Z - h \cdot 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{Di}{2} \right) \cdot \Delta Z \cdot (T_2 - T_c) = 0 \quad (5.32)$$

Rearranjando a equação 5.32 e aplicando o limite para ' $\Delta Z \rightarrow 0$ ', obtém-se:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\left[\Delta H \cdot k_{p2} \cdot [P \cdot]_2 \cdot C_{e2} \cdot \pi \cdot \left(\frac{D_i}{2} \right)^2 - h \cdot \pi \cdot D_i \cdot (T_2 - T_c) \right]}{Q \cdot C_p} \quad (5.33)$$

5.2.2) Simulação Numérica:

O sistema de equações gerado na modelagem matemática simplificada para o reator tubular consiste em sete equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem (equações 5.18, 5.20, 5.22, 5.29, 5.30, 5.31 e 5.33) e três equações algébricas não lineares (equações 5.24, 5.26, 5.28), onde todas as equações devem ser resolvidas simultaneamente. Para isto, estas equações algébricas devem ser substituídas nas equações diferenciais 5.29, 5.30, 5.31. Em seguida, as sete equações diferenciais ordinárias do modelo são integradas numericamente com uma subrotina que utiliza o método de *Runge-Kutta-Gill* acoplado a um algoritmo de seleção de passo de integração (subrotina *RKGS*). Para início dos cálculos desta subrotina, é necessário definir o intervalo e o passo de integração, a precisão desejada, além de fornecer os valores iniciais das variáveis (condições de entrada do processo) a serem integradas.

5.2.3) Resultados das Simulações:

Esta seção apresenta a análise da influência da utilização de iniciadores com diferentes taxas de decomposição sobre as variáveis do processo em um reator tubular. Além disso, mostra a discrepância existente entre algumas correlações existentes na literatura para expressar o efeito gel ao longo do curso da reação de polimerização do estireno.

Inicialmente analisou-se a influência da utilização de iniciadores com diferentes taxas de decomposição sobre as curvas de conversão de monômero e iniciador, temperatura do meio reacional, pesos moleculares médio numérico e ponderal, além do índice de polidispersão do polímero. Os iniciadores utilizados nesta análise foram o *AIBN* (2,2' - azobisisobutironitrila) e o peróxido de benzoíla (*BPO* - benzoyl peroxide), cujos fatores de eficiência considerados foram 0.58 e 0.6 respectivamente. As simulações foram realizadas mantendo-se a mesma condição operacional para ambos os iniciadores. Nestas simulações,

utilizou-se a correlação de *Marten e Hamielec* (1982) para expressar o efeito gel. A seguinte condição operacional foi considerada:

- $C_{i0} = 0.005$ (kmol/m³)
- $C_{e0} = 6.66481$ (kmol/m³) → 80% (volume)
- $C_{s0} = 1.78497$ (kmol/m³) → 20% (volume)
- $T_0 = T_c = 345$ (K)
- $Q = 0.0003$ (kg/s)
- $D_i = 0.0254$ (m) ; $L = 75$ (m)

Conforme a condição operacional utilizada nas simulações, altos tempos de residência são obtidos no reator tubular. Isto foi considerado apenas para que fosse possível observar o comportamento completo das variáveis analisadas ao longo do equipamento. A velocidade específica da taxa de decomposição do peróxido de benzoíla, utilizada nestas simulações, é dada pela seguinte equação:

$$k_d = 1.712 \cdot 10^{15} \cdot \exp\left(\frac{-15924}{T}\right) \quad (\text{Cutter e Drexler, 1982}) \quad (5.34)$$

Pelo fato da taxa de decomposição do *AIBN* ser maior que a do peróxido de benzoíla (figura 5.1), observa-se uma maior variação no consumo de monômero (figura 5.2) e, conseqüentemente, uma maior liberação de calor (figura 5.3), quando este primeiro iniciador é utilizado. Como o *AIBN* se decompõe mais rapidamente que o peróxido de benzoíla, um número maior de radicais ativos encontra-se disponível no meio reacional para iniciar uma nova cadeia polimérica, e portanto, um número maior de moléculas de monômero devem ser atacadas por estes radicais para formar um radical primário (molécula de polímero ativa com apenas uma unidade de monômero em sua estrutura molecular). Conseqüentemente, um número maior de macromoléculas em crescimento deve estar presente no meio reacional durante o curso da reação.

O maior número de moléculas de monômero consumidas quando o *AIBN* é utilizado como iniciador químico pode ser observado na figura 5.2. Como conseqüência deste maior número de macromoléculas em crescimento presentes no meio reacional no início da reação, tem-se uma maior liberação de calor devido ao aumento da taxa de propagação.

Comparando as curvas da conversão de monômero quando o *AIBN* e o *BPO* são utilizados (figura 5.2), nota-se que a conversão de monômero é um pouco superior na saída do reator tubular quando o *BPO* é utilizado. Este comportamento apenas foi verificado devido a condição operacional considerada nesta simulação. Analisando a figura 5.1, observa-se que o *AIBN* é quase que totalmente consumido (aproximadamente 95% de conversão), apresentando uma conversão aproximadamente 10% superior à conversão do *BPO* na saída do reator tubular. Quanto maior a conversão de iniciador, menor é o número de moléculas de monômero consumidas pelas reações de iniciação química ao longo do tempo, ou seja, a taxa de produção de novas macromoléculas é cada vez menor que a taxa de crescimento (propagação) das mesmas. Com isso, as moléculas de monômero são consumidas quase que exclusivamente pelas reações de propagação proporcionadas pelas macromoléculas ativas já existentes no meio reacional.

Quando o *BPO* é utilizado, não verifica-se uma diminuição na taxa de produção de novas macromoléculas tão significativa quanto a diminuição verificada quando o *AIBN* é utilizado. Portanto, quando tem-se elevados valores de conversão do *AIBN*, a taxa de consumo de monômero é maior quando o *BPO* é utilizado.

Devido à maior quantidade de moléculas de monômero iniciadas e, conseqüentemente, de macromoléculas em crescimento durante o curso da reação, a probabilidade de que as extremidades ativas de duas destas macromoléculas colidam e se orientem de forma a proporcionar a ocorrência da reação de terminação também é maior. Desta forma, o tempo de vida das macromoléculas diminui. Então, como pode ser observado nas figuras 5.4 e 5.5, praticamente durante todo o curso da reação, as moléculas de polímero produzidas quando o *AIBN* é utilizado como iniciador, possuem um peso molecular inferior às moléculas produzidas quando o *BPO* é utilizado. Apenas na figura 5.5, pode-se notar que na saída do reator tubular, o peso molecular do polímero produzido com *AIBN* é maior que o do polímero produzido com *BPO*. Conforme foi explicado anteriormente, as moléculas de monômero são consumidas quase que exclusivamente pelas reações de propagação, proporcionadas pelas macromoléculas ativas já existentes no meio reacional, quando tem-se elevados valores de conversão do *AIBN*, ou seja, quando tem-se o esgotamento quase que total deste iniciador químico. Isto resulta em um considerável aumento do peso molecular médio ponderal e, conseqüentemente, do índice de polidispersão do polímero produzido.

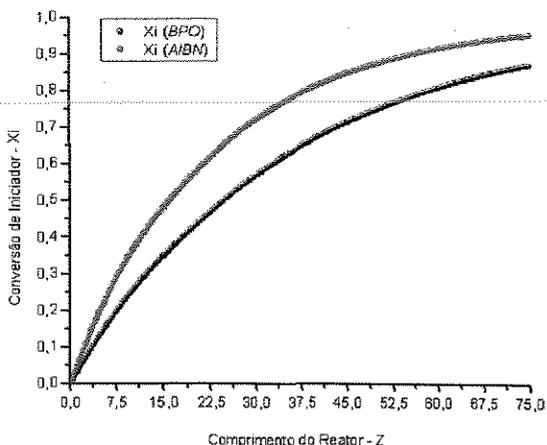


Figura 5.1 – Curvas da conversão de iniciador utilizando-se *AIBN* e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.

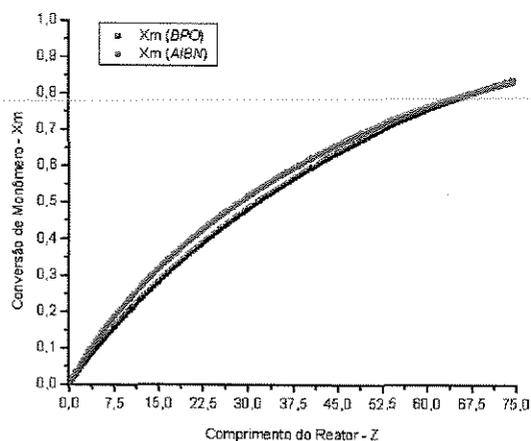


Figura 5.2 – Curvas da conversão de monômero utilizando-se *AIBN* e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.

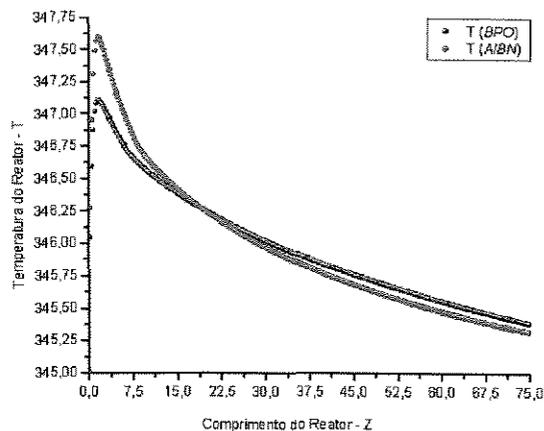


Figura 5.3 – Curvas da temperatura do reator utilizando-se *AIBN* e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.

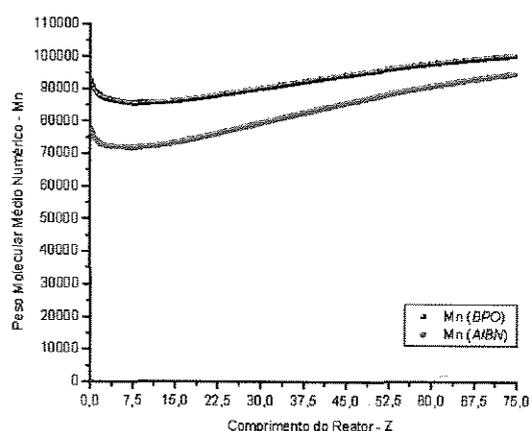


Figura 5.4 – Curvas do peso molecular médio numérico do polímero utilizando-se *AIBN* e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.

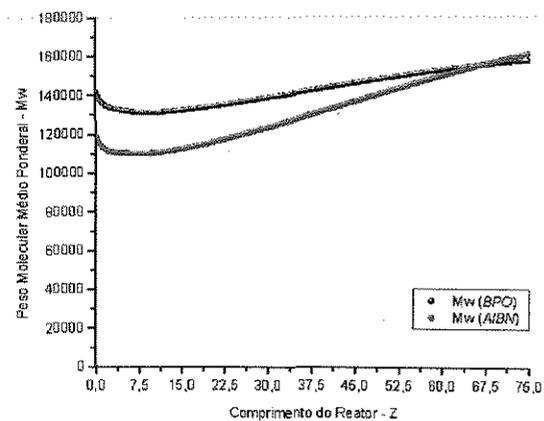


Figura 5.5 – Curvas do peso molecular médio ponderal do polímero utilizando-se *AIBN* e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.

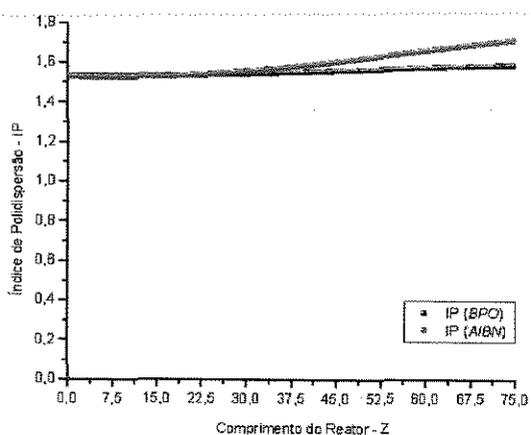


Figura 5.6 – Curvas do índice de polidispersão do polímero utilizando-se *AIBN* e peróxido de benzoíla como iniciadores químicos.

As diferenças existentes entre as taxas de decomposição de diferentes iniciadores químicos estão relacionadas às diferenças nas estruturas moleculares dos mesmos, e aos radicais por eles produzidos. A grande utilidade dos peróxidos e azo-compostos como iniciadores químicos, deve-se à disponibilidade destes na forma estável, para uma variedade de componentes em uma larga faixa de temperatura.

Em sistemas poliméricos, o desenvolvimento de modelos matemáticos fenomenológicos é um pouco limitado, principalmente devido ao pouco entendimento do processo e à grande dificuldade em expressar na forma de equações matemáticas, os complexos fenômenos cinéticos e de transporte característicos destes sistemas reacionais. Ao longo dos anos, vários pesquisadores propuseram diversas correlações empíricas (*Hamielec et al.* 1967, *Hui e Hamielec*, 1972, e *Sacks e Biesenberger*, 1973) e semi-empíricas (*Marten e Hamielec*, 1978 e 1982, *Tefera et al.*, 1997-b e *O'neil et al.*, 1998) para descrever os complexos fenômenos cinéticos destas reações, como o efeito gel, o efeito vítreo e o efeito gaiola. Apesar da disponibilidade em literatura de diversas correlações que tentam expressar estes fenômenos, a utilização das mesmas é um pouco restrita às condições operacionais nas quais o modelo foi desenvolvido, uma vez que existe a necessidade de ajuste, com base em dados experimentais, de alguns parâmetros destes modelos.

A seguir é apresentada uma comparação entre os resultados de conversão de monômero, temperatura, peso molecular médio ponderal e índice de polidispersão do polímero produzido utilizando-se duas correlações empíricas (*Hui e Hamielec*, 1972 e *Sacks e Biesenberger*, 1973) e uma semi-empírica (*Marten e Hamielec*, 1982) para expressar o efeito gel na reação de polimerização do estireno em tolueno, iniciada quimicamente com *AIBN*. Para estas simulações, a seguinte condição operacional foi considerada:

- $C_{i0} = 0.01$ (kmol/m³)
- $C_{e0} = 6.66481$ (kmol/m³) → 80% (volume)
- $C_{s0} = 1.78497$ (kmol/m³) → 20% (volume)
- $T_0 = T_c = 345$ (K)
- $Q = 0.0003$ (kg/s)

- $D_i = 0.0254$ (m)
- $L = 75$ (m)

Observando-se as figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, nota-se uma considerável diferença no comportamento das variáveis do sistema em função da correlação utilizada para expressar o efeito gel. Entre as correlações utilizadas, a desenvolvida por *Marten e Hamielec* (1982) é sem dúvida a que melhor se aplica ao sistema reacional considerado no presente trabalho, principalmente pelo fato de que esta correlação leva em conta a quantidade de solvente presente no meio reacional. O modelo cinético de *Marten e Hamielec* (1982) apresenta uma precisão muito maior que os outros dois modelos, pois neste modelo cinético, o início da ocorrência do efeito gel depende da quantidade de solvente presente no meio, do peso molecular médio ponderal das cadeias poliméricas e da fração de volume livre do sistema, sendo este último o parâmetro responsável pela limitação difusional das moléculas no meio. A grande desvantagem dos outros dois modelos cinéticos é que estes dependem apenas da conversão de monômero, sendo este o parâmetro utilizado como referência para início e fim da ocorrência do fenômeno (faixa de aplicação da correlação dependente do valor da conversão de monômero).

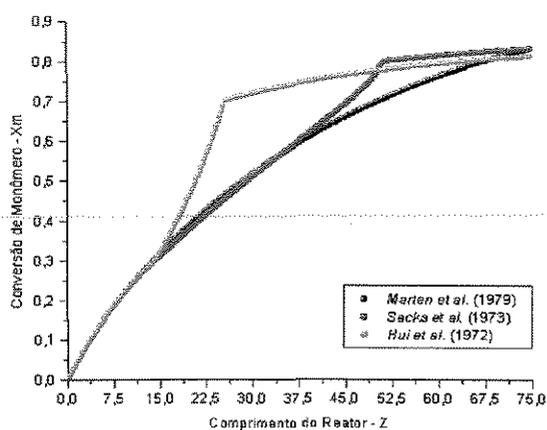


Figura 5.7 – Curvas da conversão de monômero utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.

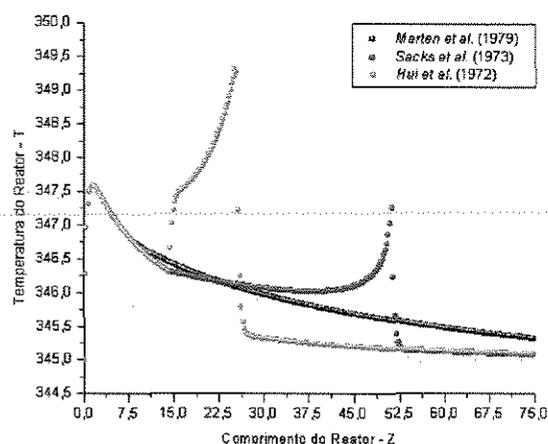


Figura 5.8 – Curvas da temperatura do reator utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.

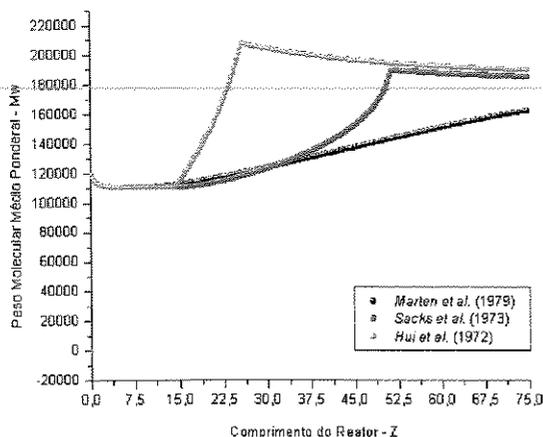


Figura 5.9 – Curvas do peso molecular médio ponderal do polímero utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.

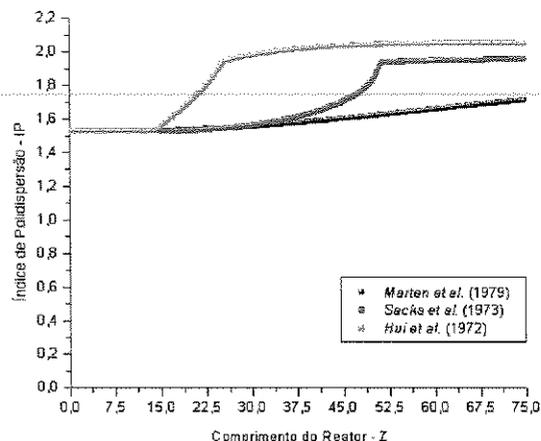


Figura 5.10 – Curvas do índice de polidispersão do polímero utilizando-se diferentes correlações para o efeito gel.

No presente capítulo, foram apresentados os desenvolvimentos dos modelos matemáticos fenomenológicos simplificados dos reatores contínuos tipo tanque agitado (*CSTR*) e tubular (*PFR*), assim como a metodologia utilizada para resolução numérica dos mesmos. Utilizando o modelo matemático unidimensional desenvolvido para o reator tubular, analisou-se a influência da utilização de iniciadores químicos com diferentes taxas de decomposição sobre as curvas de conversão de monômero e iniciador, temperatura do meio reacional, pesos moleculares médio numérico e ponderal, além do índice de polidispersão do polímero. Ainda com o modelo unidimensional, verificou-se a discrepância entre algumas correlações utilizadas por pesquisadores para expressar o efeito gel nas reações de polimerização do estireno.

No capítulo seguinte serão apresentados o desenvolvimento do modelo matemático fenomenológico bidimensional para o reator tubular, e a metodologia utilizada na resolução numérica do mesmo.

CAPÍTULO 6

MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA BIDIMENSIONAL

Neste capítulo, inicialmente é apresentado o desenvolvimento da modelagem matemática fenomenológica bidimensional para o reator tubular, seguido da metodologia utilizada na resolução numérica do mesmo.

Em reatores tubulares de polimerização, largos gradientes radiais se desenvolvem à medida que a mistura reacional escoia e reage simultaneamente. Por causa destes largos gradientes radiais desenvolvidos ao longo dos reatores tubulares, principalmente quando altos valores de conversão são atingidos, estes equipamentos não são muito utilizados para produção comercial de alguns polímeros. Portanto, é de fundamental importância o conhecimento completo do comportamento das principais variáveis do sistema, além da complexa reologia da solução polimérica ao longo deste equipamento, para que se conheça a distribuição do tempo de residência das moléculas de polímero e, conseqüentemente, as propriedades finais do mesmo. Portanto, estes conhecimentos podem levar a uma maior utilização deste tipo de reator para conduzir reações de polimerização em níveis industriais.

6.1 – Modelagem Matemática

Na modelagem matemática bidimensional desenvolvida para o reator tubular, as equações obtidas através dos balanços de massa, energia e momentos do polímero vivo e morto são semelhantes às obtidas na modelagem unidimensional, apresentando além dos termos referentes à variação axial das propriedades, termos referentes à variação radial das mesmas. As hipóteses assumidas na modelagem matemática bidimensional para o reator tubular são as seguintes:

- Regime permanente;
- Sistema não isotérmico;
- Fluido *Newtoniano* incompressível;
- Presença dos efeitos gel e vítreo;

- Difusão segundo as leis de *Fick*;
- Difusão radial de massa e calor consideradas;
- Resistência à difusão axial de massa e calor desprezíveis;
- Solução ideal → entalpias parciais molares iguais às dos componentes puros;
- Dissipação viscosa desconsiderada;
- Propriedades energéticas constantes (C_p , k e ΔH);
- Variação das propriedades na direção angular desprezíveis;
- Aplicação da *QSSA* e *LCH* para as cadeias poliméricas em crescimento;
- Densidade dependente da temperatura e da concentração de monômero e solvente;
- Velocidade radial desprezível;
- Perfil radial de pressão desconsiderado (variação apenas axial);
- Perfil de velocidade axial variável (sistema bidimensional → variação axial e radial).

Segundo *McGreavy* (1994), se a pressão de operação não for muito alta, a compressibilidade da mistura polimérica pode ser considerada insignificante.

A seguir serão apresentados os desenvolvimentos das equações dos balanços de quantidade de movimento, massa, energia, e momentos para o polímero vivo e morto em um volume de controle anular de um reator tubular, assim como as condições de contorno aplicadas a estas equações durante as simulações.

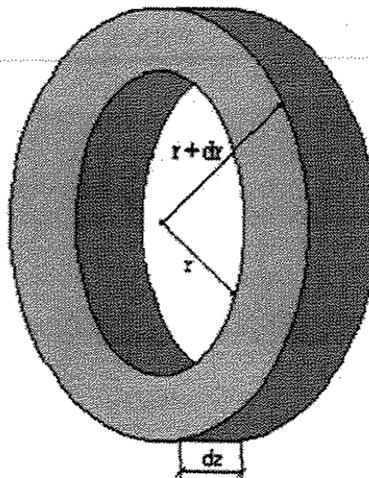


Figura 6.1 – Volume de controle anular.

Balanço de Quantidade de Movimento:

Partindo da equação de conservação da massa (equação da continuidade), originária dos balanços de taxa de matéria através das fronteiras de um volume de controle (equação 5.1), tem-se:

$$\rho \cdot \bar{\nabla} \cdot \bar{V} + \bar{V} \cdot \bar{\nabla} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (6.1)$$

A equação 6.1 descreve a variação da concentração mássica da solução, referenciada a eixos fixos, como consequência da variação do vetor velocidade mássica (*Bird et al.*, 1960). Devido a consideração das hipóteses de incompressibilidade do fluido e regime permanente do sistema, os termos da variação da densidade da mistura com a posição e o tempo respectivamente, são desprezados, o que resulta em um divergente da velocidade nulo:

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{V} = \frac{\partial V_r}{\partial r} + \frac{V_r}{r} + \frac{\partial V_z}{\partial Z} = 0 \quad (6.2)$$

Como a velocidade radial também é considerada desprezível, a equação 6.2 se reduz à seguinte forma:

$$\frac{\partial V_z}{\partial Z} = 0 \quad (6.3)$$

Realizando um balanço das forças que atuam em um volume de controle do reator tubular (figura 6.1), obtém-se a equação de *Navier-Stokes* generalizada na direção 'Z'. Esta equação é válida tanto para fluidos *newtonianos* compressíveis quanto para incompressíveis:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Soma das forças} \\ \text{atuando no} \\ \text{volume de controle} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Fluxo global do} \\ \text{momento linear saindo} \\ \text{do volume de controle} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de variação} \\ \text{do momento linear no} \\ \text{volume de controle} \end{array} \right) \quad (6.4)$$

$$\rho \cdot \frac{DV_z}{Dt} = \rho \cdot g_z - \frac{\partial P}{\partial Z} - \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{2}{3} \cdot \mu \cdot \bar{\nabla} \cdot \bar{V} \right) + \bar{\nabla} \cdot \left(\mu \cdot \frac{\partial \bar{V}}{\partial Z} \right) + \bar{\nabla} \cdot (\mu \cdot \bar{\nabla} V_z) \quad (6.5)$$

Desenvolvendo os operadores matemáticos na equação 6.5 para um sistema em coordenadas cilíndricas, e realizando as devidas simplificações baseadas nas hipóteses assumidas para o desenvolvimento da modelagem bidimensional, obtém-se:

$$\frac{\partial P}{\partial Z} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\mu \cdot r \cdot \frac{\partial V_z}{\partial r} \right) \quad (6.6)$$

A determinação do perfil radial da velocidade axial de escoamento da mistura reacional pode ser realizada de duas maneiras a partir da equação 6.6. Na primeira delas, aplicando-se a regra da cadeia, obtém-se a seguinte forma para a equação diferencial parcial que descreve o perfil radial da velocidade axial de escoamento ao longo do reator tubular:

$$\mu \cdot \frac{\partial^2 V_z}{\partial r^2} + \frac{\mu}{r} \cdot \frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial \mu}{\partial r} \cdot \frac{\partial V_z}{\partial r} - \frac{\partial P}{\partial Z} = 0 \quad (6.7)$$

A equação 6.7 pode ser simplificada aplicando-se o método da colocação ortogonal para discretizar as derivadas em relação ao raio, obtendo-se um sistema de ' $n+1$ ' equações algébricas não lineares com ' $n+2$ ' incógnitas, onde a ' n -ésima + 1' incógnita corresponde à velocidade axial na parede do reator (condição de contorno $\rightarrow V_z = 0$) e a ' n -ésima + 2' incógnita corresponde à queda de pressão (constante na direção radial) ao longo do reator. Discretizando a equação 6.7 em ' n ' pontos internos de colocação e adimensionalizando o raio, obtém-se a seguinte equação genérica aplicada em cada ponto de colocação (ponto de discretização), correspondentes às raízes do polinômio ortogonal de *Jacobi*:

$$\frac{1}{\sigma_j \cdot R^2} \cdot \left[\sigma_j \cdot \mu_j \cdot \sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot V_{z_i} + \mu_j \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot V_{z_i} + \sigma_j \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot \mu_i \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot V_{z_i} \right) \right] - \frac{\partial P}{\partial Z} = 0 \quad (6.8)$$

onde:

- $j = 1, 2, 3, \dots, n, n+1$;
- $A_{ij} \rightarrow$ coeficientes da matriz de dimensão ' $n+1 \times n+1$ ' utilizada para discretização das derivadas de primeira ordem em relação ao raio;
- $B_{ij} \rightarrow$ coeficientes da matriz de dimensão ' $n+1 \times n+1$ ' utilizada para discretização das derivadas radiais de segunda ordem em relação ao raio;

- $\sigma_j \rightarrow$ raiz do polinômio ortogonal de *Jacobi* no *j-ésimo* ponto de colocação (equivalente ao raio adimensional).

Por se tratar de um sistema de ' $n+1$ ' equações algébricas não lineares (equação genérica 6.8) com ' $n+2$ ' incógnitas, necessita-se de mais uma equação para que este sistema de equações apresente solução. A inclusão da equação para o cálculo do fluxo mássico no sistema de equações algébricas resolve o problema da ' $n-ésima + 2$ ' incógnita, além de garantir nos cálculos, a conservação de um fluxo mássico constante através da seção transversal ao longo de todo o reator tubular (mesmo fluxo mássico em todos os intervalos de integração).

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^R \rho \cdot V_z \cdot r \cdot dr \cdot d\theta \quad (6.9)$$

Integrando 6.9 em relação à coordenada angular, obtém-se:

$$Q = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \rho \cdot V_z \cdot dr \quad (6.10)$$

Para que a equação 6.10 possa ser incorporada ao sistema de equações representado por 6.8, pode-se adimensionalizar o raio e aplicar a quadratura de *Radau* para resolução da integral, resultando na seguinte expressão:

$$Q = 2 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \sum_{i=1}^{n+1} W_i \cdot (\rho_i \cdot V_{z_i} \cdot \sigma_i) \quad (6.11)$$

onde:

- $W_i \rightarrow$ peso da quadratura no *i-ésimo* ponto de colocação.

A solução do sistema de equações completo (equações 6.8 e 6.11), ou seja, a obtenção do perfil radial da velocidade axial de escoamento e queda de pressão a cada intervalo de integração, pode ser obtida aplicando-se o método de *Newton* para resolução de sistemas de equações algébricas lineares e não lineares.

Na segunda maneira para determinação do perfil radial da velocidade axial de escoamento, integrado-se analiticamente a equação 6.6 duas vezes consecutivas, da parede

do reator tubular (R) até um ponto qualquer localizado no interior do mesmo (r), obtém-se uma expressão para o cálculo da velocidade axial de escoamento (V_z). Após a primeira integração analítica da equação 6.6, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial V_z}{\partial r} = \frac{\partial P}{\partial Z} \cdot \frac{r}{2 \cdot \mu} \quad (6.12)$$

Integrando-se analiticamente a equação 6.12, obtém-se a seguinte equação para o cálculo de V_z :

$$V_z = \left(\frac{\partial P}{\partial Z} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_R^r \frac{r}{\mu} \cdot dr \quad (6.13)$$

Substituindo a equação 6.13 em 6.10, obtém-se:

$$Q = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \rho \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial Z} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_R^r \frac{r}{\mu} \cdot dr \right] \cdot dr \quad (6.14)$$

Como a queda de pressão na direção radial é considerada desprezível, o termo $\frac{\partial P}{\partial Z}$ pode ser retirado de dentro da integral na equação 6.14. Então, isolando este termo, obtém-se a seguinte fórmula utilizada no cálculo da queda de pressão ao longo reator tubular:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial Z} \right) = \frac{Q}{\pi \cdot \int_0^R \rho \cdot r \int_R^r \frac{r}{\mu} \cdot dr \cdot dr} \quad (6.15)$$

Então, substituindo a equação 6.15 em 6.13, obtém-se a equação definitiva para o cálculo do perfil radial da velocidade axial de escoamento da mistura reacional:

$$V_z = \frac{\frac{Q}{2} \cdot \int_R^r \frac{r}{\mu} \cdot dr}{\pi \cdot \int_0^R \rho \cdot r \int_R^r \frac{r}{\mu} \cdot dr \cdot dr} \quad (6.16)$$

As integrais presentes nas equações 6.15 e 6.16 podem ser facilmente resolvidas com qualquer método numérico de integração. As condições de contorno associadas ao balanço de quantidade de movimento são as seguintes, no centro e na parede do reator tubular respectivamente:

$$> \quad r = 0 \rightarrow \frac{\partial V_{z_2}}{\partial r} = 0 \quad (6.17)$$

$$> \quad r = R \rightarrow V_{z_2} = 0 \quad (6.18)$$

Como pode ser observado, a segunda metodologia é mais simples que a primeira, uma vez que requer a implementação de apenas um método matemático computacional. Por este motivo, o presente trabalho utiliza a esta metodologia nos cálculos do perfil radial da velocidade axial de escoamento da mistura reacional e da queda de pressão ao longo do reator tubular. As integrais presentes nas equações 6.15 e 6.16 são resolvidas aplicando-se a regra de *Simpson*.

Balanços de Massa:

Os balanços de massa desenvolvidos na modelagem bidimensional do reator tubular são originários da equação da continuidade molar. Esta equação permite a obtenção da distribuição da concentração molar de qualquer espécie química presente no volume de controle considerado, em termos da primeira lei de *Fick*:

$$\underbrace{\frac{\partial C_x}{\partial t}}_{\text{acúmulo}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (C_x \cdot \vec{V})}_{\text{contribuição convectiva}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (D \cdot \vec{\nabla} C_x)}_{\text{contribuição difusiva}} + \underbrace{R_x}_{\text{geração}} \quad (6.19)$$

Rearranjando a equação 6.19, obtém-se:

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} C_x + C_x \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = D \cdot \nabla^2 C_x + R_x \quad (6.20)$$

onde:

- $X \rightarrow$ espécie química qualquer do sistema reacional.

Desenvolvendo os operadores matemáticos na equação 6.20 para um sistema de coordenadas cilíndricas, e realizando as devidas simplificações baseadas nas hipóteses assumidas para o desenvolvimento da modelagem matemática bidimensional, obtém-se as seguintes expressões para os balanços de massa, assim como suas condições de contorno utilizadas nas simulações do reator tubular:

- *Balanço de massa para o monômero:*

$$\frac{\partial C_{e_2}}{\partial Z} = \frac{\left[D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{e_2}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_{e_2}}{\partial r} \right) - \left(2 \cdot f \cdot k_{a2} \cdot C_{i_2} + k_{p2} \cdot [P \cdot]_2 \cdot C_{e_2} + 3 \cdot k_{t2} \cdot C_{e_2}^3 + 2 \cdot k_{tm2} \cdot [P \cdot]_2 \cdot C_{e_2} + k_{tr2} \cdot [P \cdot]_2 \cdot C_{s_2} \right) \right]}{V_{z_2}} \quad (6.21)$$

$$\text{> } r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_{e_2}}{\partial r} = 0; \quad (6.22)$$

$$\text{> } r = R \rightarrow \frac{\partial C_{e_2}}{\partial r} = 0. \quad (6.23)$$

- *Balanço de massa para o solvente:*

$$\frac{\partial C_{s_2}}{\partial Z} = \frac{\left[D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{s_2}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_{s_2}}{\partial r} \right) - k_{rs2} \cdot C_{s_2} \cdot [P \cdot]_2 \right]}{V_{z_2}} \quad (6.24)$$

$$\text{> } r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_{s_2}}{\partial r} = 0; \quad (6.25)$$

$$\text{> } r = R \rightarrow \frac{\partial C_{s_2}}{\partial r} = 0. \quad (6.26)$$

- *Balanço de massa para o iniciador:*

$$\frac{\partial C_{i_2}}{\partial Z} = \frac{\left[D \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{i_2}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_{i_2}}{\partial r} \right) - k_{a2} \cdot C_{i_2} \right]}{V_{z_2}} \quad (6.27)$$

$$\text{> } r = 0 \rightarrow \frac{\partial C_{i_2}}{\partial r} = 0; \quad (6.28)$$

$$\text{> } r = R \rightarrow \frac{\partial C_{i_2}}{\partial r} = 0. \quad (6.29)$$

Assim como as equações dos balanços de massa desenvolvidos para o modelo bidimensional do reator tubular, as equações para os momentos do polímero vivo e morto são obtidas a partir da equação genérica da continuidade em termos da lei de *Fick* (equação 6.20).

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \psi + \psi \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{V} = D \cdot \nabla^2 \psi + R_{\psi} \quad (6.30)$$

onde:

- $\psi \rightarrow$ propriedade variável.

Aplicando o método dos momentos no desenvolvimento do modelo matemático bidimensional para o reator tubular, baseando-se na equação genérica da continuidade (6.30), e desenvolvendo seus operadores matemáticos para um sistema em coordenadas cilíndricas, obtém-se os balanços para os três primeiros momentos do polímero vivo e morto.

Balanços dos Momentos do Polímero:

Considerando a hipótese do estado quasi-estacionário (*QSSA*) para as cadeias de polímero em crescimento, obtém-se as seguintes equações algébricas para os três primeiros momentos do polímero vivo:

- *Momento zero para o polímero vivo* (λ_{02}):

$$\lambda_{02} = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3}{k_{tc2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.31)$$

- *Primeiro momento para o polímero vivo* (λ_{12}):

$$\lambda_{12} = \frac{2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot Ci_2 + 2 \cdot k_{it2} \cdot Ce_2^3 + \lambda_{02} \cdot (k_{p2} \cdot Ce_2 + k_{tm2} \cdot Ce_2 + k_{rs2} \cdot Cs_2)}{k_{tm2} \cdot Ce_2 + k_{rs2} \cdot Cs_2 + k_{tc2} \cdot \lambda_{02}} \quad (6.32)$$

- Segundo momento para o polímero vivo (λ_{22}):

$$\lambda_{22} = \frac{2 \cdot f \cdot k_{d2} \cdot C_{i2} + 2 \cdot k_{it2} \cdot C_{e2}^3 + k_{p2} \cdot C_{e2} \cdot (2 \cdot \lambda_{12} + \lambda_{02}) + \lambda_{02} \cdot (k_{tm2} \cdot C_{e2} + k_{ts2} \cdot C_{s2})}{k_{tm2} \cdot C_{e2} + k_{ts2} \cdot C_{s2} + k_{tc2} \cdot \lambda_{02}} \quad (6.33)$$

As equações para expressar os momentos do polímero morto são equações diferenciais parciais, como as obtidas nos balanços de massa para as espécies químicas presentes no reator tubular:

- Momento zero para o polímero morto (μ_{02}):

$$\frac{\partial \mu_{02}}{\partial Z} = \frac{\left[D \cdot \left(\frac{\partial^2 \mu_{02}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \mu_{02}}{\partial r} \right) + k_{tm2} \cdot C_{e2} \cdot \lambda_{02} + k_{ts2} \cdot C_{s2} \cdot \lambda_{02} + \frac{1}{2} \cdot k_{tc2} \cdot \lambda_{02}^2 \right]}{V_{Z2}} \quad (6.34)$$

$$> r = 0 \rightarrow \frac{\partial \mu_{02}}{\partial r} = 0; \quad (6.35)$$

$$> r = R \rightarrow \frac{\partial \mu_{02}}{\partial r} = 0. \quad (6.36)$$

- Primeiro momento para o polímero morto (μ_{12}):

$$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial Z} = \frac{\left[D \cdot \left(\frac{\partial^2 \mu_{12}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \mu_{12}}{\partial r} \right) + k_{tm2} \cdot C_{e2} \cdot \lambda_{12} + k_{ts2} \cdot C_{s2} \cdot \lambda_{12} + k_{tc2} \cdot \lambda_{02} \cdot \lambda_{12} \right]}{V_{Z2}} \quad (6.37)$$

$$> r = 0 \rightarrow \frac{\partial \mu_{12}}{\partial r} = 0; \quad (6.38)$$

$$> r = R \rightarrow \frac{\partial \mu_{12}}{\partial r} = 0. \quad (6.39)$$

- Segundo momento para o polímero morto (μ_{22}):

$$\frac{\partial \mu_{22}}{\partial Z} = \frac{\left[D \cdot \left(\frac{\partial^2 \mu_{22}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \mu_{22}}{\partial r} \right) + k_{tm2} \cdot C_{e2} \cdot \lambda_{22} + k_{ts2} \cdot C_{s2} \cdot \lambda_{22} + k_{tc2} \cdot (\lambda_{02} \cdot \lambda_{22} + \lambda_{12}^2) \right]}{V_{Z2}} \quad (6.40)$$

$$> r = 0 \rightarrow \frac{\partial \mu_{22}}{\partial r} = 0; \quad (6.41)$$

$$\rightarrow r = R \rightarrow \frac{\partial \mu_{22}}{\partial r} = 0. \quad (6.42)$$

Assim como o modelo unidimensional desenvolvido para o reator tubular (modelo *PFR*), o modelo bidimensional para o reator tubular também considera que este equipamento opera de forma não isotérmica. A seguir é apresentado o desenvolvimento do balanço de energia para o volume de controle anular do reator tubular (figura 6.1).

Balanço de Energia:

O balanço de energia para o volume de controle anular do reator tubular (figura 6.1) foi deduzido a partir da seguinte equação genérica para transferência de calor:

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) - T \cdot \left[\frac{\partial(\ln T)}{\partial T} \right]_{P,X} \cdot \frac{DP}{Dt} - (\tau : \nabla V) + \rho \cdot \sum H_i \cdot \frac{DN_i}{Dt} \quad (6.43)$$

Desenvolvendo os operadores matemáticos na equação 6.43 para um sistema em coordenadas cilíndricas, e considerando as hipóteses assumidas para o desenvolvimento da modelagem matemática bidimensional, obtém-se a equação que descreve as variações de temperatura ao longo do raio e comprimento do reator tubular durante o curso da reação de polimerização do estireno em solução:

$$\frac{\partial T_2}{\partial Z} = \frac{\left[\frac{k_2}{\rho_2 \cdot C_{p2}} \cdot \left(\frac{\partial^2 T_2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) - \frac{\Delta H_2}{\rho_2 \cdot C_{p2}} \cdot k_{p2} \cdot C_{e2} \cdot [P \cdot]_2 \right]}{V_{z_2}} \quad (6.44)$$

Nos trabalhos disponíveis em literatura, duas condições de contorno diferentes são utilizadas pelos autores. Na primeira delas, considera-se uma transferência de calor ideal do centro à camisa do reator tubular, onde a temperatura na parede do equipamento permanece constante durante todo o curso da reação. Já na segunda condição de contorno, uma situação mais real é considerada. Neste caso, na parede do reator tubular, considera-se que o calor transferido por condução do centro até a parede do equipamento, é igual ao calor transferido por convecção da parede até a camisa de resfriamento do reator. Na utilização desta última condição de contorno, considera-se que a temperatura da camisa do reator

permanece constante durante todo o curso da reação. Por representar uma situação física mais real, o presente trabalho utiliza a segunda condição de contorno nas simulações realizadas com o modelo bidimensional:

$$> \quad r = 0 \rightarrow \frac{\partial T_2}{\partial r} = 0; \quad (6.45)$$

$$> \quad r = R \rightarrow \frac{\partial T_2}{\partial r} = -\frac{h_2}{k_2} \cdot (T_2 - T_c). \quad (6.46)$$

As condições de contorno no centro do reator não foram utilizadas na resolução numérica das equações diferenciais parciais do modelo bidimensional apresentado por questão de simetria do equipamento. Apenas as condições de contorno na parede foram utilizadas na resolução numérica do modelo.

6.2 – Simulação Numérica

Na resolução numérica do modelo bidimensional, composto por equações diferenciais parciais não lineares de segunda ordem, aplicou-se o método da Colocação Ortogonal (*Finlayson*, 1980) para discretização das derivadas em relação ao raio. No caso do reator tubular, a utilização dos polinômios ortogonais de *Jacobi* com grau ' $n+1$ ' pelo método, gera soluções aproximadas dos perfis radiais gerados ao longo do equipamento, onde ' n ' é o número de pontos internos de colocação. Estes pontos, onde as equações diferenciais parciais são discretizadas, são as próprias raízes do polinômio ortogonal de *Jacobi* ($P_n(\alpha, \beta)$). Nas simulações realizadas, considerou-se os parâmetros α e β do polinômio de *Jacobi* como sendo 1 e 0 respectivamente, conforme *Villadsen* (1978), *Hamer e Ray* (1986), e *Oliveira Jr.* (1995). O método da colocação ortogonal também foi aplicado nas condições de contorno utilizadas na resolução numérica do modelo desenvolvido. Desta forma, a integração numérica deve ser realizada até um ponto antes da parede do reator. Para aplicação do método nas equações diferenciais parciais e nas condições de contorno, adimensionalizou-se o raio do reator ($\sigma = \frac{r}{R}$).

O método da Colocação Ortogonal consiste na substituição das derivadas, no caso as derivadas em relação ao raio, pelo somatório das propriedades em cada ponto interno de

colocação, multiplicadas pelos respectivos coeficientes da matriz discretizadora, conforme o exemplo genérico a seguir:

- $\frac{\partial \psi}{\partial \sigma} \rightarrow$ aplicando a colocação ortogonal $\Rightarrow \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot \psi_i$ (com $j=1, 2, \dots, n$)
- $\frac{\partial^2 \psi}{\partial \sigma^2} \rightarrow$ aplicando a colocação ortogonal $\Rightarrow \sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot \psi_i$ (com $j=1, 2, \dots, n$)

Após a adimensionalização do raio e aplicação do método da colocação ortogonal nas equações diferenciais parciais 6.21, 6.24, 6.27, 6.34, 6.37, 6.40 e 6.44, e nas suas respectivas condições de contorno (equações 6.23, 6.26, 6.29, 6.36, 6.39, 6.42 e 6.46), o modelo matemático bidimensional resulta nas seguintes equações diferenciais ordinárias, com suas respectivas condições de contorno na parede do reator representadas por equações algébricas, onde $j = 1, 2, \dots, n$:

Balances de Massa Adimensionalizados:

- *Balanco de massa para o monômero:*

$$\frac{dC_{e_{2j}}}{dZ} = \frac{\left[\frac{D_j}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot C_{e_{2i}} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot C_{e_{2i}} \right) + Rm_{2j} \right]}{V_{z_{2j}}} \quad (6.47)$$

$$Rm_{2j} = -\left(2 \cdot f \cdot k_{d_{2j}} \cdot C_{i_{2j}} + k_{p_{2j}} \cdot [P]_{2j} \cdot C_{e_{2j}} + 3 \cdot k_{t_{2j}} \cdot C_{e_{2j}}^3 + 2 \cdot k_{tm_{2j}} \cdot [P]_{2j} \cdot C_{e_{2j}} + k_{rs_{2j}} \cdot [P]_{2j} \cdot C_{s_{2j}} \right) \quad (6.48)$$

$$C_{e_{2(n+1)}} = -\frac{\left(\sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot C_{e_{2i}} \right)}{A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.49)$$

- *Balanco de massa para o solvente:*

$$\frac{dC_{s_{2j}}}{dZ} = \frac{\left[\frac{D_j}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot C_{s_{2i}} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot C_{s_{2i}} \right) - k_{rs_{2j}} \cdot C_{s_{2j}} \cdot [P]_{2j} \right]}{V_{z_{2j}}} \quad (6.50)$$

$$Cs_{2(n+1)} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot Cs_{2i} \right)}{A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.51)$$

- *Balanco de massa para o iniciador:*

$$\frac{dCi_{2j}}{dZ} = \frac{\left[\frac{D_j}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot Ci_{2i} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot Ci_{2i} \right) - k_{a2j} \cdot Ci_{2j} \right]}{V_{Z_{2j}}} \quad (6.52)$$

$$Ci_{2(n+1)} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot Ci_{2i} \right)}{A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.53)$$

Balanco de Energia:

$$\frac{dT_{2j}}{dZ} = \frac{\left[\frac{k_2}{\rho_{2j} \cdot Cp_2 \cdot R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot T_{2i} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot T_{2i} \right) - \frac{\Delta H_2}{\rho_{2j} \cdot Cp_2} \cdot k_{p2j} \cdot Ce_{2j} \cdot [P]_{2j} \right]}{V_{Z_{2j}}} \quad (6.54)$$

$$T_{2(n+1)} = \frac{\left(\frac{R \cdot h_2}{k_2} \right) \cdot T_c - \sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot T_{2i}}{\left(\frac{R \cdot h_2}{k_2} \right) + A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.55)$$

Balanco dos Momentos do Polímero Morto:

- *Momento Zero para o Polímero Morto (μ_{02}):*

$$\frac{d\mu_{02j}}{dZ} = \frac{\left[\frac{D_j}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot \mu_{02i} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot \mu_{02i} \right) + k_{tm2j} \cdot Ce_{2j} \cdot \lambda_{02j} + k_{tr2j} \cdot Cs_{2j} \cdot \lambda_{02j} + \frac{1}{2} \cdot k_{tc2j} \cdot \lambda_{02j}^2 \right]}{V_{Z_{2j}}} \quad (6.56)$$

$$\mu_{02(n+1)} = \frac{\left(\sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot \mu_{02i} \right)}{A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.57)$$

- *Primeiro Momento para o Polímero Vivo (μ_{12}):*

$$\frac{d\mu_{12j}}{dZ} = \frac{\left[\frac{D_j}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot \mu_{12i} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot \mu_{12i} \right) + k_{tm2j} \cdot C_{e2j} \cdot \lambda_{12j} + k_{rs2j} \cdot C_{s2j} \cdot \lambda_{12j} + k_{ic2j} \cdot \lambda_{o2j} \cdot \lambda_{12j} \right]}{V_{z_{2j}}} \quad (6.58)$$

$$\mu_{12(n+1)} = - \frac{\left(\sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot \mu_{12i} \right)}{A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.59)$$

- *Segundo Momento para o Polímero Morto (μ_{22}):*

$$\frac{d\mu_{22j}}{dZ} = \frac{\left[\frac{D_j}{R^2} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n+1} B_{ij} \cdot \mu_{22i} + \frac{1}{\sigma_j} \cdot \sum_{i=1}^{n+1} A_{ij} \cdot \mu_{22i} \right) + k_{tm2j} \cdot C_{e2j} \cdot \lambda_{22j} + k_{rs2j} \cdot C_{s2j} \cdot \lambda_{22j} + k_{ic2j} \cdot (\lambda_{o2j} \cdot \lambda_{22j} + \lambda_{12j}^2) \right]}{V_{z_{2j}}} \quad (6.60)$$

$$\mu_{22(n+1)} = - \frac{\left(\sum_{i=1}^n A_{i(n+1)} \cdot \mu_{22i} \right)}{A_{(n+1)(n+1)}} \quad (\text{condição de contorno na parede}) \quad (6.61)$$

Nas equações diferenciais ordinárias apresentadas anteriormente, os termos A_{ij} e B_{ij} são os coeficientes da matriz discretizadora referentes às derivadas primeira e segunda respectivamente, de qualquer uma das propriedades analisadas em relação ao raio. Portanto, aplicando-se o método da colocação ortogonal para resolução das equações diferenciais parciais obtidas na modelagem matemática bidimensional para o reator tubular, gera-se um sistema de equações diferenciais ordinárias. Então, uma equação diferencial parcial quando discretizada, gera um sistema composto por 'n' equações diferenciais ordinárias, cada uma aplicada a um ponto interno de colocação. Este sistema pode ser facilmente resolvido utilizando-se qualquer método de integração numérica disponível em literatura. Apesar de muitos trabalhos utilizarem métodos de *Runge-Kutta* para integração numérica de sistemas de equações ordinárias semelhantes ao obtido neste trabalho, optou-se pelo método de *Adams-Moulton* por se tratar de um método capaz de solucionar problemas de rigidez

(*stiffness*), frequentemente observados em trabalhos sobre simulação de sistemas reacionais poliméricos (Tossun – 1992, Soliman et al. – 1994, Powell e Brooks, 1995).

O programa computacional desenvolvido para simular o sistema reacional considerado foi escrito na linguagem *Fortran*. A subrotina que utiliza o método de *Adams-Moulton* para integração numérica das equações diferenciais ordinárias geradas na modelagem bidimensional do reator tubular, faz parte da biblioteca de subrotinas do software *Microsoft Developer Studio – Fortran Power Station 4.0*.

Segundo *Walas* (1991), problemas de instabilidade durante a integração numérica de equações diferenciais ordinárias ocorrem com maior probabilidade em múltiplas equações do que em apenas uma, e quanto maior o número de equações do sistema, maior a chance de ocorrerem estas instabilidades. Instabilidades numéricas se desenvolvem preferivelmente quando as variáveis dependentes apresentam uma variação ou muito rápida, ou muito lenta. A solução de equações que apresentam estas características é dita rígida (*stiff*). Problemas de rigidez surgem quando os termos das equações diferem consideravelmente de tamanho.

Soliman et al. (1994) estudaram a polimerização em massa do estireno via radicais livres em um reator tubular. As hipóteses assumidas em seu modelo são basicamente iguais às presentes neste trabalho. O método da colocação ortogonal foi empregado para discretização dos termos radiais das equações diferenciais parciais. Os autores relatam que o aumento do número de pontos de colocação torna o sistema mais rígido, dificultando a resolução e muitas vezes, comprometendo a convergência. Para contornar este problema, foi utilizado o método de *Gear* para integrar numericamente o sistema de equações diferenciais ordinárias resultante da discretização radial das equações diferenciais parciais.

No presente capítulo foram apresentados o desenvolvimento da modelagem matemática fenomenológica bidimensional para o reator tubular e a metodologia utilizada na resolução numérica do modelo desenvolvido. No capítulo seguinte, serão apresentados e explicados os resultados obtidos nas simulações com o modelo bidimensional apresentado anteriormente, como as análises da influência da utilização de um pré-polimerizador (*CSTR*) em processos de polimerização em reatores tubulares, da temperatura e da quantidade de solvente e iniciador no meio reacional, sobre os perfis radiais e axiais da principais variáveis do sistema considerado.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES COM O MODELO BIDIMENSIONAL

O modelo matemático fenomenológico bidimensional desenvolvido para o reator tubular, apresentado no capítulo anterior, foi utilizado para analisar a influência da utilização de um *CSTR* como primeiro estágio (pré-polimerização) do processo de polimerização do estireno em solução, sobre os significativos gradientes radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular (segundo estágio do processo). Além disso, analisou-se também a influência da quantidade de solvente e iniciador presentes no meio reacional, assim como a influência da temperatura do meio reacional sobre as variáveis de processo. No presente capítulo, serão apresentados e explicados os resultados obtidos nas simulações realizadas com este modelo bidimensional.

Em todas as simulações realizadas com modelo bidimensional, utilizou-se 10 pontos internos de colocação e um passo de integração inicial de 0.1 metros. Este número de discretizações foi escolhido por apresentar bons resultados (diferença entre os resultados obtidos com 9 e 10 pontos foi insignificante), sem causar problemas de instabilidade numérica (*Wallas*, 1991, *Tossun*, 1992, *Soliman et al.*, 1994, e *Powell e Brooks*, 1995), o que comprometeria a convergência do método. Assim como nas simulações realizadas com o modelo unidimensional, altos tempos de residência são obtidos pelo mesmo motivo. Para facilitar o entendimento das análises que serão apresentadas, inicialmente serão apresentadas em detalhes, com base na lógica e nas equações matemáticas utilizadas pelo programa computacional desenvolvido, as explicações das causas dos comportamentos das curvas das variáveis de processo analisadas.

Na entrada do reator tubular, considera-se que não há perfil radial de temperatura nem de concentração de iniciador, solvente e monômero. Conforme a lógica do programa elaborado, os valores destas variáveis são utilizados para determinação do perfil da velocidade de escoamento na entrada do reator ($Z = 0$). Devido a ausência de perfis radiais, na entrada do reator, das variáveis citadas anteriormente, e devido a consideração de que a velocidade na parede do equipamento é nula (condição de contorno do balanço de

quantidade de movimento), obtém-se um perfil de velocidade parabólico na entrada do reator tubular. Este comportamento é observado em todos os gráficos desta variável, apresentados neste trabalho, com exceção das figuras 7.5 e 7.6. Voltando à lógica do programa, os valores da velocidade axial de escoamento ao longo do raio, deste perfil parabólico, são utilizados na primeira etapa do processo de integração do sistema de equações diferenciais ordinárias discretizadas nos 10 pontos internos de colocação. Devido aos valores de velocidade diferentes em cada raio (diminuição da velocidade no sentido da parede do reator), e ao termo difusivo presente nas equações do modelo matemático bidimensional, obtém-se logo após a primeira etapa do processo de integração, perfis radiais para todas as variáveis de processo analisadas. Então, estes novos perfis das variáveis são utilizados para determinar o perfil de velocidade na posição seguinte ($Z = \Delta Z$), que por sua vez é utilizado na segunda etapa do processo de integração, e assim consecutivamente.

De acordo com as figuras 7.3 e 7.4, à medida que os reagentes escoam através do reator tubular, nota-se que ocorre uma distorção do perfil radial da velocidade axial de escoamento na região central deste equipamento, logo após a entrada do mesmo. Como a velocidade de escoamento na região da parede é próxima de zero, as moléculas que escoam por esta região apresentam um tempo de residência superior ao das moléculas que escoam em regiões mais centrais do reator. Por este motivo, na região da parede, obtém-se maiores valores de conversão dos reagentes em polímero e, conseqüentemente, maiores valores de viscosidade e densidade da mistura reacional. Analisando as figuras 7.1 e 7.2, pode-se observar a rápida evolução da densidade e principalmente da viscosidade na região da parede do reator. Analisando ainda estas figuras, verifica-se que o desenvolvimento dos gradientes radiais ocorre logo após a entrada do reator, ou seja, após a primeira iteração do processo de integração das equações diferenciais ordinárias discretizadas.

Voltando às figuras 7.3 e 7.4, nota-se que existe um ponto do reator tubular em que a velocidade de escoamento é máxima. A partir deste ponto, a velocidade de escoamento no centro do reator começa a diminuir devido ao aumento da viscosidade da mistura reacional nesta região, enquanto que na região da parede, a velocidade aumenta de forma bem suave, fazendo com que o perfil de velocidade no final do reator apresente uma tendência em retornar à forma parabólica inicial. Esta tendência do perfil de velocidade em retornar à forma parabólica inicial, será explicado em detalhes posteriormente, quando

forem apresentados os perfis da conversão de iniciador e monômero, e da temperatura do meio reacional ao longo do reator.

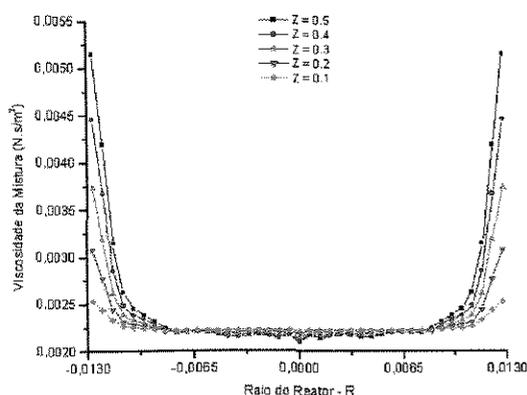


Figura 7.1 – Variação radial da viscosidade da mistura no primeiro meio metro do reator tubular.

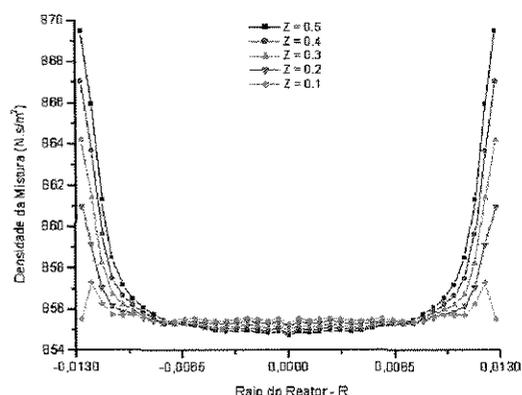


Figura 7.2 – Variação radial da densidade da mistura no primeiro meio metro do reator tubular.

Conforme foi apresentado na seção 4.3, a viscosidade é um parâmetro que depende da temperatura do meio reacional, da concentração de solvente, da fração mássica de polímero e do grau de conversão médio numérico (comprimento médio) das cadeias poliméricas produzidas. A concentração de solvente é um parâmetro que não apresenta uma variação radial significativa ao longo do reator tubular. Por este motivo, não será apresentado neste trabalho, nenhum gráfico referente a esta propriedade. A temperatura do meio reacional, ao contrário, apresenta uma considerável variação radial. De acordo com a correlação utilizada para o cálculo da viscosidade da mistura reacional (equação 4.11), quanto maior a concentração de solvente e a temperatura do meio, menor deve ser o valor da viscosidade. Segundo *Hui e Hamielec* (1968), na correlação utilizada no presente trabalho para o cálculo da viscosidade da mistura reacional (equação 4.11), a fração mássica de polímero é o parâmetro que mais influencia a viscosidade do meio reacional. Portanto, como na região da parede a temperatura é menor devido a camisa de resfriamento do reator, e a fração de polímero maior devido as maiores taxas de conversão dos reagentes (maior tempo de residência), tem-se um aumento considerável da viscosidade da mistura reacional nesta região. Na figura 7.1, nota-se que no primeiro meio metro do reator tem-se uma significativa variação radial da viscosidade, chegando a apresentar na parede do reator, um valor quase que três vezes maior que no centro.

Analisando o numerador da equação obtida para o cálculo do perfil radial da velocidade axial de escoamento (equação 6.16), nota-se que quanto maior o valor da

viscosidade da mistura reacional, menor deve ser a velocidade de escoamento. Analisando agora o denominador da equação 6.16, verifica-se quanto maior a densidade da mistura reacional, menor deve ser a velocidade de escoamento também. Apesar do valor numérico da variação da densidade ser significativamente superior ao valor numérico da variação da viscosidade, a densidade é um parâmetro físico cuja variação não tem uma influência tão significativa quanto a variação da viscosidade sobre a velocidade de escoamento. A presença da viscosidade no termo do denominador da equação 6.16 reduz o valor deste termo como um todo, quando tem-se um aumento deste parâmetro físico. Portanto, o aumento tanto da viscosidade quanto da densidade da mistura reacional contribuem para a diminuição da velocidade axial de escoamento.

Como pode-se verificar nas figuras 7.3 e 7.4, a redução da velocidade axial de escoamento na região próxima a parede do reator, logo após a entrada do mesmo, causa um aumento da velocidade na região central (distorção do perfil). Este comportamento reológico, característico em reatores tubulares de polimerização, ocorre devido a conservação do fluxo mássico ao longo do reator. Isto significa que se há uma diminuição da velocidade de escoamento em alguma região do reator, deve haver um aumento da mesma em outra região, garantido assim o escoamento de uma quantidade de massa constante através da seção transversal ao longo de todo o reator tubular. Matematicamente, este comportamento é garantido resolvendo-se simultaneamente as equações 6.10 e 6.13.

7.1 – Influência da Utilização de um Pré-Polimerizador (CSTR)

Lynn e Huff (1971), e *Husain e Hamielec (1976)* afirmam que a utilização de um *CSTR* como pré-polimerizador reduz consideravelmente os elevados gradientes radiais desenvolvidos ao longo de reatores tubulares.

Na análise da influência da utilização de um pré-polimerizador (*CSTR*) em processos de polimerização em reatores tubulares, considerou-se dois sistemas reacionais de mesmo volume. No primeiro sistema, a reação considerada foi simulada em um reator tubular de 0.0254 metros de diâmetro e 75 metros de comprimento. Já no segundo sistema, a reação foi simulada em um *CSTR* associado em série a um reator tubular. O *CSTR* considerado possui um raio de 0.1016 metros e uma altura de 0.234375 metros, o que corresponde a um volume reacional equivalente aos primeiros quinze metros do reator

tubular do primeiro sistema reacional, ou seja, aproximadamente 0.0076 metros cúbicos. O reator tubular deste segundo sistema reacional possui o mesmo diâmetro do reator do primeiro sistema, porém um comprimento de apenas 60 metros.

Nas simulações da influência do pré-polimerizador no processo, a seguinte condição operacional foi considerada para os dois sistemas reacionais:

- $C_{i0} = 0.005 \text{ (kmol/m}^3\text{)} ; C_{e0} = 6.636051 \text{ (kmol/m}^3\text{)} \rightarrow 80\% \text{ (volume)}$
- $C_{s0} = 1.78138 \text{ (kmol/m}^3\text{)} \rightarrow 20\% \text{ (volume)} ; T_0 = T_c = 350 \text{ (K)} ; Q = 0.0003 \text{ (kg/s)}$

Nesta análise, foram elaborados gráficos tridimensionais (superfície) e bidimensionais (cores) para visualizar o comportamento das variáveis do processo. Os gráficos bidimensionais mostram uma visão superior do comportamento das variáveis, o que facilita a visualização dos perfis radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular. Para cada uma das variáveis analisadas, serão apresentados inicialmente os gráficos referentes ao primeiro sistema reacional. Em seguida, serão apresentados os gráficos também referentes ao primeiro sistema, porém apenas a partir do 15º metro do reator tubular. Desta forma, torna-se mais fácil a comparação dos perfis desenvolvidos nos 60 metros finais do reator tubular do sistema reacional sem pré-polimerização, com os 60 metros totais do reator tubular do sistema com pré-polimerização. Finalmente, serão apresentados os gráficos referentes ao reator tubular do segundo sistema reacional, ou seja, com pré-polimerização. Inicialmente serão analisados os perfis da velocidade de escoamento, seguido pelos perfis da viscosidade da mistura reacional, das conversões de iniciador e monômero, da temperatura do meio reacional, do peso molecular médio ponderal e índice de polidispersão do polímero produzido, e por fim, da densidade da mistura reacional.

As figuras 7.3 e 7.4 mostram o comportamento da velocidade axial de escoamento ao longo do raio e do comprimento do reator tubular para o processo de polimerização do estireno em tolueno sem pré-polimerização. As figuras 7.5 e 7.6 representam a mesma situação simulada para obtenção das figuras 7.3 e 7.4, porém o comportamento da velocidade é mostrado apenas a partir do 15º metro do reator tubular. Finalmente, as figuras 7.7 e 7.8 mostram o comportamento da velocidade axial de escoamento ao longo do raio e do comprimento do reator tubular para o processo de polimerização do estireno em tolueno com pré-polimerização.

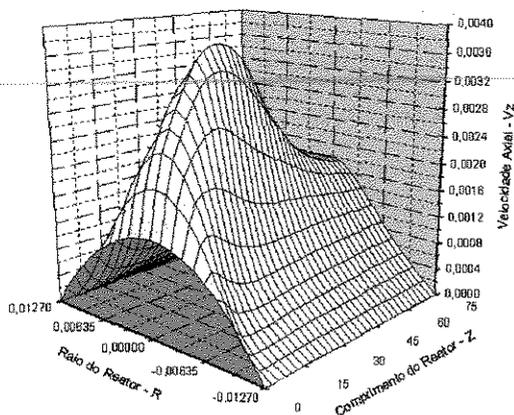


Figura 7.3 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

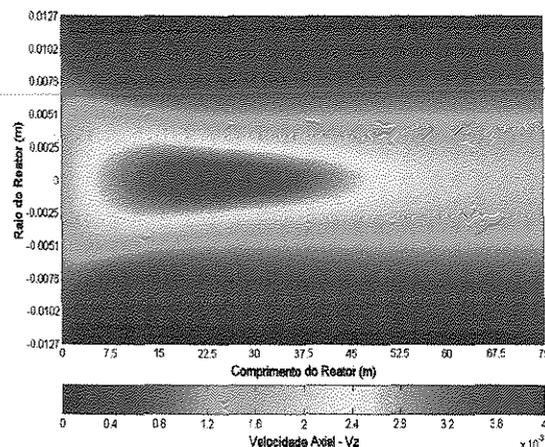


Figura 7.4 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

Comparando o comportamento da velocidade axial de escoamento ao longo do reator tubular com e sem pré-polimerização (figuras 7.3 e 7.4, e figuras 7.7 e 7.8 respectivamente), verifica-se que realmente ocorre uma considerável redução na distorção do perfil radial da velocidade axial de escoamento neste equipamento quando utiliza-se um *CSTR* como primeiro estágio do processo de polimerização, ou seja, como um pré-polimerizador. O principal motivo para este comportamento é a diferença de viscosidade da mistura reacional alimentada ao reator tubular dos sistemas com e sem pré-polimerização.

O *CSTR*, utilizado para pré-polimerizar o estireno, faz com que o reator tubular seja alimentado com uma mistura reacional que contém monômero, iniciador, solvente e polímero. Pelo fato de já ter sido produzido uma certa quantidade de polímero no *CSTR*, a mistura reacional alimentada ao reator tubular apresenta uma viscosidade superior à viscosidade da mistura alimentada ao reator do sistema sem pré-polimerização. De acordo com a equação 6.16, maiores viscosidades resultam em menores velocidades de escoamento. Na entrada do reator tubular do sistema com pré-polimerização, a velocidade de escoamento obtida no centro ($r = 0$) do equipamento, para a condição operacional considerada, foi de 0.00133 m/s, enquanto que no reator do sistema sem pré-polimerização, esta velocidade foi de 0.00138 m/s. A máxima velocidade atingida no reator tubular do sistema com pré-polimerização foi de 0.00176 m/s, enquanto que no reator do sistema sem pré-polimerização, esta velocidade foi de 0.00381 m/s.

Nas figuras 7.7 e 7.8 (sistema com pré-polimerização), apesar da utilização do pré-polimerizador, ainda verifica-se uma distorção no perfil da velocidade axial de escoamento, porém bem menor que a distorção verificada nas figuras 7.5 e 7.6 (sistema com pré-polimerização). A redução na distorção do perfil da velocidade axial quando o pré-polimerizador é utilizado, deve-se a menor diferença de viscosidade da mistura reacional entre a parede e o centro do reator tubular. Conforme foi citado anteriormente, no sistema sem pré-polimerização esta diferença é de quase três vezes (figura 7.1) logo no primeiro meio metro do reator. No sistema com pré-polimerização, para este mesmo comprimento, a diferença não chega a 1.5 vezes.

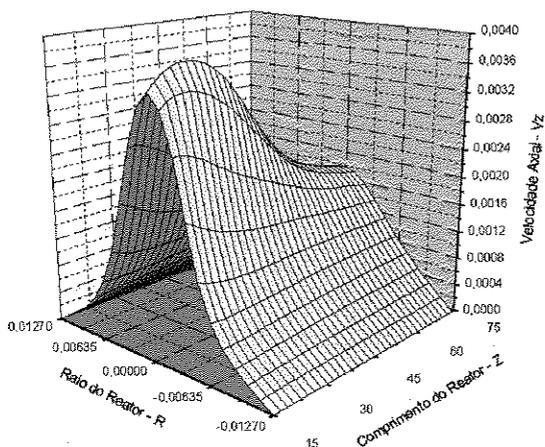


Figura 7.5 – Velocidade axial da mistura a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

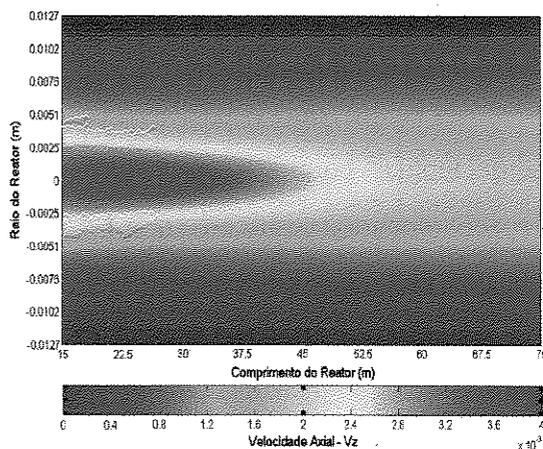


Figura 7.6 – Velocidade axial da mistura a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

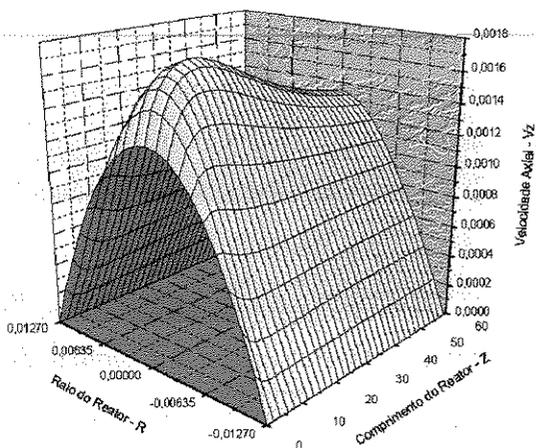


Figura 7.7 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

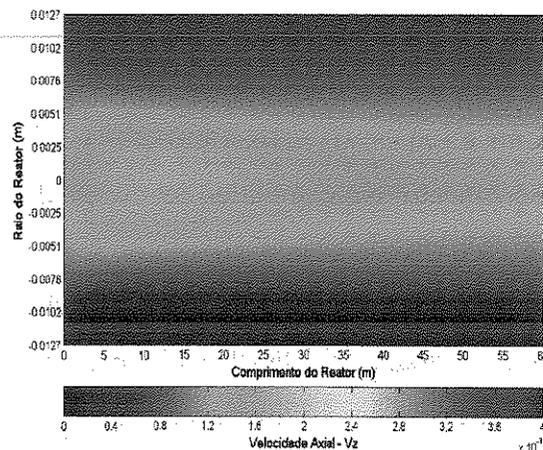


Figura 7.8 – Velocidade axial da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

As figuras 7.9, 7.10, 7.11 e 7.12 mostram a evolução da viscosidade da solução polimérica ao longo do reator tubular do sistema sem pré-polimerização, enquanto que as figuras 7.13 e 7.14 mostram a evolução desta propriedade física no reator do sistema com pré-polimerização. Como pode ser observado a partir das figuras 7.9 e 7.10, para a condição operacional considerada na simulação, o valor da viscosidade da mistura reacional na região da parede na saída do reator tubular do sistema sem pré-polimerização, é cerca de 11000 vezes superior a viscosidade da mistura na entrada do equipamento, para uma conversão de monômero de aproximadamente 90% no final do equipamento. Já no reator do sistema com pré-polimerização, este aumento é de apenas aproximadamente 300 vezes, para uma conversão de monômero próxima de 65% (figuras 7.13 e 7.14).

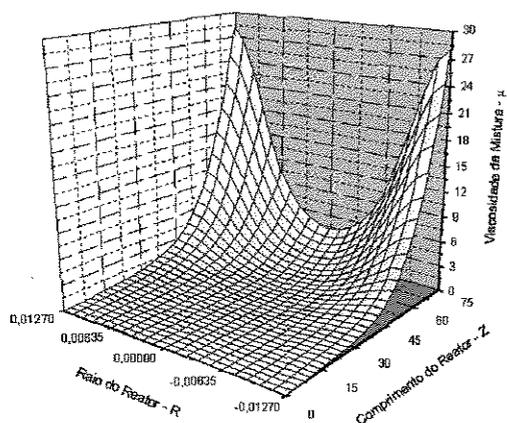


Figura 7.9 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

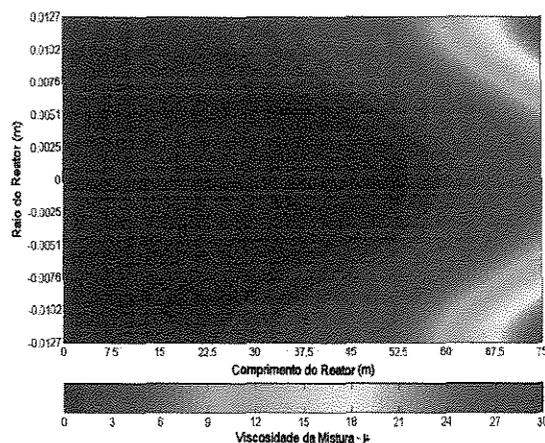


Figura 7.10 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

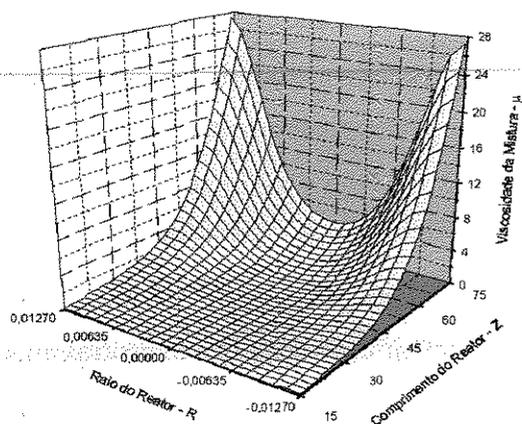


Figura 7.11 – Viscosidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

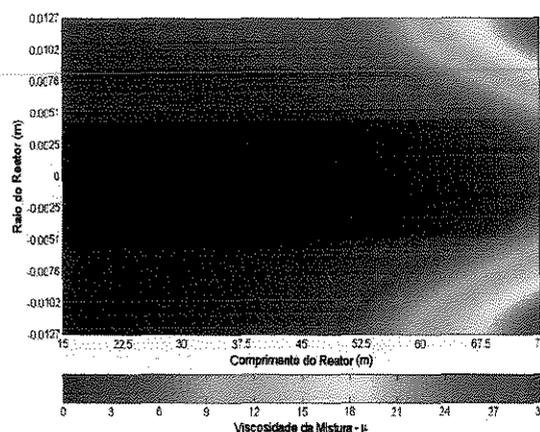


Figura 7.12 – Viscosidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

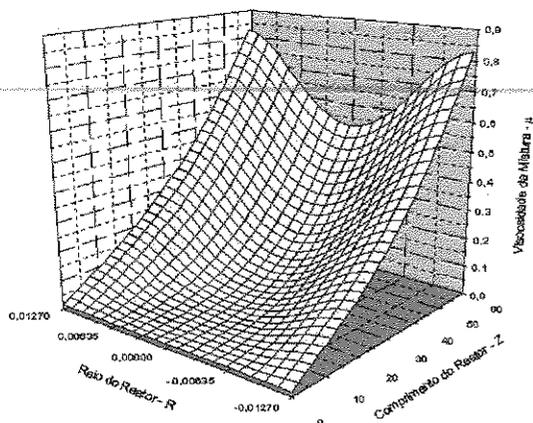


Figura 7.13 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polymerização.

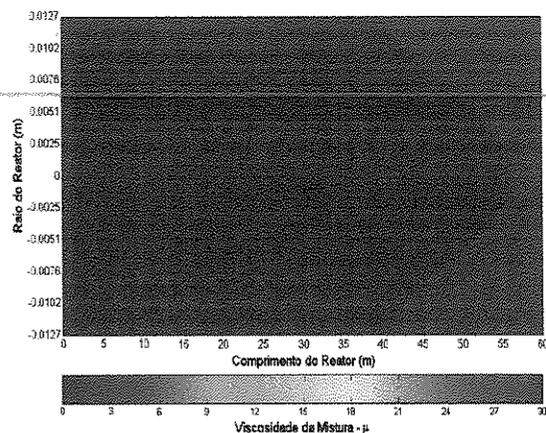


Figura 7.14 – Viscosidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polymerização.

Segundo *Yuan et al.* (1991), na polimerização em suspensão do estireno, verifica-se um aumento na viscosidade de cerca de 50000 vezes no interior das partículas no intervalo de 10 à 56%. O significativo aumento observado na viscosidade da solução polimérica na região da parede do reator tubular, deve-se às baixas velocidades axiais de escoamento nesta região, e principalmente à ocorrência do efeito gel. Quando este efeito se pronuncia no sistema, tem-se um considerável aumento na conversão das moléculas de monômero em polímero, e no tamanho das cadeias poliméricas, uma vez que a difusão das macromoléculas ativas no meio reacional praticamente cessa devido ao emaranhamento das mesmas. Com isto, a probabilidade de duas macromoléculas em crescimento se encontrarem e proporcionarem a ocorrência da reação de terminação diminui consideravelmente. Neste momento, apenas as moléculas pequenas (monômero, solvente e iniciador) conseguem se difundir sem problemas no meio reacional. Então, com o pronunciamento do efeito gel, as moléculas de monômero reagem com as macromoléculas em crescimento, fazendo com que as mesmas apresentem um significativo aumento no tamanho médio de suas cadeias. Como a viscosidade é um parâmetro considerado dependente da fração de polímero e do comprimento médio das cadeias poliméricas, verifica-se um considerável aumento deste parâmetro físico da mistura reacional. Este aumento na região da parede do reator é muito mais significativo que na região central, uma vez que as baixas velocidades verificadas na região da parede resultam na antecipação do pronunciamento do efeito gel devido às maiores taxas reacionais.

Por causa das baixas velocidades verificadas na região da parede do reator tubular, desde a entrada do mesmo, as moléculas que escoam por esta região apresentam um tempo

de residência maior que as moléculas que escoam na região central do equipamento. Consequentemente, maiores taxas de conversão são obtidas na região da parede. Este comportamento pode ser observado nas figuras numeradas de 7.15 até 7.26 (conversões de iniciador e monômero no reator tubular dos sistemas com e sem pré-polimerização).

Analisando as curvas de conversão de iniciador no sistema sem pré-polimerização (figuras 7.15 à 7.18), verifica-se que acentuados perfis radiais se desenvolvem ao longo do reator tubular. Este comportamento é uma consequência da forte distorção sofrida pelo perfil radial da velocidade axial de escoamento da solução polimérica, além das difusividades mássica e térmica resultantes dos fenômenos de transferência de massa e calor respectivamente.

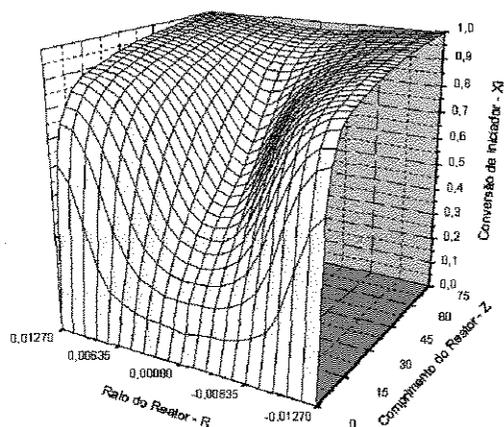


Figura 7.15 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

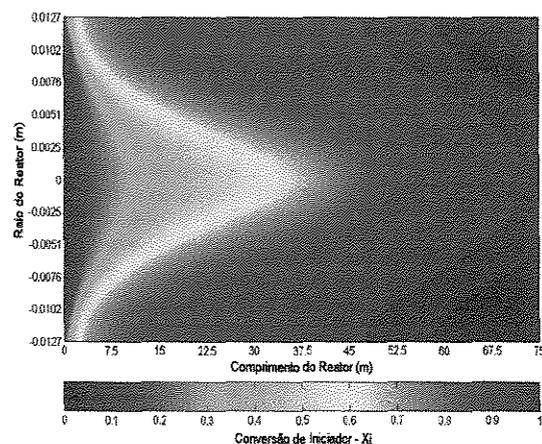


Figura 7.16 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

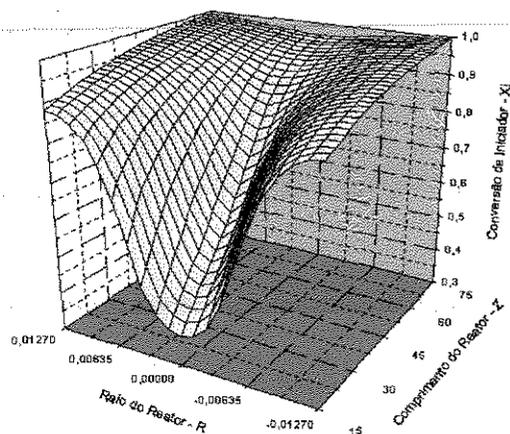


Figura 7.17 – Conversão de iniciador a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

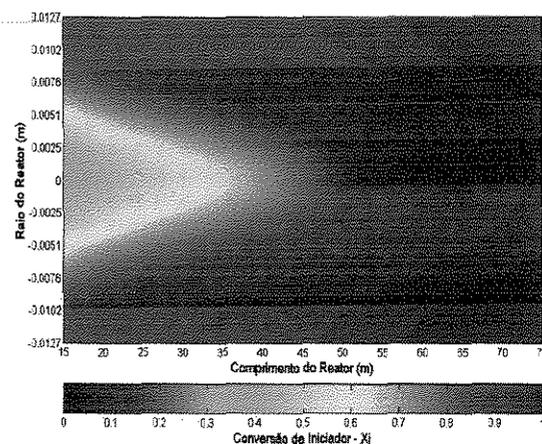


Figura 7.18 – Conversão de iniciador a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

Como pode-se observar nas figuras 7.19 e 7.20, quando tem-se polímero na alimentação do reator tubular, o perfil radial da conversão de iniciador desenvolvido ao longo deste equipamento, é menos acentuado que o perfil verificado quando não se realiza a pré-polimerização do monômero em um *CSTR*.

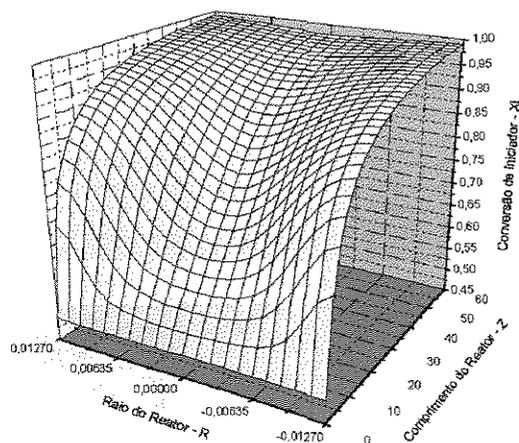


Figura 7.19 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

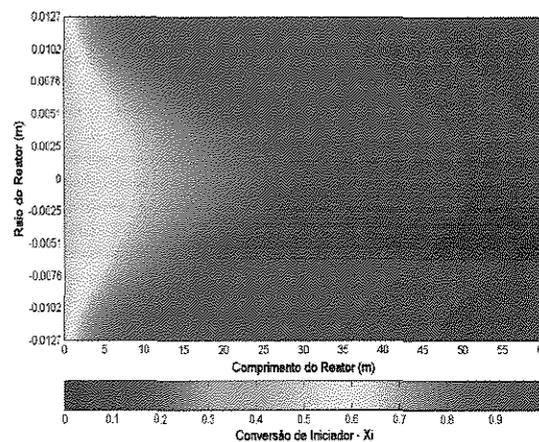


Figura 7.20 – Conversão de iniciador em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

Devido às baixas velocidades axiais de escoamento verificadas na região da parede do reator tubular, tem-se maiores conversões de iniciador nesta região, o que leva a um número maior de radicais primários formados (maior consumo de monômero pelas reações de iniciação química). Conseqüentemente, um comportamento semelhante ao da conversão de iniciador é esperado para a conversão das moléculas de monômero em polímero (figuras 7.21 até 7.26) ao longo do reator tubular. O aumento nas taxas de conversão de iniciador e principalmente de monômero, verificado na região central do equipamento, será explicado após apresentação dos perfis de peso molecular médio ponderal das moléculas de polímero. Assim como observado no perfil de conversão de iniciador, a utilização do *CSTR* como pré-polimerizador reduziu os gradientes radiais e os valores da conversão de monômero desenvolvidos ao longo do reator tubular. A redução da conversão de monômero com a utilização do pré-polimerizador, será explicada após apresentação dos perfis da temperatura do meio reacional.

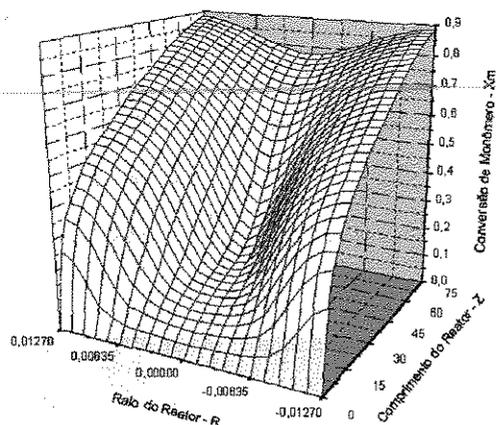


Figura 7.21 – Conversão de monômero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

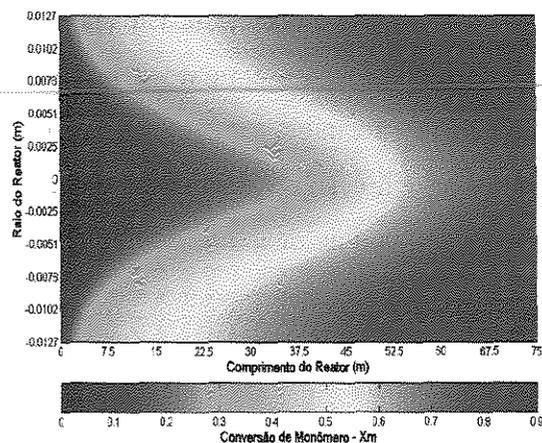


Figura 7.22 – Conversão de monômero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

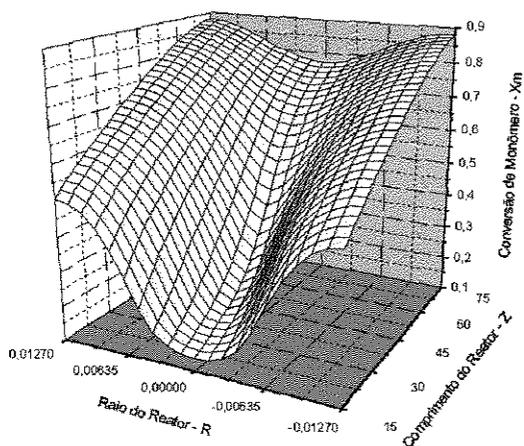


Figura 7.23 – Conversão de monômero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

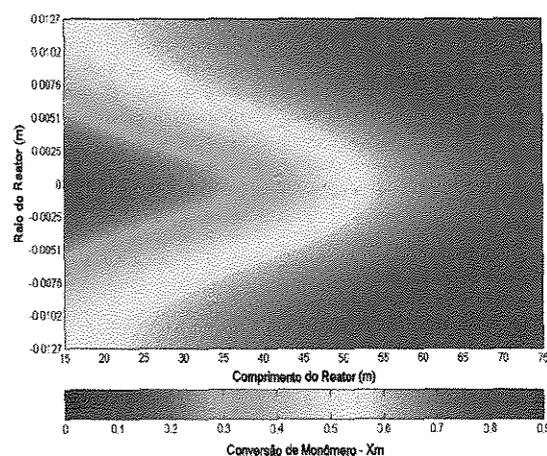


Figura 7.24 – Conversão de monômero a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

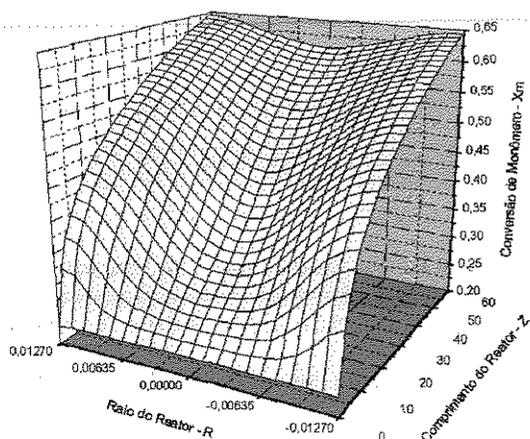


Figura 7.25 – Conversão de monômero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

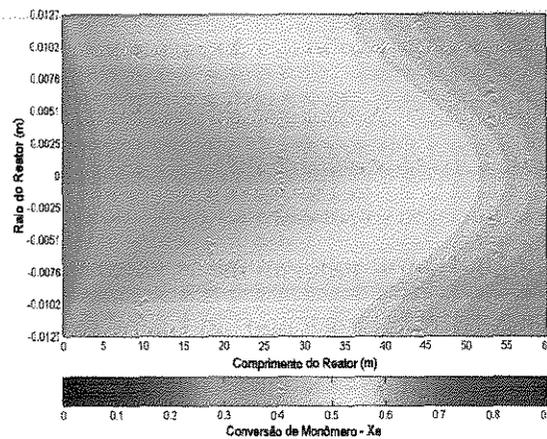


Figura 7.26 – Conversão de monômero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

Uma das características das reações de poliadicação é que, uma vez iniciada a cadeia polimérica, o seu crescimento é muito rápido, com altos graus de polimerização sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com baixos valores de conversão. No início da reação de polimerização, as moléculas de monômero iniciadas (radicais primários) pelos radicais gerados na decomposição das moléculas de iniciador, atacam outras moléculas de monômero, propagando seu centro ativo e proporcionando o crescimento da cadeia polimérica. Este crescimento é muito rápido pois, no início da reação, a quantidade de moléculas de monômero presentes no meio reacional é muito grande. Então, devido ao grande número de reações consecutivas entre as cadeias poliméricas em crescimento e as moléculas de monômero, uma grande quantidade de calor é liberada logo no início da reação, uma vez que a reação de propagação é responsável por praticamente todo o calor liberado pela reação de polimerização. No sistema sem pré-polimerização, esta grande liberação de calor ocorre logo no início do reator tubular, principalmente na região central, pois a presença da camisa de resfriamento mantém a região da parede com temperaturas inferiores ao centro do equipamento, como pode ser observado nas figuras 7.27 e 7.28.

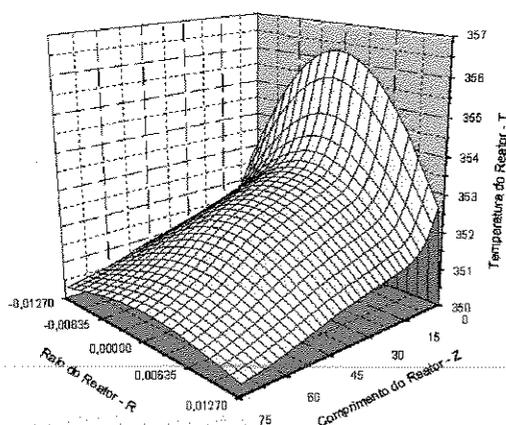


Figura 7.27 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

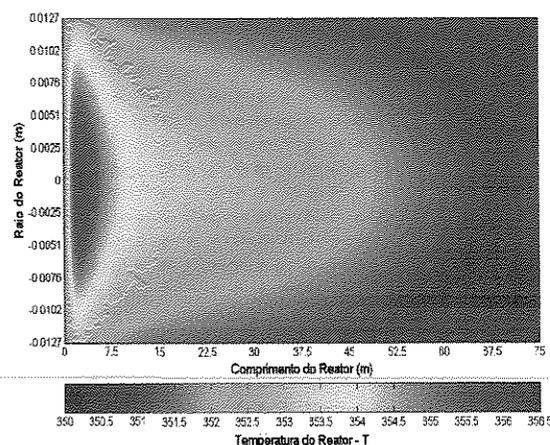


Figura 7.28 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

De acordo com as curvas da conversão de monômero, obtidas nos sistemas com e sem pré-polimerização (figuras 7.21 à 7.26), verifica-se que quando o pré-polimerizador é utilizado, menores valores de conversão são obtidos na saída do reator tubular. Este comportamento ocorre porque a maior parte do calor liberado pela reação de polimerização acontece no *CSTR*, fazendo com que menores temperaturas e gradientes radiais de temperatura menos acentuados se pronunciem ao longo do reator tubular, como pode ser

observado comparando-se as figuras 7.31 e 7.32 com as figuras 7.29 e 7.30 respectivamente. Além disso, nota-se o desenvolvimento de um efeito gel mais ameno quando o pré-polimerizador é utilizado (figuras 7.21 à 7.26). No *CSTR*, a não consideração do característico calor liberado no início da reação devido a consideração da hipótese de operação do equipamento em condições isotérmicas, pode ser relevante se considerarmos que o equipamento possui um eficaz sistema de controle da temperatura do meio reacional. Como a operação no *CSTR* está sendo considerada isotérmica, a temperatura de alimentação do reator tubular é a mesma de alimentação do *CSTR*.

Outro fator que faz com que os valores de conversão sejam menores na saída do reator tubular do sistema com pré-polimerização, é o característico rendimento inferior dos reatores contínuos de tanque agitado (*CSTR*) quando comparados aos reatores tubulares.

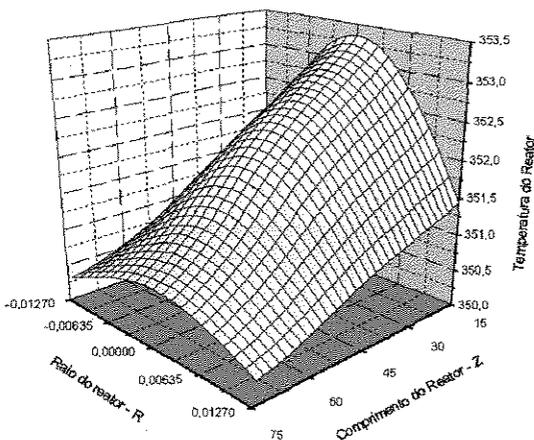


Figura 7.29 – Temperatura do meio reacional a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

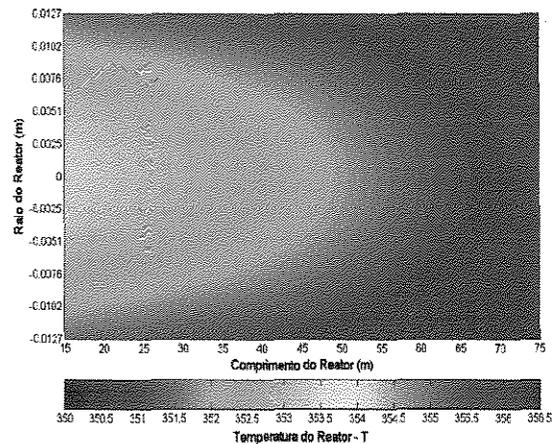


Figura 7.30 – Temperatura do meio reacional a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

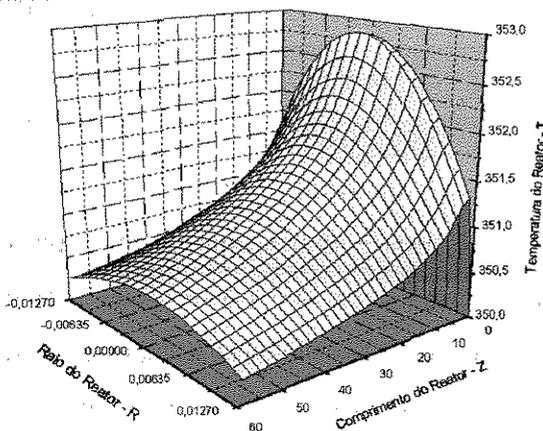


Figura 7.31 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

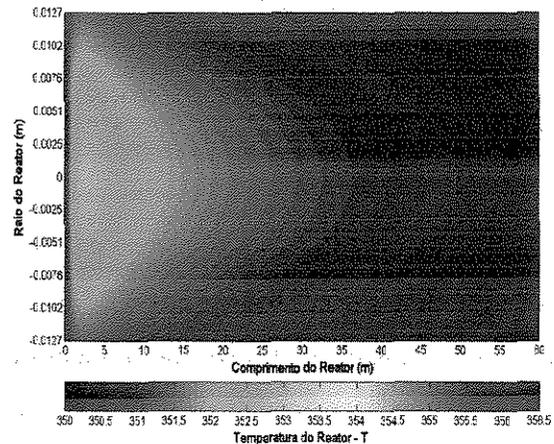


Figura 7.32 – Temperatura do meio reacional em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

As propriedades de um polímero estão diretamente relacionadas ao peso molecular médio das cadeias formadas. Portanto, a compreensão do comportamento desta variável durante o curso da reação é fundamental na produção de polímeros. Dependendo da aplicação do polímero produzido, diferentes tipos de distribuição de peso molecular médio são preferíveis. Segundo *Lynn e Huff* (1971), quando estas propriedades correspondem a uma distribuição de peso molecular extremamente estreita, o reciclo de parte do polímero produzido deve ser a única maneira de se conduzir a reação em um reator tubular. Ainda em reator tubular, se as propriedades corresponderem a uma distribuição apenas moderada, então deve-se conduzir a reação em um sistema reacional com pré-polimerização. As figuras 7.33, 7.34, 7.35 e 7.36 apresentam a evolução do peso molecular médio ponderal das cadeias poliméricas durante a produção do poliestireno em um reator tubular sem pré-polimerização, enquanto que as figuras 7.37 e 7.38 são para um reator tubular com pré-polimerização.

Conforme as figuras 7.33 e 7.34, na entrada do reator tubular sem pré-polimerização, verifica-se um crescimento quase que instantâneo das cadeias poliméricas, onde o peso molecular médio ponderal atinge aproximadamente 125000 kg/kmol para a condição de operação considerada na simulação. Conforme foi citado anteriormente, uma das características das poliadições é a obtenção de altos pesos moleculares quase que instantaneamente após o início da reação, mesmo com baixas conversões de monômero. Após este rápido crescimento, observa-se na região da parede do reator tubular, que as cadeias poliméricas crescem mais rapidamente do que no centro do equipamento.

Apesar das menores temperaturas verificadas na região da parede ao longo do reator tubular, maiores taxas de conversão tanto de monômero como de iniciador são verificadas devido às baixas velocidades de escoamento das moléculas nesta região do equipamento. Teoricamente, quanto maior a taxa de decomposição de iniciador, maior o número de radicais prontos para iniciar novas cadeias poliméricas (grande consumo das moléculas de monômero pelas reações de iniciação química) e, conseqüentemente, menor deve ser o peso molecular médio ponderal do polímero. Porém, isto não é verificado na região da parede ao longo do reator tubular, pois as baixas velocidades observadas nesta região, resultam na antecipação do pronunciamento do efeito gel devido às maiores taxas reacionais, principalmente as taxas de consumo de monômero pelas reações de propagação.

Além disso, as temperaturas inferiores verificadas nesta região contribuem para o aumento do peso molecular médio do polímero produzido.

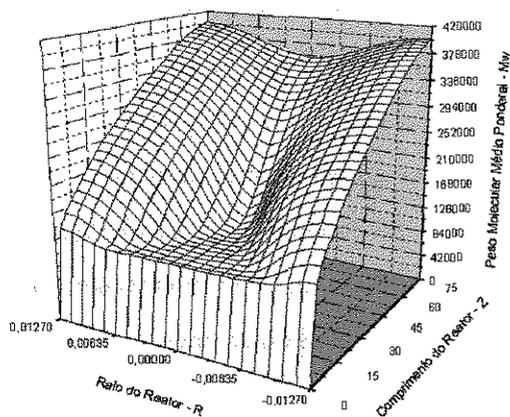


Figura 7.33 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

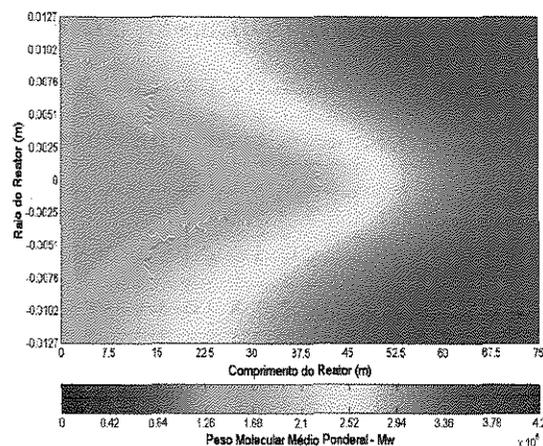


Figura 7.34 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

Analisando o comportamento do peso molecular médio ponderal ao longo do reator tubular do sistema com pré-polimerização (figuras 7.37 e 7.38), verifica-se que os perfis radiais desenvolvidos são bem menos acentuados que os perfis radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular do sistema sem pré-polimerização. Além disso, os valores finais do peso molecular também são inferiores aos obtidos no sistema sem pré-polimerização.

Na entrada do reator tubular do sistema com pré-polimerização (figuras 7.37 e 7.38), não verifica-se o rápido crescimento das cadeias poliméricas como no reator do sistema sem pré-polimerização (figuras 7.33 e 7.34). Como uma das características das poliadições é a obtenção de altos pesos moleculares quase que instantaneamente após o início da reação, no sistema com pré-polimerização, este comportamento acontece no pré-polimerizador, ou seja, no *CSTR*, e não reator tubular.

Conforme foi explicado anteriormente, menores taxas reacionais são obtidas no reator tubular do sistema com pré-polimerização devido às menores temperaturas desenvolvidas neste equipamento (dissipação do grande calor gerado pela reação de polimerização no *CSTR*). Como o crescimento das cadeias poliméricas depende das reações de propagação, que por sua vez dependem da temperatura do meio reacional, menores pesos moleculares são obtidos, como pode ser observado quando compara-se o comportamento entre as curvas apresentadas nas figuras 7.35 e 7.36, e 7.37 e 7.38

respectivamente. O desenvolvimento de perfis radiais menos acentuados para o peso molecular, quando utiliza-se um *CSTR* como pré-polimerizador, deve-se ao mesmo motivo que leva ao desenvolvimento de perfis radiais de conversão menos acentuados neste sistema, ou seja, a eliminação do considerável calor gerado no início da reação pelo pré-polimerizador (*CSTR*). Na saída do reator tubular do sistema sem pré-polimerização (figuras 7.33, 7.34, 7.35 e 7.36), observa-se uma diferença de aproximadamente 45000 (kg/kmol) entre os pesos moleculares médios ponderais nas regiões da parede e no centro do equipamento. Já na saída do reator tubular do sistema com pré-polimerização (figuras 6.38 e 6.39), esta diferença é de apenas 35000 (kg/kmol), o que significa que realmente pode-se produzir polímeros com propriedades mais homogêneas nestes sistemas reacionais.

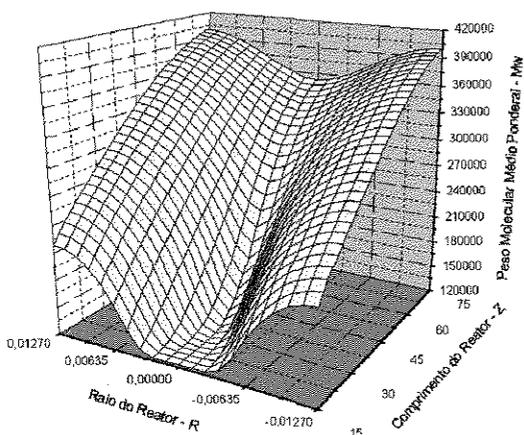


Figura 7.35 – Peso molecular médio ponderal do polímero a partir do 15^o metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

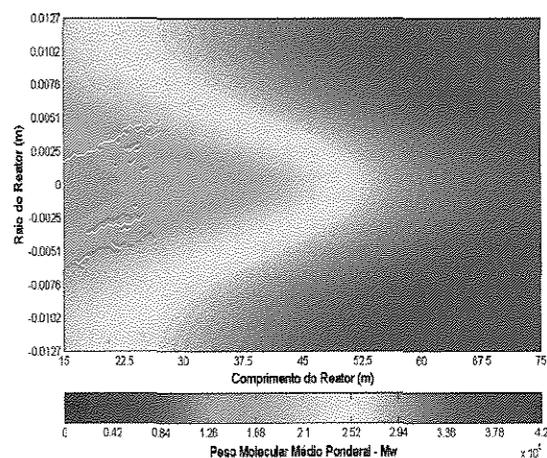


Figura 7.36 – Peso molecular médio ponderal do polímero a partir do 15^o metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

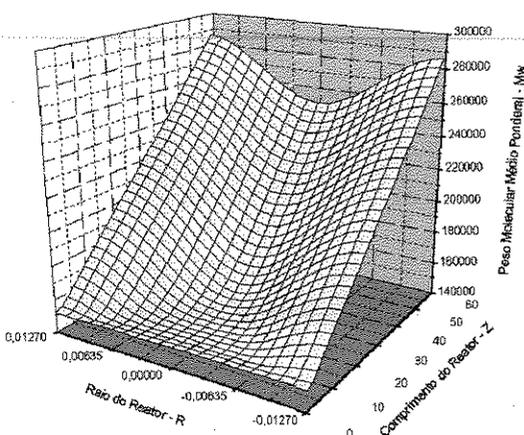


Figura 7.37 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

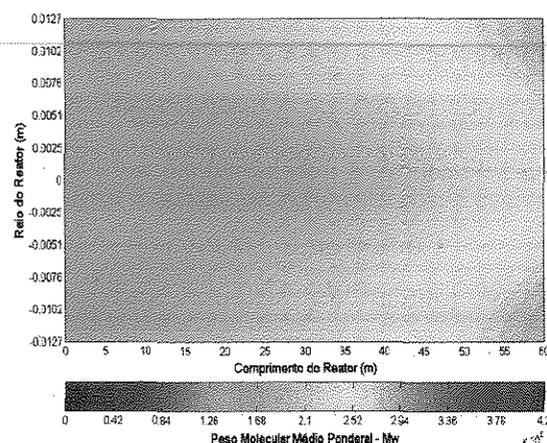


Figura 7.38 – Peso molecular médio ponderal do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

Nas figuras 7.3, 7.4 (velocidade de escoamento), 7.15, 7.16 (conversão de iniciador), 7.21, 7.22 (conversão de monômero), 7.33 e 7.34 (peso molecular médio ponderal), todas referentes ao reator tubular do sistema sem pré-polimerização, nota-se uma mudança brusca no comportamento das curvas na região central, próximo ao 35° metro do equipamento. Este comportamento se deve ao pronunciamento do efeito gel na região central do reator. Nesta região, conforme a mistura reacional escoar e reagir, as cadeias poliméricas aumentam mais lentamente de tamanho do que na região da parede do equipamento. Este crescimento é lento na região central devido ao aumento da velocidade de escoamento (distorção do perfil) logo após a entrada do reator, favorecido pelas altas temperaturas verificadas nesta região do equipamento. Apesar de altas temperaturas resultarem em maiores taxas reacionais, baixas taxas reacionais são verificadas no centro do reator tubular devido ao curto tempo de residência das moléculas (maior velocidade axial de escoamento) nesta região do equipamento.

Quando as macromoléculas em crescimento atingem um determinado tamanho crítico, de forma que o volume livre do meio reacional comprometa a difusão das mesmas, tem-se uma autoaceleração da reação, conhecida como efeito gel. A partir deste momento, conforme foi comentado anteriormente, tem-se uma diminuição na taxa de terminação das cadeias poliméricas e um aumento na taxa de propagação das mesmas, uma vez que apenas as moléculas pequenas, como as de monômero, iniciador e solvente, conseguem se difundir no meio reacional sem problemas. Como a taxa de terminação das macromoléculas ativas diminui, e o número destas é superior ao número de radicais resultantes da decomposição das moléculas de iniciador, tem-se um maior consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação do que pelas reações de iniciação química. Então, este aumento na taxa de consumo de monômero resulta no aumento da taxa de crescimento das macromoléculas. O aumento no tamanho das macromoléculas causa um aumento na viscosidade e na densidade da solução polimérica, fazendo com que ocorra uma redução na velocidade axial de escoamento das moléculas na região central do reator tubular, como pode ser observado nas figuras numeradas de 7.3 à 7.8. Quando isto acontece, tem-se um ligeiro aumento da velocidade de escoamento das moléculas na região da parede do reator, de forma a garantir um fluxo mássico constante através da seção transversal do equipamento. Este comportamento faz com que o perfil de velocidade apresente uma tendência em retornar à forma parabólica.

Outra consequência do aumento da taxa de propagação das moléculas de monômero, é o aumento do calor liberado por estas reações. Nas figuras 7.27, 7.28, 7.29 e 7.30 (sistema sem pré-polimerização), pode-se observar uma queda da temperatura na região central do reator tubular mais lenta do que a verificada nas figuras 7.31 e 7.32 (sistema com pré-polimerização), devido ao aumento na taxa de liberação de calor causada pelo pronunciamento do efeito gel. As macromoléculas produzidas no reator tubular do sistema com pré-polimerização (moléculas com peso molecular inferior), resultam em um efeito gel mais ameno, assim como uma taxa menor de liberação de calor, como pode ser visto nas figuras referentes à conversão de iniciador (figuras 7.19 e 7.20), conversão de monômero (figuras 7.25 e 7.26), temperatura do meio reacional (figuras 7.31 e 7.32) e ao peso molecular médio ponderal do polímero produzido (figuras 7.37 e 7.38). O aumento na velocidade de decomposição das moléculas de iniciador na região central do reator tubular, observado nas figuras numeradas de 7.15 à 7.20, deve-se ao aumento do calor liberado pelas reações de propagação.

As curvas referentes ao peso molecular médio numérico das cadeias poliméricas não serão apresentadas no presente trabalho, apenas as curvas do índice de polidispersão das mesmas, que nada mais é do que a divisão do peso molecular médio ponderal do polímero pelo numérico do mesmo. O aumento do índice de polidispersão ocorre quando tem-se um aumento das taxas de propagação frente as taxas de iniciação, ou seja, quando as moléculas de polímero em crescimento aumentam mais a sua massa do que seu número. Quando esta situação acontece, significa que a reação de terminação das macromoléculas em crescimento passa a ser controlada pela difusão das mesmas (emaranhamento das cadeias) e, conseqüentemente, tem-se um aumento da concentração de macromoléculas ativas no meio reacional, o que favorece o aumento das taxas de propagação do monômero e das taxas de transferência de cadeia tanto para o monômero quanto para o solvente.

Analisando as figuras 7.39 e 7.40, referentes ao reator tubular do sistema sem pré-polimerização, observa-se um aumento do índice de polidispersão das cadeias poliméricas, na região da parede, desde a entrada do reator tubular. No centro do reator, este aumento apenas se verifica a partir do 35° metro do equipamento aproximadamente. Este aumento do índice de polidispersão significa que, devido aos efeitos conjuntos do peso molecular médio ponderal das cadeias poliméricas, da temperatura e do volume livre do meio reacional nesta região do equipamento, o efeito gel se pronunciou na solução polimérica.

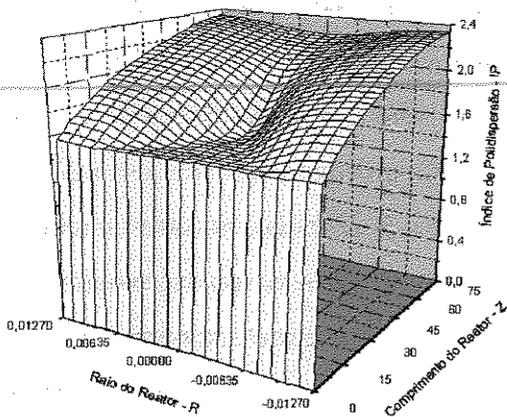


Figura 7.39 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

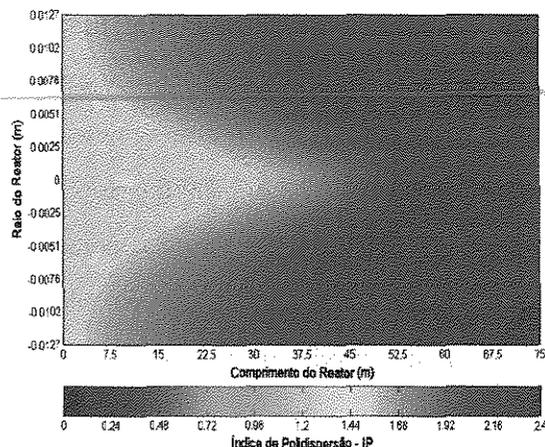


Figura 7.40 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

De acordo com as figuras numeradas de 7.15 à 7.20, todas referentes ao consumo de iniciador, nota-se que para a condição operacional estipulada, elevados valores de conversão são obtidos no final do reator tubular (aproximadamente 100%). O esgotamento do iniciador resulta na interrupção da iniciação de novas cadeias poliméricas. Conforme as figuras numeradas de 7.21 à 7.26, nota-se que quando o iniciador é quase que totalmente consumido, ainda tem-se a presença de uma grande quantidade de moléculas de monômero no meio reacional, e que estas moléculas ainda continuam sendo consumidas, só que agora apenas pelas reações de propagação e transferência de cadeia. Como o consumo das moléculas de monômero pelas reações de transferência de cadeia são desprezíveis frente ao consumo destas moléculas pelas reações de propagação, tem-se apenas um aumento do comprimento das cadeias poliméricas, e conseqüentemente, da massa das mesmas. Isto faz com que o índice de polidispersão do polímero produzido também aumente.

Comparando a evolução do índice de polidispersão das cadeias poliméricas no reator tubular dos sistemas sem (figuras 7.41 e 7.42) e com pré-polimerização (figuras 7.43 e 7.44), observa-se que no sistema com pré-polimerização, menores valores para a polidispersidade do polímero e gradientes radiais menos acentuados desta propriedade são obtidos ao longo do reator tubular. Isto significa que um efeito gel mais ameno se pronuncia neste sistema reacional, conforme foi citado anteriormente na explicação sobre a obtenção de cadeias poliméricas com peso molecular inferior em sistemas com pré-polimerização.

Após a entrada do reator tubular do sistema com pré-polimerização, verifica-se uma ligeira queda no valor do índice de polidispersão, seguido de um contínuo aumento até o final do equipamento (figuras 7.43 e 7.44). O *CSTR* (pré-polimerizador) fornece ao reator tubular um polímero com uma certa polidispersão (1.62 aproximadamente para a condição operacional considerada). Após a entrada deste polímero no reator tubular, nota-se um certo acúmulo de calor na região central, causada pela consideração de não isothermicidade do sistema, que é rapidamente dissipado pela camisa de resfriamento deste equipamento. No momento em que este calor é liberado, as taxas de iniciação sofrem um aumento maior que as taxas de propagação, fazendo com que as macromoléculas em crescimento aumentem mais em número do que em massa, resultando na diminuição do peso molecular médio ponderal das mesmas, como pode ser verificado nas figuras 7.37 e 7.38. O peso molecular médio ponderal diminui devido ao aumento do número de novas cadeias poliméricas ativas de baixo peso molecular. Conseqüentemente, o índice de polidispersão das cadeias poliméricas também diminui, uma vez que esta propriedade do polímero é determinada através da divisão do peso molecular médio ponderal pelo peso molecular médio numérico do polímero produzido.

À medida que o equipamento vai sendo resfriado e a concentração de iniciador diminuindo, tem-se uma diminuição das taxas de decomposição e iniciação química, e um aumento nas taxas de propagação, fazendo com que haja um aumento no índice de polidispersão das cadeias poliméricas.

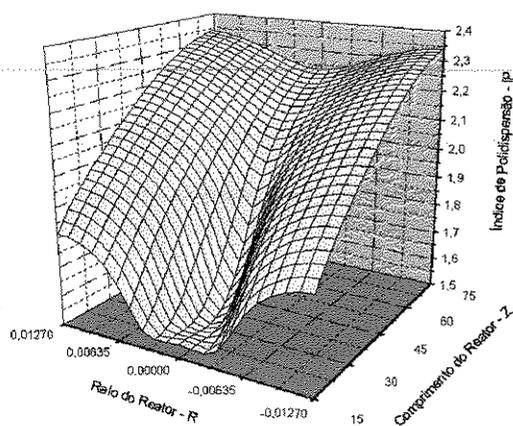


Figura 7.41 – Índice de polidispersão do polímero a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

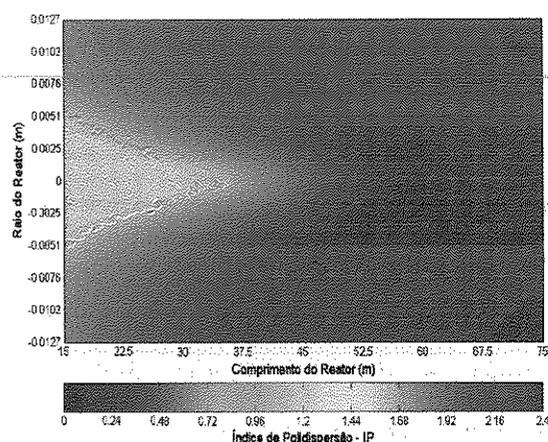


Figura 7.42 – Índice de polidispersão do polímero a partir do 15º metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

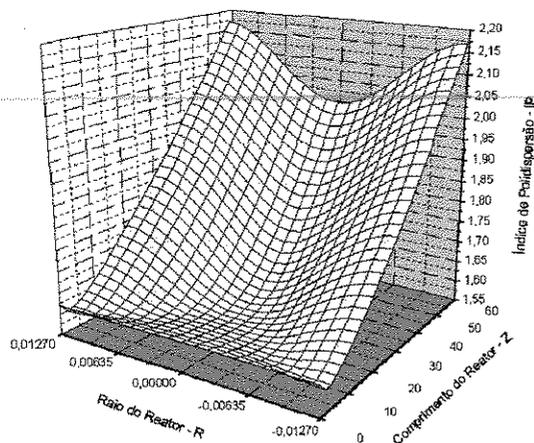


Figura 7.43 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

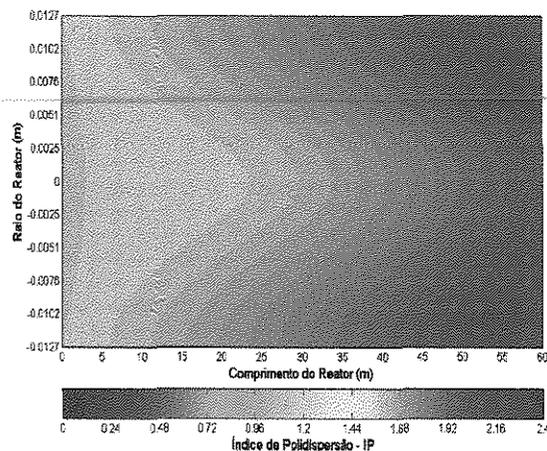


Figura 7.44 – Índice de polidispersão do polímero em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

A pequena diferença entre os valores do índice de polidispersão do polímero, obtidos nos sistemas com e sem pré-polimerização, é uma consequência da condição operacional utilizada nas simulações, onde o principal fator que proporciona a aproximação destes valores, é o grande tempo de residência das moléculas dentro do reator tubular.

As figuras 7.45, 7.46, 7.47 e 7.48 representam a variação da densidade da solução polimérica no reator tubular sem pré-polimerização, enquanto que as figuras 7.49 e 7.50 representam a variação deste parâmetro físico no reator tubular com pré-polimerização. Como pode-se observar, a evolução da densidade no reator tubular apresenta o mesmo comportamento da conversão de monômero tanto para o sistema sem pré-polimerização, quanto para o sistema com pré-polimerização. Conforme foi apresentado na seção 4.3, a densidade é uma função que varia com temperatura e com as concentrações de solvente e monômero. A concentração de solvente é um parâmetro que possui uma variação insignificante ao longo do equipamento, porém a variação da concentração de monômero, ao contrário, apresenta uma grande variação tanto ao longo do raio como ao longo do comprimento do reator tubular. Como a temperatura do meio reacional é um parâmetro que depende principalmente do consumo de monômero pelas reações de propagação, pode-se considerar que a densidade da mistura reacional apresenta uma maior dependência da taxa de conversão do monômero do que da temperatura do meio. Portanto, as mesmas explicações apresentadas para compreender o desenvolvimento dos perfis da conversão das moléculas de monômero em polímero, podem ser consideradas para explicar o comportamento da densidade da solução polimérica ao longo do reator tubular.

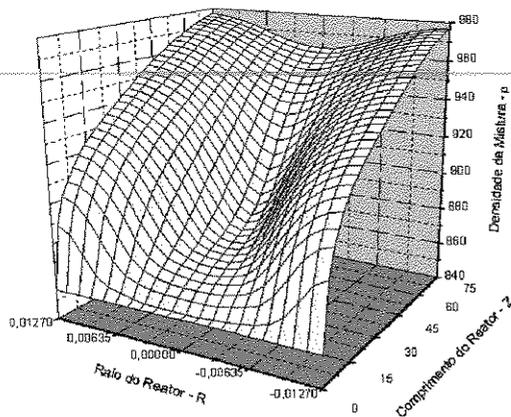


Figura 7.45 – Densidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

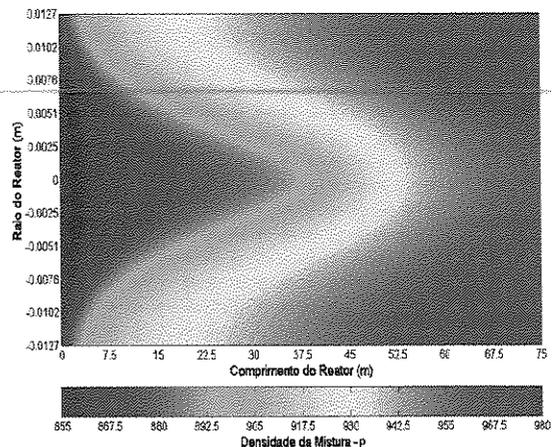


Figura 7.46 – Densidade da mistura em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

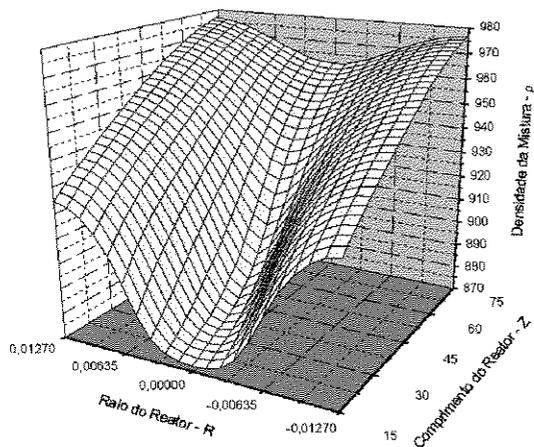


Figura 7.47 – Densidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

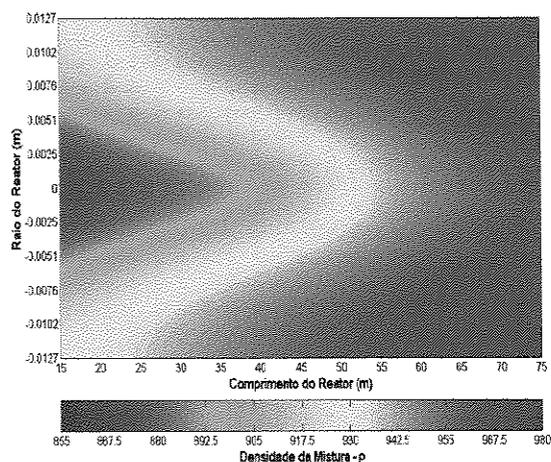


Figura 7.48 – Densidade da mistura a partir do 15° metro em um reator tubular de 75 metros sem pré-polimerização.

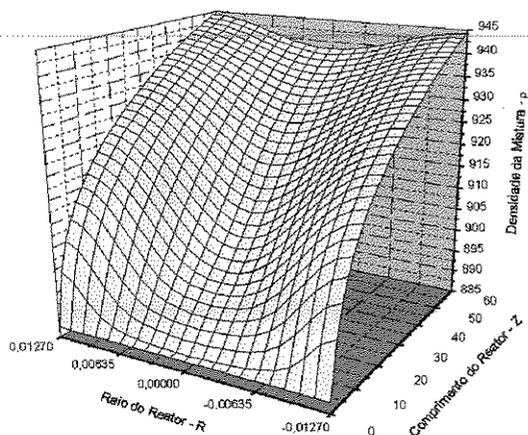


Figura 7.49 – Densidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização.

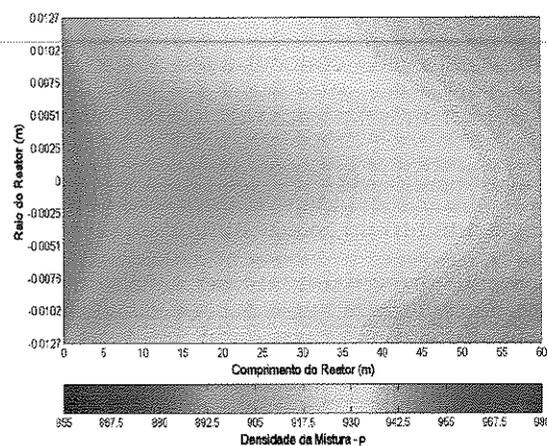


Figura 7.50 – Densidade da mistura em um reator tubular de 60 metros com pré-polimerização

7.2 – Influência da Quantidade de Solvente

Esta seção tem como principal objetivo, apresentar a análise da influência da quantidade de solvente utilizada no meio reacional sobre os perfis das principais variáveis de processo, desenvolvidos ao longo de reatores tubulares isentos de pré-polimerização. Nas simulações realizadas, as dimensões do reator tubular (diâmetro e comprimento), as temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento deste equipamento, a concentração de iniciador e a vazão mássica da solução consideradas, encontram-se listadas abaixo, respectivamente:

- $D_i = 0.0254$ (m)
- $L = 75.0$ (m)
- $T_0 = T_c = 350$ (K)
- $C_{i0} = 0.005$ (kmol/m³)
- $Q = 0.0003$ (kg/s)

Nas simulações realizadas, as frações volumétricas de solvente utilizadas para o desenvolvimento da análise foram de 20, 30, 40 e 60% em volume, o que corresponde às concentrações molares de 1.7814, 2.6721, 3.5628 e 5.3441 kmol/m³ para o solvente e 6.6361, 5.8065, 4.977 e 3.318 kmol/m³ para o monômero, respectivamente. As variações das concentrações molares de monômero em função da fração volumétrica de solvente são necessárias para não violar o volume da solução no qual a concentração molar de solvente é calculada.

As variáveis de processo analisadas nesta seção são as mesmas que as analisadas na seção anterior, ou seja, a velocidade axial de escoamento, a viscosidade e a densidade da mistura reacional, as conversões de iniciador e monômero, a temperatura do reator, o peso molecular médio ponderal e o índice de polidispersão do polímero produzido ao longo do reator tubular.

Observando as figuras 7.51, 7.52, 7.53 e 7.54, verifica-se que o aumento da quantidade de solvente na alimentação do reator tubular resulta no desenvolvimento de perfis radiais menos acentuados da velocidade axial de escoamento da mistura reacional ao longo deste equipamento.

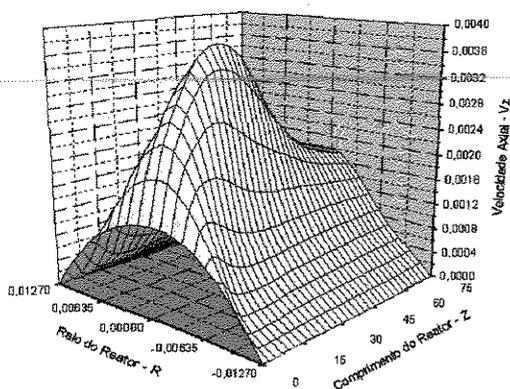


Figura 7.51 – Perfil da velocidade axial da mistura para 20% de solvente.

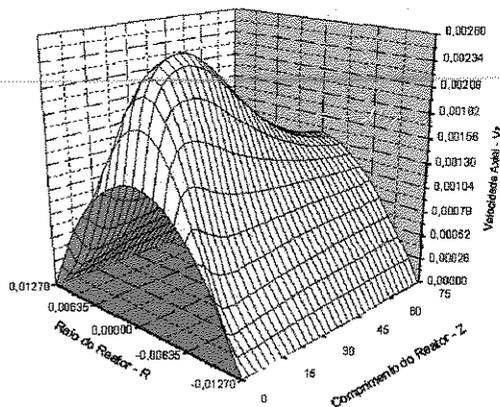


Figura 7.52 – Perfil da velocidade axial da mistura para 30% de solvente.

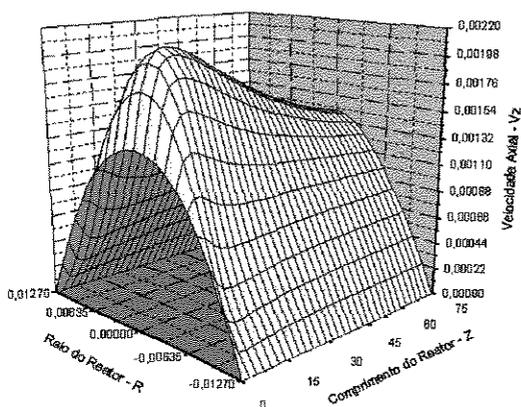


Figura 7.53 – Perfil da velocidade axial da mistura para 40% de solvente.

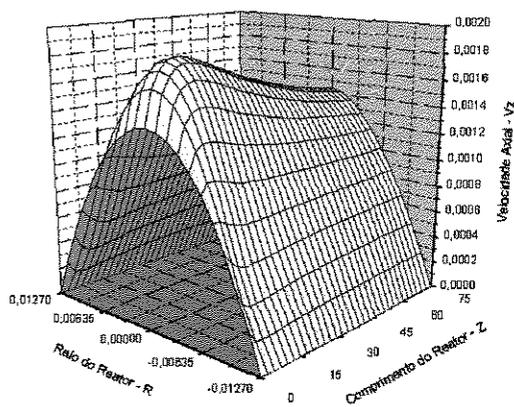


Figura 7.54 – Perfil da velocidade axial da mistura para 60% de solvente.

Este comportamento verificado na velocidade axial de escoamento das moléculas ao longo do reator tubular, deve-se principalmente à significativa diferença de variação sofrida pela viscosidade da mistura reacional em função da quantidade de solvente presente no meio. De acordo com a equação 4.11, utilizada para o cálculo da viscosidade da mistura reacional, quanto maior a concentração de solvente, menor deve ser a viscosidade da solução. Analisando as figuras 7.55, 7.56, 7.57 e 7.58, observa-se uma considerável redução da viscosidade da mistura reacional quando aumenta-se a quantidade de solvente presente no meio reacional.

Ainda baseando-se na equação 4.11 (cálculo da viscosidade), nota-se que a influência direta da utilização de diferentes concentrações de solvente sobre a velocidade axial de escoamento pode ser facilmente verificada na entrada do reator tubular, uma vez que nesta região do equipamento, apenas os termos referentes à concentração de solvente e

à temperatura do reator são diferentes de zero. Como nas quatro condições operacionais consideradas para a presente análise, apenas as concentrações de solvente e monômero variam (1.7814, 2.6721, 3.5628 e 5.3441 kmol/m³ para o solvente, e 6.6361, 5.8065, 4.977 e 3.318 kmol/m³ para o monômero), enquanto que a temperatura é mantida em 350 K, quanto maior a concentração de solvente, menor é a viscosidade da mistura reacional. Conforme a equação utilizada para o cálculo da velocidade axial de escoamento (equação 6.16 → V_z), quanto menor a viscosidade da mistura reacional, maior a velocidade de escoamento. Portanto, na entrada do reator tubular, o aumento da quantidade de solvente utilizada no meio resulta em menores valores de viscosidade, e conseqüentemente, em maiores velocidades de escoamento nas regiões centrais do equipamento, como pode ser observado na tabela abaixo:

Tabela 7.1 – Velocidade axial de escoamento em função da concentração de solvente.

<i>Concentração de Solvente (kmol/m³)</i>	<i>% de Solvente</i>	<i>Raio do Reator (m)</i>	<i>Comprimento do Reator (m)</i>	<i>Velocidade Axial de Escoamento (m/s)</i>
1.781380	20	0.0	0.0	0.00138
2.672068	30	0.0	0.0	0.00139
3.562760	40	0.0	0.0	0.00140
5.344100	60	0.0	0.0	0.00141

De acordo com os valores da velocidade axial de escoamento na região central da entrada do reator tubular, em função da concentração de solvente utilizada no meio, presentes na tabela 7.1, conclui-se que a concentração de solvente tem uma influência direta pouco expressiva sobre a viscosidade da mistura reacional e, conseqüentemente, sobre a velocidade axial de escoamento. Portanto, a significativa diferença verificada entre os perfis da viscosidade da mistura reacional (figuras 7.55, 7.56, 7.57 e 7.58) e, conseqüentemente, da velocidade axial de escoamento (figuras 7.51, 7.52, 7.53 e 7.54), desenvolvidos ao longo do reator tubular, é principalmente uma consequência da variação da fração mássica de polímero (Hui e Hamielec, 1968) e do grau de conversão médio numérico do polímero produzido quando diferentes quantidades de solvente são utilizadas no meio reacional. Esta influência indireta da utilização de diferentes concentrações de solvente sobre a viscosidade e, conseqüentemente, sobre a velocidade axial de escoamento, será explicada a seguir.

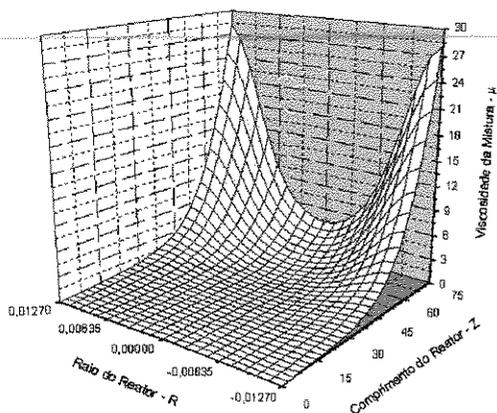


Figura 7.55 – Perfil da viscosidade da mistura para 20% de solvente.

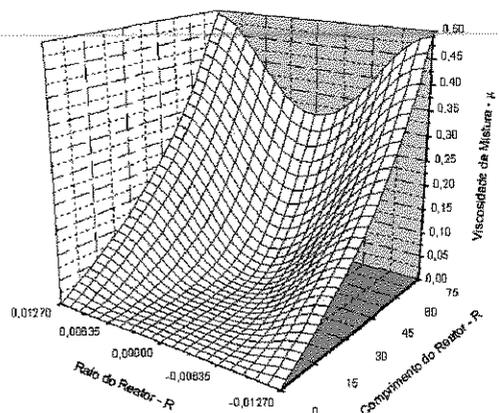


Figura 7.56 – Perfil da viscosidade da mistura para 30% de solvente.

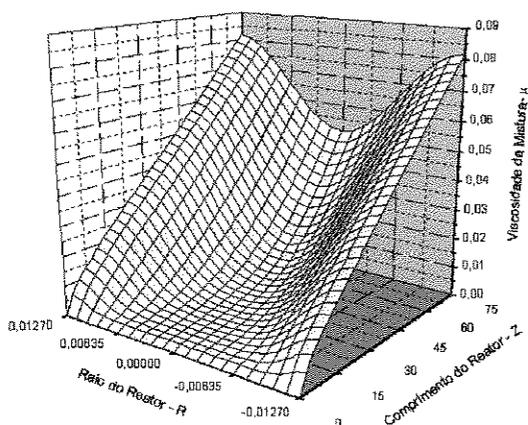


Figura 7.57 – Perfil da viscosidade da mistura para 40% de solvente.

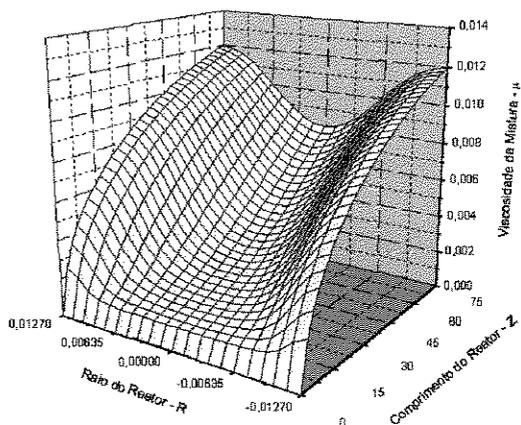


Figura 7.58 – Perfil da viscosidade da mistura para 60% de solvente.

Analisando as figuras 7.59, 7.60, 7.61 e 7.62, verifica-se que o aumento da quantidade de solvente no meio reacional também resulta no desenvolvimento de perfis radiais menos acentuados para a conversão de iniciador ao longo do reator tubular. De acordo com o mecanismo cinético considerado no presente trabalho (reações 4.a à 4.i), a concentração de solvente não possui uma influência direta sobre as taxas de decomposição das moléculas de iniciador. Portanto, os perfis radiais no consumo de iniciador, observados ao longo do reator tubular, são resultantes das distorções sofridas pelo perfil da velocidade axial de escoamento na região central deste equipamento, pois as maiores velocidades verificadas nesta região resultam em menores taxas de decomposição das moléculas de iniciador (menores tempos de residência).

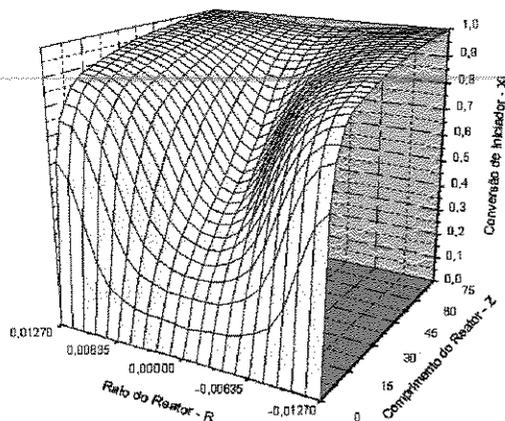


Figura 7.59 – Perfil da conversão de iniciador para 20% de solvente.

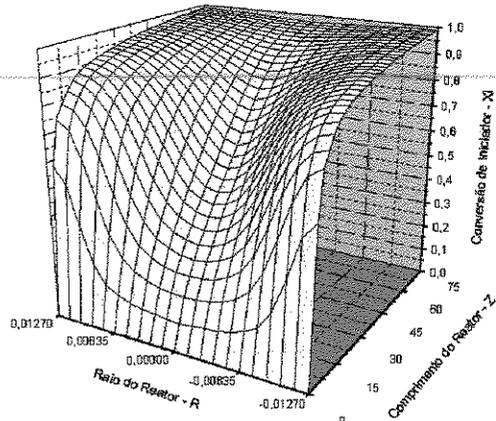


Figura 7.60 – Perfil da conversão de iniciador para 30% de solvente.

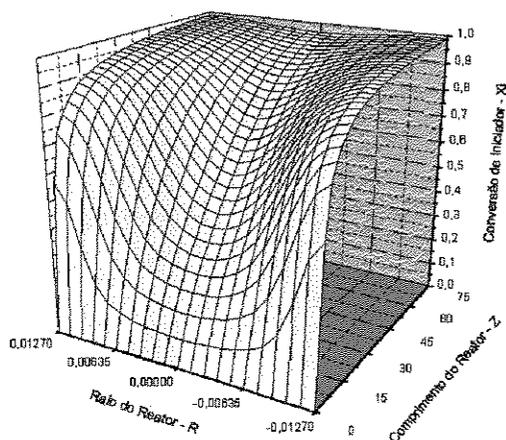


Figura 7.61 – Perfil da conversão de iniciador para 40% de solvente.

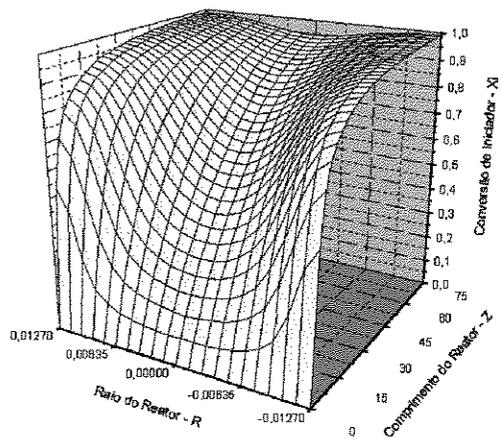


Figura 7.62 – Perfil da conversão de iniciador para 60% de solvente.

Ao contrário das taxas de decomposição das moléculas de iniciador, as taxas de consumo das moléculas monômero são diretamente influenciadas pela concentração de solvente utilizada no meio reacional, como pode ser observado na etapa da transferência de cadeia para o solvente (reações 4.g e 4.h) do mecanismo cinético considerado (seção 4.2). De acordo com esta etapa, quanto maior a concentração de solvente, maior deve ser o consumo de monômero. Porém, analisando as figuras 7.63, 7.64, 7.65 e 7.66, todas referentes à conversão de monômero ao longo do reator tubular, verifica-se que a utilização de maiores concentrações de solvente no meio reacional, resulta em menores valores de conversão das moléculas de monômero em polímero. O principal motivo que faz com que este comportamento seja observado, é o pronunciamento mais acentuado do efeito gel quando utiliza-se menores quantidades de solvente no meio reacional. Outro motivo deste comportamento é que a quantidade de monômero diminui conforme aumenta-se a

quantidade de solvente no meio reacional, dificultando a obtenção de altos valores de conversão. Observando as curvas de conversão de monômero (figuras 7.63, 7.64, 7.65 e 7.66) na região central do reator tubular, verifica-se que quando baixas concentrações de solvente são utilizadas, tem-se uma autoaceleração da reação muito mais significativa nesta região do equipamento, favorecida pela maior distorção do perfil da velocidade axial de escoamento nestes casos, (figuras 7.51, 7.52, 7.53 e 7.54). Na região da parede deste equipamento também é possível verificar este comportamento, porém não tão claramente quanto na região central.

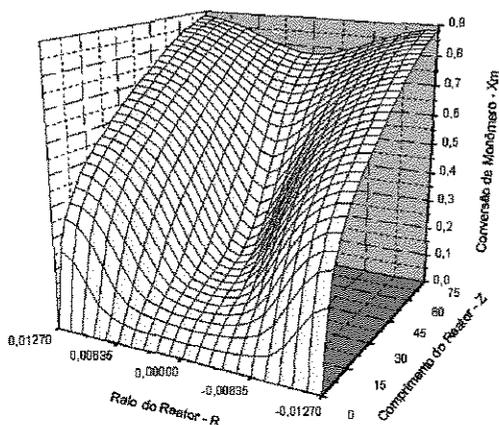


Figura 7.63 – Perfil da conversão de monômero para 20% de solvente.

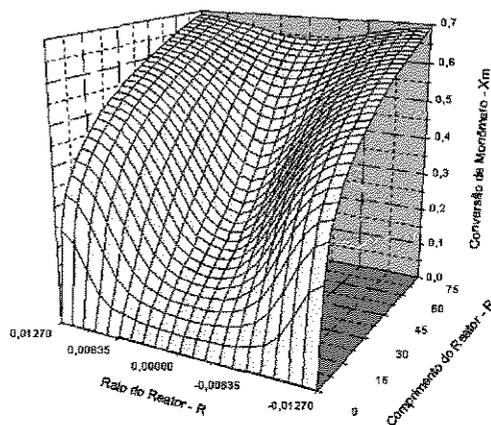


Figura 7.64 – Perfil da conversão de monômero para 30% de solvente.

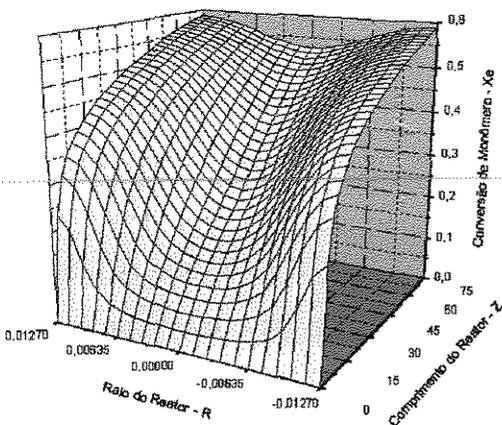


Figura 7.65 – Perfil da conversão de monômero para 40% de solvente.

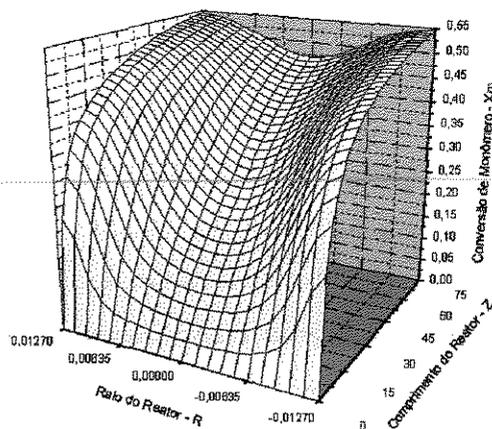


Figura 7.66 – Perfil da conversão de monômero para 60% de solvente.

Conforme foi citado na seção anterior, o efeito gel é um fenômeno cinético que se pronuncia em meios relacionais poliméricos devido à limitação difusional das moléculas presentes neste meio reacional. Esta limitação difusional é causada pela ação conjunta do

peso molecular médio ponderal das cadeias poliméricas, da temperatura e do volume livre do meio reacional, e resulta em um aumento do consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação.

Como pode ser observado nas equações 4.3 e 4.5, a velocidade específica da reação de propagação é aproximadamente 500000 vezes maior que a velocidade específica da reação de transferência de cadeia para o solvente. Então, apesar do aumento do consumo das moléculas de monômero pelas reações de transferência de cadeia para o solvente quando utiliza-se maiores concentrações de solvente, o aumento do consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação, devido ao pronunciamento mais acentuado do efeito gel quando menores concentrações de solvente são utilizadas, é muito maior que o consumo destas moléculas pelas reações de transferência de cadeia para o solvente. Portanto, como observado nas figuras 7.63, 7.64, 7.65 e 7.66, o aumento da quantidade de solvente no meio reacional resulta no pronunciamento mais ameno do efeito gel, e conseqüentemente, em menores conversões das moléculas de monômero em polímero.

A diferença dos perfis de temperatura desenvolvidos ao longo do reator tubular quando diferentes quantidades de solvente são utilizadas no meio reacional, verificada nas figuras 7.67, 7.68, 7.69 e 7.70, é uma consequência das diferentes taxas de consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação, pois considera-se que estas reações são responsáveis pela liberação de praticamente todo o calor da reação de polimerização. Por este motivo, o calor liberado pelas reações das outras etapas do mecanismo reacional considerado são desprezadas no modelo matemático desenvolvido (balanço de energia). Além do calor liberado pelas reações de propagação, a velocidade com que a mistura reacional escoia através do reator tubular (figuras 7.51, 7.52, 7.53 e 7.54) também influencia no desenvolvimento dos perfis de temperatura, pois a velocidade influencia a taxa com que o calor gerado é retirado pela camisa de resfriamento do reator.

Observando as figuras 7.67, 7.68, 7.69 e 7.70, nota-se que quando menores concentrações de solvente são utilizadas no meio reacional, maior é o acúmulo de calor na região central do reator tubular, pois nestes casos, maiores velocidades axiais de escoamento da mistura reacional e maiores taxas de consumo de monômero pelas reações de propagação, são verificadas nesta região do equipamento.

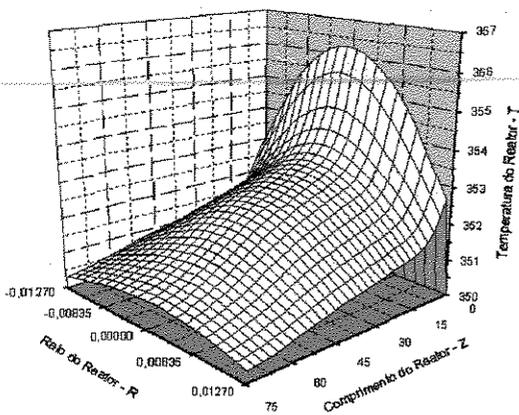


Figura 7.67 – Perfil da temperatura do reator para 20% de solvente.

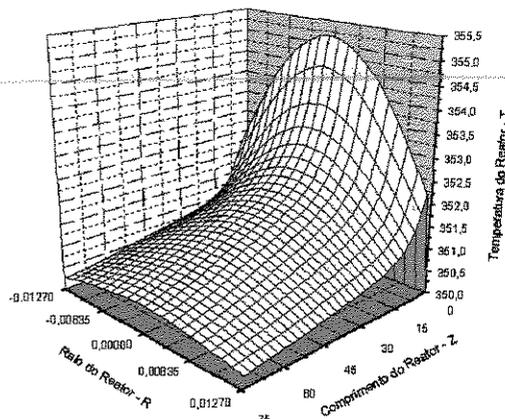


Figura 7.68 – Perfil da temperatura do reator para 30% de solvente.

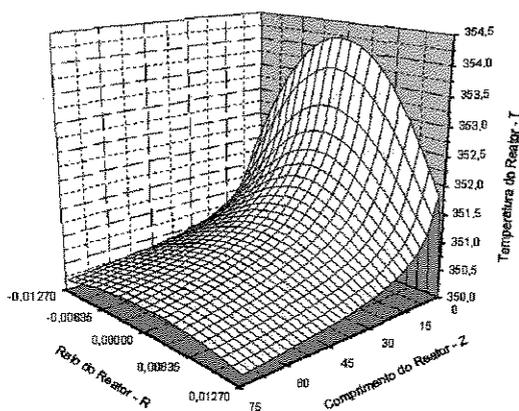


Figura 7.69 – Perfil da temperatura do reator para 40% de solvente.

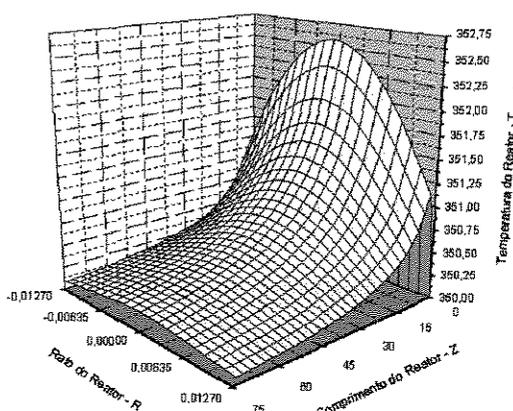


Figura 7.70 – Perfil da temperatura do reator para 60% de solvente.

Em reações de polimerização em solução, a presença de solvente no meio reacional afeta significativamente o peso molecular do polímero produzido. Conforme o mecanismo reacional considerado, apresentado na seção 4.2, as moléculas de solvente participam da reação de polimerização através das reações de transferência de cadeia ao solvente. Estas reações consistem inicialmente na transferência do centro ativo das macromoléculas em crescimento para as moléculas de solvente (reação 4.g) presentes no meio reacional. Em seguida, estas moléculas de solvente, agora ativas, reagem com as moléculas de monômero estáveis, fornecendo um novo radical primário, ou seja, uma nova cadeia polimérica em crescimento (reação 4.h). Conforme o mecanismo reacional considerado (seção 4.2), estas reações de transferência de cadeia também ocorrem com as moléculas de monômero (reações 4.e e 4.f), porém de forma menos expressiva que as reações de transferência de cadeia para as moléculas de solvente. Portanto, as reações de

transferência de cadeia tanto para as moléculas de solvente como para as de monômero, atuam como reações de terminação de cadeia, porém, sem afetar o número de macromoléculas ativas presentes no meio reacional, pois tem-se a substituição de uma macromolécula ativa com comprimento de cadeia ' n ', por outra com comprimento de cadeia ' 1 '. Esta terminação prematura das cadeias poliméricas resulta na redução do comprimento médio e, conseqüentemente, do peso médio das mesmas.

Analisando as figuras 7.71, 7.72, 7.73 e 7.74, todas referentes ao peso molecular médio ponderal do polímero produzido, verifica-se que o aumento da quantidade de solvente no meio reacional resulta em uma diminuição significativa do tamanho da cadeia polimérica formada. De acordo com a reação 4.g do mecanismo cinético considerado, uma macromolécula em crescimento com comprimento de cadeia ' n ', cujo peso molecular é ' $n \cdot P_{Me}$ ', tem seu centro ativo extinto, devido à transferência deste para uma molécula do solvente. Esta molécula, por sua vez, reage com uma molécula de monômero, dando origem a uma nova cadeia polimérica ativa com comprimento de cadeia igual a ' 1 ' (reação 4.g). Então, quanto maior a concentração de solvente, ou seja, quanto maior o número de moléculas de solvente presentes no meio reacional, maior é o número das reações de transferência de cadeia para este reagente, e conseqüentemente, menores são os pesos moleculares médio numérico e ponderal do polímero produzido. Esta diminuição do tamanho médio, e conseqüentemente, do peso médio das cadeias poliméricas formadas, com o aumento da concentração de solvente, reduz a viscosidade da mistura reacional, o que favorece o desenvolvimento de perfis radiais mais homogêneos da velocidade axial de escoamento das moléculas, como observado nas figuras 7.51, 7.52, 7.53 e 7.54.

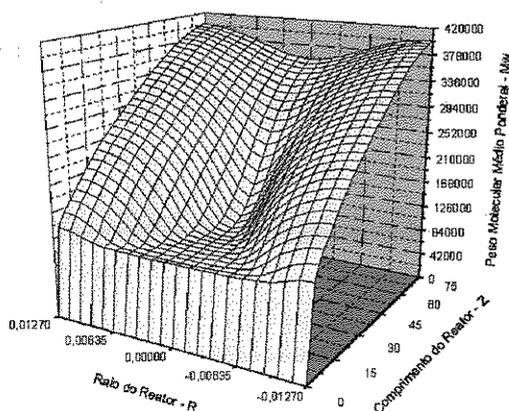


Figura 7.71 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 20% de solvente.

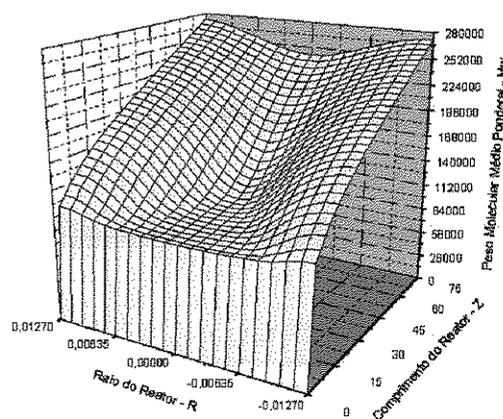


Figura 7.72 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 30% de solvente.

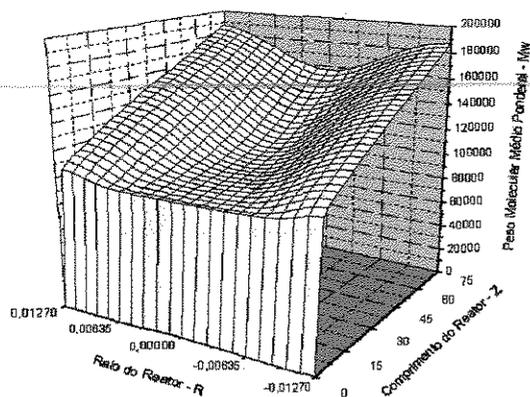


Figura 7.73 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 40% de solvente.

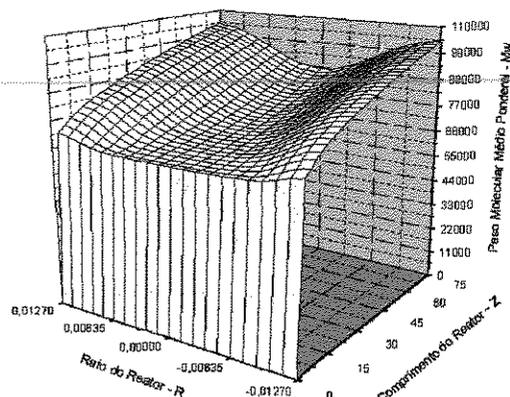


Figura 7.74 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para 60% de solvente.

Conforme foi comentado anteriormente, o efeito gel é um fenômeno cinético causado pela ação conjunta do peso molecular médio ponderal das cadeias poliméricas, da temperatura e do volume livre do meio reacional. À medida que a reação prossegue, tem-se um aumento do peso molecular do polímero e, conseqüentemente, uma redução do volume livre da mistura reacional. Como o volume livre corresponde ao espaço do meio reacional utilizado pelas moléculas para se difundirem e proporcionarem o acontecimento das reações químicas do mecanismo cinético considerado, tem-se um aumento da limitação difusional das moléculas com o desenvolvimento destas reações. Então, quanto maior a quantidade de solvente utilizada na reação, menor o peso molecular das cadeias poliméricas, maior o volume livre do meio reacional e, portanto, menor é o pronunciamento do efeito gel.

Comparando os perfis da conversão de monômero (figuras 7.63, 7.64, 7.65 e 7.66) e peso molecular médio ponderal do polímero (figuras 7.71, 7.72, 7.73 e 7.74), desenvolvidos ao longo do reator tubular, para as mesmas quantidades de solvente utilizadas na reação, nota-se que quando maiores pesos moleculares são obtidos, tem-se um maior pronunciamento do efeito gel no meio reacional. Conforme foi comentado anteriormente, o efeito gel causa um aumento nas taxas das reações de propagação (autoaceleração), fazendo com que as cadeias poliméricas em crescimento aumentem rapidamente seu comprimento e, conseqüentemente, sua massa. De acordo com o mecanismo reacional apresentado na seção 4.2, o aumento da taxa de consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação, apenas causa um aumento no comprimento das cadeias poliméricas em crescimento (peso molecular médio ponderal),

não alterando o número das mesmas presentes no meio reacional (peso molecular médio numérico). Com isso, espera-se um aumento do índice de polidispersão do polímero produzido, pois esta propriedade é determinada dividindo-se o peso molecular médio ponderal pelo numérico, ambos do polímero produzido.

Observando as figuras 7.75, 7.76, 7.77 e 7.78, todas referentes à evolução do índice de polidispersão do polímero produzido ao longo do reator tubular, nota-se que o aumento da concentração de solvente reduz a polidispersidade do polímero, pois tem-se uma redução do peso molecular médio ponderal do mesmo, um aumento do volume livre do meio reacional e, conseqüentemente, uma redução no pronunciamento do efeito gel.

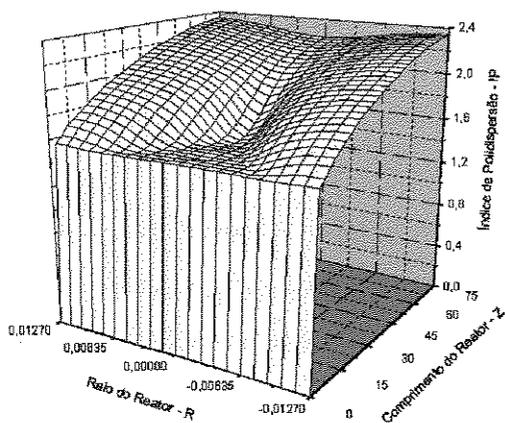


Figura 7.75 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 20% de solvente.

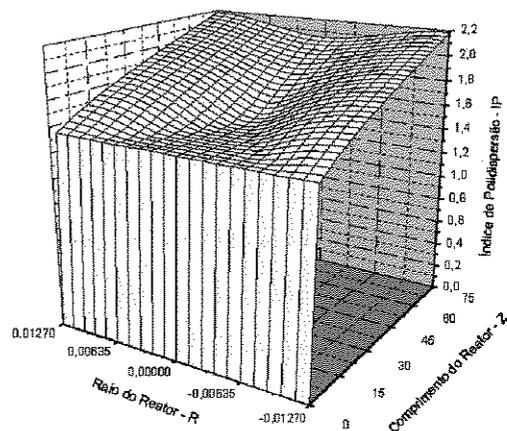


Figura 7.76 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 30% de solvente.

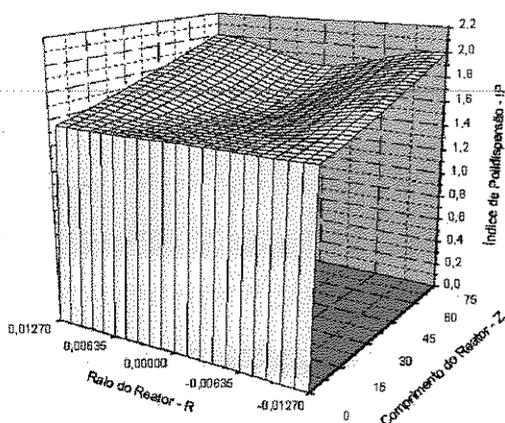


Figura 7.77 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 40% de solvente.

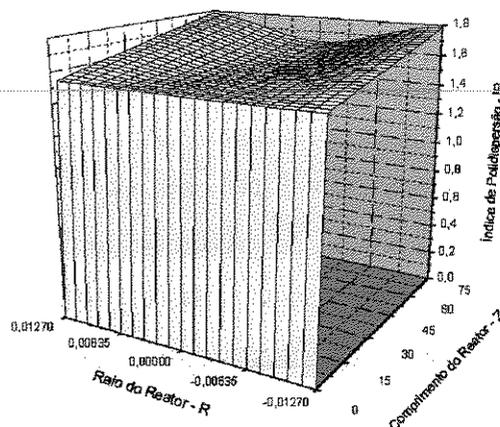


Figura 7.78 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para 60% de solvente.

Finalmente, a última análise realizada nesta seção, é influência da concentração de solvente utilizada na reação de polimerização sobre a densidade da mistura reacional. Como pode ser observado nas figuras 7.79, 7.80, 7.81 e 7.82, os perfis da densidade da mistura reacional, desenvolvidos ao longo do reator tubular, são idênticos aos perfis da conversão do monômero em polímero (figuras 7.63, 7.64, 7.65 e 7.66). De acordo com a equação utilizada para o cálculo da densidade da mistura reacional (equação 4.7), este parâmetro físico é dependente da temperatura do meio reacional e das frações mássicas de monômero, solvente e polímero, onde a densidade é calculada somando-se as densidades individuais de cada um dos componentes do sistema (equações 4.8, 4.9 e 4.10), ponderadas pelas respectivas frações mássicas. Analisando as equações utilizadas para o cálculo das densidades individuais de cada um dos componentes do sistema, verifica-se que para uma mesma temperatura, o solvente apresenta a menor densidade, enquanto que o polímero apresenta a maior densidade. Segundo as equações 4.8, 4.9 e 4.10, o aumento da temperatura causa uma diminuição na densidade da mistura reacional.

Como a variação da fração mássica de solvente durante o curso da reação é insignificante, a densidade da mistura reacional é fortemente dependente apenas da fração mássica de polímero presente no meio, que nada mais é do que uma medida indireta da conversão molar de monômero. Por este motivo, a evolução da densidade da mistura reacional é idêntica à evolução da conversão de monômero ao longo do reator tubular. Portanto, assim como nos perfis da conversão de monômero ao longo deste equipamento, o aumento da concentração de solvente resulta no desenvolvimento de perfis radiais menos acentuados da densidade da mistura reacional.

Outra consequência do aumento da concentração de solvente no meio reacional é a redução dos valores da densidade. Quanto maior a fração de solvente no meio reacional, menor é a fração de monômero, e conseqüentemente, menor é a fração de polímero. Por este motivo, de acordo com a equação 4.7, quanto maior a quantidade de solvente utilizada na reação de polimerização, menor é a densidade da mistura reacional, como pode ser observado nas figuras 7.79, 7.80, 7.81 e 7.82. Apesar de maiores temperaturas serem verificadas quando menores concentrações de solvente são utilizadas, o que favorece a diminuição da densidade, menores densidades da mistura reacional são obtidas nas situações em que menores temperaturas são verificadas, ou seja, quando maiores concentrações de solvente são utilizadas. Este comportamento mostra que a densidade da

mistura reacional é um parâmetro físico muito mais dependente das frações mássicas dos componentes do sistema do que da temperatura observada no interior do equipamento. Como a densidade da mistura influencia diretamente a velocidade axial de escoamento das moléculas ao longo do reator tubular, porém de forma bem menos expressiva que a viscosidade da mistura, a diminuição da densidade com o aumento da quantidade de solvente utilizada na reação, ajuda no desenvolvimento de perfis radiais mais homogêneos da velocidade axial de escoamento das moléculas, como observado nas figuras 7.51, 7.52, 7.53 e 7.54.

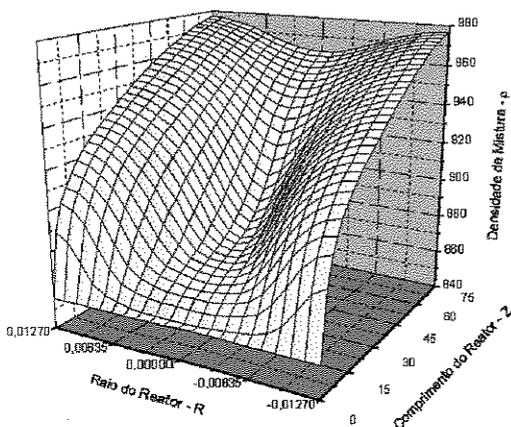


Figura 7.79 – Perfil da densidade da mistura para 20% de solvente.

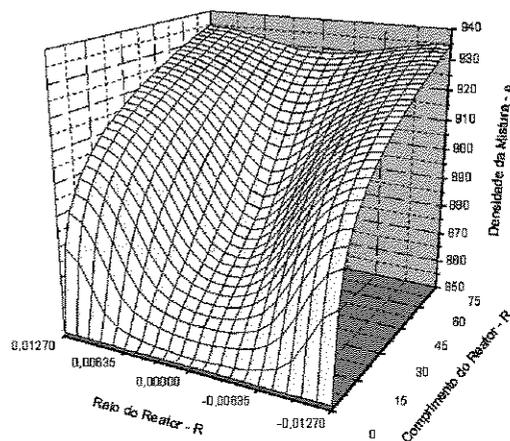


Figura 7.80 – Perfil da densidade da mistura para 30% de solvente.

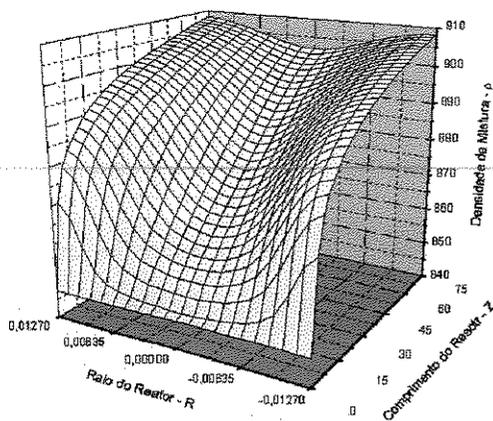


Figura 7.81 – Perfil da densidade da mistura para 40% de solvente.

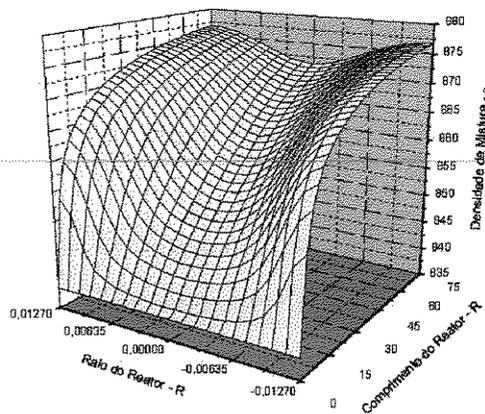


Figura 7.82 – Perfil da densidade da mistura para 60% de solvente.

7.3 – Influência da Quantidade de Iniciador

Nesta seção, será apresentada a análise da influência da quantidade de iniciador químico (*AIBN*) utilizada na reação de polimerização considerada, sobre os perfis das principais variáveis de processo, desenvolvidos ao longo de reatores tubulares isentos de pré-polimerização. Nas simulações realizadas, todos os parâmetros de entrada foram mantidos constantes, com exceção da concentração de iniciador. Os parâmetros considerados constantes encontram-se listados abaixo:

- $D_i = 0.0254$ (m)
- $L = 75.0$ (m)
- $T_\theta = T_c = 350$ (K)
- $C_{s0} = 3.5628$ (kmol/m³) → 40% (volume)
- $C_{e0} = 4.977$ (kmol/m³) → 60% (volume)
- $Q = 0.0003$ (kg/s)

As concentrações de iniciador na alimentação do reator tubular, utilizadas nas simulações, foram 0.002, 0.005 e 0.015 kmol/m³. As variáveis de processo analisadas nesta seção são as mesmas que as analisadas nas seções anteriores.

Analisando as figuras 7.83, 7.84 e 7.85, todas referentes à evolução da velocidade axial de escoamento das moléculas ao longo do reator tubular, verifica-se que os perfis parabólicos obtidos na entrada deste equipamento, são exatamente os mesmos para as três situações simuladas. Este comportamento mostra que a quantidade de iniciador utilizada no meio reacional não influencia diretamente a velocidade axial de escoamento da mistura reacional. Como a velocidade axial de escoamento é diretamente dependente da densidade e da viscosidade da mistura reacional, conclui-se que estes parâmetros físicos também não dependem diretamente da concentração de iniciador utilizada na reação de polimerização. Portanto, a velocidade axial de escoamento é um parâmetro do sistema que depende quase que exclusivamente da fração mássica de polímero, pois este é o parâmetro que mais influencia a densidade (equação 4.7) e a viscosidade da mistura reacional (equação 4.11).

Observando as figuras 7.83, 7.84 e 7.85, nota-se que o aumento da concentração de iniciador na alimentação do reator tubular, resulta na antecipação do ponto, na região central do equipamento, em que a velocidade axial de escoamento atinge seu máximo valor. Além disso, com o aumento da concentração de iniciador, fica evidente a tendência que o perfil radial da velocidade axial de escoamento apresenta em retornar à forma parabólica inicial, uma vez que perfis radiais menos acentuados da viscosidade da mistura reacional se desenvolvem ao longo deste equipamento, como pode ser observado nas figuras 7.86, 7.87, e 7.88.

A antecipação do ponto, na região central do reator, em que a velocidade axial de escoamento atinge seu máximo valor, ocorre devido à evolução mais rápida da viscosidade da mistura nesta região do equipamento, quando maiores concentrações de iniciador são utilizadas, como pode ser observado nas figuras 7.86, 7.87, e 7.88. Na região da parede do reator, nota-se que a evolução da viscosidade da mistura, para os três casos simulados, é praticamente a mesma. Os perfis da viscosidade da mistura reacional, assim como da velocidade axial de escoamento das moléculas, serão melhor compreendidos após a apresentação dos perfis da conversão de iniciador e monômero, da temperatura do meio reacional e do peso molecular médio ponderal do polímero produzido, desenvolvidos ao longo do reator tubular.

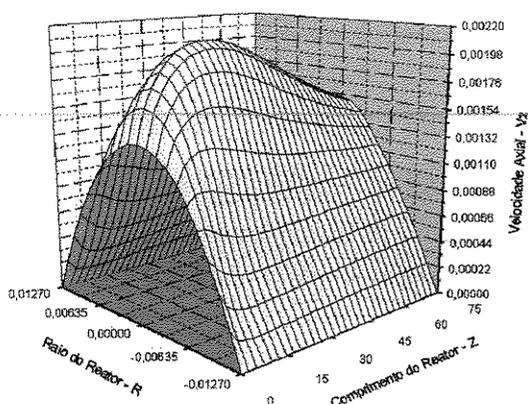


Figura 7.83 – Perfil da velocidade axial da mistura para $C_{i_0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

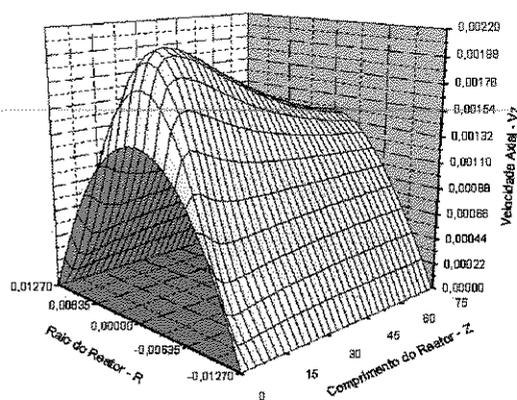


Figura 7.84 – Perfil da velocidade axial da mistura para $C_{i_0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

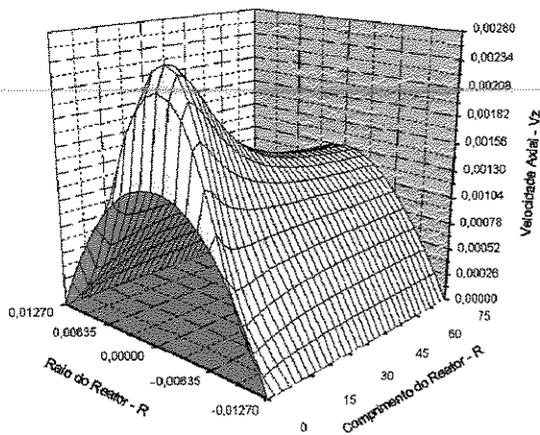


Figura 7.85 – Perfil da velocidade axial da mistura para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

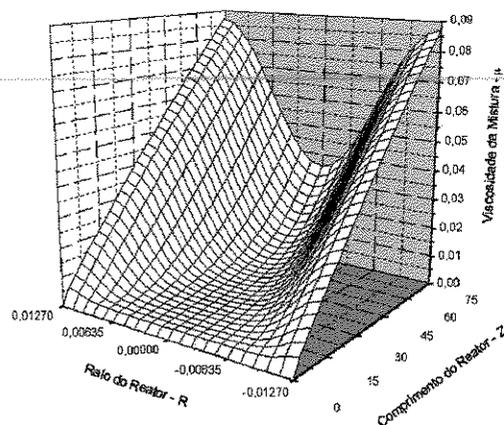


Figura 7.86 – Perfil da viscosidade da mistura para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

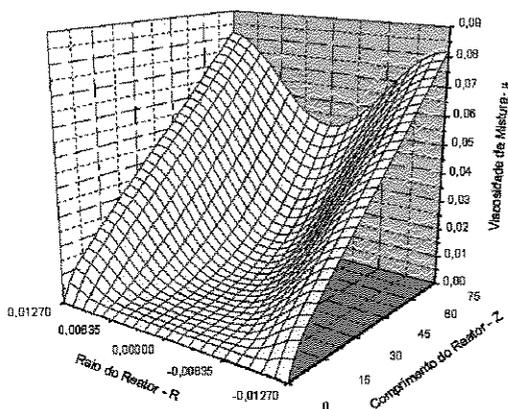


Figura 7.87 – Perfil da viscosidade da mistura para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

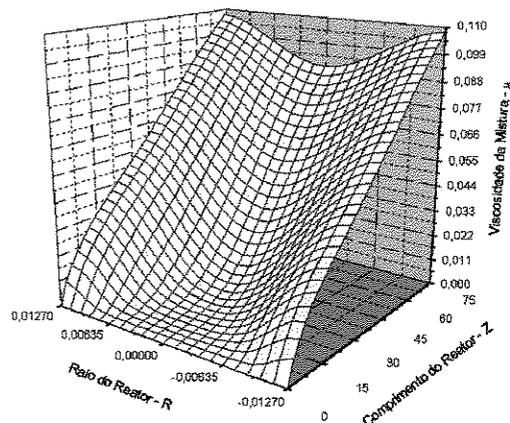


Figura 7.88 – Perfil da viscosidade da mistura para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

Os perfis de decomposição das moléculas de iniciador em radicais ativos, ou seja, da conversão de iniciador ao longo do reator tubular, quando varia-se a concentração deste reagente no meio reacional, apresentados nas figuras 7.89, 7.90 e 7.91, demonstram que o aumento da concentração de iniciador na alimentação do reator resulta em maiores taxas de decomposição na região central deste equipamento. Isto que faz com que perfis radiais menos acentuados da conversão de iniciador se desenvolvam ao longo do reator tubular. Na região da parede do reator, verifica-se praticamente o mesmo comportamento para a conversão de iniciador nas três condições operacionais simuladas, onde altos valores de conversão são rapidamente atingidos.

Conforme a cinética de decomposição das moléculas de iniciador (reação 4.a), o aumento da concentração do mesmo, utilizada na reação de polimerização, aumenta também a concentração de radicais ativos no meio reacional. Consequentemente, este

aumento da concentração de radicais resulta em um aumento no consumo das moléculas de monômero pelas reações de iniciação química (reação 4.b). Analisando as figuras 7.92, 7.93 e 7.94, verifica-se que o aumento da concentração de iniciador na alimentação do reator tubular resulta em maiores conversões das moléculas de monômero em polímero na saída do reator tubular. Além disso, assim como verificado nos perfis da conversão de iniciador (figuras 7.89, 7.90 e 7.91), o aumento da concentração de iniciador também resulta no desenvolvimento de perfis radiais menos acentuados da conversão de monômero ao longo do reator tubular.

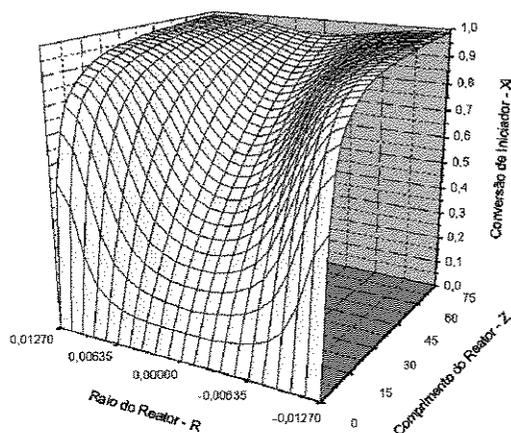


Figura 7.89 – Perfil da conversão de iniciador para $C_{i_0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

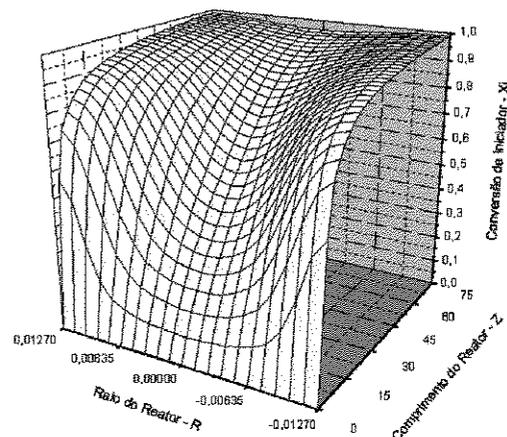


Figura 7.90 – Perfil da conversão de iniciador para $C_{i_0} = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

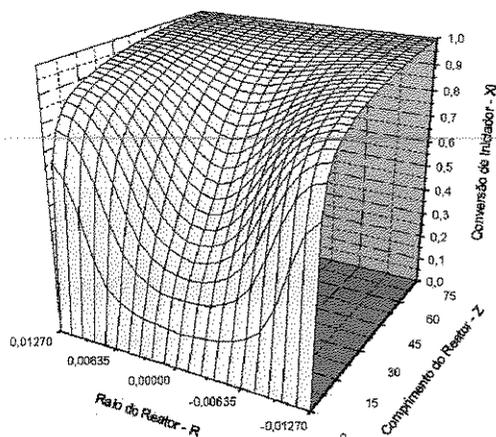


Figura 7.91 – Perfil da conversão de iniciador para $C_{i_0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

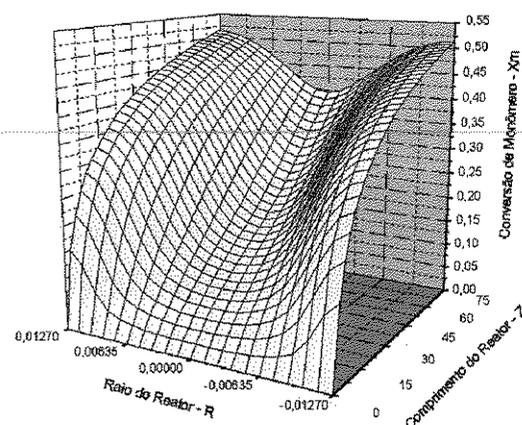


Figura 7.92 – Perfil da conversão de monômero para $C_{i_0} = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

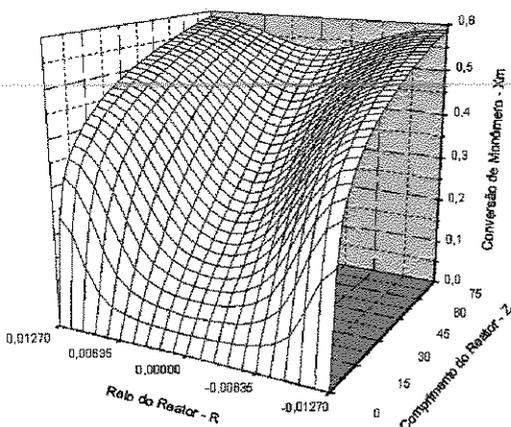


Figura 7.93 – Perfil da conversão de monômero para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

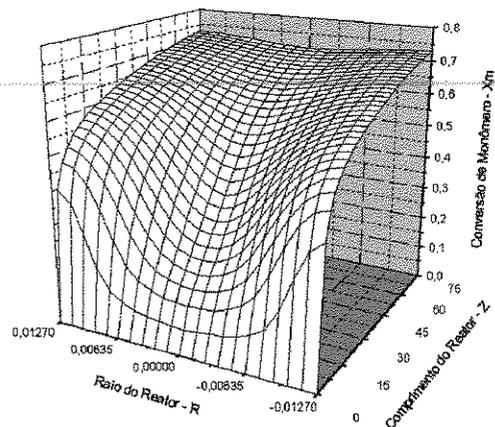


Figura 7.94 – Perfil da conversão de monômero para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

De acordo com a etapa de iniciação química do mecanismo cinético considerado (reações 4.a e 4.b), apresentado na seção 4.2, o aumento da concentração de iniciador resulta no aumento da taxa de consumo de monômero devido a grande quantidade de radicais ativos presentes no meio reacional. Como produto desta etapa reacional, tem-se os radicais primários, ou seja, novas cadeias poliméricas ativas com apenas uma unidade de monômero em sua estrutura molecular. Portanto, o aumento da concentração de iniciador utilizada na reação de polimerização resulta no aumento da concentração de cadeias poliméricas ativas no meio reacional.

Com o aumento da concentração de cadeias poliméricas ativas no meio reacional, tem-se um aumento da taxa de propagação das moléculas de monômero (reação 4.d) e, conseqüentemente, tem-se um aumento da taxa de geração de calor devido a alta exotermicidade da reação de polimerização considerada. Observando as figuras 7.95, 7.96 e 7.97, todas referentes à evolução da temperatura ao longo do reator tubular, verifica-se que quando altas concentrações de iniciador são utilizadas no meio reacional, maior é o acúmulo de calor na região central no início do reator, resultando na elevação da temperatura nesta região do equipamento. Este aumento da temperatura no início do reator deve-se ao característico comportamento das reações de poliadição, onde o crescimento das cadeias poliméricas ocorre de forma extremamente rápida, definindo a ordem de grandeza dos pesos moleculares do polímero logo nos primeiros instantes da reação.

Devido à grande sensibilidade que a reação de decomposição das moléculas de iniciador apresenta com a temperatura (reação 4.a), a maior geração de calor pela reação de

polimerização no início do reator tubular, mais precisamente na região central, quando maiores quantidades de iniciador são utilizadas no meio reacional (figuras 7.95, 7.96 e 7.97), resulta no aumento da taxa de decomposição do iniciador nesta região do equipamento. Este aumento na taxa de decomposição das moléculas de iniciador na região central no início do reator, é o principal motivo que faz com que perfis radiais menos acentuados da conversão de iniciador e, conseqüentemente, da conversão das moléculas de monômero em polímero, e da viscosidade da mistura reacional, sejam observados ao longo do reator quando aumenta-se a concentração de iniciador utilizada na reação de polimerização.

Outro motivo que faz com que esta redução nos perfis radiais destes parâmetros seja observada, são as condições operacionais consideradas nas simulações, onde verifica-se um consumo quase que total do iniciador no três casos, principalmente no caso em que a concentração inicial de iniciador é 0.015 kmol/m^3 . Uma consequência desta redução nos perfis radiais da conversão de iniciador e monômero, e conseqüentemente, da viscosidade da mistura reacional, com o aumento da concentração de iniciador, é a tendência que o perfil radial da velocidade axial de escoamento das moléculas apresenta em retornar à forma parabólica inicial, observado nas figuras 7.83, 7.84 e 7.85, principalmente na situação em que $C_{i0} = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

De acordo com as explicações apresentadas na seção anterior, a densidade da mistura reacional é um parâmetro fortemente dependente da conversão das moléculas de monômero em polímero. De acordo com a equação utilizada para estimar a densidade da mistura reacional (equação 4.7), a variação da concentração de iniciador não apresenta uma influência direta sobre este parâmetro físico. Observando as figuras 7.98, 7.99 e 7.100, verifica-se que a densidade da mistura apresenta exatamente o mesmo comportamento dos perfis da conversão de monômero, desenvolvidos ao longo do reator tubular, assim como nas seções anteriores. Nos casos em que maiores quantidades de iniciador são utilizadas na reação de polimerização, nota-se, além do desenvolvimento de perfis radiais menos acentuados ao longo do reator, um aumento na densidade da mistura devido aos maiores valores da conversão de monômero obtidos nestes casos (figuras 7.92, 7.93 e 7.94), apesar do conseqüente aumento da temperatura do meio reacional (figuras 7.95, 7.96 e 7.97).

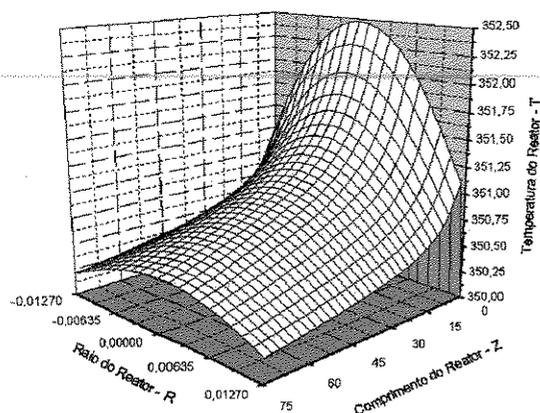


Figura 7.95 – Perfil da temperatura do reator para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

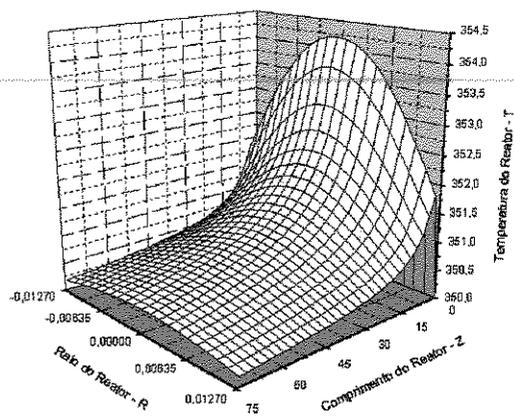


Figura 7.96 – Perfil da temperatura do reator para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

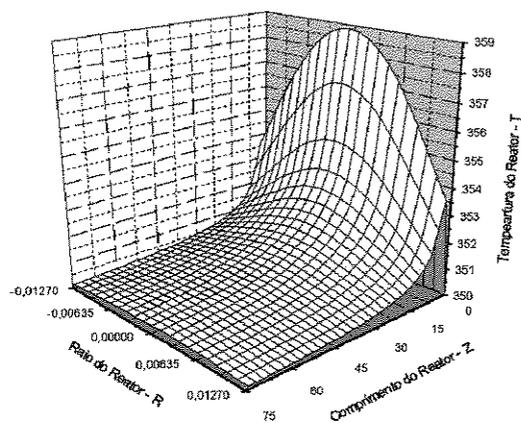


Figura 7.97 – Perfil da temperatura do reator para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

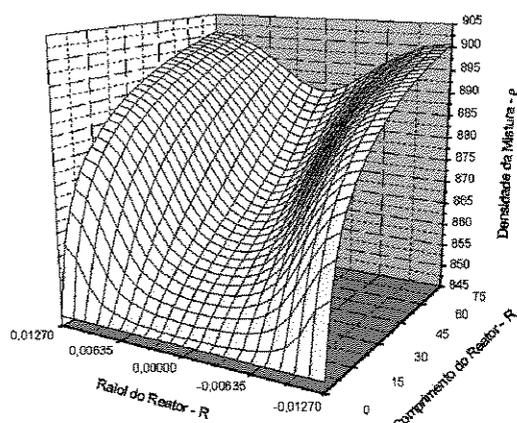


Figura 7.98 – Perfil da densidade da mistura para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

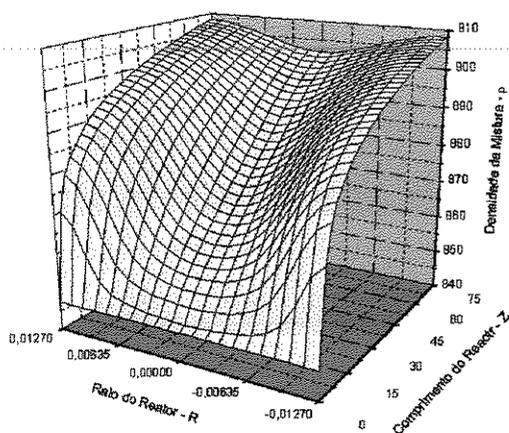


Figura 7.99 – Perfil da densidade da mistura para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

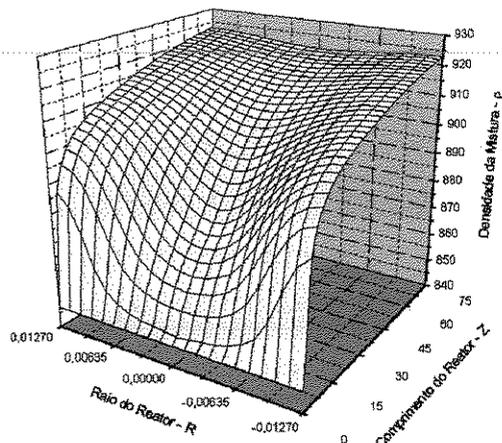


Figura 7.100 – Perfil da densidade da mistura para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

Conforme foi comentado anteriormente, o aumento da concentração de iniciador utilizada na reação de polimerização resulta no aumento da concentração de cadeias poliméricas ativas presentes no meio reacional. Com isso, aumenta também a probabilidade de que as extremidades de duas macromoléculas ativas se encontrem e proporcionem a ocorrência da reação de terminação por combinação (reação 4.i), resultando no aumento da taxa desta reação. A consequência do aumento na taxa de terminação das macromoléculas é a diminuição do tempo de vida destas, ou seja, o tempo no qual elas permanecem ativas no meio reacional para proporcionar seu crescimento através das reações de propagação. Isto faz com que no final da reação, macromoléculas com um comprimento de cadeia reduzido sejam obtidas. Analisando as figuras 7.101, 7.102 e 7.103, verifica-se que o aumento da concentração de iniciador utilizada na reação, de 0.002 para 0.015 kmol/m³, resulta em cadeias poliméricas com um peso molecular médio ponderal inferior. Além disso, nota-se o desenvolvimento de perfis radiais bem menos acentuados ao longo do reator tubular para esta propriedade do polímero. Os mesmos comportamentos (redução do valor e dos perfis radiais desenvolvidos) também são observados com o peso molecular médio numérico do polímero produzido.

Observando as figuras 7.104, 7.105 e 7.106, nota-se uma significativa redução do índice de polidispersão do polímero produzido com o aumento da concentração de iniciador utilizada na reação de polimerização. Além disso, como o índice de polidispersão é diretamente dependente dos pesos moleculares médios do polímero, também verifica-se uma considerável redução nos perfis radiais desta propriedade, desenvolvidos ao longo do reator tubular, quando aumenta-se a concentração de iniciador.

O aumento do índice de polidispersão, verificado principalmente nas condições operacionais em que menores concentrações de iniciador são utilizadas (figuras 7.104, 7.105 e 7.106), indica que as cadeias poliméricas aumentaram mais o seu peso do que o seu número no meio reacional, ou seja, que as reações de propagação das moléculas de monômero (reação 4.d) foram muito mais significativas que as reações de iniciação química (reação 4.b), o que caracteriza a ocorrência do fenômeno do efeito gel na solução polimérica. Conforme foi explicado anteriormente, o efeito gel é um fenômeno cinético que depende do peso molecular médio ponderal das cadeias poliméricas, da temperatura e do volume livre do meio reacional. Quando o reator tubular é operado com baixas concentrações de iniciador, verifica-se a formação de cadeias poliméricas com um elevado

peso molecular (figuras 7.101, 7.102 e 7.103), o que favorece o emaranhamento das mesmas e consequentemente, a redução do volume livre do meio reacional. Outro fator que favorece o desenvolvimento do efeito gel quando baixas concentrações de iniciador são utilizadas, são as baixas temperaturas verificadas no reator, devido às menores conversões de monômero obtidas nestas condições operacionais, o que indica que menores taxas de decomposição das moléculas de iniciador ocorrem nestas condições operacionais. Analisando as figuras 7.92, 7.93 e 7.94, observa-se um aumento na taxa de consumo de monômero, principalmente na região central do reator tubular, causado pelas maiores viscosidades obtidas nesta região, e consequentemente, pelas menores velocidades axiais.

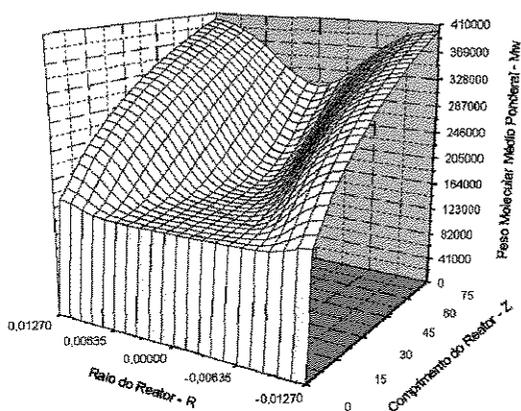


Figura 7.101 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

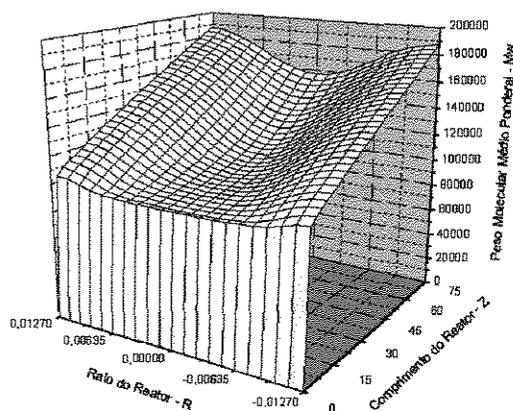


Figura 7.102 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

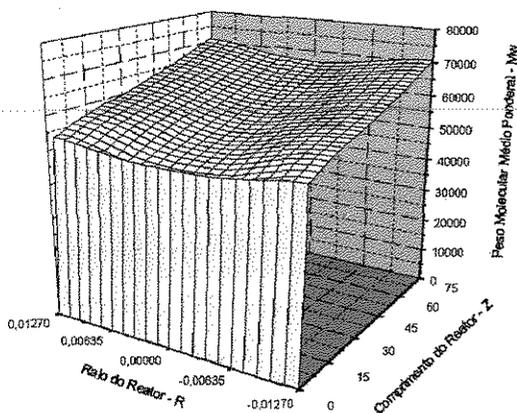


Figura 7.103 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

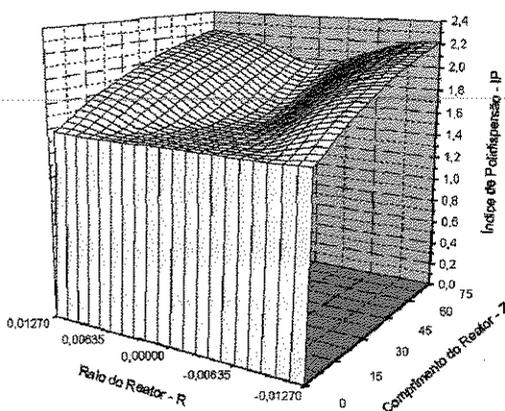


Figura 7.104 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $Ci_0 = 0.002 \text{ kmol/m}^3$.

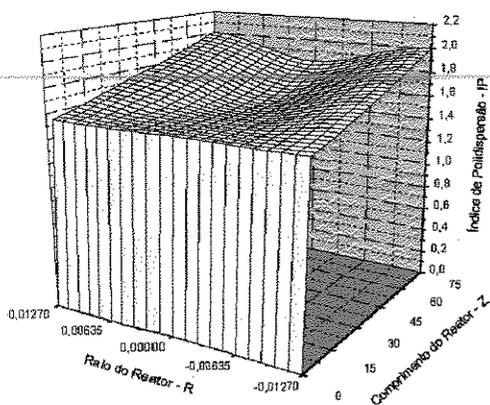


Figura 7.105 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $Ci_0 = 0.005 \text{ kmol/m}^3$.

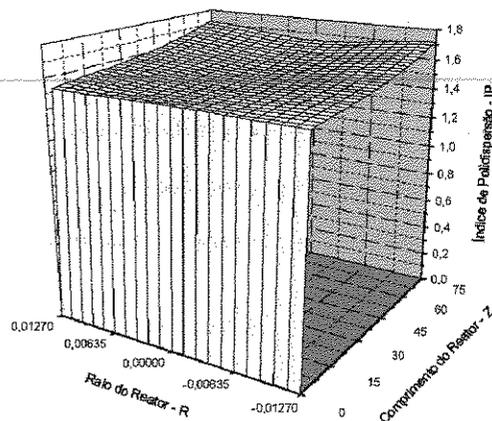


Figura 7.106 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $Ci_0 = 0.015 \text{ kmol/m}^3$.

7.4 – Influência da Temperatura

Esta seção apresenta a análise da influência da temperatura do meio reacional sobre os perfis das principais variáveis de processo, desenvolvidos ao longo de reatores tubulares isentos de pré-polimerização. Nas simulações realizadas, todos os parâmetros de entrada foram mantidos constantes, com exceção das temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento do reator tubular. Em cada uma das condições operacionais utilizadas nas simulações, a temperatura da camisa de resfriamento do reator foi considerada igual à temperatura de alimentação do mesmo. Os parâmetros considerados constantes encontram-se listados abaixo:

- $Di = 0.0254 \text{ (m)}$
- $L = 75.0 \text{ (m)}$
- $Ci_0 = 0.005 \text{ (kmol/m}^3\text{)}$
- $Cs_0 = 2.6775 \text{ à } 345 \text{ K} / 2.6721 \text{ à } 350 \text{ K} / 2.6667 \text{ à } 355 \text{ K (kmol/m}^3\text{)} \rightarrow 30\% \text{ (volume)}$
- $Ce_0 = 5.8317 \text{ à } 345 \text{ K} / 5.8066 \text{ à } 350 \text{ K} / 5.7816 \text{ à } 355 \text{ K (kmol/m}^3\text{)} \rightarrow 70\% \text{ (volume)}$
- $Q = 0.0003 \text{ (kg/s)}$

As temperaturas de alimentação do reator tubular, assim como as temperaturas da camisa de resfriamento deste equipamento, utilizadas em cada uma das simulações, foram 345, 350 e 355 K. Observando as condições operacionais apresentadas anteriormente, verifica-se para cada temperatura utilizada nas simulações, nota-se uma ligeira diminuição

nas valores das concentrações de solvente e monômero, pois com o aumento da temperatura, tem-se uma diminuição nos valores das densidades de cada um destes reagentes. Com o aumento da temperatura do meio reacional, tem-se um ligeiro aumento do volume ocupado por uma mesma quantidade de massa para qualquer espécie química, o que resulta na diminuição da concentração molar da mesma.

Analisando as figuras 7.107, 7.108 e 7.109, todas referentes à velocidade axial de escoamento das moléculas ao longo do reator tubular, verifica-se que na entrada do reator, onde o perfil de velocidade ainda é parabólico, o aumento da temperatura do meio reacional causa um ligeiro aumento na velocidade axial de escoamento da mistura na região central do equipamento, como pode ser observado na tabela a seguir:

Tabela 7.2 – Velocidade axial de escoamento em função da temperatura do meio reacional.

<i>Temperatura do Meio Reacional (K)</i>	<i>% de Solvente</i>	<i>Raio do Reator (m)</i>	<i>Comprimento do Reator (m)</i>	<i>Velocidade Axial de Escoamento (m/s)</i>
345	30	0.0	0.0	0.00139
350	30	0.0	0.0	0.00139
355	30	0.0	0.0	0.00140

Este comportamento acontece devido à relação inversamente proporcional que a viscosidade e densidade da mistura apresentam com a temperatura. Como a velocidade axial de escoamento apresenta uma relação inversamente proporcional a estes dois parâmetros físicos, deve-se esperar um aumento da velocidade com o aumento da temperatura do meio reacional. Analisando ainda as figuras 7.107, 7.108 e 7.109, observa-se um comportamento semelhante ao observado na seção anterior com o aumento da concentração de iniciador. O aumento da temperatura do meio reacional resulta na antecipação do ponto, na região central do equipamento, em que a velocidade axial de escoamento atinge seu máximo valor. Além disso, com o aumento da temperatura do meio reacional, fica evidente a tendência que o perfil radial da velocidade axial de escoamento apresenta em retornar à forma parabólica inicial, uma vez que perfis radiais menos acentuados da viscosidade da mistura reacional se desenvolvem ao longo deste equipamento, como pode ser observado nas figuras 7.110, 7.111, e 7.112.

Observando a evolução da viscosidade da mistura reacional (figuras 7.110, 7.111, e 7.112.) ao longo do reator tubular, verifica-se que na região da parede, aumentando a temperatura do meio de 345 para 350, tem-se um aumento da viscosidade, porém, aumentando a temperatura do meio de 350 para 355, tem-se uma diminuição da viscosidade. Este comportamento é um reflexo da variação dos perfis de conversão de iniciador e monômero desenvolvidos ao longo do reator quando varia-se a temperatura do meio reacional. Outro comportamento verificado na evolução da viscosidade da mistura ao longo deste equipamento, é a redução dos perfis radiais desenvolvidos. Assim como na seção anterior, os perfis da viscosidade da mistura reacional e da velocidade axial de escoamento das moléculas, serão melhor compreendidos após a apresentação dos perfis da conversão de iniciador e monômero, da temperatura do reator e do peso molecular médio ponderal do polímero produzidos ao longo do reator tubular.

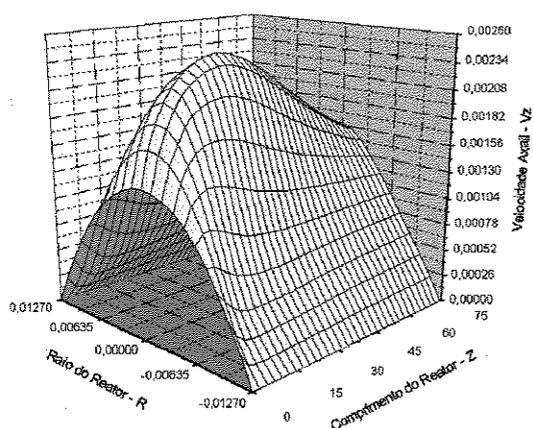


Figura 7.107 – Perfil da velocidade axial da mistura para $T_0 = T_c = 345$ K.

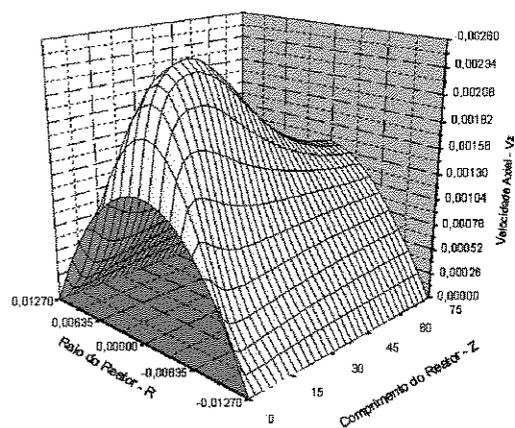


Figura 7.108 – Perfil da velocidade axial da mistura para $T_0 = T_c = 350$ K.

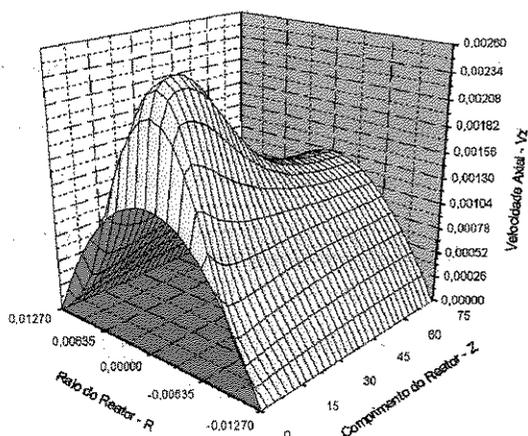


Figura 7.109 – Perfil da velocidade axial da mistura para $T_0 = T_c = 355$ K.

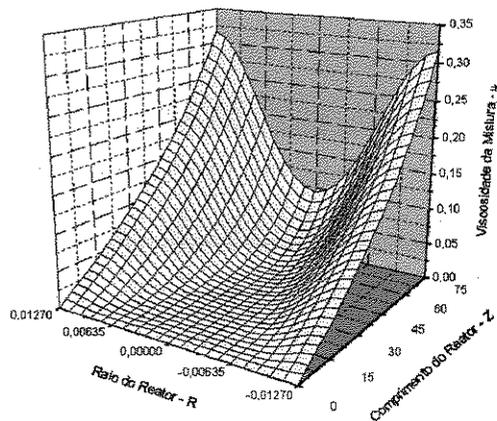


Figura 7.110 – Perfil da viscosidade da mistura para $T_0 = T_c = 345$ K.

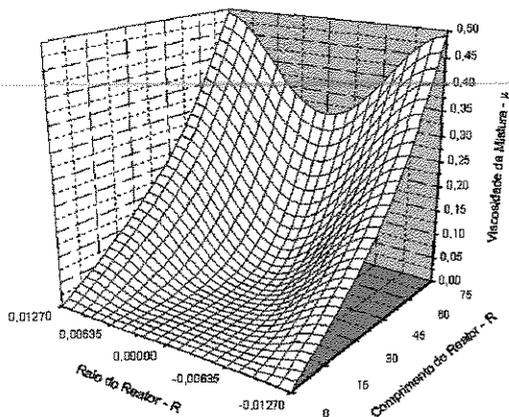


Figura 7.111 – Perfil da viscosidade da mistura para $T_0 = T_c = 350$ K.

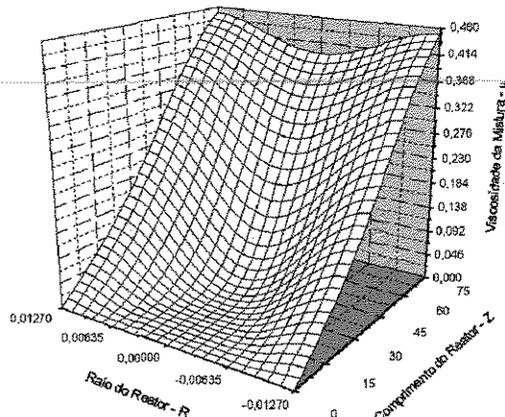


Figura 7.112 – Perfil da viscosidade da mistura para $T_0 = T_c = 355$ K.

Como pode ser observado nas figuras 7.113, 7.114 e 7.115, todas referentes à variação dos perfis da conversão de iniciador em função das diferentes temperaturas do meio reacional utilizadas nas simulações, verifica-se a grande sensibilidade que a taxa de decomposição das moléculas de iniciador em radicais ativos apresenta com a temperatura. Aumentando a temperatura do meio reacional de 345 para 355 K, verifica-se um significativo aumento nas taxas de decomposição do iniciador. Por causa das condições operacionais utilizadas nas simulações, o aumento da temperatura do meio reacional de 345 para 355 K resultou no consumo total das moléculas de iniciador.

De acordo com o mecanismo cinético apresentado na seção 4.2, quanto maior o número de radicais ativos presentes no meio reacional, maior é o consumo das moléculas de monômero pelas reações de iniciação química (reação 4.b). Analisando as figuras 7.116, 7.117 e 7.118, observa-se que com o aumento da temperatura, maiores taxas de conversão de monômero são obtidas. Quando a temperatura é aumentada de 345 para 350 K, observa-se um aumento da conversão de monômero de aproximadamente 10% na região da parede e 15% na região central do reator tubular, além da redução do perfil radial desta propriedade, desenvolvido ao longo deste equipamento. Porém, quando a temperatura é aumentada de 350 para 355 K, observa-se um pequeno aumento da conversão de monômero na região central do reator, o que reduz os perfis radiais desenvolvidos ao longo do equipamento, e um aumento ainda menos expressivo na região da parede do reator. Este comportamento ocorre devido às condições operacionais utilizadas, onde verifica-se o esgotamento quase que total das moléculas de iniciador à 350 K (figura 7.114), e total à 355 K (figura 7.115).

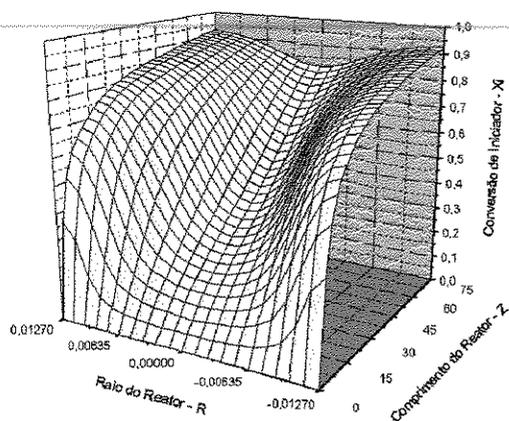


Figura 7.113 – Perfil da conversão de iniciador para $T_0 = T_c = 345$ K.

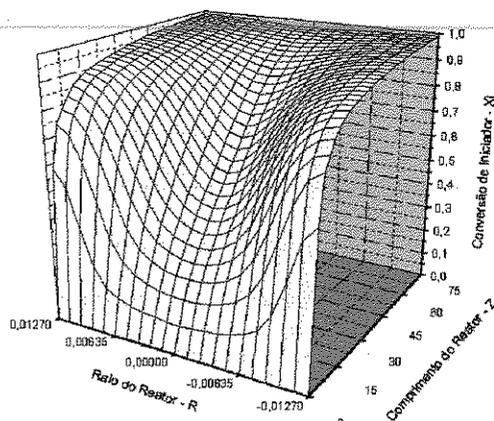


Figura 7.114 – Perfil da conversão de iniciador para $T_0 = T_c = 350$ K.

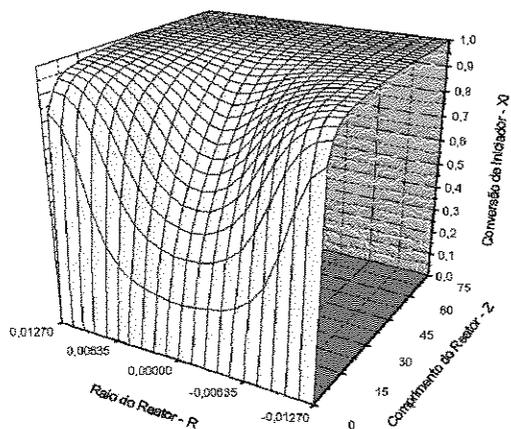


Figura 7.115 – Perfil da conversão de iniciador para $T_0 = T_c = 355$ K.

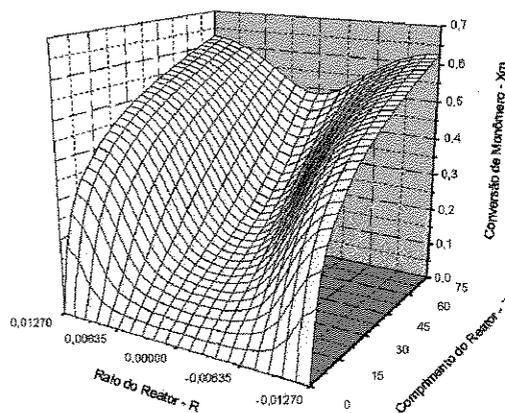


Figura 7.116 – Perfil da conversão de monômero para $T_0 = T_c = 345$ K.

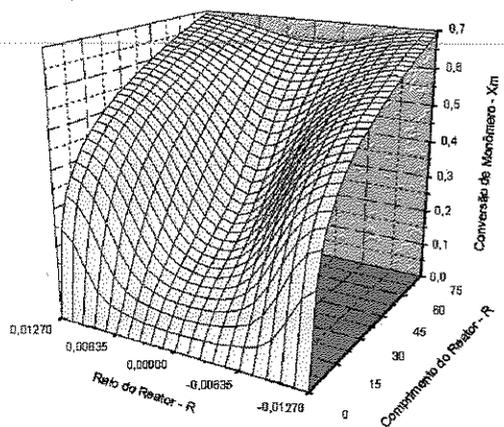


Figura 7.117 – Perfil da conversão de monômero para $T_0 = T_c = 350$ K.

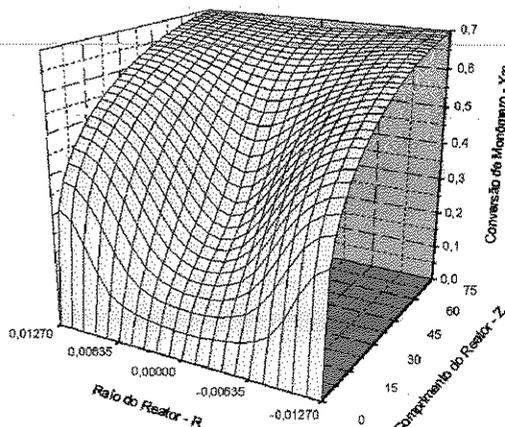


Figura 7.118 – Perfil da conversão de monômero para $T_0 = T_c = 355$ K.

As maiores taxas de decomposição das moléculas de iniciador em radicais ativos verificadas com o aumento da temperatura do meio reacional (figuras 7.113, 7.114 e 7.115), resultam em um número maior de radicais primários, ou seja, novas cadeias poliméricas ativas com apenas uma unidade de monômero em sua estrutura molecular. O aumento do número de novas cadeias poliméricas ativas no meio reacional com o aumento da temperatura do meio reacional, causa um aumento no consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação, gerando uma quantidade maior de calor através destas reações e, conseqüentemente, aumentando ainda mais a temperatura do meio reacional. Analisando as figuras 7.119, 7.120 e 7.121, observa-se um aumento do acúmulo de calor na região central da entrada do reator tubular, quando maiores temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento do equipamento são utilizadas para conduzir a reação de polimerização. Para as condições operacionais utilizadas nas simulações, quando as temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento do reator, utilizadas para conduzir a reação, são de 345 K, a diferença entre a menor e a maior temperatura verificada no meio reacional é de apenas 3K aproximadamente. Quando as temperaturas são de 350 K, a diferença entre a menor e a maior temperatura verificada passa a ser de 5 K aproximadamente. Finalmente, quando as temperaturas são de 355 K, esta diferença aumenta para aproximadamente 8.5 K.

Observando as figuras 7.122, 7.123 e 7.124, todas referentes à evolução da densidade da mistura reacional para as diferentes temperaturas utilizadas nas simulações, nota-se que a densidade é praticamente a mesma na região da parede ao longo do reator tubular, apresentando diferentes perfis apenas nas regiões centrais do equipamento. De acordo com a equação utilizada para o cálculo da densidade da mistura reacional, o aumento da conversão de monômero, observado nas figuras 7.116, 7.117 e 7.118 deveria causar um aumento da densidade da mistura. Porém, isto não acontece devido ao aumento da temperatura do meio reacional, verificado nas figuras 7.119, 7.120 e 7.121, uma vez que o aumento deste parâmetro causa uma redução no valor da densidade. Portanto, para as condições operacionais utilizadas nas simulações, o aumento da temperatura de alimentação e da camisa de resfriamento do reator tubular, apenas causa uma redução nos perfis radiais desenvolvidos ao longo deste equipamento.

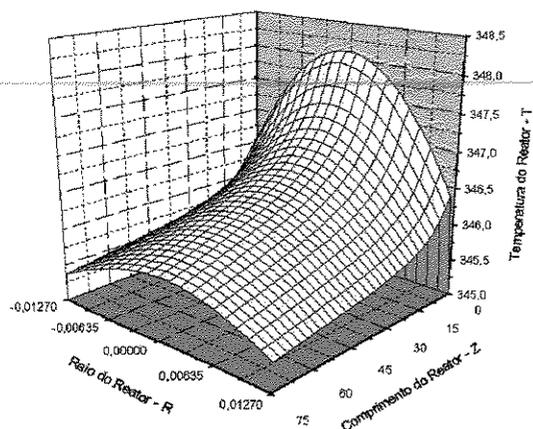


Figura 7.119 – Perfil da temperatura do reator para $T_0 = T_c = 345$ K.

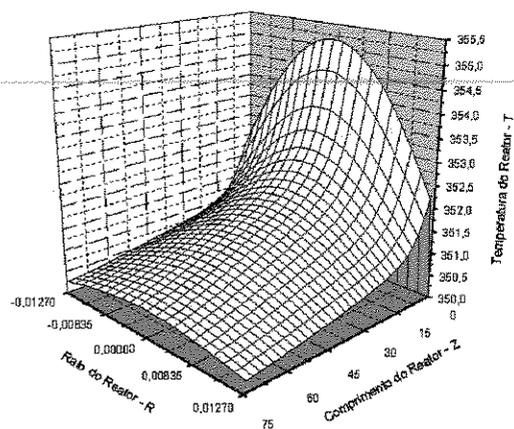


Figura 7.120 – Perfil da temperatura do reator para $T_0 = T_c = 350$ K.

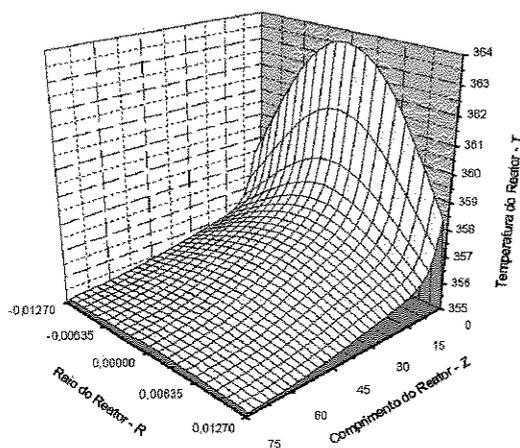


Figura 7.121 – Perfil da temperatura do reator para $T_0 = T_c = 355$ K.

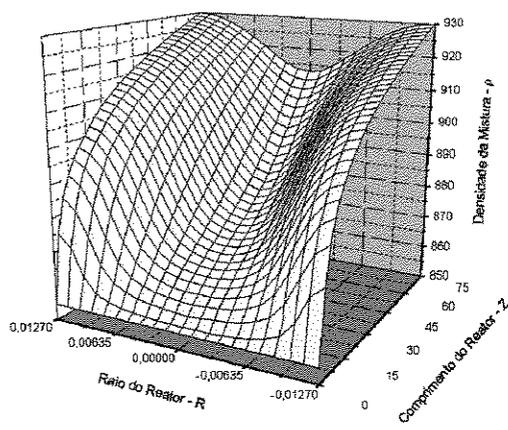


Figura 7.122 – Perfil da densidade da mistura para $T_0 = T_c = 345$ K.

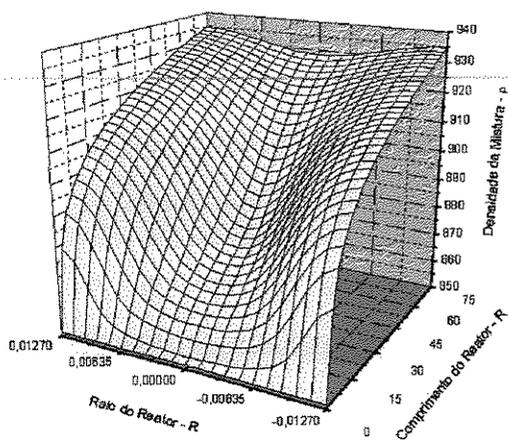


Figura 7.123 – Perfil da densidade da mistura para $T_0 = T_c = 350$ K.

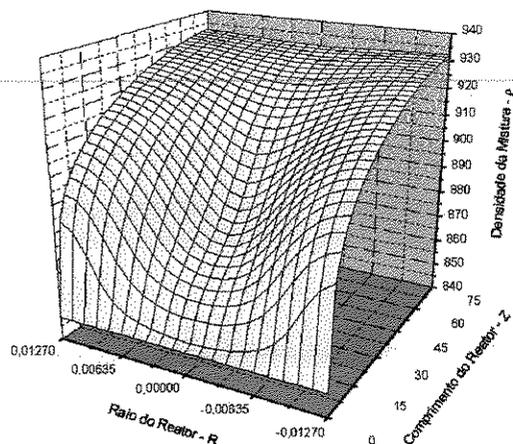


Figura 7.124 – Perfil da densidade da mistura para $T_0 = T_c = 355$ K.

O maior acúmulo de calor e o esgotamento do iniciador quando opera-se o reator tubular à 355 K, verificados nas figuras 7.115 e 7.121 respectivamente, são responsáveis pela diminuição da viscosidade da solução polimérica (figura 7.112) quando a temperatura inicial do meio reacional é aumentada de 350 para 355 K. O esgotamento do iniciador, verificado na figura 7.115, reduz a taxa de conversão das moléculas de monômero em polímero, fazendo com que os perfis da conversão de monômero na região da parede sejam muito semelhantes quando opera-se o reator a 350 e 355 K (figuras 7.117 e 7.118 respectivamente), para as condições operacionais consideradas nas simulações. Na situação em que as temperaturas de alimentação e da camisa do reator são 355 K, observa-se maiores valores de temperatura na região da parede do reator devido à maior geração de calor pelas reações de propagação logo no início do equipamento. Como a viscosidade é um parâmetro que diminui com o aumento da temperatura, obtém-se menores valores na região da parede quando o reator opera à 355 K. O esgotamento do iniciador quando as temperaturas de alimentação e da camisa do reator são 355 K (figura 7.115), é o principal motivo que faz com que se verifique uma redução nos perfis radiais da conversão de monômero (figura 7.118), da densidade (figura 7.124) e viscosidade da mistura reacional (figura 7.112), e que o perfil da velocidade axial de escoamento apresente uma tendência em retornar à forma parabólica inicial (figura 7.109).

Conforme foi apresentado na seção anterior, maiores quantidades de radicais livres disponíveis no meio reacional, resultam em um polímero com pesos moleculares inferiores. Para as condições operacionais utilizadas nas simulações, apesar do aumento da temperatura do meio reacional gerar maiores taxas de decomposição das moléculas de iniciador, ou seja, aumentar a concentração de radicais livres no meio, verifica-se um significativo aumento no peso molecular médio ponderal do polímero produzido, ao invés da diminuição do mesmo, quando o reator é operado com temperaturas mais altas.

Observando as figuras 7.125, 7.126 e 7.127, nota-se um aumento do peso molecular médio ponderal do polímero produzido quando as temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento do reator tubular são aumentadas. Observando agora as figuras 7.128, 7.129 e 7.130, verifica-se que o aumento da temperatura do meio reacional causa um significativo aumento no índice de polidispersão do polímero produzido. Apesar do peso molecular médio numérico do polímero também aumentar quando a temperatura do meio reacional é aumentada, tem-se uma significativa redução na taxa de produção de novas

cadeias poliméricas ativas devido ao esgotamento quase que total à 350 K (figura 7.114) e total à 355 K (figura 7.115) das moléculas de iniciador. Quando isto acontece, as macromoléculas praticamente param de aumentar o seu número no meio reacional, porém não a sua massa, o que favorece o aumento do índice de polidispersão do polímero produzido.

Na situação em que a temperatura de alimentação e da camisa de resfriamento é 355 K, tem-se um rápido esgotamento do iniciador (figura 7.115) e uma maior taxa de propagação das moléculas de monômero devido às altas temperaturas verificadas no meio reacional. Isto resulta em um aumento maior do peso molecular médio ponderal e do índice de polidispersão do polímero produzido, do que o aumento verificado quando as temperaturas de alimentação e da camisa de resfriamento do reator são 350 K. O rápido e considerável crescimento das cadeias poliméricas à 355 K, resulta na antecipação do pronunciamento de um forte efeito gel, quando comparado com as outras situações simuladas. Analisando as figuras 7.125, 7.126, 7.127 (peso molecular médio ponderal à 345, 350 e 355 K, respectivamente), 7.128, 7.129 e 7.130 (índice de polidispersão à 345, 350 e 355 K, respectivamente), verifica-se na região central do reator tubular, uma antecipação do ponto em que ocorre a aceleração na taxa de crescimento das macromoléculas. Este comportamento também pode ser verificado nos perfis da conversão de monômero (figuras 7.116, 7.117 e 7.118), pois o efeito gel é uma consequência do aumento das taxas de consumo das moléculas de monômero pelas reações de propagação.

Com o aumento da temperatura do meio reacional, a antecipação do ponto da região central do reator tubular em que verifica-se o aumento das taxas de conversão de monômero e das taxas de crescimento das cadeia poliméricas ativas, resulta na antecipação do aumento da viscosidade da mistura reacional nesta região do equipamento, como pode ser verificado nas figuras 7.110, 7.111 e 7.112. Ainda devido às maiores taxas de conversão de monômero e às maiores cadeias poliméricas produzidas também na região da parede do reator quando opera-se este equipamento com temperaturas mais altas, nota-se um aumento mais rápido da viscosidade da mistura reacional nesta região do reator (figuras 7.110, 7.111 e 7.112). Este aumento mais rápido da viscosidade na região da parede do reator é responsável pela antecipação do ponto no qual verifica-se a máxima velocidade axial de escoamento das moléculas, como pode ser observado nas figuras 7.107, 7.108 e 7.109. Já a antecipação do rápido aumento da viscosidade na região central do reator tubular com o

aumento da temperatura do meio reacional, é responsável pela queda mais rápida da velocidade axial de escoamento nesta região, também verificada nas figuras 7.107, 7.108 e 7.109.

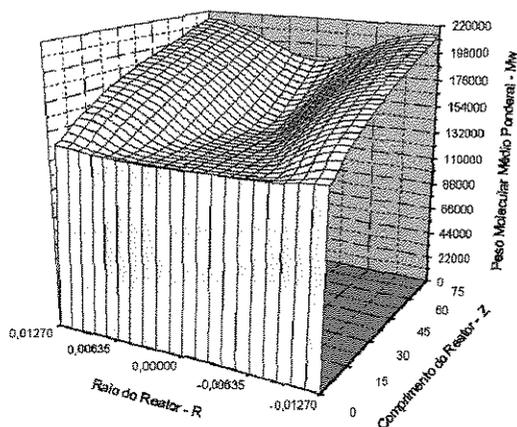


Figura 7.125 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $T_0 = T_c = 345$ K.

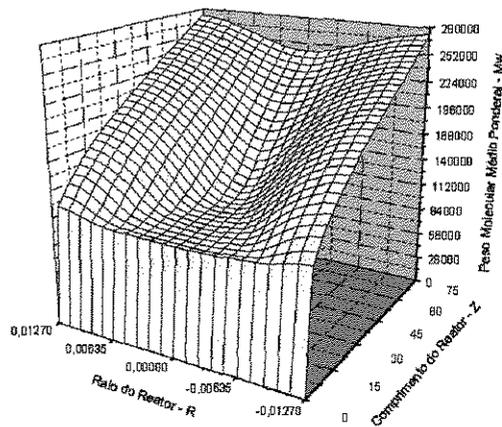


Figura 7.126 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $T_0 = T_c = 350$ K.

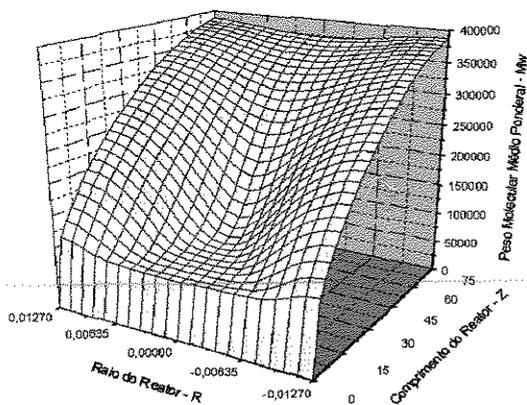


Figura 7.127 – Perfil do peso molecular médio ponderal do polímero para $T_0 = T_c = 355$ K.

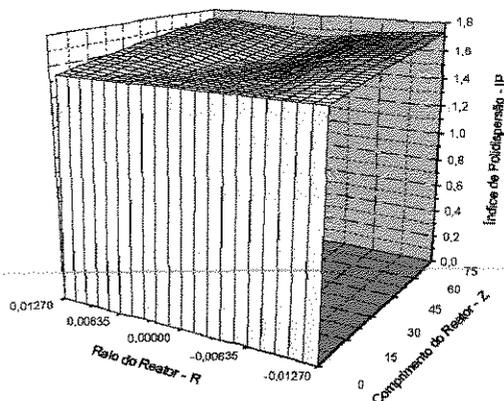


Figura 7.128 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $T_0 = T_c = 345$ K.

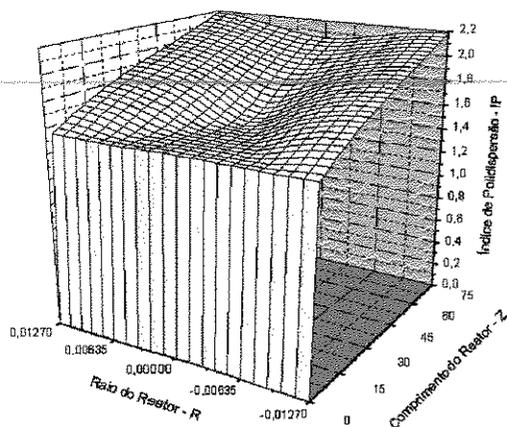


Figura 7.129 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $T_0 = T_c = 350$ K.

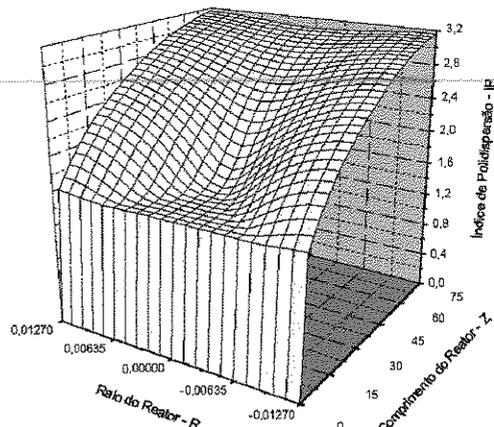


Figura 7.130 – Perfil do índice de polidispersão do polímero para $T_0 = T_c = 355$ K.

Neste capítulo, o modelo matemático fenomenológico bidimensional desenvolvido para o reator tubular, apresentado no capítulo anterior, foi utilizado para analisar a influência da utilização de um *CSTR* como primeiro estágio (pré-polimerização) do processo de polimerização do estireno em solução sobre os significativos gradientes radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular (segundo estágio do processo). Além disso, este modelo também foi utilizado para analisar a influência da quantidade de solvente e iniciador presentes no meio reacional, assim como a influência da temperatura do meio reacional sobre as variáveis de processo. Em todos os casos estudados, foram analisadas a velocidade axial de escoamento, a viscosidade e a densidade da mistura reacional, as conversões de iniciador e monômero, a temperatura do reator, o peso molecular médio ponderal e o índice de polidispersão do polímero produzido ao longo do reator tubular.

CAPÍTULO 8

MODELAGEM MATEMÁTICA HÍBRIDA

Neste capítulo, uma breve abordagem sobre a teoria das redes neurais artificiais é realizada, dando ênfase às redes do tipo *feedforward* que utilizam o algoritmo de treinamento *backpropagation*. Além disso, é apresentada uma revisão de alguns trabalhos que utilizam redes neurais artificiais na modelagem de processos químicos. Finalmente, o desenvolvimento do modelo matemático híbrido neural é apresentado, assim como os resultados com ele obtidos.

8.1 – Introdução

Na área de inteligência artificial, o campo das redes neurais é o que apresenta um dos mais rápidos crescimentos devido a sua habilidade em *aprender* relações não lineares entre dados. Em indústrias químicas, modelos não lineares são normalmente requeridos para controle, otimização e predição do comportamento de processos. O desenvolvimento destes modelos é uma tarefa muito difícil, principalmente quando o processo é muito complexo ou quando o mesmo é muito pouco compreendido. A maior vantagem em elaborar um modelo matemático com redes neurais artificiais (*RNA*), está no fato de que sua síntese não requer o conhecimento detalhado do processo. Tipicamente, o principal objetivo em desenvolver modelos com redes neurais, é o de prever confiavelmente comportamentos transientes e permanentes, de forma a monitorar e melhorar a performance do processo (*Sridhar et al.*, 1996).

O estudo das redes neurais artificiais é totalmente interdisciplinar, sendo aplicada desde áreas comerciais até áreas de intensa pesquisa. As redes podem ser utilizadas no processamento de sinais, reconhecimento de padrões, produção e reconhecimento de vozes, controle, negócios e até na medicina. Algumas das principais aplicações das redes neurais artificiais na área da Engenharia Química, são apresentadas a seguir:

- Diagnóstico de falhas em plantas químicas;

- Modelagem dinâmica de processos químicos;
- Análises de dados de sensores;
- Identificação e controle de sistemas;
- Predição da qualidade do produto;
- Estimativa de parâmetros do processo;
- Análises da composição e predição de propriedades químicas.

8.2 – Redes Neurais Artificiais (RNA)

A aplicação de redes neurais artificiais na simulação e controle de processos tem aumentado dramaticamente nos últimos anos. As redes neurais são paradigmas computacionais baseados na neurofisiologia do sistema neural do cérebro humano.

As redes neurais são inerentemente paralelas e, como resultado, podem representar problemas altamente complexos. Adicionalmente, as redes tem a capacidade de aprender através de exemplos. Se uma série de dados entrada-saída (*input-output*) for apresentado à rede, ela consegue aprender a lei de formação que relaciona estas entradas e saídas. O processo no qual uma rede neural consegue aprender o relacionamento entre as entradas e saídas é denominado treinamento da rede.

Uma rede neural típica apresenta três tipos de camadas de neurônios: camada de entrada, camadas intermediárias e camada de saída (*input*, *hidden* e *output* respectivamente), as quais podem ser interligadas na forma *feedforward* ou recorrente. A arquitetura *feedforward* tem se mostrado efetiva para descrever os tipos de relações não lineares, geralmente encontrados em processos químicos.

O treinamento da rede é essencialmente uma tarefa de ajuste dos pesos para cada uma das conexões que ligam os neurônios. De acordo com *Bhat* e *McAvoy* (1990), o tipo de rede mais utilizado é a rede de retropropagação (*backpropagation*), a qual minimiza o somatório do quadrado dos erros.

Uma rede neural é caracterizada pelo modelo de conexão entre seus neurônios (arquitetura da rede), pelo método de determinação dos pesos de suas conexões (treinamento ou aprendizagem), e pela função de ativação.

8.2.1) Rede Neural *Backpropagation*:

A rede neural *backpropagation* é a rede mais aplicada e flexível, dentre todas, contudo o nome *backpropagation* não corresponde à arquitetura da rede, mas sim, ao algoritmo de treinamento utilizado. Na realidade, a classe à que esta rede pertence é das redes *feedforward* multicamadas (*multilayer feedforward networks*). Ou seja, redes onde os neurônios estão dispostos em camadas, as quais estão conectadas por pesos unidirecionais na direção entrada-saída. A camada de entrada de uma rede *feedforward* é composta por neurônios que atuam como sensores. A camada de saída é onde são obtidas as respostas da rede. Entre as camadas de entrada e saída, estão situadas as camadas ocultas. Para muitas aplicações apenas uma camada oculta é suficiente.

O algoritmo de treinamento *backpropagation*, que dá nome à rede, promoveu uma grande expansão das aplicações desta devido a sua simplicidade matemática, tanto do ponto de vista dedutivo, como na solução do problema. Este algoritmo de treinamento utiliza o erro entre as saídas reais (desejadas) e as estimadas pela rede para ser distribuído quantitativamente sobre cada conexão entre todos os neurônios. Desta forma, o peso de cada conexão é ajustado.

É possível dividir o algoritmo *backpropagation* em três fases:

- Um padrão de entrada (vetor) é alimentado, sendo propagado entre as camadas da rede (apenas para frente) até que o sinal atinja a camada de saída, onde uma resposta é gerada. Nesta fase, a entrada de cada neurônio é ponderada por um peso w ;
- Em um segundo instante, através de uma regra de correção, os pesos são ajustados através da retropropagação (*backpropagation*) do erro entre a saída gerada pela rede e a saída real (alvo). Este tipo de aprendizagem é dita supervisionada. Nesta fase, o erro é propagado na direção da camada de entrada, sendo distribuído para todos os neurônios;
- O ciclo é reiniciado e mantido enquanto o erro entre a resposta da rede e a saída desejada for maior que um valor tolerado.

Os neurônios de uma rede neural processam uma informação através de funções de ativação ou transferência, que devem possuir como requisitos obrigatórios, continuidade,

diferenciabilidade e monotonicidade. Algumas das funções de ativação mais utilizadas são apresentadas a seguir:

- Sigmoidal $\rightarrow Y = f(x) = \frac{1}{1 + EXP(-X)}$ (8.1)

- Tangente Hiperbólica $\rightarrow Y = f(x) = \tanh(x) = \frac{1 - EXP(-X)}{1 + EXP(-X)}$ (8.2)

- Gaussiana $\rightarrow Y = f(x) = EXP(-X^2)$ (8.3)

Uma característica forte que os neurônios de uma rede neural apresentam é a sua não-linearidade. As conexões entre estes neurônios (os pesos) são análogas às sinapses cerebrais e, juntamente com a estrutura da rede e dos neurônios, são responsáveis pela capacidade de armazenamento das informações da rede.

A alta conectividade da rede e a não-linearidade dos neurônios permitem que tarefas complexas sejam realizadas, porém dificultam a compreensão de como e onde atuar sobre as informações armazenadas.

A idéia básica do algoritmo *backpropagation* foi descrita por *Werbos* no ano de 1974, contudo pouca atenção foi dada ao seu estudo. Apenas em 1986, *Rumelhart*, *Hinton* e *Williams* promoveram e complementaram os desenvolvimentos de *Werbos*. Finalmente, *Rumelhart* e *McClelland*, também no ano de 1986, popularizaram o algoritmo, inaugurando uma das mais prósperas fases de aplicações das redes neurais artificiais.

8.2.2) Definições:

A figura 7.1 apresenta um exemplo de uma rede neural *feedforward* com quatro camadas. A rede consiste de neurônios (círculos) e de canais de fluxo de informações entre os neurônios, chamados interconectores. Como pode ser visto na figura 7.1, tem-se uma camada de neurônios de entrada (*input*), duas intermediárias (*hidden*) e uma de saída (*output*). Quando estas camadas são conectadas na forma *feedforward*, as informações são passadas da camada de entrada para a intermediária, e daí para a de saída.

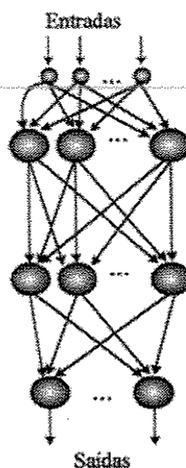


Figura 8.1 – Rede *feedforward* com quatro camadas.

Para compreender como as informações são processadas pelos neurônios, considere o neurônio genérico j mostrado na figura 8.2, e assumamos que ele seja da camada intermediária:

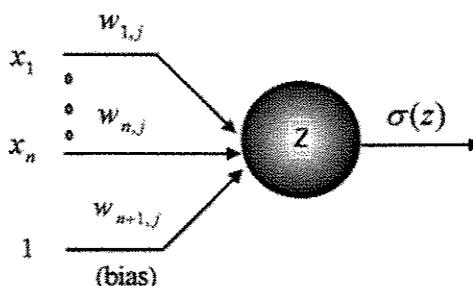


Figura 8.2 – Estrutura de um único neurônio.

As entradas deste neurônio consistem em um vetor com dimensão n e um *bias* (correspondente a dimensão $n+1$), cujo valor é 1. Cada uma das entradas ($x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1}$) tem um peso w_{ij} associado a ela. O primeiro cálculo dentro do neurônio consiste no somatório das entradas ponderadas pelos respectivos pesos das conexões:

$$S_j = \sum_{i=1}^n w_{ij} \cdot x_i + w_{n+1j} \quad (8.4)$$

onde:

- x = entradas;
- w = pesos;
- S_j = somatório das entradas da camada intermediária.

A seguir, a saída do neurônio é calculada a partir de uma função *sigma*, representada aqui por uma função sigmoideal:

$$O_j = \sigma(S_j) \quad (8.5)$$

$$\sigma(S_j) = \frac{1}{1 + e^{-S_j}} \quad (8.6)$$

Após o cálculo das saídas da camada intermediária, estas são passadas para a camada *output*. Na camada *output*, cálculos análogos são realizados. A saída da camada *output* (O_k) pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$O_k = \frac{1}{1 + e^{-S_k}} \quad (8.7)$$

$$S_k = \sum_{j=1}^m w_{jk} \cdot O_j + w_{m+1k} \quad (8.8)$$

onde:

- S_k = o somatório das entradas da camada *output*,
- m = dimensão da camada anterior e adjacente à camada de saída.

A rede de retropropagação aprende através de mudanças nos pesos das conexões entre os neurônios, ou seja, com a obtenção adequada dos valores destes pesos. A rede neural é treinada para minimizar a seguinte função erro:

$$E = \sum_{m=1}^P \sum_{k=1}^N (y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2 \quad (8.9)$$

onde:

- y = valor real ;
- O = valor predito pela rede;
- k = índice que representa o número de neurônios da camada saída;
- m = índice que representa o número de modelos de treinamento (conjunto entrada-saída → padrão) apresentado à rede.

Vários métodos de otimização podem ser usados para minimizar a função erro (equação 8.9). O método mais tradicional é o do gradiente descendente. A partir da

minimização desta função erro, é possível determinar uma variação do peso (Δw_{ij}) que deve ser acrescentada ao valor do peso atual a cada iteração do processo de minimização. O método do gradiente conjugado (*gradient descent*) é descrito pelas equações que seguem. Neste procedimento, o erro é minimizado por mudanças em w_{ij} (pesos) e θ_j (bias) através de Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$ respectivamente:

$$\Delta w_{ij} = -\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \cdot \eta \quad (8.10)$$

$$\Delta \theta_j = -\frac{\partial E}{\partial \theta_j} \cdot \eta \quad (8.11)$$

onde:

- η = taxa de aprendizagem;
- θ = bias.

Após simplificações e, no caso dos ajustes dos pesos (w) e dos bias (θ) serem realizados após a apresentação de cada época, Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$ podem ser expressos como:

$$\Delta w_{ij}^p = \eta \cdot \sum_p \delta_j^p \cdot y_i^p + \alpha \cdot \Delta w_{ij}^{p-1} \quad (8.12)$$

onde:

- α → taxa de momento.

$$\Delta \theta_j = \eta \cdot \sum_p \delta_j^p \quad (8.13)$$

Se os ajustes dos pesos (w) e dos bias (θ) forem realizados após a apresentação de cada padrão, Δw_{ij} e $\Delta \theta_j$ podem ser expressos como:

$$\Delta w_{ij}^p = \eta \cdot \delta_j^p \cdot y_i^p + \alpha \cdot \Delta w_{ij}^{p-1} \quad (8.14)$$

$$\Delta \theta_j = \eta \cdot \delta_j^p \quad (8.15)$$

Se o neurônio j está na camada de saída, então:

$$\delta_j^p = (d_j^p - y_j^p) \cdot y_j^p \cdot (1 - y_j^p) \quad (8.16)$$

Caso o neurônio esteja na camada intermediária, e k são todos os neurônios acima da camada do neurônio j , tem-se:

$$\delta_j^p = y_j^p \cdot (1 - y_j^p) \cdot \sum_k \delta_k^p \cdot w_{jk}^p \quad (8.17)$$

O método do gradiente conjugado é muito superior ao método gradiente (*Karim e Rivera, 1991*). O método do gradiente conjugado representa uma melhora do método gradiente, com apenas um pequeno aumento no esforço computacional. Ele combina a informação corrente sobre o vetor gradiente com aquela do vetor gradiente da iteração anterior, a fim de obter a nova direção de procura. A seguir será apresentado o algoritmo de treinamento da rede de retropropagação.

8.2.3) Algoritmo de Treinamento da Rede de Retropropagação:

- 1 – Calcule os valores das saídas da camada intermediária;
- 2 – Calcule os valores das saídas da camada de saída;
- 3 – Calcule δ e atualize θ na camada de saída;
- 4 – Atualize as conexões w entre as camadas intermediária e de saída;
- 5 – Calcule δ e atualize θ na camada intermediária;
- 6 – Atualize as conexões w entre as camadas de entrada e intermediária;
- 7 – Testar a convergência:

$$\begin{cases} \text{Se 'Er'} < \text{Erro}_{\text{permitido}}, \text{ então pare.} \\ \text{Senão, retorne ao passo 1.} \end{cases}$$

No algoritmo, ' Er ' representa a soma dos quadrados dos erros entre as predições da rede e as saídas desejadas.

Durante o treinamento, um conjunto de exemplos, que consiste de um vetor de pares entrada-saída ($x^p, d^p \rightarrow$ padrão) deve ser fornecido à rede. O objetivo é selecionar os pesos que minimizem a soma dos quadrados dos erros entre a predição da rede (y^d) e as saídas desejadas (equação 8.9), especificados pelos exemplos de treinamento (d^p).

Para iniciar o aprendizado, a rede é inicializada com pesos de valores baixos, aleatoriamente escolhidos. Se todos os pesos forem inicializados com valores iguais, e se a solução requer que pesos diferentes sejam desenvolvidos, o sistema pode nunca aprender, ou seja convergir (Rumelhart et al., 1986).

O vetor entrada x^p se propaga através da rede para gerar a saída predita y^p . O parâmetro η representa a taxa de aprendizagem, e é equivalente ao tamanho do passo. Já o parâmetro α corresponde à taxa de momento, utilizada para acelerar a convergência. O esquema de treinamento pode ser visto de forma mais detalhada a seguir:

8.2.4) Esquema do Treinamento da Rede para Uma Camada Intermediária:

- 1 – Iniciar todos os bias aleatoriamente, com pequenos valores: θ_j
- 2 – Iniciar todos os pesos aleatoriamente, com pequenos valores: w_{ij}
- 3 – Repetir até $Er < \xi$ ($\xi \rightarrow$ critério de convergência)

para $p = 1$ até PT ($PT =$ número total de padrões de treinamento)

para $j = 1$ até n_2 ($n_2 =$ número de neurônios na camada intermediária)

calcule as saídas da camada intermediária: y_j

fim de malha de convergência

para $k = 1$ até n_3 ($n_3 =$ número de neurônios na camada de saída)

calcule as saídas da camada de saída: y_k

calcule δ_k^p

$$(\theta_k^p) = \theta_k^{(p-1)} + \Delta\theta_k^{(p)}$$

fim de malha de convergência

para $j = 1$ até n_2 e $k = 1$ até n_3

$$w_{jk}^{(p)} = w_{jk}^{(p-1)} + \Delta w_{jk}^{(p)}$$

fim de malha de convergência

para $j = 1$ até n_2

calcule δ_j^p

$$\theta_j^{(p)} = \theta_j^{(p-1)} + \Delta\theta_j^{(p)}$$

fim de malha de convergência

para $i = 1$ até n_1 , e $j = 1$ até n_2 (n_1 = número de neurônios na camada de entrada)

$$w_{ij}^{(p)} = w_{ij}^{(p-1)} + \Delta w_{ij}^{(p)}$$

fim de malha de convergência

fim de malha de convergência.

8.3 – Revisão de Estudos que Utilizam Redes Neurais Artificiais:

A aproximação convencional para a modelagem de processos (modelos fenomenológicos) baseia-se nas equações dos balanços de massa, energia e, se necessário, de quantidade de movimento. Este tipo de modelagem requer conhecimentos específicos do processo, como a cinética da reação e propriedades físicas, além de conhecimentos termodinâmicos e de transporte. No caso de processos poliméricos, o desenvolvimento de modelos fenomenológicos é um pouco limitado, principalmente devido ao pouco entendimento e grande dificuldade em se expressar, na forma de equações matemáticas, os complexos fenômenos cinéticos e de transporte, característicos destes sistemas reacionais. Além disso, o enorme número de parâmetros cinéticos a serem estimados continuam sendo um obstáculo para o desenvolvimento de modelos sofisticados. Modelagens fenomenológicas de processos biotecnológicos também enfrentam limitações, principalmente devido ao conhecimento parcial ou desconhecimento total da cinética de crescimento do microorganismo.

Genericamente, um modelo fenomenológico pode ser uma ferramenta poderosa devido à sua ampla faixa de aplicabilidade. Contudo, a necessidade de estimar um grande número de parâmetros, e resolver um complexo sistema de equações diferenciais parciais, constituem uma grande desvantagem destes tipos de modelos.

Uma alternativa para suprir a falta de conhecimentos de determinado processo, assim como superar as dificuldades matemáticas na resolução de modelos fenomenológicos, é a utilização de redes neurais artificiais. Modelos matemáticos que utilizam redes neurais podem ser desenvolvidos de diversas maneiras. Redes neurais artificiais são muitas vezes capazes de representar relacionamentos multivariáveis, altamente não lineares, sem a necessidade de algum conhecimento da fenomenologia do

processo. Neste caso, a rede é utilizada como uma *caixa preta* do processo, onde os parâmetros são estimados através de treinamentos da rede com um conhecimento prévio do processo na forma de dados experimentais (conjunto entrada-saída → padrão).

Chan e Nascimento (1994) utilizaram redes neurais artificiais para modelar o processo de polimerização de olefinas via radicais livres em reatores tubulares a altas pressões. Dados industriais foram utilizados no treinamento da rede para prever os perfis de temperatura e das propriedades do polímero ao longo do reator. A utilização da rede neural neste estudo, é justificada pela dificuldade em se desenvolver modelos cinéticos precisos de sistemas poliméricos, especialmente a altas pressões e temperaturas. As dificuldades resultam de complexas reações ocorrendo simultaneamente no sistema, assim como o pobre conhecimento da fluidodinâmica e dos fenômenos de transferência de calor e massa de misturas envolvendo polímeros. Neste trabalho, utilizou-se o algoritmo de retropropagação com apenas uma camada intermediária (*hidden*) para uma rede do tipo *feedforward*. Analisando o erro médio quadrático em função do número de neurônios na camada intermediária, os autores concluíram que seis neurônios nesta camada eram suficientes para a rede simular de forma aceitável, com dados não treinados (de teste), o processo. Os resultados fornecidos pelo modelo neural foram tão bons quanto ou até melhores que os resultados fornecidos pelo modelo fenomenológico, quando comparados aos dados experimentais.

Apesar das redes neurais serem relativamente fáceis de serem desenvolvidas e aplicadas para modelar e simular processos, há várias dificuldades que não devem ser omitidas: 1 – a realidade da rede depende da qualidade e da faixa dos dados de treinamento; 2 – o processo de treinamento da rede pode consumir muito tempo; 3 – às vezes, a convergência pode ser lenta e difícil, requerendo o uso de técnicas de otimização mais eficientes.

Segundo *Thompson e Kramer* (1994), o problema em se utilizar modelos puramente neurais para representar sistemas, é que estes podem apresentar problemas quando aplicados além do domínio dos dados de treinamento (extrapolação), principalmente quando dados esparsos e com ruídos são utilizados para treinar a rede. O objetivo do estudo de *Thompson e Kramer* (1994) foi o de apresentar um método para simular processos químicos combinando conhecimentos prévios do sistema às redes neurais

artificiais. A metodologia apresentada pelos autores é aplicada no processo de fermentação da penicilina.

A inclusão do conhecimento prévio é investigada como uma maneira de melhorar as previsões da rede. O conhecimento prévio do sistema, neste caso, nada mais é do que um modelo matemático composto por equações baseadas nas leis de conservação. A utilização deste modelo fenomenológico, juntamente com uma rede neural, ajuda a controlar a precisão dos resultados dentro da faixa de aceitabilidade quando a rede é extrapolada. Segundo os autores, a utilização do conhecimento prévio aumenta a capacidade de generalização do modelo puramente neural. Concluiu-se ainda, que a modelagem híbrida necessita de menos dados para estimativa de parâmetros, produz previsões mais consistentes e precisas, além de fornecer extrapolações mais reais. No modelo híbrido desenvolvido por estes autores, a rede neural é utilizada em paralelo a um modelo padrão (simplificado) para ajuste das taxas específicas das reações.

Portanto, um modelo híbrido busca superar as desvantagens presentes nos modelos fenomenológicos e puramente neurais. A modelagem híbrida objetiva a inclusão de todo o conhecimento disponível do processo. Os fundamentos de um modelo híbrido são as leis de conservação. O conhecimento pobre ou desconhecimento total de propriedades do processo, como cinéticas reacionais, podem ser modelados com a adição de metodologias de inteligência artificial, como por exemplo, as redes neurais.

Azevedo et al. (1997) utilizaram três tipos de modelagem para simular o processo de produção de leveduras. Os autores desenvolveram um modelo fenomenológico, um modelo de rede neural (*caixa preta* do processo), onde três topologias diferentes para a rede foram testadas, e um modelo híbrido neural. Os resultados obtidos nas simulações foram comparados com dados experimentais retirados de uma unidade piloto. O modelo fenomenológico forneceu previsões aceitáveis para validação, porém mostrou habilidade limitada em prever dados de testes. A rede neural artificial foi capaz de descrever experimentos no estágio de treinamento, mas falhou na validação, ou seja, na extrapolação, fornecendo resultados oscilatórios do processo. As previsões do modelo híbrido foram boas com o treinamento e muito satisfatórias com os dados de testes experimentais. Segundo os autores, o maior problema relacionado aos modelos híbridos está no tempo computacional requerido para o treinamento da rede. Neste trabalho, o modelo híbrido é constituído pela

associação em série da rede neural com o modelo fenomenológico, onde a rede estima a taxa de formação de biomassa, que é utilizada no balanço de massa. A cada intervalo de integração do balanço de massa, a rede neural fornece uma estimativa para o dado cinético do sistema. Com este estudo, concluiu-se que a modelagem híbrida é uma poderosa ferramenta no desenvolvimento de modelos para processos de engenharia biotecnológica, principalmente quando enfrentã-se problemas de conhecimentos teóricos limitados.

Constantemente, pesquisadores investigam diversas maneiras para projetar e treinar aproximações (modelos) que incluam um conhecimento prévio do processo às redes neurais. Modelos híbridos podem ser empregados em série ou em paralelo a modelos fundamentados nas leis de conservação, conforme as figuras abaixo:

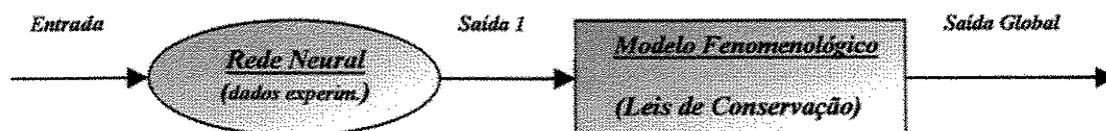


Figura 8.3 – Esquema da modelagem híbrida em série.

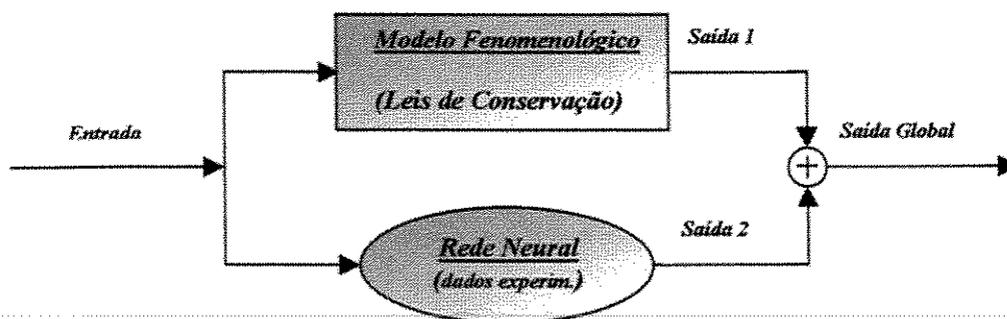


Figura 8.4 – Esquema da modelagem híbrida em paralelo.

No modelo em série, a rede neural artificial estima os parâmetros que serão utilizadas no modelo fenomenológico. Já no modelo em paralelo, as saídas da rede e do modelo fenomenológico são combinadas para determinar uma saída global do modelo híbrido. Neste caso, a rede neural artificial é treinada com o resíduo obtido entre os dados experimentais (preferencialmente) e os obtidos com o modelo fenomenológico, compensando qualquer incerteza resultante da complexidade do processo.

8.4 – Modelo Matemático Híbrido Neural:

Conforme foi mencionado anteriormente, a modelagem fenomenológica de processos poliméricos é um pouco limitada, principalmente devido a complexidade dos fenômenos cinéticos e de transporte que ocorrem nestes sistemas. Uma alternativa para superar tais dificuldades encontradas quando desenvolve-se modelos de processos poliméricos, é o desenvolvimento de modelos matemáticos híbridos com técnicas de inteligência artificial. No presente trabalho, um modelo matemático híbrido com redes neurais artificiais foi desenvolvido para ser aplicado apenas no reator tubular do sistema reacional considerado. O principal objetivo do desenvolvimento deste modelo híbrido, é apresentar o grande potencial que esta ferramenta possui em aumentar a capacidade de predição de um *software* desenvolvido para um sistema polimérico, podendo ser aplicado também para outros tipos de processos químicos.

No modelo matemático híbrido desenvolvido no presente trabalho, a rede neural artificial é aplicada em paralelo ao modelo fenomenológico desenvolvido para o reator tubular, conforme o esquema apresentado na figura 8.4, onde as saídas deste modelo e da rede, são conjugadas para obtenção de uma saída global. O sistema reacional com pré-polymerização foi utilizado na aplicação desta poderosa ferramenta matemática, onde as saídas do modelo simplificado desenvolvido para o reator contínuo tipo tanque agitado (CSTR), são utilizadas como as entradas do modelo híbrido, ou seja, do modelo fenomenológico desenvolvido para o reator tubular e da rede neural, como pode ser observado na figura abaixo:

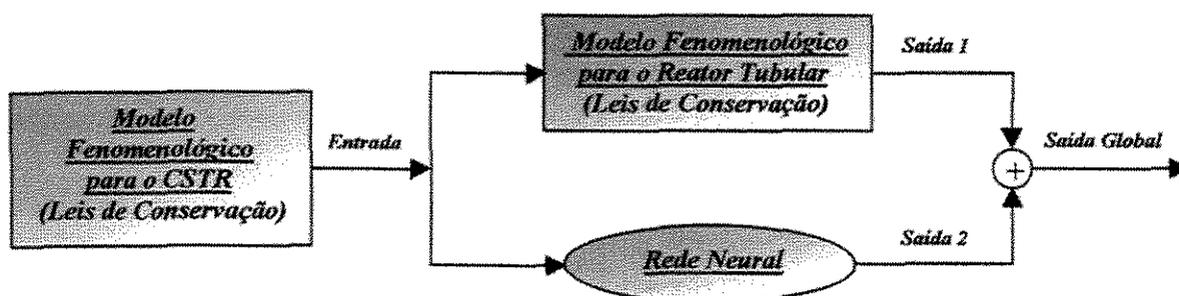


Figura 8.5 – Esquema da aplicação da rede neural no sistema reacional considerado.

No presente trabalho, o objetivo da utilização da rede neural no modelo híbrido desenvolvido, é estimar os desvios entre as principais variáveis do processo obtidas com os modelos uni e bidimensional desenvolvidos para o reator tubular. De acordo com a figura 8.5, a *saída 1* corresponde aos valores das principais variáveis do processo obtidas com o modelo fenomenológico simplificado desenvolvido para o reator tubular. Já a *saída 2*, corresponde à estimativa fornecida pela rede neural, dos desvios entre os valores das mesmas variáveis do processo, obtidos com os modelos fenomenológicos uni e bidimensional, ambos desenvolvidos para o reator tubular. Portanto, a *saída global* do modelo híbrido desenvolvido, corresponde à soma dos valores das variáveis obtidos com o modelo simplificado (*saída 1*), com seus respectivos desvios baseados no modelo bidimensional (*saída 2*).

Os desvios entre estes dois modelos fenomenológicos apenas foram utilizados como exemplo de aplicação das redes neurais em um modelo matemático híbrido desenvolvido em paralelo, mostrando o grande potencial da utilização desta poderosa ferramenta computacional em processos poliméricos. No caso de aplicações industriais para este tipo de modelagem matemática, os desvios estimados pela rede neural devem ser entre os dados experimentais coletados da planta industrial ou até de uma planta piloto, e os resultados obtidos com um modelo matemático fenomenológico complexo, como por exemplo, o modelo bidimensional desenvolvido no presente trabalho para o reator tubular.

A falta de uma quantidade suficiente de dados experimentais em literatura para possibilitar o treinamento da rede neural, fez com que neste trabalho, os dados para o treinamento da rede fossem gerados a partir dos modelos matemáticos fenomenológicos uni e bidimensional desenvolvidos para o reator tubular. Se o modelo híbrido neural desenvolvido neste trabalho fosse utilizado para corrigir as saídas do modelo bidimensional desenvolvido para o reator tubular, baseando-se em dados experimentais, problemas como as complexidades da modelagem fenomenológica (fenômenos cinéticos e de transporte) deste sistema reacional, e até o desconhecimento de reações secundárias, poderiam ser superados.

Os desvios das variáveis de processo consideradas, obtidos com os dois modelos fenomenológicos desenvolvidos para o reator tubular, foram calculados apenas na saída deste equipamento. Como o modelo unidimensional fornece apenas um valor para cada

médio quadrático obtido após o treinamento da mesma, ou seja, após a apresentação de 80000 épocas, foi de 0.0000761834.

Para analisar a qualidade do treinamento e teste da rede neural elaborada, gráficos da saída da rede (estimativa) *versus* a saída desejada (alvo) foram realizados, onde o coeficiente angular da reta referente à linearização destes dados, é o indicativo da qualidade do treinamento e teste da rede neural. Analisando as figuras 8.8, 8.9, 8.10 e 8.11, todas referentes ao treinamento da rede, verifica-se que os desvios médios quadráticos das conversões de iniciador e monômero foram os parâmetros de apresentaram o melhor treinamento (figuras 8.8 e 8.9 respectivamente), seguidos pelos desvios do peso molecular médio ponderal (figura 8.10) e do índice de polidispersão do polímero (figura 8.11).

Os dados utilizados para elaboração dos gráficos contidos nas figuras numeradas de 8.8 à 8.15, ou seja, os desvios médios quadráticos estimados pela rede neural, e desejados (alvos) para o treinamento da mesma, encontram-se normalizados entre 0.2 e 0.8. A seguir, são apresentados os gráficos que demonstram a qualidade do treinamento da rede neural para cada um dos neurônios de saída da rede:

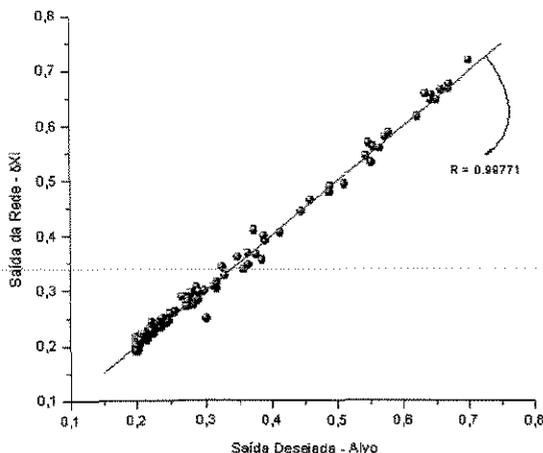


Figura 8.8 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio da conversão de iniciador – ΔX_i .

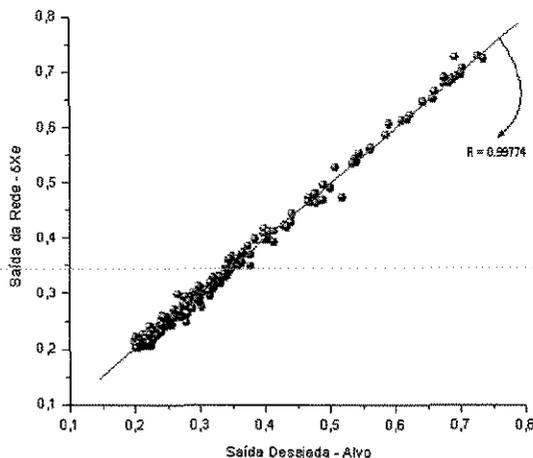


Figura 8.9 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio da conversão de monômero – ΔX_e .

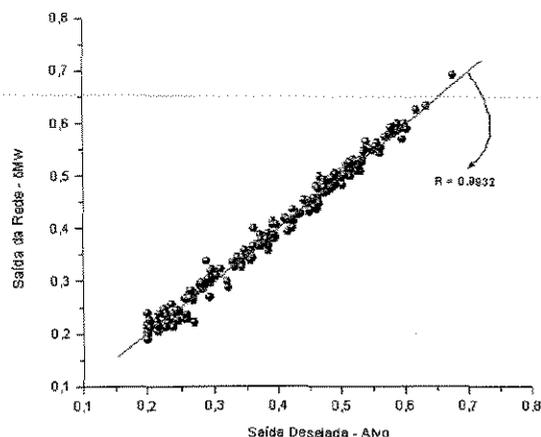


Figura 8.10 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio do peso molecular médio ponderal do polímero – ΔM_w .

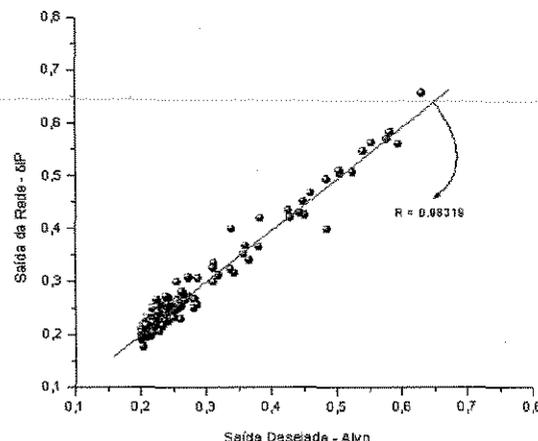


Figura 8.11 Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o treinamento do desvio do índice de polidispersão do polímero – ΔIP .

Após o treinamento da rede neural artificial (apresentação dos padrões 80000 vezes), realizou-se o teste da mesma com os pesos obtidos após a apresentação da última época. O teste consiste em fornecer à rede neural, conjuntos de dados entrada-saída (padrões) diferentes dos apresentados para o treinamento da mesma, porém dentro do intervalo de variação estipulado para as variáveis correspondentes aos neurônios de entrada e saída da rede.

Observando as figuras 8.12, 8.13, 8.14 e 8.15, todas referentes ao teste da rede neural elaborada, verifica-se que os resultados do teste foram satisfatórios, ou seja, que a rede neural elaborada foi capaz de estimar com uma precisão desejada, os desvios médios quadráticos entre as conversões de iniciador e monômero, os pesos moleculares médios ponderais e índices de polidispersão do polímero produzido, obtidos com os modelos fenomenológicos uni e bidimensionais. Analisando ainda as figuras 8.12, 8.13, 8.14 e 8.15, verifica-se que alguns padrões não foram bem representados pela rede. Diversas tentativas foram realizadas para melhorar a qualidade do teste, como a variação da topologia da rede, do número de épocas, das taxas de aprendizagem e momento, além da relaxação do critério de convergência. Apesar destas tentativas, não foi possível melhorar as previsões da rede para alguns dados de teste. A seguir são apresentados os gráficos que demonstram o desempenho do teste da rede neural para cada um dos neurônios de saída da mesma, utilizando-se os pesos obtidos após a apresentação da última época:

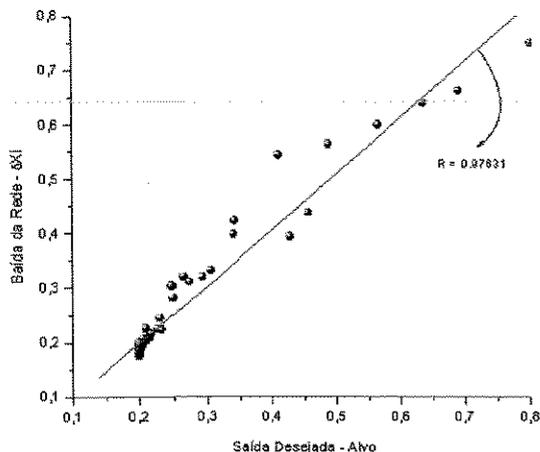


Figura 8.12 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio da conversão de iniciador – δX_i .

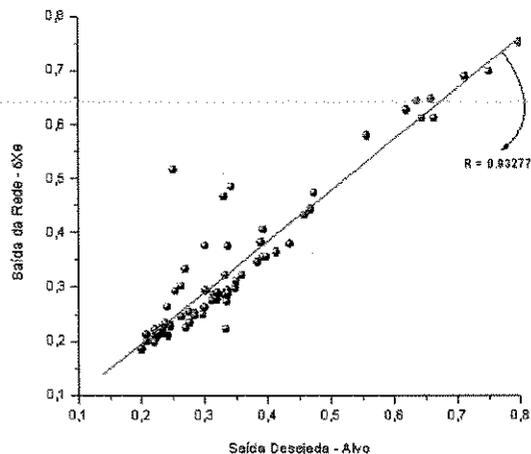


Figura 8.13 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio da conversão de monômero – δX_e .

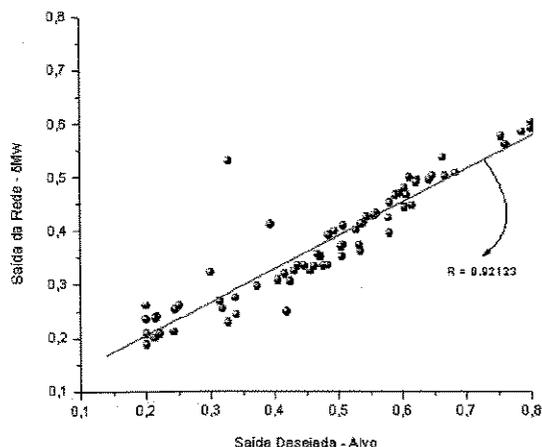


Figura 8.14 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio do peso molecular médio ponderal do polímero – δM_w .

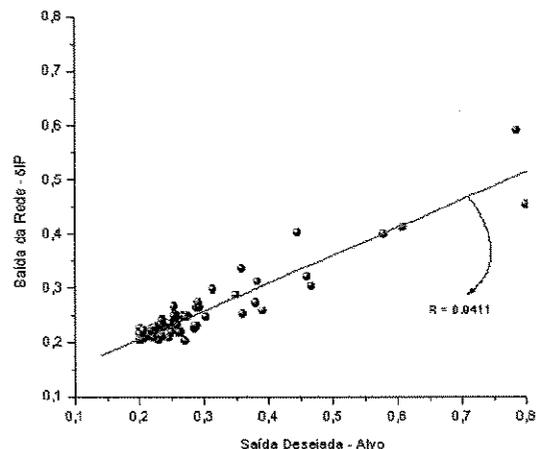


Figura 8.15 – Linearização das saídas da rede neural em função de seus respectivos alvos para o teste do desvio do índice de polidispersão do polímero – δIP .

Analisando os desvios médios quadráticos das conversões de iniciador e monômero, dos pesos moleculares médio ponderais e índices de polidispersão do polímero produzido, obtidos entre o modelo fenomenológico bidimensional e os modelos híbrido e fenomenológico unidimensional, em função do número de padrões utilizados no teste da rede (figuras 8.16, 8.18, 8.20 e 8.22), verifica-se que o modelo unidimensional, híbrido com redes neurais artificiais, é capaz de fornecer resultados com desvios menores em relação aos resultados obtidos com o modelo bidimensional, que o modelo unidimensional puramente fenomenológico.

Além das figuras onde as comparações dos desvios médios quadráticos são realizadas para cada um dos padrões utilizados no teste da rede, são apresentadas as comparações entre os valores reais dos parâmetros do sistema, representados pelos neurônios de saída da rede neural (X_i , X_e , M_w e IP), obtidos com os modelos matemáticos bidimensional, unidimensional e híbrido (figuras 8.17, 8.19, 8.21 e 8.23), desenvolvidos para o reator tubular. Analisando as figuras 8.17, 8.19, 8.21 e 8.23, comprova-se que o modelo matemático fenomenológico unidimensional, híbrido com redes neurais artificiais, consegue fornecer resultados muito mais próximos aos resultados obtidos com o modelo matemático fenomenológico bidimensional, que o modelo unidimensional puramente fenomenológico. Apesar das simplificações realizadas no modelo fenomenológico unidimensional desenvolvido para o reator tubular, a rede neural artificial foi capaz de superar a falta de informações deste modelo, fazendo com que as respostas do modelo híbrido fossem muito próximas às respostas do modelo bidimensional, onde além destas simplificações não serem realizadas, considera-se a complexa reologia da mistura reacional através da inclusão de equações referentes ao fenômeno de transferência de quantidade de movimento ao longo do reator.

Analisando as figuras 8.16 e 8.17, ambas referentes aos desvios médios quadráticos e aos valores reais respectivamente, da conversão de iniciador para cada dado de teste da rede neural, verifica-se que a rede não foi capaz de prever os desvios com uma precisão satisfatória, nos casos em que o iniciador foi totalmente consumido. Nestes casos, os desvios médios quadráticos obtidos entre o modelo fenomenológico bidimensional e o unidimensional (alvos), são valores muito pequenos, o que prejudica a capacidade de predição da rede na fase de teste. Nestes casos, qualquer diferença entre a estimativa da rede e o alvo pode resultar em um desvio maior do que o esperado (alvo), o que inviabiliza o desenvolvimento de um modelo híbrido. Já nos casos em que o iniciador não é totalmente consumido, e conseqüentemente os desvios médios quadráticos não são tão pequenos, a rede neural teve um papel fundamental no aumento da capacidade de predição do modelo fenomenológico unidimensional. Para as outras variáveis analisadas no teste da rede neural, demonstrou-se que a rede teve um papel fundamental no aumento da capacidade de predição do modelo unidimensional para praticamente todos os dados de teste, justificando o desenvolvimento deste tipo de modelagem matemática.

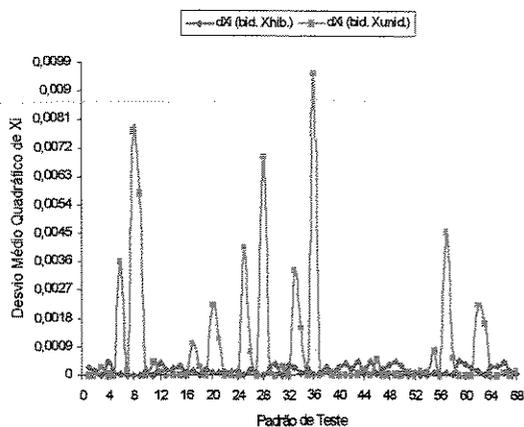


Figura 8.16 – Comparação dos desvios médios quadráticos da conversão de iniciador entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.

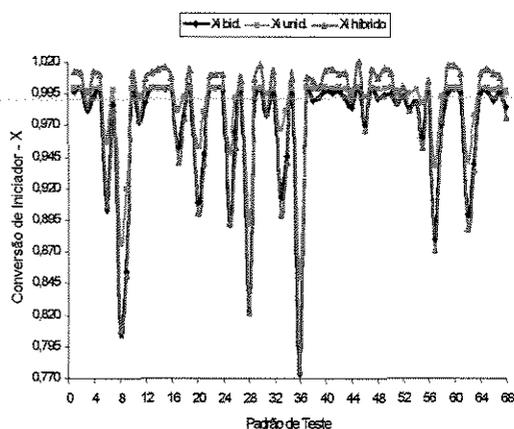


Figura 8.17 – Comparação entre os valores da conversão de iniciador obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.

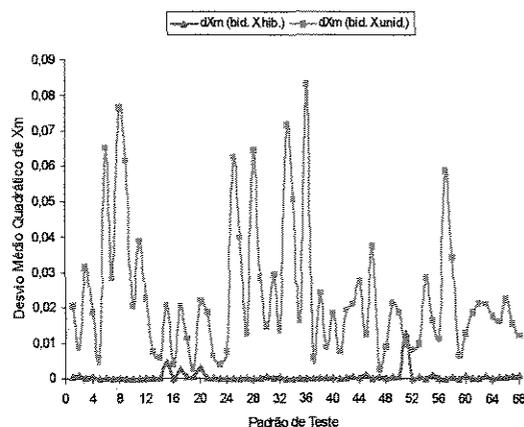


Figura 8.18 – Comparação dos desvios médios quadráticos da conversão de monômero entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.

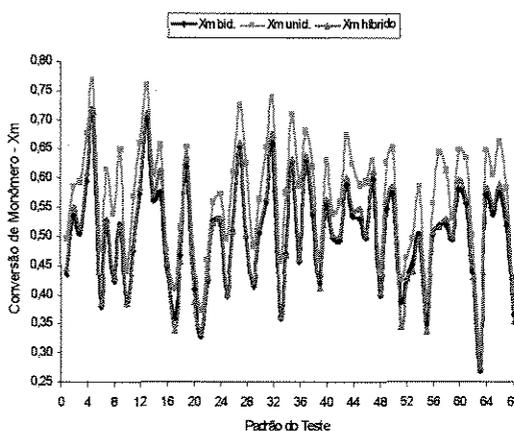


Figura 8.19 – Comparação entre os valores da conversão de monômero obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.

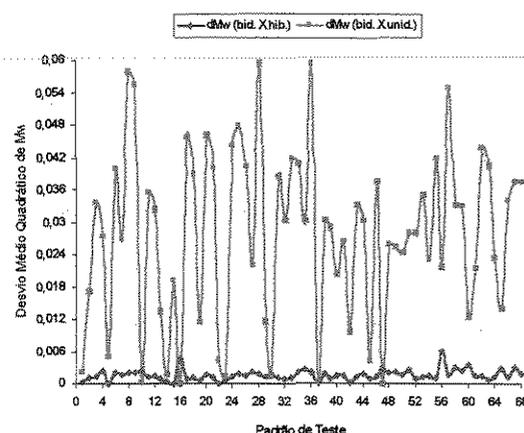


Figura 8.20 – Comparação dos desvios médios quadráticos do peso molecular médio ponderal do polímero entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.

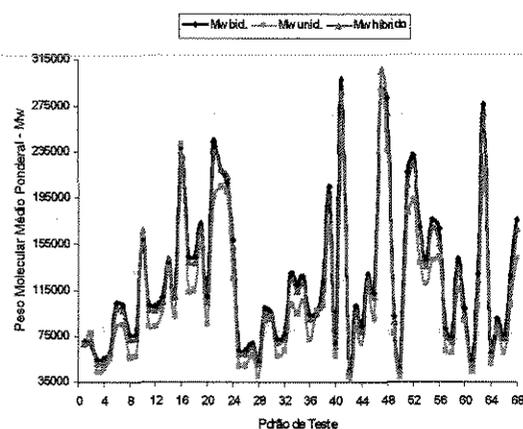


Figura 8.21 – Comparação entre os valores do peso molecular médio ponderal do polímero obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.

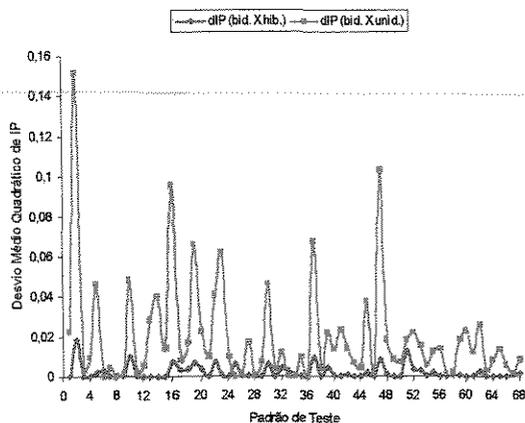


Figura 8.22 – Comparação dos desvios médios quadráticos do índice de polidispersão do polímero entre o modelo bidimensional e os modelos híbrido e unidimensional.

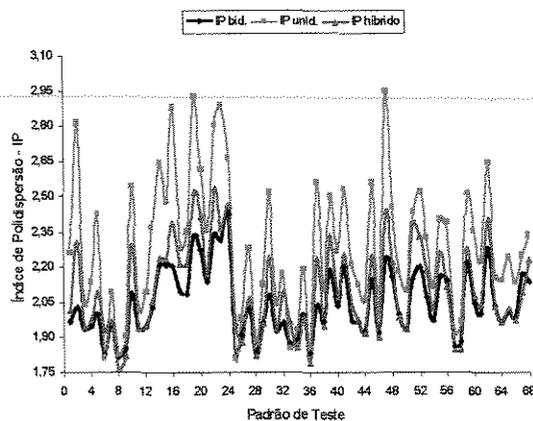


Figura 8.23 – Comparação entre os valores do índice de polidispersão do polímero obtidos com os modelos bidimensional, unidimensional e híbrido.

Os resultados apresentados nas figuras numeradas de 8.16 à 8.23, mostram que o desenvolvimento de modelos matemáticos fenomenológicos, híbridos com redes neurais artificiais, aumenta a capacidade de predição de modelos matemáticos puramente fenomenológicos, permitindo a construção de simuladores de processos mais confiáveis. A elevada capacidade que os modelos matemáticos híbridos apresentam em superar problemas como a falta de conhecimento ou a elevada complexidade de qualquer processo, é uma forte característica que faz com que estes modelos sejam considerados poderosas ferramentas computacionais na área de simulação de processos químicos.

No presente capítulo, foi apresentada uma breve abordagem sobre a teoria das redes neurais artificiais, dando ênfase às redes do tipo *feedforward* que utilizam o algoritmo de treinamento *backpropagation*. Além disso, foi apresentada uma revisão de alguns trabalhos que utilizam redes neurais artificiais na modelagem de processos químicos. No final do capítulo, foi apresentado o desenvolvimento do modelo matemático híbrido neural, assim como os resultados com ele obtidos. No capítulo seguinte, serão apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros na área de modelagem e simulação de processos poliméricos.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Após o desenvolvimento do presente trabalho e análise dos resultados obtidos, as seguintes conclusões e sugestões para futuros trabalhos na modelagem e simulação de processos poliméricos foram realizadas:

- Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados sobre a modelagem matemática e simulação numérica de reatores tubulares que utilizam a polimerização do estireno como caso estudo, poucos são os estudos que consideram a polimerização do estireno em solução, o que tornou impraticável a obtenção de dados experimentais para validação dos modelos matemáticos desenvolvidos no presente trabalho. Então, a validação destes modelos foi realizada comparando-se os comportamentos obtidos para as variáveis de processo aqui analisadas, com relatos destes comportamentos verificados por pesquisadores em trabalhos desenvolvidos e publicados no passado. Portanto, é imprescindível que futuros trabalhos explorem estudos experimentais em processos de polimerização não só para validação de modelos matemáticos, mas principalmente para ampliar os conhecimentos teóricos e com isso, as capacidades de predição dos modelos matemáticos desenvolvidos.
- A modelagem matemática de processos poliméricos é um pouco limitada devido aos complexos fenômenos cinéticos que ocorrem nestes sistemas, como os efeitos gel, vítreo e gaiola. Apesar da disponibilidade em literatura de diversas correlações empíricas e semi-empíricas que tentam descrever estes fenômenos, suas corretas aplicações restringem-se aos sistemas e condições operacionais nas quais as mesmas foram desenvolvidas e validadas. No caso da modelagem matemática de processos poliméricos em reatores tubulares, o parâmetro da difusividade das moléculas é uma limitação a mais, muitas vezes considerada constante, apesar da disponibilidade de diversas correlações para expressar sua variação ao longo do curso da reação.

- Modelos matemáticos fenomenológicos simplificados foram desenvolvidos para os reatores contínuos de tanque agitado (*CSTR*) e tubular (*PFR* → apenas variações axiais das propriedades). Para o reator tubular, desenvolveu-se ainda um modelo fenomenológico realístico, onde consideram-se as variações axiais e radiais da velocidade de escoamento, viscosidade e densidade da solução polimérica, temperatura do meio reacional, conversão de monômero e iniciador, peso molecular médio numérico e ponderal, e índice de polidispersão do polímero.
- O método de *Newton* para resolução de sistemas de equações algébricas lineares e não lineares foi utilizado para resolver o modelo matemático desenvolvido para o *CSTR*. O método de *Runge-Kutta-Gill* foi utilizado para resolver o modelo unidimensional desenvolvido para o reator tubular (sistema de equações diferenciais ordinárias), enquanto que os métodos da colocação ortogonal, para discretização radial das equações diferenciais parciais, e *Adams-Moulton*, para integração do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante da discretização, foram utilizados para resolução do modelo bidimensional desenvolvido para o mesmo equipamento.
- O modelo matemático unidimensional desenvolvido para o reator tubular é mais robusto que o modelo bidimensional, porém seus resultados não condizem plenamente com a realidade do problema.
- Para resolução do modelo matemático bidimensional, 10 pontos internos de colocação e um passo inicial de integração de 0.1 foram suficientes para que a convergência do sistema fosse atingida com precisão. Este número de discretizações radiais foi escolhido por apresentar bons resultados (diferença entre os resultados obtidos com 9 e 10 pontos foi insignificante), sem causar problemas de instabilidade numérica, o que comprometeria a convergência do método. O aumento do número de pontos internos de colocação gera instabilidade numérica nos cálculos, provavelmente devido aos problemas de rigidez na solução do sistema (*Wallas, 1991, Tossun, 1992, Soliman et al., 1994, e Powell e Brooks, 1995*). Sugere-se que em futuros trabalhos sobre a modelagem e simulação de processos poliméricos, métodos matemáticos mais robustos para resolução de equações diferenciais parciais sejam utilizados, evitando assim os

constantes problemas de instabilidade numérica causados pela alta não linearidade característica neste tipo de sistema reacional (rigidez da solução).

- Com o modelo matemático unidimensional, analisou-se a influência da utilização de iniciadores com diferentes velocidades de decomposição. Quanto maior a velocidade de decomposição do iniciador, maior deve ser o calor liberado no início da reação e menores pesos moleculares devem ser esperados para as cadeias poliméricas.
- A pré-polimerização é uma técnica que realmente reduz os perfis radiais desenvolvidos ao longo de reatores tubulares. Além disso, sua utilização resulta em menores temperaturas durante o curso da reação, e menores conversões, viscosidade e densidade da solução polimérica, pesos moleculares médios e índice de polidispersão do polímero na saída do reator tubular. Por causa das condições operacionais utilizadas nas simulações da influência da utilização de um pré-polimerizador, verificou-se que os resultados obtidos não mostraram a viabilidade da utilização do mesmo em sistemas de polimerização. Sugere-se que em trabalhos futuros seja realizada uma otimização das condições operacionais, de forma que possa ficar mais evidente a viabilidade da utilização de um pré-polimerizador como primeiro estágio de processos contínuos de polimerização.
- O aumento da quantidade de solvente utilizada no meio reacional reduz os gradientes radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular, e os valores de todos os parâmetros do processo analisados. Por causa da concentração de iniciador considerada nas simulações da análise da influência da quantidade de solvente no sistema, os valores da conversão de iniciador nas quatro situações simuladas, foram praticamente os mesmos na saída do reator tubular.
- O aumento da quantidade de iniciador utilizada no meio reacional também reduz os gradientes radiais desenvolvidos ao longo do reator tubular. Verifica-se ainda uma antecipação do ponto no reator em que a velocidade axial de escoamento atinge seu máximo valor, com o aumento da concentração de iniciador. Por causa das condições operacionais consideradas nas simulações, com o aumento da concentração de

iniciador, os valores da velocidade axial de escoamento e a conversão de iniciador são praticamente os mesmos nas três situações simuladas, e o perfil da velocidade axial da mistura reacional apresenta uma tendência em retornar a forma parabólica inicial. O aumento da concentração de iniciador causa um aumento na conversão de monômero, na densidade da solução polimérica e na temperatura do meio reacional. Os pesos moleculares médios ponderais e numéricos, e o índice de polidispersão do polímero produzido, diminuem com o aumento da concentração de iniciador.

- Devido às condições operacionais utilizadas nas simulações da análise da influência da temperatura do meio reacional no sistema, verificou-se que o aumento da temperatura reduz os gradientes radiais da velocidade axial de escoamento, da viscosidade e densidade da mistura reacional, e das conversões de monômero e iniciador. Já os gradientes radiais do peso molecular médio numérico e ponderal, e do índice de polidispersão do polímero produzido, aumentaram com o aumento da temperatura do meio reacional devido ao pronunciamento do efeito gel. A velocidade axial de escoamento das moléculas e a densidade da mistura reacional foram os únicos parâmetros do processo que permaneceram praticamente iguais nas três situações simuladas. Já os outros parâmetros do processo, aumentaram com o aumento da temperatura do meio reacional.
- Um modelo matemático híbrido com redes neurais artificiais ainda foi desenvolvido para analisar a capacidade de aumento na precisão de modelos puramente fenomenológicos. A rede neural, utilizada em paralelo ao modelo unidimensional desenvolvido para o reator tubular, fornece os desvios entre os modelos uni e bidimensional desenvolvidos para este equipamento. O modelo bidimensional foi utilizado devido a falta de dados experimentais suficientes para o treinamento da rede. Os desvios estimados pela rede são somados às saídas do modelo unidimensional, de forma que a saída global do modelo híbrido seja equivalente aos resultados médios, na saída do reator tubular, de conversão de iniciador e monômero, peso molecular médio ponderal e índice de polidispersão do polímero, obtidos com o modelo bidimensional.

- Apesar de alguns resultados do desvio médio quadrático da conversão de iniciador no teste da rede neural não terem sido muito satisfatórios, para praticamente todos os dados de teste da rede, os desvios médios quadráticos da conversão de monômero, do peso molecular médio ponderal e do índice de polidispersão do polímero produzido, apresentaram resultados muito satisfatórios. Com isso, foi demonstrado que o modelo matemático híbrido com redes neurais artificiais, desenvolvido no presente trabalho, é uma ferramenta que apresenta um grande potencial de aplicação em processos poliméricos, uma vez que conseguiu aumentar a capacidade de predição do modelo unidimensional puramente fenomenológico, fornecendo resultados muito próximos aos obtidos com o modelo bidimensional.
- As análises realizadas com o modelo fenomenológico bidimensional desenvolvido para o reator tubular foram realizadas mantendo-se constantes as configurações geométricas do equipamento. Sugere-se em um futuro trabalho, que seja analisada a influência da variação dos parâmetros de projeto do reator, como o diâmetro e o comprimento do mesmo. Além disso, pode-se realizar uma análise da influência no sistema reacional, da variação apenas da temperatura de alimentação dos reagentes, mantendo-se constante a temperatura da camisa de resfriamento, e uma análise da influência da temperatura da camisa de resfriamento, mantendo-se constante a temperatura de alimentação dos reagentes.
- Em trabalhos futuros, sugere-se que a técnica utilizada para o desenvolvimento de modelos matemáticos híbridos com redes neurais, seja aplicada com o objetivo de aumentar a capacidade de predição de um modelo matemático complexo puramente fenomenológico, baseando-se em dados experimentais retirados de uma unidade piloto ou, preferivelmente, de uma planta industrial. Além disso, esta técnica de desenvolvimento de modelos matemáticos híbridos poderia ser aplicada à modelos matemáticos fenomenológicos dinâmicos.

BIBLIOGRAFIA

- Agarwal, S. S.; Kleinstreuer, C. – *“Analysis of Styrene Polymerization in a Continuous Flow Tubular Reactor”* – Chemical Engineering Science, Vol. 41, n° 12, pgs. 3101-3110 (1986);
- Assala, N. ; Viel, F. ; Gauthier, J. P. – *“Stabilization of Polymerization CSTR Under Input Constraints”* – Computers Chemical Engineering, vol. 21, n° 5, pgs. 501 - 509 (1997);
- Azevedo, R. ; Lima, H. L. ; Pinto, J. C. – *“Dinâmica e Controle de Reatores Tubulares de Polimerização”* – Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros, pgs. 834-839 (1993);
- Azevedo, S. F.; Dahm, B. ; F. R. Oliveira – *“Hybrid Modelling of Biochemical Processes: A comparison with the conventional approach”* – Computers Chemical Engineering, Vol. 21, Suppl., pp. S751 - S756 (1997);
- Balke, S. T. ; Hamielec, A. E. – *“Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate”* – Journal of Applied Polymer Science, Vol. 17, pg. 905 (1973);
- Benson, S. W. e North, A. M. – *“A Simple Dilatometric Method of Determining the Rate Constants of Chain Reactions”* – J. Am. Chem. Soc., Vol. 81, pgs. 1339-1345 (1959);
- Beuche, F. – *“Physical Properties of Polymers”* – Interscience, New York (1962);
- Bhat, N. ; McAvoy, T. J. – *“Use of Neural Nets for Dynamic Modeling and Control of Chemical Process Systems”* – Computer Chemical Engineering, Vol. 14, pgs. 573-583 (1990);
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lighfoot, E. N. – *“Transport Phenomena”* – John Wiley, New York (1960);
- Blavier, L. ; Villermaux, J. – *“Free Radical Polymerization Engineering - II: Modeling of Homogeneous Polymerization of Styrene in a Batch Reactor, Influence of Initiator”* – Chemical Engineering Science, Vol. 19, n° 1, pgs. 101-110 (1984);

- Brandup, J.; Immergut, E. H. – *“Polymer Handbook”* – 2ª edição, Wiley-Interscience, New York (1966);
- Carafilakis, S. – *“Estratégias Ótimas de Controle de um Reator Descontínuo de Polimerização Via Radicais Livres”* – Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro (1993);
- Chan, W. ; Nascimento, C. A. O. - *“Use of Neural Networks for Modeling of Olefin Polymerization in High Pressure Tubular Reactors”* - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 53, pgs. 1277 - 1289 (1994);
- Chen, C. C.; Nauman, E. B. – *“Verification of a Complex, Variable Viscosity Model for a Tubular Polymerization Reactor”* – Chemical Engineering Science, Vol. 44, no 1, pgs. 179-188 (1989);
- Chiu, W. Y. ; Carratt, G. M. ; Soong, D. S. - *“A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization”* - Macromolecules, Vol. 16, pg. 348 (1983);
- Cintron-Cordero, R. ; R. A. Mostello ; Biesenberger, J. A. - *“Reactor Dynamics and Molecular Weight Distributions: Some Aspects of Continuous Polymerization in Tubular Reactors”* - The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 46, pgs. 434-443 (1968);
- Cremasco, M. A. – *“Fundamentos de Transferência de Massa”* – Editora da UNICAMP, Campinas (1998);
- Cutter, L. A.; Drexler, T. D. – *“Simulation of the Kinetics of Styrene Polymerization”* – Computer Applications in Polymer Science, 13-26 (1982);
- Duda, J. L.; Vrentas, J. S.; Ju, S. T.; Liu, H. T. – *“Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems”* – AIChE Journal, Vol. 28, nº 2, pg. 279 (1982);
- Durkensen, J. H. ; Hamielec, A. E. ; Hodgins, J. W. - *“Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part I - Free Radical Polymerization in a Continuous Stirred Tank Reactor”* - AIChE Journal, Vol. 13, nº 6, pg. 1081 (1967);
- Durkensen, J. H. ; Hamielec, A. E. - *“ Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part IV - Free-Radical Polymerization in a Steady-State Stirred Tank Reactor Train”* - J. Polymer Science, nº 25, pgs. 155-166 (1968);
- Finlayson, B. A. - *“Nonlinear Analysis in Chemical Engineering”*, Wiley, New York (1980);

- Fleury, P. A.; Meyer, T.; Renken, A. – *“Solution Polymerization of Methyl-Methacrylate at High Conversion in a Recycle Tubular Reactor”* - Chemical Engineering Science, Vol. 47, no 9-11, pgs. 2597-2602 (1992);
- Flory, P. J. – *“Principles of Polymer Chemistry”* – 1ª edição, Cornell University Press, (1953), 11ª Impressão (1981);
- Fogler, H. S. – *“Elements of Chemical Reaction Engineering”* – 2ª Edição, Prentice Hall International, Inc. (1992);
- Fontoura, J. M. R. – *“Controle de um Reator de Polimerização Descontínuo”* – Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro (1996);
- Hamer, J. W.; Ray, W. H. – *“Continuous Tubular Polymerization Reactors – I: A Detailed Model”* – Chemical Engineering Science, Vol. 41, no 12, pgs. 3083-3093 (1986);
- Hamer, J. W.; Ray, W. H. – *“Continuous Tubular Polymerization Reactors – II: Experimental Studies of Vinyl Acetate Polymerization”* – Chemical Engineering Science, Vol. 41, no 12, pgs. 3095-3100 (1986);
- Hamielec, E. A. ; Hodgins, J. W. ; Tebbens, K. - *“Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part 1 - Free Radical Polymerization in a Continuous Stirred-Tank Reactor”* - AIChE Journal, Vol. 13, no 6, pgs. 1081-1086 (1967);
- Hamielec, E. A. ; Hodgins, J. W. ; Tebbens, K. - *“Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part 2 - Free Radical Polymerization in a Batch Reactor”* - AIChE Journal, Vol. 13, no 6, pgs. 1087-1091 (1967);
- Henrici-Olive, G.; Olive, S. – Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 48, 34 (1966);
- Holman, J. P. – *“Heat Transfer”* – Mc Graw Hill, New York (1963);
- Hui, A.; Hamielec, A. E. - *“Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part V - Free-Radical Polymerization in a Transient Stirred Tank Reactor Train”* - J. Polymer Science, nº 25, pgs. 167-189 (1968);
- Hui, A.; Hamielec, A. E. – *“Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures”* – Journal of Applied Polymer Science, 16, pgs 749-762 (1972);
- Husain, A.; Hamielec, A. E. - *“Bulk Thermal Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor - A Computer Study”* - AIChE Symposium Series, Vol. 72, nº 160, pgs. 112-127 (1976);

- Husain, A.; Hamielec, A. E. – *“Thermal Polymerization of Styrene”* – Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, pgs. 1207-1233 (1978);
- Ju, S. T.; Duda, J. L.; Vrentas, J. S. – *“Influence of Temperature on the Diffusion of Solvents in Polymers Above the Glass Transition Temperature”* – Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 20, pg. 330 (1981-a);
- Karin, M. K. ; Rivera, S. L. – *“Comparison of Feed-Forward and Recurrent Neural Networks for Bioprocess State Estimation”* – European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 1, pgs. s369-s377 (1991);
- Kricheldorf, H. R. – *“Handbook of Polymer Synthesis”* – Marcel Dekker, New York (1992);
- Luyben W. L.; - *“Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineerings”* – 2ª edição, Mc Graw-Hill (1990);
- Lynn, S. ; Huff, J. E. – *“Polymerization in a Tubular Reactor”* – AIChE Journal, Vol. 17, N° 2, 475-481 (1971);
- Lynn, S. – *“Comments on Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor”* – AIChE Journal, Vol. 23, no 3, pgs 387-389 (1977);
- McGreavy, C, – *“Polymer Reactor Engineering”* – 1st edition, VCH Publishers, New York (1994);
- Makwana, Y.; Moudgalya, K. M.; Khakhar, D. V. – *“Modeling of Industrial Styrene Polymerization Reactors”* – Polymer Engineering and Science, Vol. 37, no 6, pgs1073-1081 (1997);
- Mano, E. B. – *“Introdução aos Polímeros”* – Editora Biasotto Mano (1985);
- Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Ovenberger, C. G.; Menges, C. – *“Styrene Polymers”* – Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, 16 (1989);
- Marten, F. L. ; Hamielec,8 A. E. - *“High Conversin Diffusion Controlled Polymerization”* - ACS Symposium Series, 104, 46 (1978);
- Marten, F. L. ; Hamielec, A. E. - *“High Conversin Diffusion Controlled Polymerization of Styrene – I”* – Journal of Applied Polymer Science, Vol. 27, pgs. 489-505 (1982);
- McLaughlin, H. S. ; Mallikarjum, R. ; Nauman, E. B. - *“Effect of Radial Velocities on Laminar Flow, Tubular Reactors Model”* - AIChE Journal, Vol. 32, n° 3, pgs. 419-425 (1986);

- Nauman, E. B. – *“Chemical Reactor Design”* – John Wiley & Sons, Inc. (1987);
- North, A. M.; Reed, A. – Trans. Faraday Soc., Vol. 57, pg. 859 (1961);
- Odian, G. – *“Principles of Polymerization”* – McGraw Hill, Inc. (1970);
- Oliveira Jr., A. M. – *“Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos”* – Tese de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro (1995);
- O’Neil G. A. ; Wisnudel, M. B. ; Torkelson, J. M. - *“Gel Effect in Free Radical Polymerization: Model Discrimination of Its Cause”* - AIChE Journal, Vol. 44, n° 5, pgs1226-1231 (1998);
- Panke, D.; Stickler, M.; Hamielec, A. E. – Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry, Vol. 22, pg. 2243 (1984);
- Paquet Jr., D. A.; Ray, W. H. – *“Tubular Reactors for Emulsion Polymerization: I – Experimental Investigation”*; AIChE Journal, vol. 40, no 1, pgs. 73-87 (1994);
- Paquet Jr., D. A.; Ray, W. H. – *“Tubular Reactors for Emulsion Polymerization: II – Model Comparisons with Experiments”*; AIChE Journal, vol. 40, no 1, pgs. 88-96 (1994);
- Powell, F. E. ; Brooks, B. W. - *“Reactor Performance and Validity of Steady State and Stationary State Assumptions in Semi-Batch Free-Radical Solution Polymerization”* - Chemical Engineering Science, Vol. 50, n° 5, pgs. 837-848 (1995);
- Prior, W. A ; Lasswell, L. D., ACS Polymer Preprints, vol. 11, pg. 713 (1970);
- Ray, W. H. - *“On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors”* - J. Macromolecules Sci.-Revs. Macromolecules Chem. - C8(1), 1-56 (1972);
- Rice, R. D.; Do, D. D. – *“Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineerings”* – John Wiley & Sons, Inc. (1995);
- Rumelhart, D. E. ; Hinton, G. E. ; Williams, R. J. – *“Learning Representations of Back-Propagation Errors”* – Nature, London, Vol. 323, pgs. 533-536 (1986);
- Rumelhart, D. E. ; Hinton, G. E. ; Williams, R. J. – *“Learning Internal Representations by Error Propagation”* – in D. E. Rumelhart and J. L. McClelland, eds., Chapter 8, Cambridge. MA:MIT Press (1986);
- Rumelhart, D. E. ; McClelland, J. L. – *“Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition”* – eds., Vol.1, Cambridge, MA:MIT Press (1986);

- Rosen, S. L. – *“Fundamental Principles of Polymer Materials”* – 2ª edição, John Wiley & Sons, Inc. (1993);
- Russo, L. P.; Bequette, B. W. – *“Process Design for Operability: A Styrene Polymerization Application”* – Computers Chemical Engineering, Vol. 21, Suppl., pgs. S571-S576 (1997);
- Sacks, M. E.; Lee, Soo-II; Biesenberger, J. A. – *“Effect of Temperature Variations on Molecular Weight Distribution: Batch, Chain Addition Polymerizations”* – Chemical Engineering Science, Vol. 28, pgs. 241-257 (1973);
- Schmidt, A. L. ; Ray, W. H. - *“The Dynamic Behavior of Continuous Polymerization Reactors - I: Isothermal Solution Polymerization in a CSTR”* - Chemical Engineering Science, Vol. 36, pgs. 1401-1410 (1981);
- Schork, F. J.; Deshpande, P. B.; Leffew, K. W.; – *“Control of Polymerization Reactors”* – Marcel Dekker, Inc. (1993);
- Soliman, M. A. ; Aljarboa, T. ; Alahmad, M. - *“Simulation of Bulk Free Radical Polymerization of Styrene in Tubular Reactors”* - Polymer Engineering and Science, 34, pgs. 1464-1470 (1994);
- Soroush, M. e Kravaris, C. – *“Multivariable Nonlinear Control of a Continuous Polymerization Reactor: An Experimental Study”* – AIChE Journal, Vol. 39, pgs. 1920-1937 (1993);
- Sridhar, V. D. ; Seagrave, R. C. ; Barlett, E. B. - *“Process Modeling Using Stacked Neural Networks”* - AIChE Journal, Vol. 42, nº 9 (1996);
- Stevens, C. J. – *“Mathematical Modeling of Bulk and Solution Free Radical Polymerization in Tubular Reactors”* – Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, Madison (1988);
- Tefera, N.; Weickert, G.; Westerterp, K. R. – *“Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion – I – Method for the Selection of Models by Simultaneous Parameter Estimation”* – Journal of Applied Polymer Science, Vol. 63, pgs. 1649-1661 (1997);
- Tefera, N.; Weickert, G.; Westerterp, K. R. – *“Modeling of Free Radical Polymerization up to High Conversion – II – Development of a Mathematical Model”* – Journal of Applied Polymer Science, Vol. 63, pgs. 1663-1680 (1997);

- Thompson, M. L. ; Kramer, M. A. - *"Modeling Chemical Process Using Prior Knowledge and Neural Networks"* - AIChE Journal, Vol. 40, n° 8 (1994);
- Tien, N.-K.; Flaschel, E.; Renken, A. – *"The Thermal Bulk Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor – Reactor Behaviour and Product Properties"* – Reichert, K. H.; Geiseler, W. – "Polymer Reaction Engineering – Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties"; Hanser Publishers, pgs 175-205 (1983);
- Tosun, G. - *"A Mathematical Model of Mixing and Polymerization in a Semi-Batch Stirred Tank Reactor"* - AIChE Journal, Vol. 38, pgs. 425-437 (1992);
- Trambouze, P.; Van Landeghen, H.; Wauquier, J. P. – *"Chemical Reactors – Design / Engineering / Operation"* – Gulf Publishing Company (1988);
- Ulrich, H. – *"Introduction to Industrial Polymers"* – Hanser Publishers (1982);
- Valsamis L. ; Biesenberger, J. A. - *"Continuous Bulk Polymerizations in Tubes"* - AIChE Symposium Series, Vol. 72, n° 160, pgs. 18-27 (1976);
- Vega, M. P.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. – *"Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors"* – Computers Chemical Engineering, Vol. 21, Suppl., pgs. S1049-S1054 (1997);
- Villadsen, J. – *"Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation"* – Prentice-Hall, Englewood (1978);
- Vrentas, J. S. – *"Molecular Diffusion in Polymer Solutions"* – AIChE Journal, Vol. 25, n° 1, pgs. 1-24 (1979);
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L. – *"Diffusion in Polymer-Solvent Systems – I – Reexamination of the Free-Volume Theory"* – Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol. 51, pgs. 417-439 (1977);
- Vrentas, J. S.; Duda, J. L. – *"Diffusion in Polymer-Solvent Systems – II – A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients on Temperature, Concentration and Molecular Weight"* – Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol. 51, pgs. 403-416 (1977);
- Yuan, H. G. ; Kalfas, G. ; Ray, W. H. – *"Suspension Polymerization – A Review"* – JMS – Rev. Macrom. Chem. Phys., pgs. 215-259 (1991);
- Zielinski, J. M.; Duda, J. L. – *"Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients Using Free-Volume Theory"* – AIChE Journal, Vol. 38, n° 3, pgs. 405-415 (1992);

- Walas, S. M. - *"Modeling with Differential Equations in Chemical Engineering"* - Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering (1991);
- Wallis, J. P. A.; Ritter, R. A.; Andre, H. - *"Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part I"* - AIChE Journal, Vol. 21, no 4, pp. 686-691 (1975);
- Wallis, J. P. A.; Ritter, R. A.; Andre, H. - *"Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reactor: Part II"* - AIChE Journal, Vol. 21, no 4, pp. 691-698 (1975);
- Werbos, P. J. - *"Beyond Regression: New Tools for Prediction and Analysis in the Behavioral Sciences"* - Ph.D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA (1974);
- Wyman, C. E. ; Carter, L. F. - *"A Numerical Model for Tubular Polymerization Reactors"* - AIChE Symposium Series, Vol. 72, n° 160, pgs. 1-16 (1976).