



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE  
REATORES DE POLIMERIZAÇÃO  
E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS**

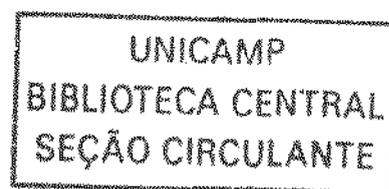
**Fabiano André Narciso Fernandes**

**Orientadora – Profa. Dra. Liliâne Maria Ferrareso Lona**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

17 de Dezembro de 2002

**Campinas – SP**



UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

2003/06/10/7

UNIDADE	82
Nº CHAMADA	F391m
V	EX
TOMBO BC	52377
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPI	

CNC0179759-B

BIB ID 279784

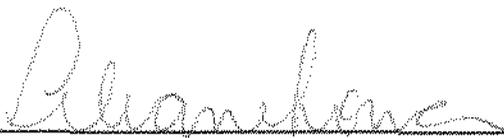
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F391m Fernandes, Fabiano André Narciso  
Modelagem e simulação de reatores de polimerização e  
caracterização de polímeros / Fabiano André Narciso  
Fernandes. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Liliane Maria Farrareso Lona.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores fluidizados. 2. Redes neurais  
(Computação). 3. Polímeros. 4. Poliolefinas. 5.  
Polietileno. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

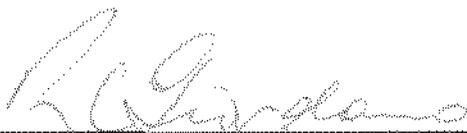
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 17 de dezembro de 2002 pela banca  
examinadora constituída pelos professores doutores:



---

Prof. Dra. Liliâne Maria Ferrareso Lona

Orientadora



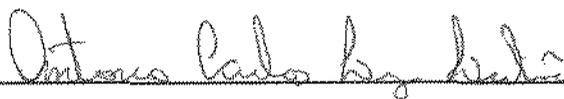
---

Prof. Dr. Roberto de Campos Giordano



---

Prof. Dr. Reinaldo Giudici



---

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

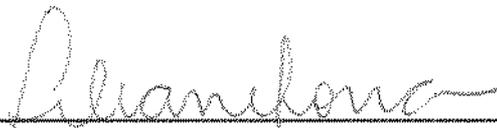


---

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo



Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Fabiano André Narciso Fernandes e aprovada pela Comissão Julgadora em 17 de Dezembro de 2002.



---

Profa. Dra. Liliâne Maria Ferrareso Lona

Orientadora



*Dedicado à Marília e Kássia que sempre  
estiveram presentes em minha vida,  
e à Sueli por ter entrado nela recentemente*



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que ajudaram e contribuíram para com esta tese, seja diretamente ou indiretamente, por ajudar com os problemas relativos à tese, por meio de sua amizade, ou pelo simples fato de estar por perto.

Especialmente à Professora Liliane pela orientação dada durante a realização desta tese, pela amizade e por sua dedicação.

À FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado e pelo financiamento do trabalho, sem a qual seria impossível dispensar uma dedicação exclusiva a esta tese. Ao relator da FAPESP, e aos professores Rubens, Lisboa e ao amigo Eduardo Coselli pelas análises e comentários tecidos para melhor elaboração da tese, e também para os professores Roberto Giordano e Reinaldo Giudici por terem contribuído com os comentários finais e análise durante a defesa de tese.

À Sueli, companheira de todas as horas, pela amizade, amor e carinho.

Aos amigos e amigas que tanto apoio deram durante estes anos em Campinas. Em especial para a Daniela que vem seguindo os mesmos passos desde os tempos de graduação.

Ao pessoal do laboratório, Pauline, Sheila, Luciano, Ana Paula e Paola, pela amizade e pelas muitas horas de descontração.

Aos companheiros de casa, Marcos e Edílvo, por aguentarem morar junto comigo por tanto tempo.

E é claro, aos companheiros do Afranio's que por tanto tempo nos acompanhou teimando um com os outros, Nagel, Pedro e Wilton.

1

2

3

4



## SUMÁRIO

### 1. Introdução

1.1. Introdução.....	1
----------------------	---

### 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processos Comerciais para Produção de Polímeros em Fase Gasosa.....	9
2.1.1. Processo UNIPOL - Union Carbide.....	9
2.1.2. Processo BP Chemical - British Petroleum Chemical.....	10
2.1.3. Processo BASF.....	12
2.1.4. Comparação entre os Processo de Produção de Polietileno em Fase Gasosa.....	12
2.2. Cinética de Polimerização do Polietileno.....	13
2.2.1. Modelo Simplificado de Choi & Ray (1985).....	13
2.2.2. Modelo de Kissin (1987).....	14
2.3. Modelos para o Reator de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros.....	16
2.3.1. Modelo de Choi & Ray (1985).....	16
2.3.2. Modelo de McAuley et al. (1994).....	22
2.3.3. Modelo Simplificado de McAuley et al. (1994).....	27
2.3.4. Modelo de Fernandes (1999).....	32
2.3.5. Modelo de Hatzantonis et al. (2000).....	37
2.4. Predição das Características do Polímero.....	38
2.4.1. Desenvolvimento do Modelo de Predição da Distribuição de Peso Molecular.....	39
2.4.2. Predição dos Parâmetros de Qualidade via o Método dos Momentos...	40

### 3. Modelagem Rigorosa do Reator de Leito Fluidizado

3.1. Introdução.....	43
3.2. Flúidodinâmica do Reator.....	45
3.3. Modelagem do Reator.....	47
3.4. Modelo Heterogêneo.....	48
3.4.1. Tempo de Residência.....	56

3.5. Resolução do Modelo.....	57
3.6. Resultados .....	60
3.6.1. Resultados do Modelo Heterogêneo Completo .....	62
3.6.2. Resultados do Modelo Heterogêneo sem Gradientes no Interior da Partícula.....	68
3.7. Comportamento do Leito Fluidizado para Produção de Polietileno – Análise Paramétrica.....	73
3.8. Estudo de Sistemas com Pré-Polimerização.....	96
3.8.1. Pré-Polimerização em Reator CSTR em Fase Gasosa .....	97
3.9. Validação do Modelo com Dados de Patente .....	106
3.10. Conclusão.....	107
<b>4. Caracterização das Propriedades de Polímeros via Modelagem Molecular</b>	
4.1. Introdução.....	109
4.2. Desenvolvimento de Algoritmo e Resolução .....	109
4.3. Resultados .....	111
4.3.1. Propriedades de Polietilenos produzidos em Reatores de Leito Fluidizado. Dependência das Condições Operacionais .....	118
4.3.2. Aplicação do Método a Outros Polímeros.....	125
4.4. Conclusões .....	129
<b>5. Redes Neurais</b>	
5.1. Introdução.....	131
5.2. Redes Neurais .....	132
5.2.1. Back-Propagation.....	134
5.3. Redes Neurais em Substituição ao Modelo Fenomenológico .....	139
5.4. Redes Neurais para Predição das Características do Polímero .....	141
5.4.1. Predição das Características Fundamentais do Polímero a partir das Condições Operacionais do Reator.....	141
5.4.2. Predição das Propriedades Finais do Polímero .....	148
5.5. Redes Neurais para Otimização do Processo de Polimerização e Desenvolvimento de Resinas.....	151

5.5.1. Predição das Condições Operacionais do Reator.....	153
5.5.2. Dificuldades de Treinamento da Rede Neural.....	156
5.5.3. Extensão da Rede Neural para Predição das Condições Operacionais do Reator a partir das Propriedades de Uso Final do Polímero .....	165
5.6. Aplicação da Metodologia para outros Polímeros .....	167
5.7. Conclusões .....	168

## 6. Conclusões

6.1. Modelagem do Reator de Leito Fluidizado .....	169
6.2. Aplicações com a Modelagem Molecular .....	169
6.3. Aplicações com Redes Neurais .....	170
6.4. Artigos Publicados .....	171

## Apêndice A. Predição de Propriedades de Polímeros

Introdução .....	173
A.1. Funções Aditivas .....	174
A.2. Propriedades Fundamentais .....	176
A.3. Propriedades de Transição de Fase e Estados de Fase.....	179
A.4. Propriedades de Energia Interna .....	187
A.5. Propriedades de Interação entre Polímeros e Líquidos.....	173
A.6. Propriedades Ligadas à Estrutura Porosa dos Polímeros .....	198
A.7. Propriedades Mecânicas .....	205
A.8. Propriedades Reológicas .....	217
A.8.1. Viscosidade Intrínseca.....	218
A.8.2. Viscosidade de Melts Poliméricos.....	221
A.8.3. Viscosidade de Soluções Poliméricas .....	224
A.9. Propriedades Eletromagnéticas.....	227
A.10. Propriedades Óticas.....	230
A.11. Estabilidade Térmica e Decomposição de Polímeros .....	232
A.12. Propriedades Acústicas .....	238
A.13. Propriedades Relacionadas com o Transporte de Energia .....	239
A.14. Propriedades de Processamento .....	240
A.12. Propriedades Acústicas .....	241

## Apêndice B. Contribuição de Grupos Cinéticos

B.1. Introdução .....	245
B.2. Mecanismos de Reação.....	246
B.3. Contribuição de Grupos Cinéticos .....	253

B.4. Algoritmo de Resolução .....	262
<b>Apêndice C. Interface Gráfica</b>	
C.1. Introdução .....	265
C.2. Desenvolvimento do Software Visual .....	266
C.3. Considerações sobre o Software Visual .....	282
<b>Apêndice D. Cálculos Auxiliares</b>	
D.1. Caracterização da Molécula .....	283
D.2. Mecanismo Cinético .....	284
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>287</b>

## NOMENCLATURA

$a$	expoente da equação de Mark-Houwink
$A$	área do reator (seccional)
$Ar$	número de Archimedes
$B$	módulo Bulk
$C_e$	concentração de etileno
$C_i$	concentração média de etileno na fase $i$
$C_0$	concentração inicial
$C_v$	capacidade calorífica a volume constante
$c_{pg}^*$	capacidade calorífica molar
$d_m$	valor conhecido
$d_r$	diâmetro da partícula
$D^i$	difusividade do monômero $i$
$e_{coh}$	densidade de energia coesiva
$E_D$	energia de ativação de difusão
$E_l$	expansão térmica molar no estado líquido
$E_e$	expansão térmica molar no estado elástico
$E_g$	expansão térmica molar no estado vítreo
$E_c$	expansão térmica molar no estado cristalino
$H$	altura do reator
$H_m$	coeficiente de transferência térmica
$h_p$	coeficiente de troca térmica partícula-emulsão
$k$	condutividade térmica
$K_\theta$	constante relacionada à dimensão da espiral do polímero no estado não perturbado (soluções diluídas e melts)
$K_m$	coeficiente de transferência de massa
$K_p$	taxa de propagação
$m$	peso molecular médio dos monômeros
$M$	índice de mistura
$M_{cr}$	peso molecular crítico
$M_{ca}$	peso molecular médio do segmento do polímero entre as junções do crosslinking
$M_n$	peso molecular médio numérico
$M_v$	peso molecular médio viscoso
$M_w$	peso molecular médio ponderal
$M_z$	peso molecular médio $z$
$M_w$	peso molecular do monômero
$n_{ca}$	número de átomos no esqueleto do segmento do polímero entre as junções do crosslinking
$N_i$	tipo de contribuição
$N_A$	número de Avogadro
$p$	número de unidades estruturais repetidas na molécula
$P(r)$	polímero morto com cadeia de tamanho $r$

$Q$	vazão retirada de polietileno
$Q_i$	momento $i$ do polímero morto
$q_{cat}$	fluxo mássico de catalisador alimentado
$r$	tamanho da cadeia polimérica
$R$	constante dos gases (Apêndice A)
$R(r)$	polímero coordenado com cadeia de tamanho $r$
$r_p$	raio da partícula
$R_p$	taxa de reação global
$S_a$	solubilidade do polímero amorfo
$S_{sc}$	solubilidade do polímero semi-cristalino
$t$	tempo
$T_{inf}$	temperatura ambiental
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$T_{g,cd}$	temperatura vítrea com crosslinking
$T_{g^0}$	temperatura vítrea sem crosslinking (padrão)
$T_{cr}$	temperatura crítica de miscibilidade
$T_i$	temperatura média da fase $i$
$T_m$	temperatura de derretimento
$T_p$	temperatura na partícula
$T_{ref}$	temperatura de referência
$U$	velocidade superficial
$U_b$	velocidade da bolha
$U_{mf}$	velocidade de mínima fluidização
$U_T$	velocidade terminal de partícula de diâmetro $d_p$
$v_{max}$	taxa máxima de crescimento de cristalitos esférico
$V_a$	polímero em estado amorfo
$V_c$	polímero em estado cristalino
$V_e$	volume da fase emulsão
$V_g$	polímero vítreo
$V_R$	volume total do reator
$V_{sc}$	polímero em estado semi-cristalino
$W_b$	carga de polímero no reator
$w_i$	fração mássica do monômero $i$ na estrutura do copolímero
$w_{SA}$	mol de sítios ativos por peso de catalisador
$w_{kl}$	peso da conexão entre o neurônio $l$ da camada oculta e o neurônio $k$ da camada de entrada
$w_{lm}$	peso da conexão entre o neurônio $l$ da camada oculta e o neurônio $m$ da camada de entrada
$x$	dado de entrada
$x_c$	grau de cristalinidade
$x_{cd}$	grau de crosslinking
$X_{cat}$	fração de catalisador
$y_m$	neurônio $m$ da camada de saída
$\hat{y}_m$	valor predito pela rede
$Y_i$	momento $i$ do polímero vivo
$Y_R$	produtividade do catalisador [peso polímero produzido/peso catalisador alimentado]
$Z$	polidispersidade
$z_k$	neurônio da camada de entrada

$z_1$  neurônio / da camada oculta

$\{E_{coh}\}$  energia coesiva molar  
 $\{F\}$  propriedade molar  
 $\{F_i\}$  valor da contribuição para a propriedade aditiva  
 $\{M\}$  massa molecular da estrutura  
 $\{V\}$  função aditiva de unidade volumétrica molar  
 $\{Y_g\}$  função molar de transição vítrea  
 $\{Y_m\}$  função molar de transição de derretimento  
 $\{Z\}$  número de átomos no esqueleto do polímero  
 $[\eta]_0$  viscosidade intrínseca ou número limitante da viscosidade

$\alpha$  coeficiente de expansão térmica  
 $\beta$  taxa de aprendizagem  
 $\delta$  fração volumétrica das bolhas  
 $\delta$  parâmetro de solubilidade do polímero (Apêndice A)  
 $\Delta H$  variação da entalpia  
 $\Delta H_m$  entalpia de fusão  
 $\Delta S_m$  entropia de fusão  $\rho_s$  densidade do polímero  
 $\varepsilon_{mf}$  porosidade de mínima fluidização  
 $\gamma$  tensão superficial do líquido  
 $\nu$  razão de poisson  
 $\kappa$  compressibilidade  
 $\pi$  pressão interna  
 $\sigma_x$  constante de comprimento potencial para o gás  $x$   
 $\sigma_{N_2}$  constante de comprimento potencial para o nitrogênio (referência)  
 $\theta$  bias  
 $\Theta_F$  temperatura de Flory  
 $\tau$  tempo de residência  
 $\chi$  proporção mássica de polímero formado em função catalisador alimentado



**RESUMO**

As propriedades dos materiais poliméricos são fortemente afetados pela distribuição dos seus pesos moleculares, densidades e incorporação de monômeros na cadeia polimérica. Sendo que a produção de polímeros com propriedades específicas, em termos de pesos moleculares, densidade, propriedades mecânicas, propriedades óticas, etc., dependem do ajuste das condições operacionais do reator de polimerização.

Esta tese apresenta um novo modelo heterogêneo do reator de leito fluidizado para produção de polímeros e utiliza-se da técnica de contribuição de grupos para estimar as propriedades finais do polímero produzido no reator. O modelo desenvolvido considera as fases bolha, emulsão e partículas poliméricas e um caso de estudo baseado na produção de polietileno é apresentado.

Redes neurais foram utilizadas para determinação das condições operacionais do reator de leito fluidizado a partir das propriedades físico-químicas desejadas de um polímero (modelagem inversa). Em outra aplicação, as redes neurais foram usadas para prever as propriedades físico-químicas dos polímeros a partir das condições operacionais do reator de leito fluidizado, procedimento que pode ser utilizado industrialmente para caracterização "on-line" do polímero produzido em reatores industriais.



**ABSTRACT**

The properties of a polymer are influenced by its molecular weight distribution, density and composition. The production of a polymer with specific properties (specific molecular weight, density, mechanical properties, and other) depends on the operating conditions of the polymerization reactor.

This thesis presents a new heterogeneous model of the fluidized bed reactor used in polymer production. The model was developed assuming the bubble, emulsion and particulate phases; and polyethylene production was used as case study.

Neural networks were used to determine the reactor's operating conditions based on the desired properties of the polymer (inverse modeling). In another application, the neural networks were used to predict the properties of the polymer based on the reactor's operating condition, procedure that can be used in the industry to measure "on-line" the polymer being produced.



Os plásticos são, hoje, as *comodities* mais utilizadas nas áreas de construção, embalagem, transporte, eletrônica, etc. Em 1995, a produção mundial de plásticos foi da ordem de 100 milhões de toneladas. Dentre os termoplásticos de maior produção, o polietileno, polipropileno e seus copolímeros, respondem por mais de 60% do consumo mundial de plásticos.

A tecnologia de produção de polietileno, polipropileno e seus copolímeros tem migrado, em ritmo acelerado, da tecnologia em fase líquida para a tecnologia em fase gasosa utilizando reatores de leito fluidizado, que conferem à produção de polímeros a possibilidade de síntese de uma maior gama de graus de polímeros (tipos de resinas).

Quanto mais complexo for o reator, maior é o número de variáveis operacionais que devem ser selecionadas e controladas para se obter um determinado grau de polímero. Um modelo fenomenológico que represente adequadamente o reator é interessante para relacionar as variáveis dependentes e independentes.

A qualidade do polímero, por sua vez, é um tema extremamente complexo, tanto em termos de desenvolvimento de novos produtos quanto em termos do controle do processo de polimerização. Atualmente, o desenvolvimento de novos graus de polímeros se dá em testes laboratoriais na base da tentativa e erro, e o controle do processo é feito através de amostragem seguida de caracterização *off-line* em testes laboratoriais (Zanota, 1997; Zhang et al., 1997).

Métodos analíticos avançados têm provido a comunidade científica de um melhor entendimento de como a estrutura molecular dos polímeros influencia as propriedades físico-químicas de interesse para o usuário final. A partir das relações estrutura/propriedades é possível prever qual a arquitetura molecular do polímero que deve ser selecionada para satisfazer um produto polimérico desejado em termos de propriedades térmicas, mecânicas e físicas.

A escolha adequada da resina (grau do polímero) para atender às propriedades requeridas de um processo ou produto é determinada por um conjunto de fatores (tamanho da peça, rigidez, propriedades mecânicas e térmicas, etc.) que são especificados pelos usuários finais (transformadores, fabricantes de componentes e produtores de resinas).

Nem sempre o polímero requerido por um cliente recai dentre os produtos produzidos por uma indústria, e portanto para atender este cliente, a indústria deve desenvolver o polímero requerido pelo cliente através de testes laboratoriais e em plantas piloto, o que demanda tempo e tem custo elevado.

O desenvolvimento de um software que possa determinar as condições operacionais do reator a partir das especificações requeridas (temperatura de fragilidade, rigidez, alongamento de ruptura, brilho, ponto de fusão, densidade, etc) reduziria grandemente o custo de desenvolvimento de novos graus de polímeros, levando o parque industrial a ter uma maior agilidade no desenvolvimento de produtos e uma maior competitividade. Por outro lado, os transformadores de plásticos também seriam em muito beneficiados uma vez que poderiam ter acesso a plásticos mais específicos à aplicação desejada, melhorando a qualidade de produto, produtividade e desempenho de equipamento para produção de produtos plásticos.

Para atingir este objetivo diversas etapas devem ser cumpridas. A primeira etapa necessária é o desenvolvimento de um modelo trifásico para o reator de leito fluidizado utilizado na produção de polímeros via fase gasosa, considerando as fases gás na bolha, gás na emulsão e partícula polimérica, de forma a ter um modelo rigoroso capaz de representar o comportamento hidrodinâmico e reacional do reator de leito fluidizado e posteriormente para gerar os dados necessários para o treinamento de uma rede neural.

O desenvolvimento do software para o reator de leito fluidizado foi feito de forma genérica para poder ser utilizado para simular a produção de polipropileno, polibutadieno, polietileno-propileno, etc.

Em termos da rede neural propriamente dita, é necessário definir a estrutura de uma rede neural capaz de prever a caracterização físico-química de polímeros a partir das condições operacionais do reator de polimerização; etapa que é seguida pelo treinamento e simulação de redes neurais para predição "on-line" do polímero sendo formado em reatores de leito fluidizado.

Este projeto tem como caso principal de estudo o polietileno, por ser o polímero mais consumido no mundo e portanto por ter enorme importância econômica. As resinas de polietileno, que começaram a ser produzidas comercialmente há mais de 50 anos, representaram um consumo mundial em torno de 38 milhões de toneladas em 1995, correspondendo a um faturamento ao redor de US\$ 40 bilhões. Os polietilenos participam com 44% do consumo mundial de termoplásticos e demandam 50% da produção mundial de eteno. Mais de 180 empresas produzem polietilenos, e a capacidade mundial de produção é de 45 milhões de toneladas/ano. O polietileno é largamente usado em todo o mundo, devido as suas propriedades versáteis.

Nos últimos anos, as indústrias de polímeros vêm se dedicando à determinação de condições ótimas para o processo de polimerização. Atualmente elas estão desenvolvendo pesquisas objetivando uma melhor compreensão da relação entre condições de operação e a qualidade do polímero produzido.

As propriedades físicas de um polímero comercial dependem da distribuição de seu peso molecular, e a natureza desta distribuição é determinada pelo tipo de reator químico que é escolhido para a produção do polímero (Brooks, 1985). Na literatura, o polietileno é normalmente classificado como: PEAD (polietileno de alta densidade); PEBD (polietileno de baixa densidade) e PEBDL (polietileno de baixa densidade linear).

A demanda de polietileno encontra-se dividida entre a maior rigidez do PEAD e a flexibilidade dos polietilenos de baixa densidade. O PEBD e o PEBDL competem entre si, cada um apresentando vantagens específicas (por exemplo, o PEBD apresenta maior transparência enquanto que o PEBDL tem maior resistência). O PEAD, sendo rígido e pouco fluido, presta-se à produção de filamentos, moldagem a sopro e artigos como engradados, caixas, estrados e tambores. O PEBD é bem mais flexível e fluido, o que o torna adequado a filmes para sacos plásticos, garrafas, brinquedos e revestimentos de fios/cabos. Por sua vez, o PEBDL possibilita produzir fios e películas mais finas, resistentes e recicláveis, tendendo a substituir o PEBD tradicional.

Entre os maiores segmentos consumidores de resinas de polietileno destacam-se os filmes e laminados, que representam praticamente a metade do consumo mundial (Figura 1.1).

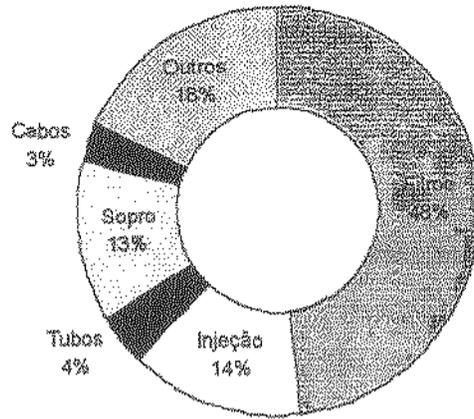


Figura 1.1. Aplicação das Resinas de Polietileno no Cenário Mundial

No Brasil, o perfil de consumo dos polietilenos é relativamente diferente do padrão mundial apresentado, uma vez que no país há um maior consumo para filmes/laminados (Figura 1.2).

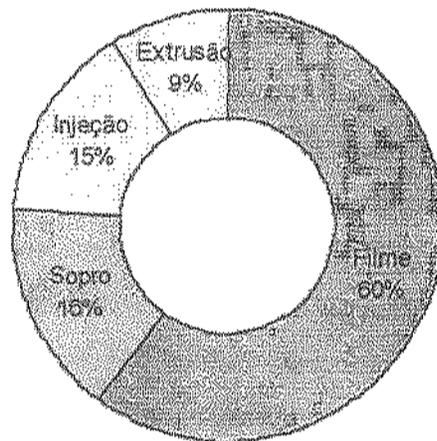


Figura 1.2. Aplicações das Resinas de Polietileno no Brasil

A capacidade instalada atual de fabricação de polietileno no Brasil é de 2,1 milhões de ton/ano, representando 3% da capacidade mundial. No país existem sete produtores de polietilenos, mas a OPP e a Politeno respondem por 47% da atual capacidade instalada e

produzem os três tipos de polietilenos. As demais empresas são monoprodutoras (Triunfo / Union Carbide com o PEBD; Polialden / Polisol / Solvay com o PEAD).

A demanda brasileira de polietilenos, em 2000, apresentou um consumo de 1,3 milhões de toneladas, onde o PEBD participou com 46% deste total, o PEAD com 42% e o PEBDL com 12%. As importações, antes inexpressivas, agora suprem 10% das necessidades brasileiras de polietilenos.

A Figura 1.3, a seguir, ilustra a evolução da demanda no Brasil dos polietilenos, bem como o nível de utilização médio das plantas nos últimos onze anos, onde se pode constatar que na maioria dos anos essas taxas foram bem superiores à média mundial, uma vez que os produtores nacionais tiveram um bom desempenho nas exportações.

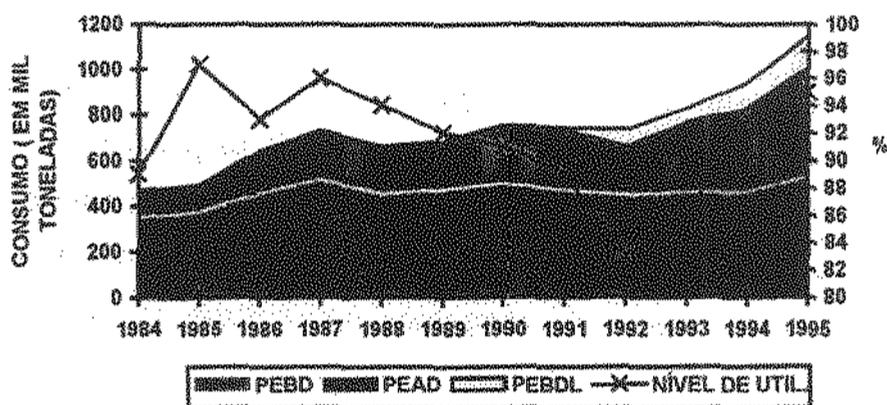


Figura 1.3. Evolução da Produção de Polietilenos no Brasil ( Fonte: ABIQUIM/BNDES).

A demanda brasileira de polietilenos cresceu 8,5% ao ano nos últimos onze anos. Por ser o PEBDL um produto relativamente novo no Brasil, considera-se que o seu consumo significativo se iniciou na década de 90, sendo o seu crescimento médio anual no período 92/97 de 23% ao ano. Quanto aos demais, o PEAD apresentou um aumento médio de 13,5% ao ano entre os anos 1984-95, enquanto que o PEBD apresentou taxa de crescimento no período 1984-95 da ordem de 3,8% ao ano.

Da projeção do mercado brasileiro até o ano 2005, espera-se um aumento médio anual de 5,8% ao ano na demanda de polietilenos neste período. No ano 2000, onde o superavit foi mais acentuado, o setor teve de exportar mais de 20% da sua produção, a fim de obter um nível de utilização de 90% para suas plantas.

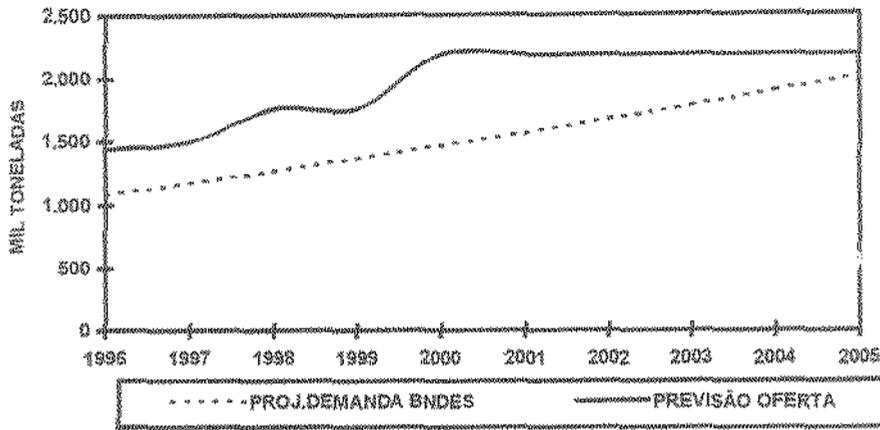


Figura 1.4. Projeção da Oferta e Demanda de Polietilenos no Brasil (Fonte BNDES)

Cabe destacar a significativa expansão prevista da oferta nacional, entre os anos de 1995 a 2000, com um incremento que corresponde a 52%. No tocante à oferta mundial espera-se um aumento estimado em cerca de 27% da presente estrutura produtiva. As previsões internacionais mais otimistas prevêem um índice de utilização de 91% para as plantas de polietilenos até o ano 2005. Caso esse cenário não se confirme, haverá o conseqüente acirramento da competição no comércio internacional dos excedentes exportáveis.

Diante deste cenário, esperado para a produção de polietilenos, um estudo mais aprofundado das técnicas de produção permitirá a utilização de políticas operacionais adequadas à produção de polietilenos que visem uma maior produção a um menor custo, possibilitando num futuro próximo que o produto nacional seja competitivo tanto internamente quanto externamente.

Comercialmente, o polietileno é produzido exclusivamente por processos contínuos. Em geral o de baixa densidade (PEBD) é produzido à alta pressão em polimerização via radical livre, ou por processos à baixa pressão catalisados por metal de transição (como nos processos em fase gasosa usando catalisador Ziegler-Natta). O processo de polimerização em fase gasosa é o processo mais recente e também o mais versátil, sendo caracterizado por baixas pressões (25 a 35 atm) e baixas temperaturas (60 a 130°C). Entretanto, os fundamentos envolvidos no processo de polimerização em fase gasosa ainda não foram completamente discutidos e estudados (Xie *et al.*, 1994).

Uma das principais vantagens da produção de polietileno em fase gasosa é a não utilização de solvente no reator (que deva ser posteriormente recuperado e processado). Outra vantagem é que os processos em fase gasosa operam a pressões moderadas, o que resulta numa significativa redução nos gastos de capital da planta e na redução no consumo de energia. Porém, uma desvantagem deste processo é a necessidade de um controle maior da temperatura, pois a temperatura de operação do reator deve se manter acima do ponto de orvalho do reagente (para evitar condensação) e abaixo do ponto de fusão do polímero, para evitar derretimento e aglomeração das partículas, o que acarretaria incrustação e entupimento no reator e conseqüentemente a parada de sua operação.

Neste trabalho, um modelo rigoroso para reatores de polimerização de etileno em leito fluidizado será desenvolvido. As equações do modelo serão resolvidas numericamente, a fim de levar em conta a variação das propriedades físicas do leito ao longo do reator.

Esta tese apresenta, no Capítulo 2, uma revisão bibliográfica abrangendo os processos industriais para produção de polietileno, apresentando também os processos comerciais de polimerização em reator de leito fluidizado, os mecanismos cinéticos de polimerização de polietileno e os modelos disponíveis em literatura aberta.

O Capítulo 3 é propõe um modelo rigoroso para simulação do reator de leito fluidizado. A análise paramétrica do sistema e uma discussão sobre problemas relevantes à resolução matemática do sistema também constam do capítulo, que é finalizado por um estudo do sistema de polimerização contendo um pré-polimerizador.

O Capítulo 4 é dedicado à predição das propriedades dos polímeros e suas aplicações junto ao desenvolvimento de novas resinas e na simulação de sistemas de polimerização.

O Capítulo 5 apresenta diversas aplicações das redes neurais em sistemas de polimerização, inclusive uma metodologia de como obter as condições operacionais do reator de leito fluidizado a partir da definição das propriedades finais desejada para o polímero.

O Apêndice A contém toda a teoria utilizada para predição e caracterização de propriedades finais do polímero e que foi utilizada para obtenção dos resultados do Capítulo 4. Os Apêndices B e C complementam o projeto contendo o desenvolvimento de uma nova técnica que foi denominada contribuição de grupos cinéticos e que foi usada no desenvolvimento e generalização do software de simulação de sistemas poliméricos. É

apresentada a interface gráfica preparada (software visual) para realizar e gerenciar os dados e resultados para os cálculos derivados e desenvolvidos para os reatores de polimerização, além de resultados obtidos com o software para outros polímeros que não os tratados diretamente no corpo da tese. O Apêndice D apresenta cálculos auxiliares utilizados no decorrer da tese.

## 2.1. Processos Comerciais para Produção de Polímeros em Fase Gasosa

### 2.1.1. Processo UNIPOL - Union Carbide

O reator usado no processo UNIPOL consiste de uma zona de reação e uma zona de desalutriação (Figura 2.1) (Miller, 1977). O monômero na fase gasosa é alimentado pelo fundo do reator e se divide nas fases bolha e emulsão sendo que o gás que excede o necessário para manter as partículas de polímero suspensas atravessam o reator na forma de bolhas. O gás não consumido pela reação passa pela zona de desalutriação, onde as partículas que foram carregadas pelo gás caem de volta para o leito.

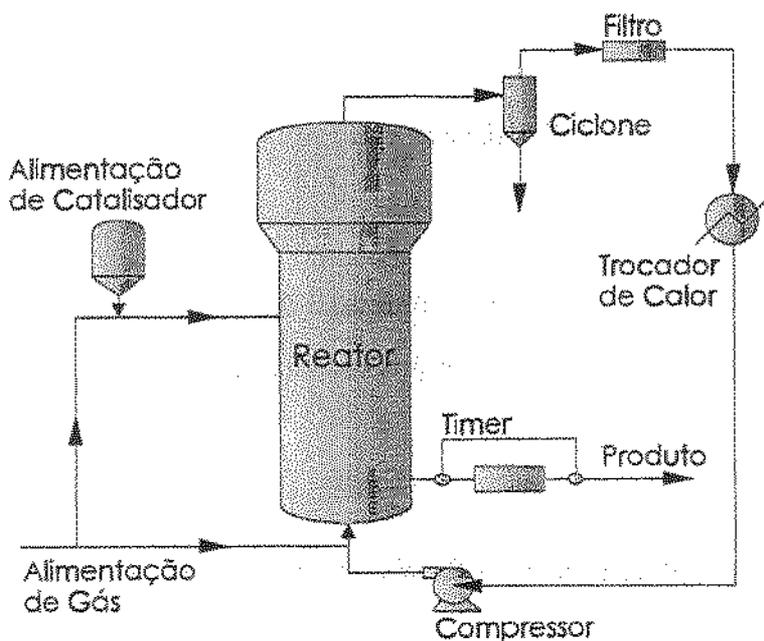


Figura 2.1. Esquema do Sistema UNIPOL

As partículas elutriadas são recuperadas em um ciclone e em um filtro, necessários para que as partículas poliméricas não incrustem na superfície do trocador de calor e nas pás do compressor, localizados na linha de reciclo do gás não reagido. O polímero formado é retirado do reator próximo a base do reator.

O calor de reação é removido por um trocador de calor antes do gás ser recomprimido e reciclado de volta para o reator.

Outras características:

- razão altura/diâmetro da zona de reação: 6 a 7,5 vezes
- razão altura/diâmetro da zona de deselutriação: 0,5 a 1 vez
- velocidade de escoamento: 2 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização
- alimentação de catalisador na mesma razão de seu consumo
- reposição de gás na mesma razão de seu consumo
- posição de alimentação do catalisador:  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{3}{4}$  da altura do leito
- perda de carga ao longo do reator: 0,07 atm.

Características de Operação

- temperatura - produção de PEBDL: menor que 90°C
- temperatura - produção de PEAD: entre 90 a 110°C

Polímero Produzido

- Densidade: 910 a 970 g/L (toda faixa de produção)
- Índice de Fluidez: 0,1 a 100 g/10 min (toda faixa de produção)

### **2.1.2. Processo BP Chemical - British Petroleum Chemical**

A principal diferença entre o processo da BP e o UNIPOL é que o processo patenteado pela BP contém um reator de pré-polimerização antes do reator de leito fluidizado, ou seja, ele trabalha com um reator CSTR e um de leito fluidizado ligados em série (Figura 2.3) (Chinh & Durnain, 1990).

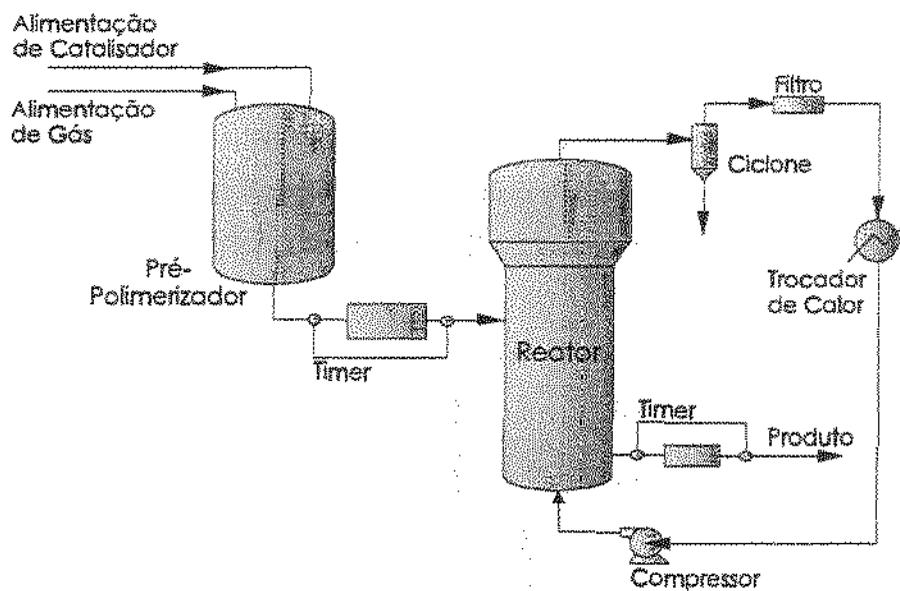


Figura 2.2. Esquema do Sistema BP Chemical

O reator de pré-polimerização é utilizado na fase inicial de polimerização, quando o risco de formação de pontos quentes é maior devido ao calor liberado pela reação altamente exotérmica. Além disto, o uso deste reator faz com que haja menores flutuações na alimentação de catalisador e monômero e conseqüentemente a temperatura do reator é mais fácil de controlar, o que no final irá resultar num melhor controle do tamanho da partícula formada e no controle da atividade do catalisador dentro do leito fluidizado.

O reator de pré-polimerização pode ser operado como um CSTR em fase gasosa com temperaturas variando entre 40 e 115°C, ou como um CSTR em fase líquida em que o pré-polímero é formado em uma solução líquida de hidrocarbonetos. Uma vez formado o pré-polímero, este é alimentado no reator de leito fluidizado usando uma unidade dosadora localizada na base do CSTR. A operação do leito fluidizado é feita semelhante ao processo UNIPOL.

### 2.1.3 Processo BASF

O processo BASF é um pouco diferentes dos processos UNIPOL e BP, pois o reator de polimerização é dotado de um agitador e é operado a uma maior temperatura e pressão se comparado aos outros dois processos. O polímero formado é retirado através de um ciclone no topo do reator (Figura 2.3) (Trieschmann et al., 1977).

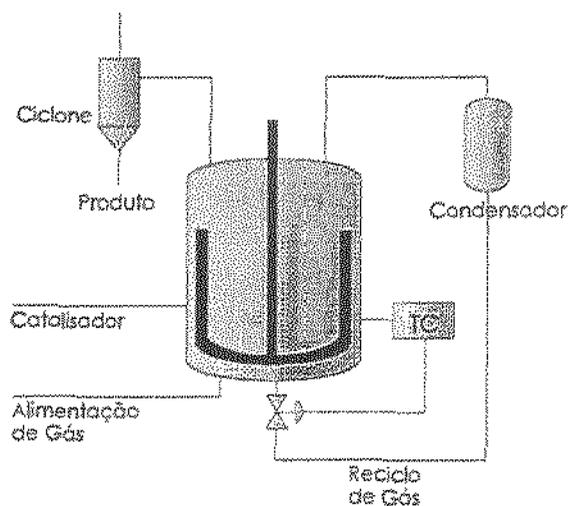


Figura 2.3. Esquema do Sistema BASF

O gás não reagido e um agente de transferência de calor (ciclohexano) são retirados no topo do reator, condensados e posteriormente reciclados para o reator. A temperatura do reator é controlada regulando a taxa de alimentação de monômero e agente de transferência de calor liquefeitos na base do reator. Ao entrar no reator o monômero e o agente se vaporizam, mas sobem para o topo de reator numa velocidade menor do que o monômero alimentado já na forma gasosa, de forma a equilibrar a temperatura do reator. O processo BASF é usado somente para a produção de PEAD.

### 2.1.4. Comparação entre os Processo de Produção de Polietileno em Fase Gasosa

A Tabela 2.1. mostra um resumo comparativo entre os três principais processos de produção de polietileno em fase gasosa, mostrando dados sobre o tipo de reator, condições operacionais e do espectro do polietileno produzido.

Tabela 2.1. Processos de Polimerização do Etileno em Fase Gasosa

	UNIPOL	BP Chemical	BASF
Tipo de Reator	Leito Fluidizado	Leito Fluidizado E Reator Agitado	Reator Agitado
Pressão [atm]	20-30	15-25	35
Temperatura [°C]	75-110	70-115	100-110
Catalisador	Ti, V, CrCO <sub>3</sub>	Ti, CrCO <sub>3</sub>	CrCO <sub>3</sub>
Tamanho do Cat. [μm]	30-250	50	--
Comonômeros	1-buteno 1-hexeno	1-buteno 1-hexeno	1-buteno
Controlador de PM	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
Densidade	0,910-0,970	0,910-0,960	--
Polidispersidade	4-30	4-20	--
Diâmetro Polímero [μm]	500-1300	300-1200	--

## 2.2. Cinética de Polimerização do Polietileno

Este projeto tem como foco principal o estudo do reator de leito fluidizado para produção de polímeros, tendo como principal estudo de caso a produção de polietileno em fase gasosa. Para tanto, necessita-se ter como dado fundamental para as simulações que serão conduzidas, o mecanismo reacional e as constantes cinéticas para a reação de polimerização do etileno via mecanismo de coordenação.

### 2.2.1. Modelo Simplificado de Choi & Ray (1985)

Choi & Ray (1985) propuseram uma cinética de 1ª ordem quanto ao monômero e ao catalisador.

$$R_p = K_p \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\epsilon}_{mf}) \cdot M_w \quad 2.1$$

A	área do reator (seccional)
C <sub>e</sub>	concentração de etileno
H	altura do reator
K <sub>p</sub>	constante da taxa de propagação
M <sub>w</sub>	peso molecular do monômero

$R_p$	taxa de reação global
$X_{cat}$	fração de catalisador
$\delta$	fração volumétrica das bolhas
$\rho_p$	densidade do polímero
$\epsilon_{mf}$	porosidade de mínima fluidização

Este modelo cinético assume que não há desativação do catalisador e que  $K_p$  segue a lei de Arrhenius.

Segundo Floyd et al. (1986 a,b; 1987) a taxa de difusão do monômero para dentro do polímero é maior que a taxa de reação e portanto o etileno dissolvido no polímero estará em equilíbrio com a fase emulsão. A lei de Henry se aplica à solubilidade do etileno no polímero nas condições de operação do reator (Hutchinson & Ray, 1990).

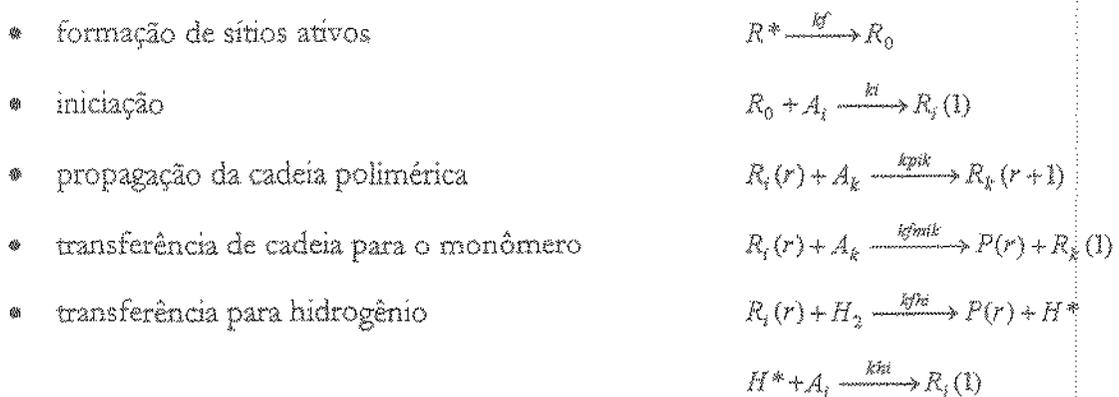
Os parâmetros cinéticos se encontram na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Parâmetros Cinéticos para o Modelo de Choi e Ray (1985)

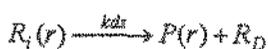
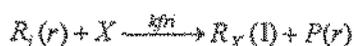
$K_p$	$4,16 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{cat}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Energia de Ativação	$37260 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta H$	$-3629 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

### 2.2.2. Modelo de Kissin (1987)

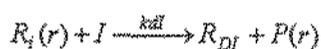
A cinética proposta por Kissin (1987) se baseia na polimerização via catalisador Ziegler-Natta e considera o seguinte mecanismo de reação:



- transferência para o cocatalisador
- transferência espontânea
- desativação



- reação de envenenamento



Os parâmetros cinéticos usados no modelo estão relacionados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Parâmetros Cinéticos para o Modelo de Kissin (1987)

Reação		Sítio Catalítico	
		Tipo 1	Tipo 2
formação [s <sup>-1</sup> ]	k <sub>f</sub>	1	1
iniciação [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	k <sub>i1</sub>	1	1
	k <sub>i2</sub>	0,14	0,14
	k <sub>h1</sub>	1	1
	k <sub>h2</sub>	0,1	0,1
	k <sub>h<sub>r</sub></sub>	20	20
propagação [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	k <sub>p11</sub>	85	85
	k <sub>p12</sub>	2	15
	k <sub>p21</sub>	64	64
	k <sub>p22</sub>	1,5	6,2
transferência [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	k <sub>f11</sub>	0,0021	0,0021
	k <sub>f12</sub>	0,006	0,11
	k <sub>f21</sub>	0,0021	0,001
	k <sub>f22</sub>	0,006	0,11

	$k_{fh_1}$	0,088	0,37
	$k_{fh_2}$	0,088	0,37
	$k_{fr_1}$	0,024	0,12
	$k_{fr_2}$	0,048	0,24
	$k_{fs_1}$	0,0001	0,0001
	$k_{fs_2}$	0,0001	0,0001
deativação [ $s^{-1}$ ]	$k_{ds}$	0,0001	0,0001
[ $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ]	$k_{dI}$	2000	2000
desorção de impurezas [ $s^{-1}$ ]	$k_a$	0,0003	0,0003

Este tipo de cinética deverá ser aplicada ao modelo no decorrer do projeto de forma a poder estimar a qualidade do polímero formado em reatores fluidizados em fase gasosa.

## 2.3. Modelos para o Reator de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros

### 2.3.1. Modelo de Choi & Ray (1985)

Um dos primeiros artigos que apresentaram o comportamento, cinética e modelagem de um reator de polimerização em leito fluidizado é o apresentado por Choi & Ray (1985). O esquema do reator é igual ao apresentado na Figura 2.1. O leito fluidizado pode ser visto de forma mais detalhada na Figura 2.4. A entrada de catalisador e monômero é constante, e a retirada de produto é feita de forma que a altura do leito seja mantida constante.

O modelo proposto assume as seguintes considerações:

- presença de duas fases: bolha e emulsão
- a reação ocorre só na fase emulsão
- a fase emulsão está nas condições de mínima fluidização
- o gás em excesso passa como bolha para manter o leito nas condições de mínima fluidização

- a fase bolha está em estado quasi-estacionário
- as bolhas são esféricas e de tamanho uniforme, mas não há um tamanho máximo para a bolha
- a velocidade de ascensão das bolhas é constante e segue em “plug-flow”
- o coeficiente de troca térmica e mássica bolha-emulsão tem um valor médio ao longo do reator
- a fase emulsão é perfeitamente homogênea
- a distribuição das bolhas é uniforme (foi observado experimentalmente por Glicksmann et al. (1987) para um sistema similar [partícula de tamanho grande e bolhas pequenas em relação ao diâmetro do reator])
- não há gradiente radial de concentração e temperatura (devido à perfeita homogeneização)
- não há resistência à transferência de massa e de calor entre gás-sólido na fase emulsão (só válido para partículas pequenas de catalisador não muito ativo)
- as partículas de polímero tem um tamanho médio
- não há aglomeração entre as partículas do polímero

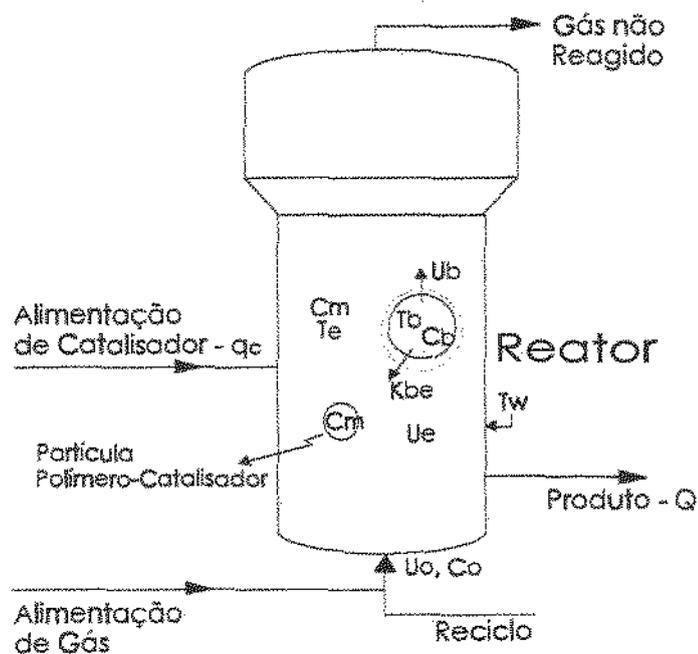


Figura 2.4. Ilustração Esquemática do modelo de reator em fase gasosa

*Modelo para Fase Bolha - Balanço de Massa e de Energia*

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} (C_e - C_b) \quad 2.2$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}^*} (T_b - T_e) \quad 2.3$$

$C_e$	concentração média de etileno na fase i
$c_{pg}^*$	capacidade calorífica molar de etileno
$H_m$	coeficiente de transferência térmica
$K_m$	coeficiente de transferência de massa
$T_i$	temperatura média da fase i
$U_b$	velocidade da bolha

*Modelo para a Fase Emulsão - Balanço de Massa e de Energia*

As equações propostas são algébricas devido à não existência de mudança ao longo do reator e ao fato da perfeita homogeneização. No modelo de Choi & Ray (1985) estas equações são diferenciais, pois assumem a variação no tempo (modelo dinâmico), porém ao se retirar a relação com o tempo, as equações tornam-se:

$$\frac{U_s}{H} (C_0 - C_e) - \frac{Q \cdot C_e}{V_e} - \frac{R_p}{M_W \cdot V_e \cdot \epsilon_{mf}} + \frac{\delta \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e)}{(1 - \delta) \cdot \epsilon_{mf}} = 0 \quad 2.4$$

1º termo – fluxo de etileno que entra e sai do reator

2º termo – etileno que sai com o produto

3º termo – etileno consumido na reação

4º termo – transferência de massa bolha-*emulsão*

$C_0$	concentração inicial de etileno
$H$	altura do leito
$Q$	vazão retirada de polietileno
$R_p$	taxa de reação

$V_e$	volume da fase emulsão
$\varepsilon_{mf}$	porosidade de min. fluidização
$\delta$	fração volumétrica das bolhas no leito

$$U_e \cdot A \cdot (1-\delta) \cdot \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg} \cdot C_e \cdot (T_0 - T_e) + H_m \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + R_p \cdot [-\Delta H] - Q \left[ (1-\varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s \cdot c_{ps} + \varepsilon_{mf} \cdot c_{pg} \cdot C_e \right] (T_e - T_{ref}) - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty) = 0 \quad 2.5$$

1º termo - entalpia que entra e sai do reator

2º termo - entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão

3,4º termo - calor gerado pela reação

5º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

$A$	área do reator (seção transversal)
$c_{ps}$	capacidade calorífica do polietileno
$D$	diâmetro do reator
$T_{mf}$	temperatura ambiental
$T_{ref}$	temperatura de referência
$U_h$	coeficiente de transferência de calor da parede

### Correlações Utilizadas

- volume da fase emulsão

$$V_e = A \cdot H \cdot (1-\delta) \quad 2.6$$

- volume da fase bolha

$$V_b = A \cdot H \cdot \delta \quad 2.7$$

- velocidade superficial nas condições de mínima fluidização

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^3 + \frac{150 \cdot (1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} Re_m - Ar = 0 \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.8$$

$$Re_{mf} = (29,5^2 + 0,0357 \cdot Ar)^{0,5} - 29,5 \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.9$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_x - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.10$$

- velocidade do gás da emulsão

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf} \cdot (1 - \delta)} \quad [\text{Bukul et al. (1974)}] \quad 2.11$$

- velocidade de ascensão da bolha

$$U_b = U_0 - U_{mf} + 0,711 \cdot \sqrt{g \cdot d_b} \quad [\text{Davidson \& Harrison (1963)}] \quad 2.12$$

- fração relativa da fase bolha

$$\delta = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_b} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.13$$

- coeficiente de transferência de massa bolha-emulsão

$$\frac{1}{K_m} = \frac{6}{d_b} \left( \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \right) \quad 2.14$$

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 10,4 \cdot \left( \frac{\mathcal{D}^{0,5}}{d_b^{1,5}} \right) \quad 2.15$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left( \frac{\varepsilon_{mf} \cdot \mathcal{D} \cdot U_b}{d_b^2} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.16$$

- coeficiente de transferência de calor bolha-emulsão

$$\frac{1}{H_m} = \frac{6}{d_b} \left( \frac{1}{H_{bc}} + \frac{1}{H_{ce}} \right) \quad 2.17$$

$$H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b} + 10,4 \cdot \left( \frac{k_g \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad 2.18$$

$$H_{ce} = 6,78 \cdot \left( \rho_g \cdot c_{pg}^* \cdot k_g \right)^{0,5} \cdot \left( \frac{\varepsilon_{mf} \cdot U_b}{d_b} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.19$$

- porosidade do leito nas condições de mínima fluidização

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \cdot \phi^{-0,72} \cdot \frac{1}{Ar^{0,029}} \cdot \left( \frac{\rho_g}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad [\text{Broadhurst \& Becker (1975)}]$$

2.20

- diâmetro da bolha

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{bo}) \cdot e^{-0,3 \cdot H/2D} \quad 2.21$$

$$d_{bm} = 0,652 \cdot \left[ A(U_0 - U_{mf}) \right]^{0,4} \quad 2.22$$

$$d_{bo} = 0,00376 \cdot (U_0 - U_{mf})^2 \quad [\text{Mori \& Wen (1975)}] \quad 2.23$$

### Condições Operacionais

viscosidade do gás	0,000116 P	Conc.alimentação de etileno	0,029 mol/L
densidade do gás	0,029 g/cm <sup>3</sup>	Temperatura alimentação	330 K
densidade do polímero	0,95 g/cm <sup>3</sup>	Temperatura ambiente	340 K
densidade do catalisador	2,37 g/cm <sup>3</sup>	Temperatura de referência	300 K
cap.calorífica do sólido	1,906 J/g.K	$\varepsilon_{mf}$	0,38
K <sub>po</sub>	1,50 x 10 <sup>10</sup>	diâmetro da partícula	0,05 cm
	cm <sup>3</sup> /g <sub>cat</sub> .h	diâmetro da bolha	50 cm
Energia de Ativação	37620 J/mol	altura do reator	600 cm
$\Delta H$	-3829 J/g	diâmetro do reator	250 cm
condutividade térmica	7,6 . 10 <sup>-5</sup>		
	cal/cm.s.K	t <sub>o</sub>	30 h
$\delta$	0,115	alimentação de catalisador	150 g/h
U <sub>o</sub> /U <sub>mf</sub>	5	U <sub>c</sub>	15,4 cm/s
U <sub>mf</sub>	26 cm/s		
U <sub>b</sub>	180 cm/s		

### 2.3.2. Modelo de McAuley et al. (1994)

McAuley et al. (1994) propuseram uma modelagem do reator de leito fluidizado para a produção de polietileno derivada do modelo proposto por Choi & Ray (1985), porém aplicada somente ao estado estacionário. Neste modelo é proposto um tamanho máximo para a bolha, e também é feito uma revisão dos mecanismos de troca térmica e mássica bolha-emulsão que tinham sido proposto por Choi & Ray (1985), sendo que o trabalho busca verificar a importância de se considerar a resistência térmica e de transferência de massa entre as fases bolha-emulsão.

O modelo proposto assume todas as considerações feitas por Choi & Ray (1985), mais as seguintes:

- as bolhas crescem até atingir o tamanho máximo para a bolha, o que é atingido logo no início do leito, e portanto o tamanho das bolhas é considerado constante ao longo do reator.
- a fase gás é composta apenas de etileno

#### *Modelo para Fase Bolha - Balanço de Massa e de Energia (Etileno)*

McAuley et al. (1994) assumiram que uma bolha não interfere nas outras, e portanto uma bolha pode ser usada para inferir o comportamento de toda a fase bolha. No modelo se considera que a transferência de massa entre bolha-emulsão se dá via difusão, e a transferência de energia ocorre devido ao gradiente de temperatura entre as fases bolha-emulsão e através do gás difundido. Esta modelagem é idêntica à proposta por Choi & Ray (1985).

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_e - C_b) \quad 2.24$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{pg}^*} \cdot (T_b - T_e) \quad 2.25$$

$C_i$	concentração média de etileno na fase i
$c_{pg}^*$	capacidade calorífica de etileno molar
Hm	coeficiente de transferência térmica
Km	coeficiente de transferência de massa
$T_i$	temperatura média da fase i
$U_b$	velocidade da bolha

### Modelo para a Fase Emulsão - Balanço de Massa e de Energia (Etileno)

As equações propostas são algébricas devido à não existência de mudança ao longo do reator e ao fato da perfeita homogeneização. Com relação ao modelo de Choi & Ray (1985) temos que o balanço de massa é idêntico, mas o balanço de energia sofre certas modificações e considerando a entalpia devido a difusão do gás entre bolha-emulsão

$$\frac{U_e}{H} (C_0 - C_e) - \frac{Q \cdot C_e}{V_e} - \frac{R_p}{M_w \cdot V_e \cdot \varepsilon_{mf}} + \frac{\delta \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e)}{(1 - \delta) \cdot \varepsilon_{mf}} = 0 \quad 2.26$$

1° termo - fluxo de etileno que entra e sai do reator

2° termo - etileno que sai com o produto

3° termo - etileno consumido na reação

4° termo - transferência de massa bolha-emulsão

$C_0$	concentração inicial de etileno
H	altura do leito
Q	vazão retirada de polietileno
$R_p$	taxa de reação
$V_e$	volume da fase emulsão
$\varepsilon_{mf}$	porosidade de mín. fluidização
$\delta$	fração volumétrica das bolhas no leito

$$U_e \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon \cdot c_{pg}^* \cdot C_0 \cdot (T_0 - T_e) + c_{pg}^* \cdot K_m \cdot (\bar{C}_b - C_e) \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + H_m \cdot V_b \cdot (\bar{T}_b - T_e) + R_p \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T_e - T_{ref})] - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T_e - T_\infty) = 0 \quad 2.27$$

1° termo - entalpia que entra e sai do reator

2° termo - entalpia de difusão do gás entre bolha-emulsão

3º termo - entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão

4º termo - calor gerado pela reação

5º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

$A$	área do reator (seção transversal)
$c_p$	capacidade calorífica do polietileno
$D$	diâmetro do reator
$T_{mf}$	temperatura ambiental
$T_{ref}$	temperatura de referência
$U_h$	coeficiente de transferência de calor da parede

#### Modelo para o Polietileno - Balanço de Massa (Sólido)

$$R_p + q_{cat} - Q \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad 2.28$$

1º termo - polietileno produzido

2º termo - catalisador alimentado

3º termo - saída de polietileno

$q_{cat}$	fluxo mássico de catalisador alimentado
$\rho_s$	densidade do polietileno (média)

#### Modelo para o Catalisador - Balanço de Massa

$$q_{cat} - X_{cat} \cdot Q \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad 2.29$$

1º termo - catalisador alimentado

2º termo - catalisador que sai junto ao polietileno

$X_{cat}$	fração mássica de catalisador no peso total do polietileno
-----------	--

#### Modelo Cinético

$$R_p = K_p \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\epsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad 2.30$$

### Tamanho Máximo das Bolhas

$$d_{bmax} = \frac{2 \cdot U_T^2}{g} \quad 2.31$$

$U_T$  = velocidade terminal de partícula de diâmetro  $d_p$  [Davidson & Harrison, 1963] ou  $2,7 \cdot d_p$  [Grace et al 1986a]

### Correlações Utilizadas

As correlações que se diferem do modelo proposto por Choi & Ray (1985) são listadas abaixo:

- coeficiente de transferência de massa bolha-emulsão

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.32$$

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \left( \frac{g^{0,5} \cdot \mathcal{D}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.33$$

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \left( \frac{\varepsilon_{mf} \cdot \mathcal{D} \cdot U_b}{d_b^3} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.34$$

- coeficiente de transferência de calor bolha-emulsão

$$H_m = H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b} + 5,85 \cdot \left( \frac{g^{0,5} \cdot k_g \cdot \rho_g \cdot c_{pg}}{d_b^{2,5}} \right)^{0,5} \quad [\text{Kunii \& Levenspiel (1969)}] \quad 2.35$$

### Condições Operacionais

viscosidade do gás	0,000115 P	Conc. alimentação de etileno	0,00085 mol/cm <sup>3</sup>
densidade do gás	0,024 g/cm <sup>3</sup>	Temperatura alimentação	316 K
densidade do polímero	0,95 g/cm <sup>3</sup>	Temperatura ambiente	293 K
densidade do catalisador	2,37 g/cm <sup>3</sup>	Temperatura de referência	273,15 K

cap. calorífica do sólido	4,004 J/g.K	$\epsilon_{mf}$	0,5
$K_p \rho_0$	$4,16 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}_{cat} \cdot \text{s}$	diâmetro da partícula	0,05 cm
Energia de Ativação	37260 J/mol	diâmetro da bolha	15 cm
$\Delta H$	- 3829 J/g	altura do reator	1097 cm
pressão	20,42 atm	diâmetro do reator	396 cm
$U_0$	34,8 cm/s	diâmetro da bolha	15 cm

Obs: a  $\epsilon_{mf}$  para o polietileno pode variar de 0,46 a 0,65 [Wagner et al., 1985]

### *Estudos Paramétricos*

Os estudos paramétricos conduzidos por McAuley et al. testaram a influência da velocidade superficial do gás (de 3 a 6 vezes a velocidade de mínima fluidização  $U_{mf}$ ) e também a influência do tamanho da bolha.

Os testes com a velocidade superficial do gás apontaram que um aumento na velocidade implica num menor tempo de residência do gás no reator, fazendo com que a taxa de reação diminua, baixando também a temperatura e a conversão por passe (para uma dada quantidade de catalisador alimentada). Porém, se a velocidade superficial é diminuída, a temperatura no reator tende a aumentar, uma vez que a troca de calor é menos efetiva, aumentando a probabilidade de derretimento das partículas de polietileno que por sua vez pode provocar a formação de aglomerados de partículas e por fim a paralisação do reator. Em suma a velocidade superficial do gás é vital para retirar o calor gerado pela reação.

Por sua vez, a diminuição do tamanho da bolha reduz a área interfacial bolha-emulsão, diminuindo também a resistência à transferência de massa e calor, o que provoca um menor gradiente de temperatura e concentração entre fases bolha e emulsão. Além disto, a diminuição no diâmetro das bolhas reduz a velocidade das bolhas, aumenta o número de bolhas e conseqüentemente a fração de bolhas ( $\delta$ ) no reator, reduzindo o volume da fase emulsão o que torna menor o tempo de residência do polímero e do catalisador dentro do reator e portanto a taxa de reação é menor e menor também fica a conversão por passe e a temperatura de emulsão.

### 2.3.3. Modelo Simplificado de McAuley et al. (1994)

O modelo desenvolvido por McAuley et al. (1994) pode ser simplificado no caso limite em que as bolhas são pequenas ou que as taxas de transferência de massa e energia entre as duas fases (bolha e emulsão) são altas. O modelo é simplificado de forma a considerar que  $C_e = C_b$  e  $T_e = T_b$ , desaparecendo-se com as equações diferenciais.

Todas as simplificações e considerações do modelo de McAuley *et al.* (1994) continuam válidas e a elas são acrescentadas as seguintes:

- Transferência de gás e energia irrestrita entre as fases bolha e emulsão
- Composição e temperatura uniformes ao longo do reator
- Tamanho pequeno das bolhas

Desta forma as equações apresentadas no modelos de McAuley *et al.* (1994) são modificadas e a resolução de todo o sistema recai em 5 equações algébricas.

*Modelo para Fase Emulsão - Balanço de Massa do Etileno*

$$A \cdot U_0 \cdot (C_0 - C) - Q \cdot C \cdot \varepsilon_{mf} - \frac{R_p}{M_w} = 0 \quad 2.36$$

*Modelo para Fase Emulsão - Balanço de Energia do Etileno*

$$U_0 \cdot A \cdot c_{pg}^* \cdot C_0 \cdot (T_0 - T) + R_p \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T - T_{ref})] - \pi \cdot D \cdot H \cdot U_h \cdot (T - T_\infty) = 0 \quad 2.37$$

*Modelo para o Polietileno - Balanço de Massa*

$$R_p - Q \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad 2.38$$

Obs: embora as equações 2.28 e 2.38 pareçam incoerentes, devido à falta do termo  $q_{cat}$  (fluxo de catalisador), este termo foi removido da equação 2.38 por causa que seu valor é bem menor em ordem de magnitude do que os outros dois termos, e portanto tem pouca influência no resultado final.

*Modelo para o Catalisador - Balanço de Massa*

$$q_{cat} - X_{cat} \cdot Q \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \rho_s = 0 \quad 2.39$$

*Modelo Cinético - Produção de Polímero*

$$R_p = K_p \cdot C_e \cdot X_{cat} \cdot \rho_s \cdot A \cdot H \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \bar{\epsilon}_{mf}) \cdot M_W \quad 2.40$$

A resolução do sistema de equações simplificadas é obtida de forma algébrica, rearranjando-se para tanto as equações dos balanços de massa e energia.

Estas cinco equações (2.36 a 2.40) contém 6 variáveis:  $C$ ,  $T$ ,  $Q$ ,  $X_{cat}$ ,  $R_p$  e  $q_{cat}$ , e portanto, inicialmente fixa-se a temperatura de operação do reator entre 325 a 400 K, o que corresponde respectivamente às temperaturas nas quais a reação começa a se processar e a temperatura na qual o polímero derrete.

Uma vez tendo-se a temperatura de operação, obtêm-se a taxa de produção de polímero ( $R_p$ ) a partir do balanço de energia para o monômero (2.37). Na sequência, a vazão volumétrica de polímero saindo do reator ( $Q$ ) é obtida a partir do balanço de massa para o polímero (2.38); a concentração ( $C$ ) é obtida a partir do balanço de massa para o monômero (2.36), e a fração de catalisador no polímero, ( $X_{cat}$ ), a partir da equação de produção de polímero (2.40) e finalmente o fluxo de catalisador alimentado ao reator ( $q_{cat}$ ) é obtido via balanço de massa para o catalisador (2.39). Os valores da porosidade de mínima fluidização ( $\epsilon_{mf}$ ) e da fração volumétrica das bolhas no reator ( $\delta$ ) devem ser os mesmo usados nos modelos de duas fases, a fim de que se tenha sempre o mesmo tempo de residência do sólido no reator.

Resultados típicos para o modelo podem ser observados na Figura 2.5. Os gráficos obtidos a partir da resolução do sistema de equações são função da temperatura de operação do reator, uma vez que as demais variáveis são obtidas pela imposição inicial do valor da temperatura de operação do reator. Os gráficos devem ser interpretados de forma que quando a temperatura no interior do reator for de  $X$  graus, a concentração de etileno no reator terá um valor  $Y_1$ , a fração mássica de catalisador no polímero formado será  $Y_2$ , a produção de polímero será de  $Y_3$  e para tanto  $Y_4$  g/s de catalisador deve ser alimentado no reator para a obtenção de tal temperatura de operação.

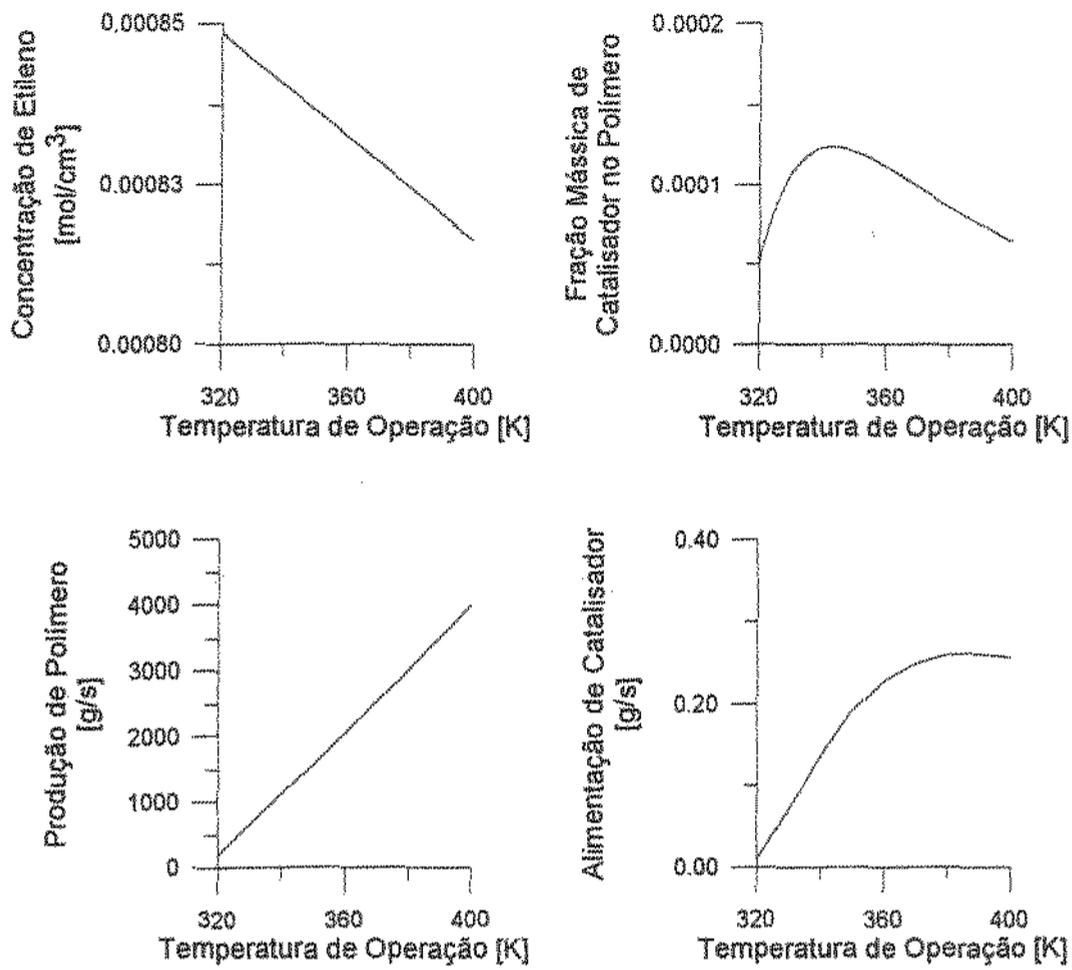


Figura 2.5. Resultados obtidos pelo Modelos Simplificado de McAuley et al., 1994 para concentração de etileno no reator, fração mássica de catalisador no polímero formado, taxa de produção de polietileno e alimentação de catalisador no reator, em função da temperatura de operação.

Fazendo-se uma comparação entre o modelo simplificado e o modelo de McAuley et al. (1994) (Figura 2.6) pode-se observar que o modelo simplificado apresenta uma boa aproximação do modelo mais complexo.

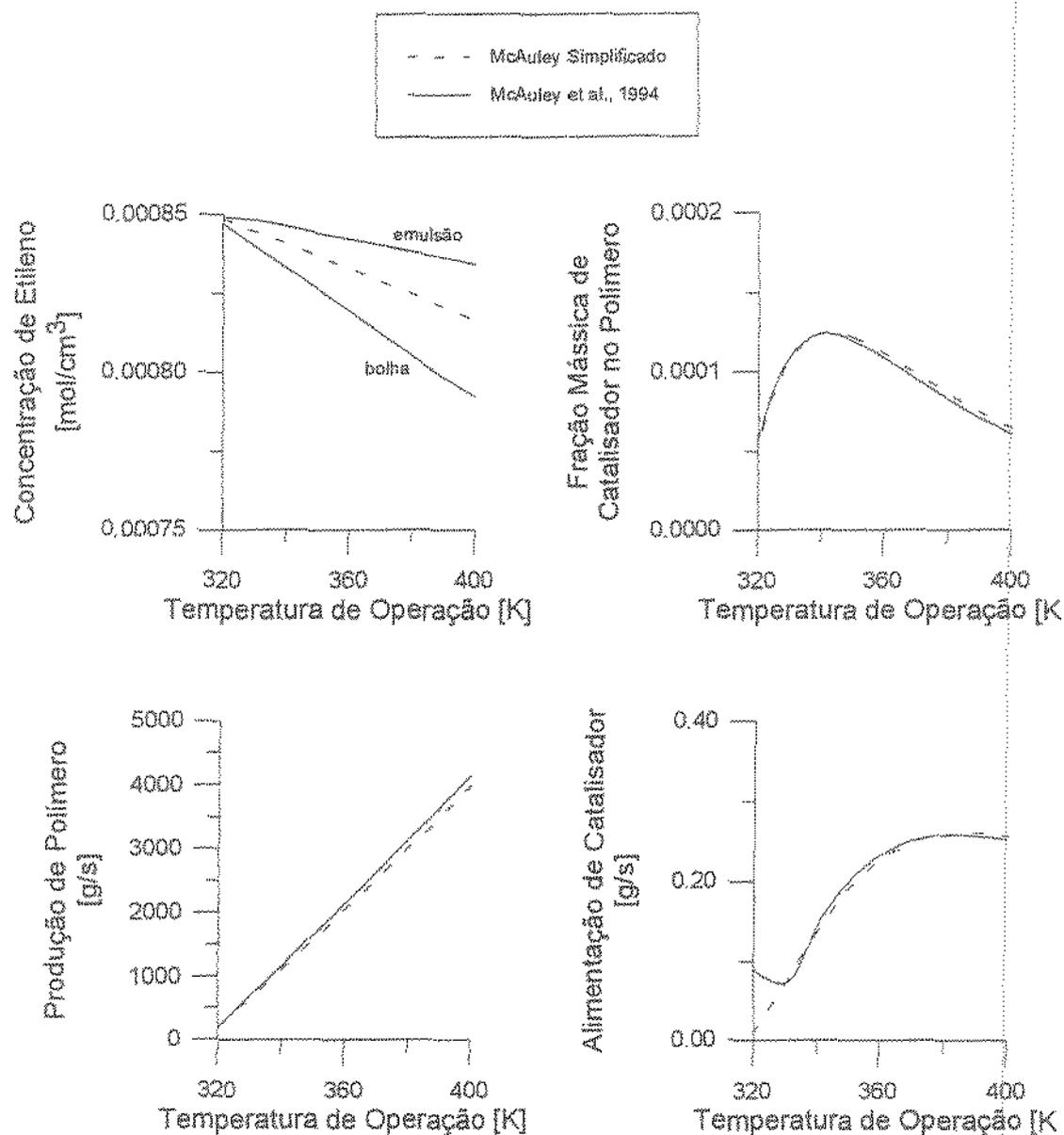


Figura 2.6. Comparação entre os resultados obtidos pelo Modelos Simplificado de McAuley et al., 1994 e o Modelo Completo de McAuley et al., 1994.

Porém, ao se analisar mais profundamente as equações do modelo simplificado e sua forma de resolução, pode-se observar que, segundo o modelo simplificado, a produção de polietileno se deve basicamente à diferença de temperatura entre o gás entrando no reator e a temperatura de operação, sendo pouco dependente da altura do reator. Este fato advém da forma de resolução do sistema, que calcula a taxa de produção de polímero ( $R_p$ ) não pela própria equação da taxa (que é função do volume do leito), mas sim pelo balanço de energia

do etileno. Desta forma, a altura do reator tem pouca influência no processo de polimerização.

A Figura 2.7 mostra como seria a produção de polietileno em um reator de 10,9 m se o reator fosse dividido em regiões de 2 m de altura. Para realizar o cálculo da produção por região, o sistema de equações foi resolvido independentemente para cada uma das regiões, resultando na produção de polímero específica para cada região do reator.

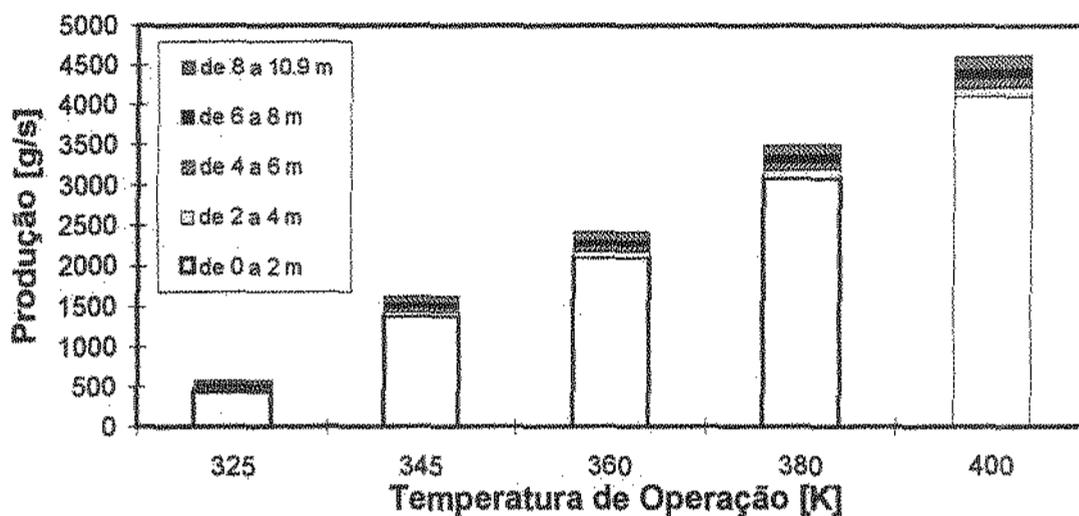


Figura 2.7. Produção de polietileno em função da região do reator segundo o modelo simplificado de McAuley et al., 1994

Este problema pode implicar na ocorrência de erros graves na utilização do modelo simplificado, pois um reator de 2 m de altura em que o eteno entra a uma temperatura baixa ( $< 300$  K), teria segundo o modelo uma taxa de produção maior do que um reator de 11 m de altura em que o eteno entra a uma temperatura de 316 K. O que não se reflete numa realidade prática.

Este fato nos mostra que a utilização de um modelo simplificado deve ser feita com extremo cuidado, somente para se ter uma noção das ordens de grandeza e valores aproximados das condições operacionais dos reatores de polimerização em leito fluidizado, especialmente em termos da concentração média da fase emulsão, vazão de polímero saindo do reator, fração de catalisador presente no polímero, taxa de produção de polímero e alimentação de catalisador, informações que são importantes para a simulação dos reatores, mas que não são divulgadas pela literatura especializada.

Segundo ainda McAuley et al. (1994), este modelo peca quando se tem temperaturas altas (acima de 370 K) e o diâmetro da bolha é maior do que 10 cm, sendo que as previsões entre este tipo de modelo simplificado e o modelo mais completo de McAuley apresentam diferença de até 20% (para os casos mais graves - 400K e bolhas de 40 cm).

#### **2.3.4. Modelo de Fernandes (1999)**

A teoria de duas fases tem se provado uma hipótese consistente para descrever o comportamento de reatores de leito fluidizado. Esta teoria é obviamente uma primeira aproximação, pois se baseia na suposição de que um leito fluidizado se comporta como um líquido de viscosidade moderada e tensão superficial nula. Fernandes (1999) propôs o desenvolvimento de um novo modelo para o reator de leito fluidizado, redefinindo o comportamento da fase emulsão.

Os modelos de Choi e Ray (1985) e de McAuley et al. (1994) têm como característica comum o fato de que a fase bolha ascende em fluxo pistonado ("plug-flow"). Geralmente se assume que a fase emulsão se comporta como um reator de tanque agitado contínuo (CSTR), isto é, como um reator perfeitamente agitado. Essa consideração é boa para leitos pequenos que são fluidizados vigorosamente e têm uma razão altura/diâmetro próxima à unidade.

Porém, para reatores em escala piloto e industrial, a razão altura/diâmetro é geralmente alta. O diâmetro da unidade industrial ou piloto tem de ser pequeno para economizar no uso dos gases de fluidização, mas a altura do reator tem de ser grande para haver um tempo de contato apropriado entre as fases. Neste caso, a consideração de que a fase bolha segue em fluxo pistonado é perfeitamente válida para este regime de operação, porém a consideração de que a fase emulsão é perfeitamente homogênea se torna bastante duvidosa (Davidson, 1992).

Para reatores fluidizados em escala piloto ou industrial, é muito mais plausível assumir que tanto a fase bolha quanto a fase emulsão estão em regime de fluxo pistonado.

Os modelos desenvolvidos por Choi & Ray (1985) e por McAuley et al. (1994), por considerarem a fase emulsão como sendo perfeitamente agitada e homogênea, conseguem simplificar grandemente os cálculos envolvidos na simulação do modelo do reator de leito

fluidizado, porém restringem muito a validade de seus modelos, para o caso de processos de polimerização com pré-polimerizadores antecedendo o reator de leito fluidizado principal.

Quando a alimentação do reator não consiste de partículas de polímero pré-polimerizadas, ocorrerá o aparecimento de uma zona no reator com uma alta taxa de reação. Isto porque o período inicial do processo de polimerização tem uma taxa de reação alta e conseqüentemente há uma produção de calor alta. Os modelos propostos por Choi e Ray (1985) e de McAuley et al. (1994) não conseguem simular esta condição crítica, onde a região superior do reator estará a uma maior temperatura e haverá um maior consumo de reagentes.

Um modelo em estado estacionário para o leito fluidizado que leva em consideração a variação de concentração e temperatura nas fases bolha e emulsão do reator foi desenvolvido por Fernandes (1999). Todos os balanços de energia e massa são dados na forma diferencial, de forma a considerar o gradiente axial de temperatura e concentração de ambas fases (bolha e emulsão), assim como definir, ainda que de forma simplificada, o crescimento do polímero ao longo do reator.

O modelo proposto assume as seguintes considerações:

- presença de duas fases: bolha e emulsão
- a reação ocorre só na fase emulsão
- a fase emulsão está nas condições de mínima fluidização
- o gás em excesso passa na forma de bolhas, para manter o leito nas condições de mínima fluidização
- as bolhas são esféricas e de tamanho uniforme, havendo um tamanho máximo permitido
- a velocidade de ascensão das bolhas é constante e segue em "plug-flow"
- a distribuição das bolhas é uniforme
- não há gradiente radial de concentração e temperatura, devido à agitação do leito produzida pelo gás.
- não há resistência à transferência de massa e de calor entre gás-sólido na fase emulsão
- não há aglomeração entre as partículas do polímero

O modelo descarta as seguintes considerações feitas pelos modelos propostos por Choi & Ray, (1985) e por McAuley et al., (1994) por serem consideradas grandes simplificações.

- fase emulsão é perfeitamente agitada
- tamanho da partícula de polímero tem um valor médio no reator

Desta forma, a fase emulsão passa a não ser considerada perfeitamente agitada, permitindo a determinação de um perfil de concentração e temperatura da fase emulsão no reator.

Para levar em consideração a variação axial das propriedades na fase emulsão, as equações do balanço de massa e de energia da fase emulsão foram desenvolvidas na forma de equações diferenciais que podem ser integradas ao longo do comprimento do leito, junto às equações de produção de polímero e dos balanços de massa e energia da fase bolha.

Uma inovação do modelo consiste na nova abordagem dada ao balanço de massa do catalisador, que permite estimar o crescimento da partícula ao longo do reator.

As equações do modelo foram desenvolvidas da seguinte forma:

*Balanço de Massa e Energia da Fase Bolha – Etileno*

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{K_m}{U_b} \cdot (C_o - C_b) \quad 2.41$$

$$\frac{dT_b}{dz} = \frac{H_m}{U_b \cdot C_b \cdot c_{ps}} \cdot (T_c - T_b) \quad 2.42$$

$C_i$	concentração média de etileno na fase i
$c_{ps}$	capacidade calorífica de etileno molar
$H_m$	coeficiente de transferência térmica
$K_m$	coeficiente de transferência de massa
$T_i$	temperatura média da fase i
$U_b$	velocidade da bolha

Balanço de Massa da Fase Emulsão - Etileno

$$\frac{dC_e}{dz} = \frac{Rp' \cdot (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf} \cdot A \cdot U_e} + \frac{Km \cdot (C_b - C_e) \cdot \delta}{(1 - \delta) \cdot \epsilon_{mf} \cdot U_e} \quad 2.43$$

1º termo - etileno consumido na reação

2º termo - transferência de massa bolha-emulsão

$Rp'$	taxa de produção de polietileno
$\delta$	fração volumétrica das bolhas
$\epsilon_{mf}$	porosidade de mínima fluidização
$A$	área seccional do reator

Balanço de Energia da Fase Emulsão - Etileno

$$\frac{dT_e}{dz} = \frac{[c_{pg}^* \cdot Km \cdot (C_b - C_e) + Hm] \cdot (T_b - T_e) \cdot \delta}{U_e \cdot (1 - \delta) \cdot \epsilon_{mf} \cdot c_{pg}^* \cdot C_e} \quad 2.44$$

$$\frac{Rp' \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot M_w \cdot [-\Delta H - (c_{ps} - c_{pg}) \cdot (T_e - T_{ref})] + \pi \cdot D \cdot U_h \cdot (T_e - T_w)}{U_e \cdot \epsilon_{mf} \cdot c_{pg}^* \cdot C_e}$$

1º termo - entalpia de difusão do gás entre bolha-emulsão e entalpia via convecção e condução entre fases bolha-emulsão

2º termo - calor gerado pela reação

3º termo - calor perdido para a vizinhança via parede do reator

$cp_i$	capacidade calorífica do composto i
$M_w$	massa molecular do etileno
$\Delta H$	variação da entalpia
$T_{ref}$	temperatura de referência

Balanço de Massa - Polietileno Formado

$$\frac{d\chi}{dz} = \frac{kp \cdot C_e \cdot \rho_s \cdot A \cdot (1 - \delta) \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot M_w}{\chi \cdot q_{cat}} \quad 2.45$$

$A$	área da transversal do reator
$q_{cat}$	fluxo de catalisador alimentado
$\chi$	proporção mássica de polímero formado

*Cinética*

$$R_p' = \frac{-k_p \cdot C_e \cdot \rho_p}{\lambda \cdot q_{cat}}$$

2.46

$k_p$	taxa de reação
$\rho_p$	densidade do polímero

Traçando um paralelo do modelo desenvolvido por Fernandes (1999) com o modelo de McAuley et al. (1994), existem diferenças significativas entre um e outro. Em termos do equacionamento dos balanços de massa e energia, na fase bolha, não há diferenças entre as duas modelagens uma vez que as considerações sobre a transferência de massa e energia entre as fases bolha e emulsão não sofreram nenhum tipo de modificação.

O balanço de massa e energia do etileno na fase emulsão passou por modificações na modelagem. O modelo de McAuley et al. (1994) faz uma abordagem global quando trata os balanços de massa e energia da fase emulsão, devido à consideração de mistura perfeita (e portanto inexistência de perfis de temperatura e concentração de reagentes ao longo do reator).

No balanço de massa de etileno na fase emulsão do reator, temos no equacionamento termos que refletem a entrada e saída de etileno no reator, o consumo de etileno para a produção de polietileno, a saída de etileno junto ao produto e a transferência de massa entre as fases bolha-emulsão. E estes valores são válidos independentemente do posicionamento de entradas e saídas no reator. O termo relacionado com a entrada e saída de etileno no reator foi transformado na própria diferencial ( $dC_e/dz$ ). Os termos de consumo de etileno e transferência de etileno entre as fases bolha-emulsão continuam sem modificações na modelagem. Porém, o termo relacionado com a quantidade de etileno que sai com o polímero foi suprimida, uma vez que durante a retirada de polímero, a quantidade de etileno que é carregada junto ao polímero tem uma concentração igual ao do ponto de retirada de produto. Desta forma, a concentração de etileno no ponto de retirada do polímero não sofre nenhuma alteração.

Quanto ao balanço de energia da fase emulsão os termos da equação continuam iguais, porém foram rearranjados de forma a transformar a equação numa equação

diferencial da temperatura em função da posição no reator. No modelo de Fernandes (1999), não é necessário o uso de uma temperatura e concentração média da fase bolha nos balanços de massa e energia da fase emulsão, pois como todos os balanços estão sendo integrados ao mesmo tempo.

Os balanços de massa do polietileno e do catalisador no reator foram totalmente modificados. No modelo de McAuley et al (1994), há um balanço de massa para o polímero formado e um balanço de massa para o catalisador. Neste modelo os dois balanços são transformados num único balanço através da variável  $\chi$  que indica a proporção mássica de polímero em função da massa de catalisador alimentado.

Como o fluxo de catalisador alimentado ao reator é uma variável de operação em plantas industriais e tem um valor predefinido e fixo para o grau de polímero a ser produzido, então propôs-se utilizar esta, como variável operacional e não mais como um resultado secundário. Para tanto, a equação da taxa cinética teve de ser modificada para a incorporação do fluxo de catalisador como variável operacional. A modificação veio pela definição da variável  $\chi$ .

Esta variável  $\chi$  é integrada ao longo do reator, possibilitando-se ter o balanço do polímero produzido em função da quantidade de catalisador alimentado. O valor de  $\chi$  acumula a produção de polietileno ao longo do reator e tem seu valor aumentado na direção do topo para a base do reator.

O modelo desenvolvido por Fernandes (1999) é um dos mais completos modelos encontrados na literatura, pois prevê os perfis de temperatura e concentração da fase emulsão, a produção acumulada de polietileno e o crescimento da partícula polimérica no reator.

### **2.3.5. Modelo de Hatzantonis et al. (2000)**

O modelo desenvolvido por Hatzantonis et al., é um aperfeiçoamento do modelo desenvolvido por McAuley et al. (1994). A mudança no modelo está na consideração do crescimento da bolha ao longo do reator e portanto no aumento da fração volumétrica da bolha em função da altura do reator.

O modelo porém peca na transformação da fase bolha de um modelo *plug-flow* para um modelo de tanque agitado dividido em  $N$  compartimentos (Figura 2.8).

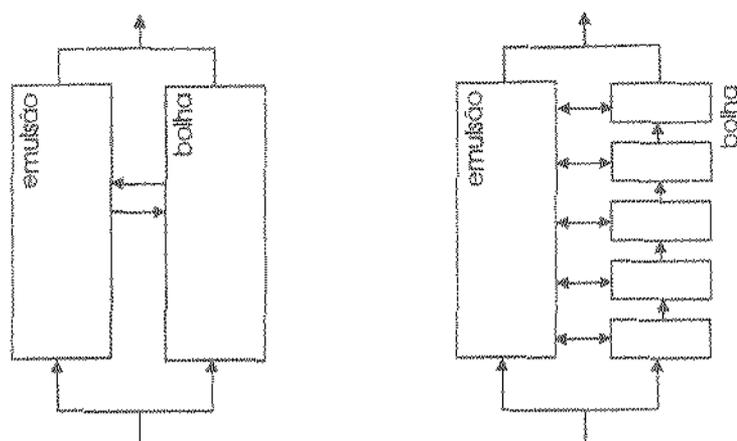


Figura 2.8. Esquema do modelo de McAuley et al. (1994) e Hatzantonis et al. (2000).

A consideração do crescimento da bolha e o cálculo das novas frações volumétricas da bolha poderiam ser feitos usando o modelo *plug-flow* com resultados melhores do que dividindo-se a fase bolha em vários tanques agitados. Matematicamente o equacionamento é possível e viável, porém decidiu-se complicar o modelo sem nenhuma razão plausível. Os resultados apresentados não são conclusivos e não apresentam melhoria em relação ao modelo original. Este tipo de abordagem pode ser útil para o estudo do comportamento dinâmico do reator, porém este tópico não foi abordado por Hatzantonis et al. (2000).

## 2.4. Predição das Características do Polímero

Um conhecimento preciso das propriedades dos polímeros é de grande importância, e de forma a prever as propriedades físicas de uma resina, o conhecimento das propriedades moleculares do polímero é indispensável. Por esta razão, propriedades moleculares tais como distribuição de peso molecular e frequência de ramificações se tornaram cálculos importantes a serem incorporados ao modelo comportamental do reator.

Do ponto de vista industrial, um modelo confiável de copolimerização é capaz de simular condições de síntese, assim como permitir estudos de novos copolímeros antes mesmo da realização de testes industriais. Desta forma, novos graus de polímeros podem ser desenvolvidos mais facilmente, e os já existentes podem ser otimizados de forma a produzir resinas de alta qualidade de forma permanente (Zabisky et al., 1992).

### 2.4.1. Desenvolvimento do Modelo de Predição da Distribuição de Peso Molecular

Num modelo cinético complexo como o de polimerização, não é possível prever a distribuição de pesos moleculares inteira de forma totalmente precisa, sem o uso de um massivo recurso computacional.

O método dos momentos é um método estatístico capaz de calcular as médias mais importantes da distribuição de pesos moleculares de polímeros.

Os momentos da distribuição de pesos moleculares são obtidos baseados nos balanços materiais das moléculas de polímero em crescimento (vivas) e terminadas (mortas).

O momento da distribuição de tamanhos do polímero (em crescimento via reações de coordenação com o catalisador) é definido como:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [R(r)] \quad 2.47$$

$Y_i$	momento $i$ do polímero coordenado
$r$	tamanho da cadeia polimérica
$R(r)$	polímero coordenado com cadeia de tamanho $r$

O momento da distribuição de pesos do polímero morto (que não passa mais por reações de polimerização) é definido como:

$$Q_i = \sum_{r=2}^{\infty} r^i [P(r)] \quad 2.48$$

$Q_i$	momento $i$ do polímero morto
$r$	tamanho da cadeia polimérica
$P(r)$	polímero morto com cadeia de tamanho $r$

O fato da somatória do polímero morto começar com  $r = 2$  se deve ao fato de que não existem cadeias poliméricas com menos de dois monômeros interligados.

Uma discussão mais elaborada das diversas reações químicas presentes no mecanismo de polimerização e de suas influências nos momentos dos polímeros é feita no Apêndice B.

### 2.4.2. Predição dos Parâmetros de Qualidade via o Método dos Momentos

A partir da simulação dos métodos dos momentos, pode-se utilizar definições estatísticas derivadas deste método para gerar informações relevantes, em termos do polímero sendo gerado.

Os pesos moleculares médios do polímero produzido são definidos como:

$$\overline{M}_n = \overline{m} \cdot \frac{(Q_1 + Y_1)}{(Q_0 + Y_0)} \quad 2.49$$

$$\overline{M}_w = \overline{m} \cdot \frac{(Q_2 + Y_2)}{(Q_1 + Y_1)} \quad 2.50$$

$$\overline{M}_z = \overline{m} \cdot \frac{(Q_3 + Y_3)}{(Q_2 + Y_2)} \quad 2.51$$

$\overline{m}$	peso molecular médio dos monômeros
$\overline{M}_n$	peso molecular médio numérico
$\overline{M}_w$	peso molecular médio ponderal
$\overline{M}_z$	peso molecular médio z

A polidispersidade, por sua vez, é definida como a razão entre o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio numérico:

$$Z = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad 2.52$$

$Z$  polidispersidade

O método usado prediz a taxa de reação; os pesos moleculares médios numérico, ponderal e z do polímero; e a composição do polímero a partir das condições de alimentação do reator. Propriedades derivadas da composição do polietileno (fração mássica

de comonômeros) e do peso molecular médio, geralmente não são medidas "on-line", e nem em laboratórios de controle de qualidade. Ao invés deles, somente o índice de fluidez (MI) ("melt flow index" ou simplesmente "melt index") e a densidade são medidas em laboratório, devido a facilidade de sua determinação. Estas propriedades, porém, são correlacionadas com o peso molecular e com a composição molecular do polímero.

A partir de dados comerciais e de literatura pode-se correlacionar o índice de fluidez (MI) em função do peso molecular médio ponderal de graus de polietileno ( $M_w$ ). Para polietilenos, a seguinte correlação pode ser utilizada.

$$\overline{M_w} = 111525 \cdot MI^{-0,288} \text{ ou } MI = \left( \frac{111525}{\overline{M_w}} \right)^{3,47} \quad 2.53$$

A densidade do copolímero polietileno com 1-buteno pode ser calculada pela equação:

$$\rho = 0,966 - 0,02386 \cdot C_x^{0,514} \quad 2.54$$

$C_x$  fração de 1-buteno incorporado na molécula  
 $\rho$  densidade

Estas propriedades básicas dos polímeros podem ser obtidas com relativa facilidade após a implementação do método dos momentos junto ao modelo fenomenológico do reator de polimerização. A partir destas características básicas da estrutura do polímero sendo formado no reator, outras características finais dos polímeros podem ser estimadas através de técnicas de modelagem molecular, contribuição de grupos e via aplicação de teorias das diversas áreas do conhecimento. As características finais dos polímeros e as técnicas de predições destas propriedades serão discutidas em detalhe no Capítulo 4 e Apêndice A.



**MODELAGEM RIGOROSA  
DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO****3.1. Introdução**

A predição das propriedades físico-químicas do polímero, ou seja, sua qualidade, é altamente dependente da disponibilidade de um modelo matemático representativo do processo de produção de polímeros.

Grandes avanços têm sido feitos nas áreas de cinética de polimerização (Galvan e Tirrel, 1986; deCarvalho et al., 1989; McAuley et al., 1990; Chung & Hsu, 2002), resistência à transferência de massa e energia pela partícula polimérica (Galvan e Tirrel, 1986; Floyd et al., 1986a; Floyd et al., 1986b; Hutchinson & Ray, 1990; McKenna et al., 1997; Zacca & Debling, 2001; Kittilsen et al., 2001) e na predição do crescimento morfológico da partícula (Hutchinson et al., 1992; Ghasem, 2001).

Na área de modelagem e simulação do reator de leito fluidizado para produção de polímero, dois artigos relevantes apresentam um modelo em estado estacionário para o reator: Choi e Ray (1985) e McAuley et al. (1994), sendo o segundo uma melhoria do modelo apresentado pelo primeiro artigo. Estes dois modelos consideram gradientes de temperatura e concentração ao longo do comprimento do reator somente na fase bolha, assumindo interações entre as fases bolha e emulsão. McAuley et al. (1994) revisaram o modelo apresentado por Choi e Ray (1985) estabelecendo um máximo diâmetro estável para a bolha e fizeram novas considerações a respeito dos mecanismos de transferência de massa e energia entre as fases bolha e emulsão. Nos dois trabalhos, a fase emulsão é considerada como um reator CSTR (reator contínuo de tanque agitado), ou seja, perfeitamente agitado.

Esta última consideração é válida para leitos fluidizados pequenos quando são violentamente fluidizados e quando possuem razão altura/diâmetro muito próxima de 1.0 (Lynch e Wanke, 1991). Porém, para reatores industriais e de planta piloto, a razão altura/diâmetro é geralmente alta de forma a economizar no uso dos gases responsáveis pela

fluidização (reagentes) e para ter um tempo de contato adequado para a polimerização ocorrer com sucesso. Portanto a consideração de comportamento totalmente homogêneo pode não ser a melhor opção de modelagem para este tipo de reator e informações importantes sobre o comportamento fluidodinâmico do reator podem ser perdidas, refletindo inclusive na predição errada das características finais do polímero formado no reator.

Basicamente todos os modelos para reatores de leito fluidizado estão baseados na consideração de que o tamanho da partícula é constante, ou num tamanho médio constante para a partícula. Esta consideração está distante da realidade para a maioria dos sistemas de polimerização. Reatores de leito fluidizado usados em reações de polimerização usualmente processam partículas sólidas com uma distribuição de tamanho de partícula muito larga. Para o caso específico da polimerização do etileno, as partículas variam de 50 (tamanho do catalisador ou pré-polímero) até 4000  $\mu\text{m}$  (tamanho final do polímero), e portanto o efeito desta ampla distribuição de tamanhos de partículas não deve ser desprezado na modelagem do reator de leito fluidizado (Hartmann et al., 1976; Wonders et al., 1999).

A diferença no tamanho da partícula e/ou densidade da partícula influencia diretamente na segregação das partículas, como já foi descrito detalhadamente por Kunii e Levenspiel (1991), Rowe et al. (1972), Nienow et al. (1978), Geldart et al. (1981), Gibilaro e Rowe (1974) e Sciazko e Bandrowski (1995).

Estar fluidizado na velocidade de mínima fluidização não significa que as partículas estejam totalmente misturadas. A velocidade do gás determina unicamente uma condição de equilíbrio da suspensão. Mais ainda, a mistura perfeita não é diretamente relacionada com a velocidade de completa fluidização. Um leito pode ser “bem fluidizado” no sentido de que todas as partículas estão plenamente suportadas pelo gás, mas podem ainda estar segregadas no sentido de que a composição local (dos diâmetros das partículas) não corresponde à média do reator. A segregação geralmente ocorre quando existe uma diferença substancial na razão de arraste/unidade de peso entre as diferentes partículas. Partículas com razão arraste/unidade de peso alta migram para a superfície do leito (“floatsam”), enquanto que as partículas com razão arraste/unidade de peso baixa migram para a região do distribuidor (“jetsam”).

Nos sistemas de polimerização em que as partículas apresentam uma faixa ampla de distribuição de tamanho, a tendência de segregação é alta, com as partículas grandes se

comportando como “jetsam” e migrando para as regiões baixas do leito fluidizado, enquanto que as partículas leves se comportam como “flotsam” e se concentram preferencialmente na porção superior do leito (Wu e Baeyens, 1988). Portanto as partículas pré-polimerizadas e partículas de catalisador tenderão a migrar para as partes altas do reator, enquanto as partículas desenvolvidas tenderão a migrar em direção as partes baixas do reator.

Em sistemas de partículas com faixa ampla de tamanhos, uma boa mistura das partículas é somente atingida sob condições hidrodinâmicas muito específicas. Portanto, a polimerização em fase gasosa irá apresentar um perfil de segregação ao longo do leito fluidizado. Os modelos para o reator precisam, desta forma, considerar a segregação das partículas e seu deslocamento no interior do reator, a fim de prover um modelo mais realístico para o reator de leito fluidizado e conseqüentemente uma melhor predição das características físico-químicas do polímero produzido no reator.

Este fato faz com que a consideração de fluxo pistonado para a fase bolha seja perfeitamente válida para o regime, mas a consideração de que a fase emulsão possa ser modelada como um meio perfeitamente agitado se torna bastante duvidosa. De acordo com Davidson (1992), para plantas piloto e reatores industriais, é mais plausível a consideração de que a fase emulsão também se desenvolva como fluxo pistonado assim como a fase bolha, mas com velocidades de ascensão diferentes.

O trabalho realizado nesta tese aborda a modelagem de um reator para produção de polietileno em fase gasosa, assumindo que a fase emulsão se desenvolve em fluxo pistonado. O novo modelo desenvolvido assume que as partículas de polímero apresentam um grau de segregação no interior do leito fluidizado com um perfil de distribuição de peso e tamanho ao longo do reator.

O objetivo principal do novo modelo é o de entender melhor o comportamento do reator de leito fluidizado.

### **3.2. Fluidodinâmica do Reator**

O reator de leito fluidizado para produção de polietileno é dividido em três fases. Os gases reagentes e inertes são alimentados pelo fundo do reator através de um distribuidor de gás. Os gases, ao entrarem no leito, se dividem para formar duas fases: bolha e emulsão. A

quantidade de gás que excede a quantidade necessária para manter a condição de mínima fluidização passa pelo reator na forma de bolhas. Os gases que não reagiram em sua passagem pelo reator saem pelo topo do leito, passando por uma zona de deselutriação. Esta zona de deselutriação é normalmente mais larga que a zona de polimerização, de forma a reduzir a velocidade do gás e permitir que as partículas de polímero que estão sendo arrastadas pelo gás possam retornar ao leito. As partículas que ainda são arrastadas pelo gás para fora do reator são recuperadas em um ciclone, e retornam para o leito.

Catalisadores são geralmente alimentados próximo do topo do reator. Conforme a reação procede, polímero é formado na superfície do catalisador. Durante a operação do reator, polímero é constantemente formado pela polimerização do gás reagente, e o produto final é constantemente retirado do reator de forma a manter o leito de polímero num nível constante (Hartmann et al., 1976; Roger et al, 1975; Jenkins et al., 1985; Platz, 1992; Dumain e Raufast, 1989).

A Figura 3.1 mostra um esquema do reator de leito fluidizado e um diagrama das fases no interior do reator.

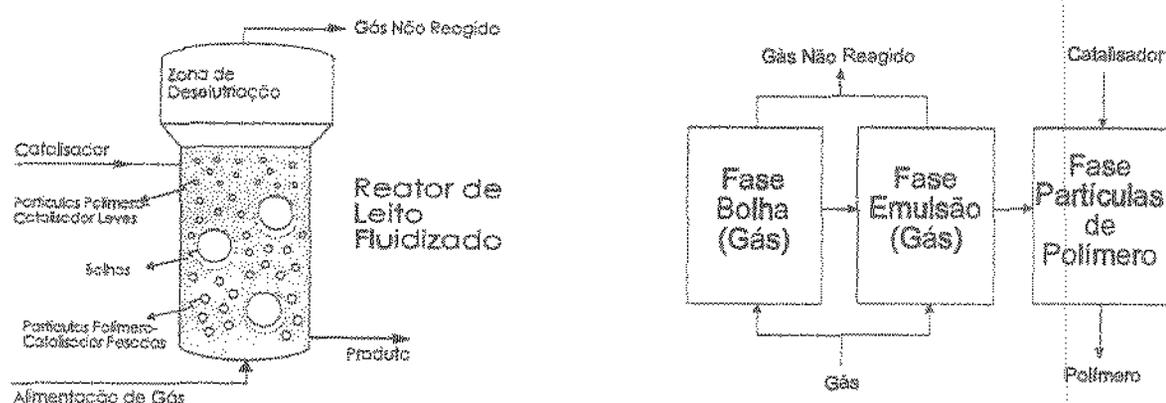


Figura 3.1. Reator de leito fluidizado e diagrama das fase no interior do reator.

O grau de segregação dentro do leito pode ser estimado usando o índice de mistura apresentado por Wu e Baeyens (1988):

$$M = 1 - 0.0067 d_R^{1.33} \left[ 2.27 Ar^{-0.21} (U - U_{mf}) \right]^{-0.75} \quad 3.1$$

M	índice de mistura
$d_p$	diâmetro da partícula
Ar	número de Archimedes
U	velocidade superficial
$U_{mf}$	velocidade de mínima fluidização

Para um sistema típico de polimerização de etileno, o índice de mistura varia de 0,4 a 0,5, o que pode ser traduzido como uma mistura ruim, uma vez que para mistura perfeita tem-se um índice de 1,0. Portanto a emulsão se comporta mais como um reator de fluxo pistonado em contracorrente do que como um tanque perfeitamente agitado.

### 3.3. Modelagem do Reator

O modelo matemático desenvolvido por Fernandes (1999) é um dos únicos modelos capaz de prever as propriedades do polímero sendo desenvolvidas ao longo do reator (Fernandes & Lona Batista, 1998; Fernandes & Lona Batista, 1999).

O modelo desenvolvido considera a presença de duas fases no reator (fases bolha e emulsão). Considerou-se também que as partículas de polímeros segregam no interior do reator e que as partículas fluem em contra corrente em relação aos gases, o que representa um grande avanço frente aos modelos publicados, até então, na literatura.

O modelo para o reator de leito fluidizado foi aperfeiçoado, criando-se um novo modelo heterogêneo trifásico, considerando as fases bolha, gás da emulsão e partículas poliméricas. Esta nova modelagem mais focada no nível de partícula resulta numa melhora no compreendimento dos fenômenos relacionados ao crescimento da partícula, morfologia da partícula e composição do copolímero, resultando numa melhor predição da qualidade do polímero.

São considerados os balanços de massa e energia das fases particulada e gás na emulsão e também os gradientes de concentração e temperatura no interior da partícula, associando ao modelo do reator, o modelo de formação de polímeros em nível de macropartícula baseando-se no modelo desenvolvido por Hutchinson et al. (1992) e

McKenna, et al. (1997) para o modelo de crescimento do polímero em macro e micropartícula (Figura 3.2).

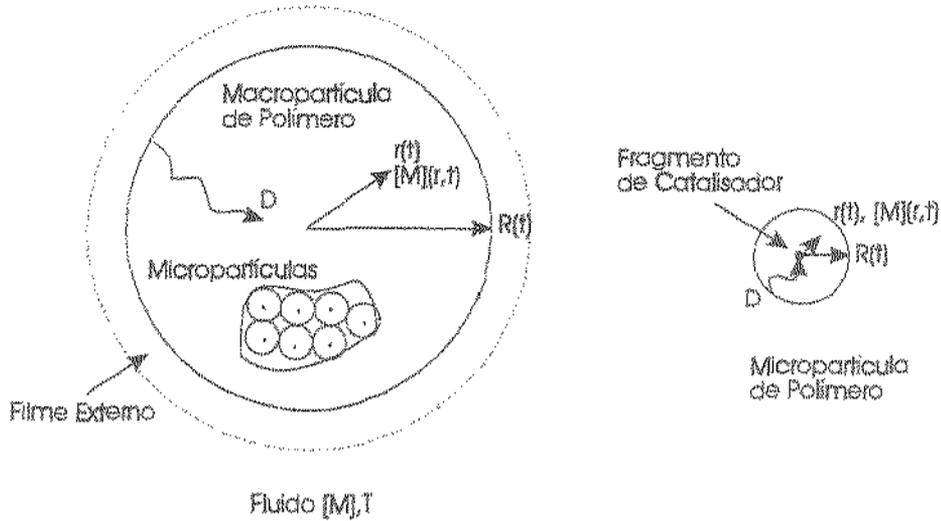


Figura 3.2. Modelo de crescimento de partículas poliméricas em nível de micropartícula

O modelo de crescimento em nível de micropartícula não foi utilizado na modelagem do reator de leito fluidizado. Esta decisão foi baseada nos resultados obtidos para simulações com o modelo em nível de macropartícula que mostrou ter pequena influência no resultado geral da simulação com o leito fluidizado operando em condições industriais (os resultados são discutidos na Seção 3.6.1). Uma vez que o modelo de macropartícula não influencia grandemente os resultados das simulações, optou-se por não estender o modelo para o nível de micropartícula, uma vez que sua influência nas simulações seria ainda menor e aumentaria consideravelmente o tempo de execução do programa.

### 3.4. Modelo Heterogêneo

O modelo desenvolvido para o reator de leito fluidizado é um modelo heterogêneo de três fases. Este modelo difere do tradicional modelo de duas fases (bolha e emulsão) por separar a fase emulsão em duas fases diferentes: fase gás da emulsão e fase particulada (partículas de polímero). Esta divisão permite uma modelagem mais detalhada da partícula

de polímero, uma vez que durante o desenvolvimento do polímero, o estudo de seu crescimento, morfologia e caracterização é extremamente importante.

O modelo foi desenvolvido com foco principal sobre a partícula polimérica, sendo a reação polimérica e o desenvolvimento do polímero os elementos principais para a modelagem e resolução do sistema.

O modelo de equações está baseado no tempo de polimerização ao invés da altura do reator (como feito tradicionalmente nos modelos bifásicos). As fases bolha e gás da emulsão são relacionadas à fase particulada via uma razão de tempo de contato entre as fases. A predição do comportamento do reator ao longo de sua altura é obtida ao final da resolução do modelo usando a velocidade da fase gasosa para converter tempo em posição no reator.

Além das considerações básicas para modelos de reator de leito fluidizado (polimerização ocorrendo somente na fase particulada, fase gás da emulsão na condição de mínima fluidização, gás em excesso para manter as condições de mínima fluidização passam pelo leito na forma de bolhas, bolhas crescendo até um tamanho máximo, fase bolha em regime de fluxo pistonado), as seguintes considerações adicionais foram feitas para este novo modelo:

- A fase gás da emulsão atravessa o reator em fluxo pistonado.
- A fase particulada (polímero) atravessa o reator em fluxo pistonado mas em contracorrente com relação às fases bolha e gás da emulsão.
- As partículas de polímero segregam no interior do reator de acordo com seu peso e tamanho. As partículas de polímero não tem diâmetro constante no interior do reator.
- A transferência de massa e energia entre as fases gás da emulsão e particulada é considerada.
- O modelo cinético considera as reações de formação, iniciação, propagação, transferência de cadeia, terminação e desativação. O modelo de múltiplos sítios também é considerado.
- O gradiente de concentração e temperatura radial é considerado desprezível, assim como o efeito de elutriação.

*Balances de Massa e Energia*

Os balances de massa e energia para a partícula de polímero em crescimento (fase particulada) são dados pelas Equações 3.2 e 3.3.

$$\frac{\partial C_p^i}{\partial t} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left( D^i r_p^2 \frac{\partial C_p^i}{\partial r_p} \right) + R_p^i \quad 3.2$$

$$\frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left( \left( \frac{k}{\rho^p C_p^p} \right) r_p^2 \frac{\partial T_p}{\partial r_p} \right) + \frac{(-\Delta H)}{\rho^p C_p^p} R_p^i \quad 3.3$$

$C_p^i$	concentração de monômero $i$ na partícula
$C_p^p$	capacidade calorífica do polímero
$D^i$	difusividade do monômero $i$
$k$	condutividade térmica
$r_p$	raio da partícula
$R_p^i$	taxa de reação na partícula
$t$	tempo
$T_p$	temperatura na partícula
$\Delta H$	calor de reação
$\rho^p$	densidade do polímero

As condições de contorno do modelo de crescimento em nível de macropartícula são:

em $r_p = 0$	
	$\frac{\partial C_p^i}{\partial r_p} = \frac{\partial T_p}{\partial r_p} = 0$
em $r_p = R$	
	$D^i \frac{\partial C_p^i}{\partial r_p} = k_s (C_e - C_p)$
	$k \frac{\partial T_p}{\partial r_p} = h (T_e - T_p)$

em  $t = 0$ 

$$C_p^i = 0$$

$$T_p = T_0 \text{ (temperatura de alimentação do catalisador)}$$

$$R = r_{\text{cat}} \text{ (raio do catalisador ou da partícula prepolimerizada)}$$

O raio da partícula é atualizado a cada iteração, usando para tal o balanço de massa para uma partícula. O balanço de massa é usado para calcular o volume individual de cada partícula:

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{Rp}{\rho_{\text{pol}} \cdot n_{\text{pol}}} \quad 3.3b$$

$n_{\text{pol}}$	número de partículas de polímero
$Rp$	taxa de reação
$v_p$	volume da partícula de polímero
$\rho_{\text{pol}}$	densidade do polímero

As Equações 3.2 e 3.3 são discretizadas na direção radial (da partícula), a partir da aplicação do método de colocação ortogonal, e as EDO's geradas são resolvidas simultaneamente com as demais equações do modelo apresentadas a seguir.

Os balanços de massa para a fase gás da emulsão considera o consumo de gases (monômeros) durante a reação de polimerização e a transferência de massa entre as fases bolha e emulsão por difusão. O balanço de energia por sua vez, considera a transferência de energia via convecção devido ao gradiente de temperatura entre as fases bolha e emulsão e a transferência de energia ocasionada pela transferência de massa entre as fases.

$$\frac{dC_e}{dt} = Rp_G \cdot \frac{U_p \cdot \varepsilon}{U_e (1 - \varepsilon)} - \frac{Km(C_e - C_b)U_p \cdot \delta}{U_b (1 - \delta) \varepsilon} \quad 3.4a$$

$$Rp_G = \int_0^R Rp_p dr_p \quad 3.4b$$

$$\frac{dT_e}{dt} = \frac{h_p \cdot (T_p - T_e) U_p \cdot \varepsilon}{|Cp^p \cdot \rho^p U_p \cdot (1 - \varepsilon) + Cp^g \cdot \rho^g U_e \cdot \varepsilon} + \frac{[H_m + Cp_b \cdot Km \cdot (C_b - C_e)] (T_e - T_b) U_e \cdot \varepsilon}{|Cp^p \cdot \rho^p U_p \cdot (1 - \varepsilon) + Cp^g \cdot \rho^g U_e \cdot \varepsilon} \quad 3.5$$

$C_e$	concentração de monômero na fase emulsão
$C_b$	concentração de monômero na fase bolha
$Cp_i$	capacidade calorífica da fase $i$
$h_p$	coeficiente de troca térmica partícula-emulsão
$H_m$	coeficiente de troca térmica bolha-emulsão
$Km$	coeficiente de troca mássica bolha-emulsão
$R$	raio da partícula
$Rp_g$	taxa de reação global
$T_i$	temperatura na fase $i$

Para a fase bolha, os balanços de massa e energia são dados pelas equações a seguir.

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{Km \cdot (C_b - C_e) U_p \cdot \delta}{U_b \cdot (1 - \delta) \cdot \varepsilon} \quad 3.6$$

$$\frac{dT_b}{dt} = \frac{[H_m + Cp_b \cdot Km \cdot (C_b - C_e)] (T_e - T_b) U_p}{(Cp_b \cdot C_b \cdot U_b)} \quad 3.7$$

As condições de contorno do modelo se apresentam tanto no topo ( $t = 0$ ) quanto na base do reator ( $t = \tau_R$ ), o que complica a resolução matemática do sistema matemático. As condições de contorno para o modelo são:

em $t = 0$	$C_w, C_b$ são desconhecidos – obtidos via iteração
	$T_w, T_b$ são desconhecidos – obtidos via iteração
em $t = \tau_R$ (tempo de residência da partícula)	$C_e = C_b = C_0$ (condição de alimentação)
	$T_e = T_b = T_0$ (condição de alimentação)

### Método dos Momentos - Caracterização do Polímero

O método dos momentos é usado para calcular as taxas da reação polimérica e a produção e caracterização do polímero.

A caracterização das propriedades do polímero é simulada usando o método dos momentos (Eq. 3.8 a 3.12) (Zabisky et al., 1992). A aplicação do método dos momentos permite a predição de várias características físico-químicas do polímero (pesos moleculares médios, densidade, polidispersidade, índice de fluidez, frequência de ramificação) e outras informações úteis (taxa de produção de polímero, conversão total de monômeros, informações sobre ocupação dos sítios ativos). O mecanismo de reação usado no modelo é descrito na Tabela 3.1. Dependendo do mecanismo de reação do polímero sendo produzido, mais reações podem ser adicionadas ao modelo.

Tabela 3.1. Mecanismo e Parâmetros Cinéticos

Reação	
formação do sítio ativo	$R^* \xrightarrow{k_f} R_0$
iniciação do sítio ativo com o monômero A	$R_0 + A_i \xrightarrow{k_i} R_i(1)$
propagação da cadeia polimérica	$R_i(r) + A_k \xrightarrow{k_{pik}} R_k(r+1)$
transferência de cadeia para o monômero	$R_i(r) + A_k \xrightarrow{k_{fmik}} P(r) + R_k(1)$
transferência para hidrogênio	$R_i(r) + H_2 \xrightarrow{k_{fhi}} P(r) + H^*$ $H^* + A_i \xrightarrow{k_{hi}} R_i(1)$ $H^* + X \xrightarrow{k_{hr}} R_X(1)$
transferência para o catalisador	$R_i(r) + X \xrightarrow{k_{fri}} R_X(1) + P(r)$
transferência espontânea	$R_i(r) \xrightarrow{k_{fsi}} P(r) + H^*$
desativação	$R_i(r) \xrightarrow{k_{ds}} P(r) + R_D$ $H^* \xrightarrow{k_{ds}} R_D$ $R \xrightarrow{k_{ds}} R_D$

reação de envenenamento	$R_i(r) + I \xrightarrow{k_{dI}} R_{DI} + P(r)$ $H^* + I \xrightarrow{k_{dIH}} R_{DIH}$ $R + I \xrightarrow{k_{dI}} R_{DI}$
-------------------------	---

Reação		Sítio Catalítico Tipo 1	Sítio Catalítico Tipo 2
formação [s <sup>-1</sup> ]	kf	1	1
iniciação [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	ki <sub>1</sub>	1	1
	ki <sub>2</sub>	0,14	0,14
	kh <sub>1</sub>	1	1
	kh <sub>2</sub>	0,1	0,1
	kh <sub>r</sub>	20	20
propagação [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	kp <sub>11</sub>	85	85
	kp <sub>12</sub>	2	15
	kp <sub>21</sub>	64	64
	kp <sub>22</sub>	1,5	6,2
	transferência [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	kf <sub>11</sub>	0,0021
kf <sub>12</sub>		0,006	0,11
kf <sub>21</sub>		0,0021	0,001
kf <sub>22</sub>		0,006	0,11
kfh <sub>1</sub>		0,088	0,37
kfh <sub>2</sub>		0,088	0,37
kfr <sub>1</sub>		0,024	0,12
kfr <sub>2</sub>		0,048	0,24
kfs <sub>1</sub>		0,0001	0,0001
kfs <sub>2</sub>		0,0001	0,0001
deativação [s <sup>-1</sup> ] [L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	kds	0,0001	0,0001
	kdI	2000	2000
desorção de impurezas [s <sup>-1</sup> ]	ka	0,0003	0,0003

$$\frac{dY_0}{dt} = \sum_j \left[ N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot C_e^i + khr_i(j) \cdot X \} - Y_0 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_0 \cdot kds(j) \right] \quad 3.8$$

$$\frac{dY_1}{dt} = \sum_j \left[ N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot C_e^i + khr_i(j) \cdot X \} - Y_1 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_1 \cdot kds(j) \right. \\ \left. + Y_0 \cdot \sum_i kp_i(j) \cdot C_e^i + (Y_0 - Y_1) \sum_i \left\{ kfr_i(j) \cdot X + \sum_k kfm_{i,k}(j) \cdot C_e^i \right\} \right] \quad 3.9$$

$$\frac{dY_2}{dt} = \sum_j \left[ \begin{aligned} & N_H \cdot \sum_i \{ kh_i(j) \cdot C_e^i + khr_i(j) \cdot X \} - Y_2 \cdot \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_2 \cdot kds(j) \\ & + (Y_0 + 2Y_1) \sum_i kp_i(j) \cdot C_e^i + (Y_0 - Y_2) \sum_i \left\{ kfr_i(j) \cdot X + \sum_k kfm_{i,k}(j) \cdot C_e^k \right\} \end{aligned} \right] \quad 3.10$$

$$\frac{dY_3}{dt} = \sum_j \left[ \begin{aligned} & N_H \sum_i \{ kh_i(j) \cdot C_e^i + khr_i(j) \cdot X \} - Y_3 \sum_i \{ kfs_i(j) + kfh_i(j) \cdot H_2 \} - Y_3 \cdot kds(j) \\ & + (Y_0 + 3Y_1 + 3Y_2) \sum_i kp_i(j) \cdot C_e^i + (Y_0 - Y_3) \sum_i \left\{ kfr_i(j) \cdot X + \sum_k kfm_{i,k}(j) \cdot C_e^k \right\} \end{aligned} \right] \quad 3.11$$

$$\frac{dQ_k}{dt} = \sum_j \left[ \sum_i (Y_k - R_i(1, j)) \cdot \left\{ \sum_m kfm_{i,m}(j) \cdot C_e^m + kfh_i(j) \cdot H_2 \right\} \right] \quad 3.12$$

onde  $k = 0, 1, 2$  e  $3$ .

$Y_i$  momento  $i$  do polímero vivo  
 $Q_i$  momento  $i$  do polímero morto

As condições de contorno para o modelo são:

em  $t = 0$  (tempo de residência da partícula)

$Y_i$  e  $Q_i = 0$  (sistemas sem pré polimerização)

ou

$Y_i$  e  $Q_i =$  valores do pré polímero (sistemas com pré polimerização)

A taxa de reação é dada pela equação 3.13, dependendo basicamente da taxa de propagação, concentração de monômeros e do momento-zero do polímero vivo. Copolimerização e efeito do monômero terminal e tipo de sítio catalítico são também considerados.

$$Rp = \sum_j \sum_i \sum_k kp_{ik} M_k Y_0(j) \quad 3.13$$

$j$  referente ao sítio ativo  
 $i$  referente ao monômero terminal  
 $k$  referente ao monômero reagente.

### 3.4.1. Tempo de Residência

Para manter um nível constante de polímero no interior do reator, e uma condição específica de porosidade, o tempo de residência de uma partícula no reator de leito fluidizado deve ser dado por uma função dependente da carga do reator e da quantidade de catalisador sendo alimentado. A Equação 3.14 mostra como o tempo de residência no reator é obtido.

$$\tau = \frac{W_b}{q_{cat}(1 + Y_R)} \quad 3.14$$

$W_b$	carga de polímero no reator
$q_{cat}$	fluxo de catalisador
$Y_R$	produtividade do catalisador [peso polímero produzido/peso catalisador alimentado]
$\tau$	tempo de residência

A carga de polímero no reator pode ser estimada facilmente usando a Equação 3.15 que representa a quantidade de polímero existente no interior do reator.

$$W_b = V_R \cdot (1 - \delta)(1 - \varepsilon) \cdot \rho_{pol} \quad 3.15$$

$V_R$	volume total do reator
-------	------------------------

A produtividade do catalisador depende da taxa de reação, das características do próprio catalisador e do tempo de reação.

$$Y_R = \int_0^{\tau} \sum_j \sum_i \sum_k w_{SA}(j) \cdot k p_{ik} \cdot C_i \cdot M_W^i dt \quad 3.16$$

Porém a Equação 3.16 pode ser aproximada pela Equação 3.17, facilitando a obtenção posterior do tempo de residência da partícula.

$$Y_R = \left( \sum_j \sum_i \sum_k w_{SA}(j) \cdot k p_{ik} \cdot \bar{C}_i \cdot M_W^i \right) \cdot \tau \quad 3.17$$

$w_{SA}$	mol de sítios ativos por peso de catalisador
----------	--

Substituindo a Equação 3.17 e 3.15 na Equação 3.14, podemos observar que o tempo de residência aparece implícito na equação substituída. A equação substituída pode ser rearranjada em uma equação de segundo grau, que se resolvida retornará com o valor para o tempo de residência da partícula no interior do reator de leito fluidizado.

$$\left( \sum_j \sum_i \sum_k w_{SA}(j) k p_{ik} \bar{C}_i M_W^i \right) q_{cat} \cdot \tau^2 + q_{cat} \cdot \tau = V_R (1 - \delta)(1 - \varepsilon) \rho_{pol}$$

3.18

### 3.5. Resolução do Modelo

A solução numérica do modelo não é simples. Modelos para o reator de leito fluidizado baseados na teoria da mistura perfeita para emulsão requerem a integração ao longo da altura do reator (somente para a fase bolha) e a solução posterior de uma série de equações algébricas para levar em conta a fase emulsão e a produção de polímero.

Quando a segregação é considerada, deve-se levar em conta o posicionamento das partículas leves e pesadas, e os pontos de alimentação dos gases reagentes e de retirada de polímero do reator. Portanto para sistemas poliméricos em reator de leito fluidizado, as condições de contorno para o sistema matemático irão apresentar valores na base e no topo do reator. Modelos baseados na teoria de mistura perfeita apresentam apenas condições iniciais na base do reator, o que simplifica grandemente a solução do modelo.

A solução numérica do modelo heterogêneo requer 4 sequências de iterações, de forma a satisfazer todas as condições de contorno. A Figura 3.3 apresenta um diagrama simplificado contendo os principais passos para a solução do modelo matemático para o reator de leito fluidizado.

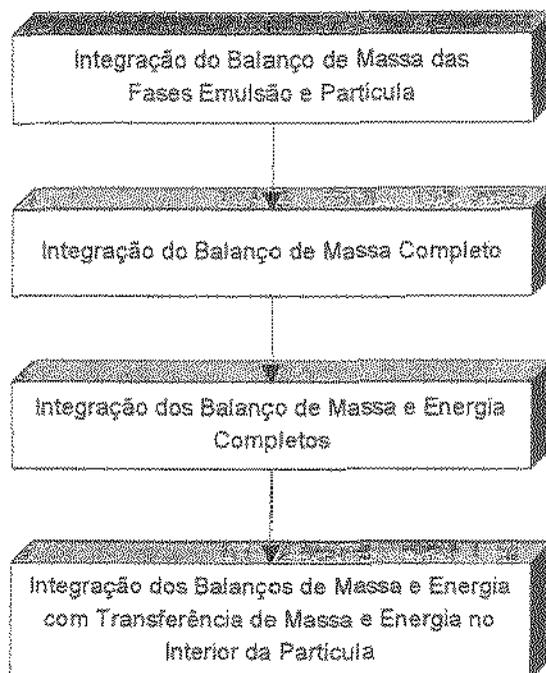


Figura 3.3. Fluxograma adotado para solução do sistema matemático para reator de leito fluidizado utilizado em polimerização

A solução geral do sistema é feita integrando as equações diferenciais do modelo em função do tempo de residência médio da partícula de polímero no reator. A integração é feita usando o método de Runge-Kutta-Gill. Alternativamente, a subrotina DDASSL, que utiliza um sistema de integração por retropropagação de 5ª ordem, pode também ser utilizada reduzindo consideravelmente (em até 20%) o tempo de execução do programa. Porém a subrotina DDASSL não correspondeu satisfatoriamente a várias corridas de simulação (a convergência interna do sistema de integração falhava) e portanto foi retirada em prol de se ter um programa mais robusto.

O sistema matemático é resolvido, primeiramente, desconsiderando-se a presença de bolhas no reator, de forma a avaliar o consumo total de monômero pela reação. Neste passo, integram-se as Equações 3.4 e 3.8 a 3.12. Para realizar a integração, o valor da concentração dos gases no topo do reator deve ser estimado pois é um valor não conhecido no início da simulação. Um sistema iterativo é necessário para estimar novos valores para a concentração dos gases a cada iteração baseando-se nos resultados finais da simulação. Na primeira iteração o valor das concentrações de reagentes no topo do reator é dado como

80% do valor da concentração de alimentação. Nas iterações seguintes o valor das concentrações no início da integração é ajustado pela equação abaixo, até que a concentração de alimentação obtida pela simulação seja igual à concentração alimentada no reator (valor conhecido):

$$C_i^{topo} = C_i^{topo} + n \cdot (C^0 - C_{sim}^0)$$

$C_i^{topo}$	concentração de $i$ no topo do reator
$C^0$	concentração de $i$ alimentada no reator
$C_{sim}^0$	concentração obtida pela simulação para a concentração na base do reator
$n$	fator de atualização

Numa segunda etapa, considera-se a presença da fase bolha de forma a fechar o balanço de massa no reator. Passa-se a integrar as Equações 3.4, 3.6 e 3.8 a 3.12. Neste ponto, um novo sistema iterativo é necessário para estimar os valores das concentrações dos gases nas fases emulsão e bolha no início da integração. A obtenção das concentrações no topo (desconhecidas) são obtidas aplicando a mesma fórmula apresentada para a primeira iteração para as concentrações na fase bolha e emulsão.

Na terceira etapa faz-se o refino dos valores da simulação e introduz-se as equações de transferência de massa no interior da partícula, que são resolvidas por colocação ortogonal. Nesta etapa, resolve-se as Equações 3.2, 3.4, 3.6 e 3.8 a 3.12. Um novo sistema iterativo é necessário para estimar os valores das concentrações dos gases nas fases emulsão e bolha no início da integração (mesmo sistema de resolução mostrado nas iterações 1 e 2). Como o raio da partícula cresce continuamente, o raio da partícula utilizado na colocação ortogonal também é continuamente atualizado a cada passo de integração.

Por último o balanço de energia é introduzido no sistema iterativo, resolvendo-se as Equações 3.2 a 3.12. A temperatura no topo do reator é inicialmente estimada a partir da taxa de geração de calor para o consumo no interior do reator. Do calor gerado, 70% é acrescentado à fase emulsão e 30% é acrescentado à fase bolha. A partir da segunda iteração, a equação abaixo é utilizada para atualizar as temperatura de cada fase, até que a temperatura na alimentação obtida pela simulação seja igual à temperatura de alimentação no reator (valor conhecido):

$$T_i^{topo} = T_i^{topo} + n \cdot (T^0 - T_{sim}^0)$$

$T_i^{topo}$	temperatura da fase $i$ no topo do reator
$T^0$	temperatura de alimentação no reator
$T_{sim}^0$	temperatura obtida pela simulação para a temperatura na base do reator
$n$	fator de atualização

Embora complicado, este sistema de 4 camadas de iterações reduz sensivelmente o tempo para solucionar o sistema matemático. A integração final do sistema fornece os dados de saída para os balanços de massa, energia e caracterização do polímero.

Para gerir a execução do algoritmo e auxiliar na entrada de dados e análise dos resultados obtidos, um software com interface gráfica foi desenvolvido. Maiores detalhes sobre a interface gráfica (software visual) se encontram no Apêndice C.

### 3.6. Resultados

O modelo do reator de leito fluidizado e do de caracterização têm apresentado resultados esperados para o comportamento do reator. Os testes com o modelo foram feitos usando dados de literatura e patentes (Brule et al., 1993; Goeke et al., 1983; Jenkins et al., 1985; McAuley et al., 1994; Dechellis et al., 1994a, 1994b; Griffin et al., 1996; Poirrot et al., 1998). A validação do modelo foi feita baseada em informações como as propriedades do polímero (peso molecular, polidispersidade, índice de fluidez), produção de polímero e consumo de monômeros para um dado conjunto de condições de alimentação de gases reagentes, catalisador, velocidade superficial do gás, dados do reator (altura e diâmetro) e no tempo de residência (quando disponível).

O conjunto de dados sendo utilizado para simular o reator de leito fluidizado é bastante extenso, abrangendo grande parte das condições operacionais usadas na indústria de forma a simular o reator em condições reais de operação. A Tabela 3.2 descreve as faixas de teste para as variáveis usadas.

Tabela 3.2. Faixas de condições operacionais utilizadas nas simulações.

Tempo de Residência (s)	300 a 18000
Velocidade Superficial ( $\times U_{md}$ )	3 a 6
Temperatura de Alimentação (K)	323 a 363
Pressão (atm)	20 a 35
Inerte (%)	10 a 50
Etileno (%)	60 a 90
1-Buteno (%)	10 a 40

Dentro desta faixa, várias simulações foram realizadas de forma a ter um conhecimento geral do reator de leito fluidizado e ao mesmo tempo alavancar um banco de dados para aplicação com redes neurais. A Tabela 3.3 mostra os valores usados com os modelos de leito fluidizado.

Tabela 3.3. Valores utilizados para testar o modelo matemático desenvolvido.

Tempo de Residência (s)	300, 600, 900, 1200, 3600, 7200 e 18000
Velocidade Superficial ( $\times U_{md}$ )	3, 4 e 6
Temperatura de Alimentação (K)	323, 343, 363
Pressão (atm)	20 e 30
Inerte (%)	10, 30 e 50
Etileno (%)	60, 80 e 90
1-Buteno (%)	10, 20 e 40

Todas as combinações possíveis com estes pontos foram testadas. Alguns dados foram mantidos constantes durante as simulações. Estes dados são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Dados mantidos constantes durante as simulações com o modelo matemático.

Densidade do Catalisador	2380,0 g/L
Alimentação de Catalisador	0,20 g/s
Diâmetro Máximo da Bolha	0,15 m
Altura do Leito	11,0 m
Diâmetro do Reator	3,96 m
Velocidade de Mínima Fluidização	0,07 m/s

### 3.6.1. Resultados com o Modelo Heterogêneo Completo

A denominação de modelo heterogêneo completo foi dada ao modelo desenvolvido considerando os gradientes de concentração e temperatura no interior da partícula de polímero.

A título de comparação, serão utilizados dois casos básicos de simulação do reator de leito fluidizado. O primeiro caso com tempo de residência grande (1 hora) e outro com tempo de residência pequeno (10 minutos).

A Tabela 3.5 mostra os dados utilizados para as simulações de comparação destes dois tipos de casos.

Tabela 3.5. Dados utilizado na simulação

Velocidade Superficial ( $\times U_{mf}$ )	6
Temperatura de Alimentação (K)	323
Pressão no Reator (atm)	20
Porcentagem de Inerte (Nitrogênio)	50
Concentração de Etileno (mol/L)	0,2265
Concentração de 1-Buteno (mol/L)	0,1510

## Tempo de Residência de 1 hora

Utilizando o modelo heterogêneo completo para tempos de residência grandes (1 hora) pôde-se observar um resultado do comportamento do reator de leito fluidizado bem próximo do esperado para este conjunto de dados (Figura 3.3 e 3.4), reproduzindo os resultados anteriormente obtidos por Fernandes (1999).

A concentração de etileno (monômero principal) diminui ao longo da altura do reator, sendo que a concentração na fase bolha apresenta uma queda menor do que a concentração de etileno na fase emulsão. Quanto ao peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) há um rápido aumento do peso molecular no início da reação seguindo um período de menor intensidade de crescimento do peso molecular.

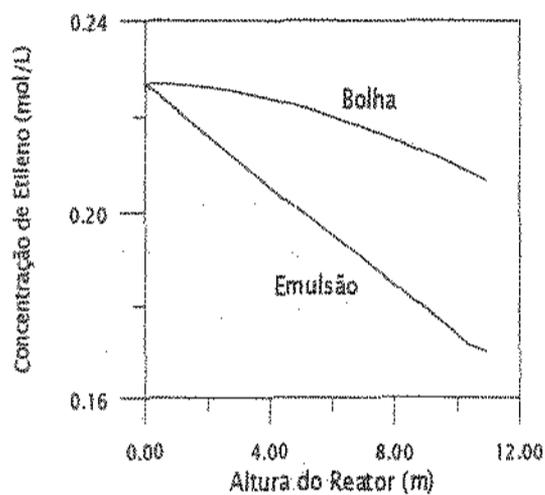


Figura 3.3 Concentração de Etileno em função da altura do reator para tempo de residência de 1 hora.

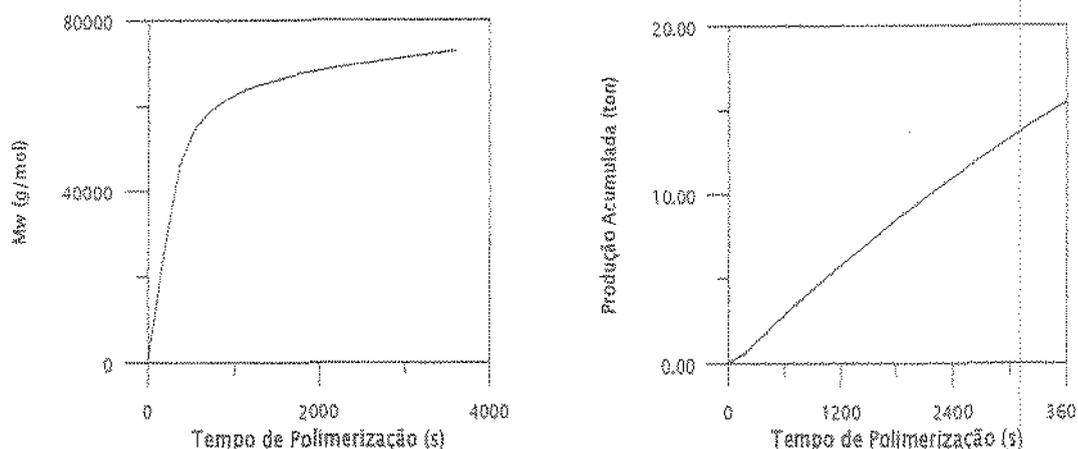


Figura 3.4 Peso molecular médio ponderal e produção de polietileno acumulada em função do tempo de polimerização (1 hora).

### Tempo de Residência de 10 minutos

Para reatores operando com baixos tempos de residência (10 minutos) pode-se observar um comportamento um pouco diferente. O perfil de concentração ao longo do reator apresenta em sua parte superior (entre 8,0 a 10,9 m) um menor consumo de gás reagente, havendo uma estabilização no valor da concentração de etileno neste ponto (Figura 3.5 – fase emulsão). Isto se deve ao período no qual os gases estão difundindo para o interior da partícula de catalisador/polímero. Durante este período a concentração média do gás no interior da partícula é bem menor do que a concentração do gás na fase emulsão e portanto a taxa de reação também é menor. A partir do momento em que a partícula entra em equilíbrio com a concentração da fase emulsão, o consumo de etileno aumenta devido à maior taxa de reação no interior da partícula.

Nas simulações com o reator de leito fluidizado, este perfil de concentração para a fase emulsão só é observado quando se considera um modelo heterogêneo completo. Portanto, pode-se concluir que para reatores de leito fluidizado operando com baixos tempos de residência é importante considerar o perfil de concentração intrapartícula e a difusão do gás para o interior da partícula.

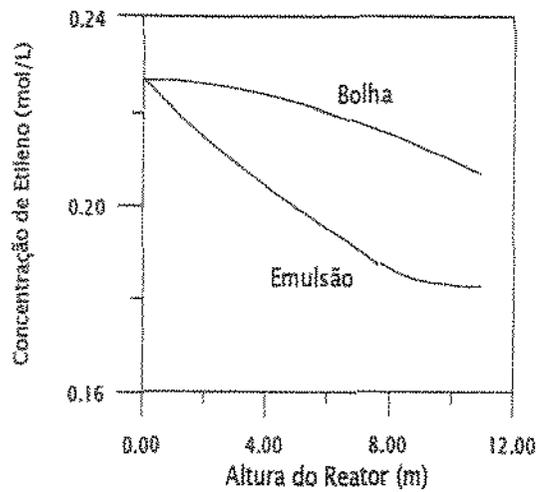


Figura 3.5 Concentração de Etileno em função da altura do reator para tempos de residência de 10 minutos.

O peso molecular do polímero apresenta um perfil de comportamento bastante diferente do apresentado para reatores operando com tempo de residência alto (1 hora). O peso molecular cresce de forma pouco acentuada, não apresentando o período de estabilização do valor do peso molecular (Figura 3.6), como ocorre na Figura 3.4.

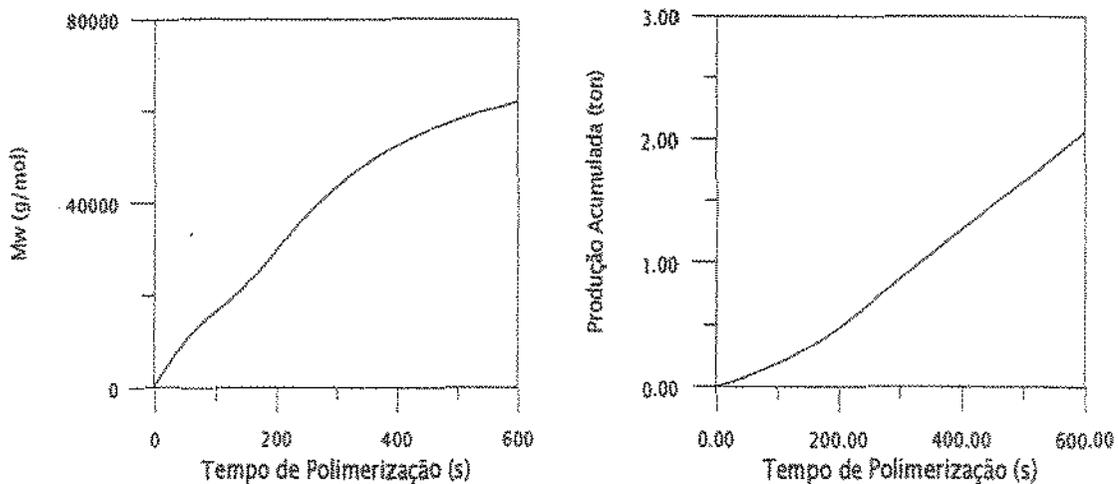


Figura 3.6 Peso molecular médio ponderal e produção de polietileno acumulada em função do tempo de polimerização (10 minutos).

A produção acumulada de polímero é também menor. Se compararmos os dois casos apresentados, no reator operando com tempo de residência igual a 1 hora, a produção de polietileno será de 15,5 ton/h enquanto que a produção do reator operando com 10

minutos de tempo de residência é de 12,9 ton/h. Deve-se observar que para manter uma porosidade de 0,5 no interior do reator, foi utilizado 0,05 g de catalisador/s para o reator com tempo de residência de 1 hora e 0,20 g de catalisador/s para o reator com tempo de residência de 10 minutos. Portanto a razão de produção de polietileno em função da quantidade de catalisador alimentado é muito menor para reatores com tempo de residência pequeno, havendo uma sub-utilização do potencial de produção do catalisador.

### **Efeito Difusional**

O efeito da difusão dos gases para o interior da partícula tem grande influência no processo de polimerização, refletindo no consumo total dos gases reagentes, na taxa global de reação e nas características finais do polímero (peso molecular, polidispersidade, etc). A Figura 3.7 apresenta o perfil de concentração de etileno no interior da partícula de polímero para reator operando com tempo de residência de 10 minutos. Pode ser observado que até 120 s domina o processo de difusão dos gases para o interior da partícula, o que representa 20% do tempo total de polimerização. A partir deste ponto, a concentração média no interior da partícula é bastante próxima da concentração na fase emulsão, havendo conseqüentemente um aumento na taxa de polimerização, como pode ser também observado na Figura 3.6.

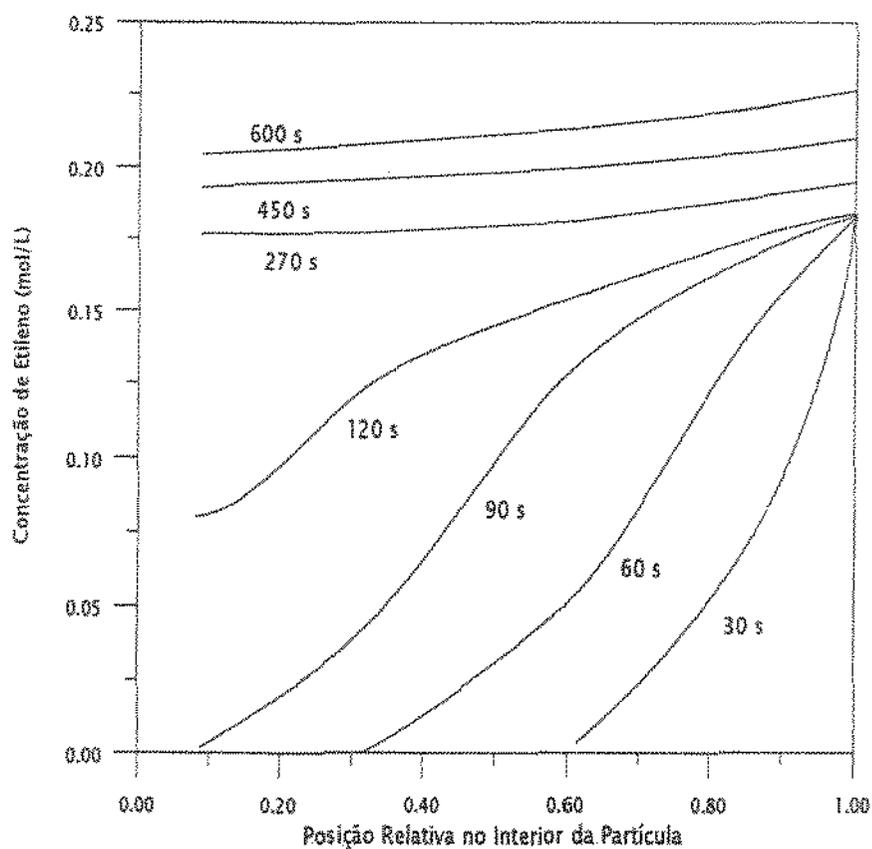


Figura 3.7. Concentração de etileno em função da posição relativa no interior da partícula de catalisador/polímero e do tempo de polimerização (10 minutos).

Para o reator operando com tempo de residência de 1 hora, podemos observar que a estabilização no perfil de concentração interno do polímero se dá por volta de 180 s, ou seja, a estabilização ocorre com menos de 5% do tempo de polimerização (Figura 3.8). Neste caso, o efeito da difusão do gás para dentro da partícula é reduzido não afetando muito o processo de polimerização.

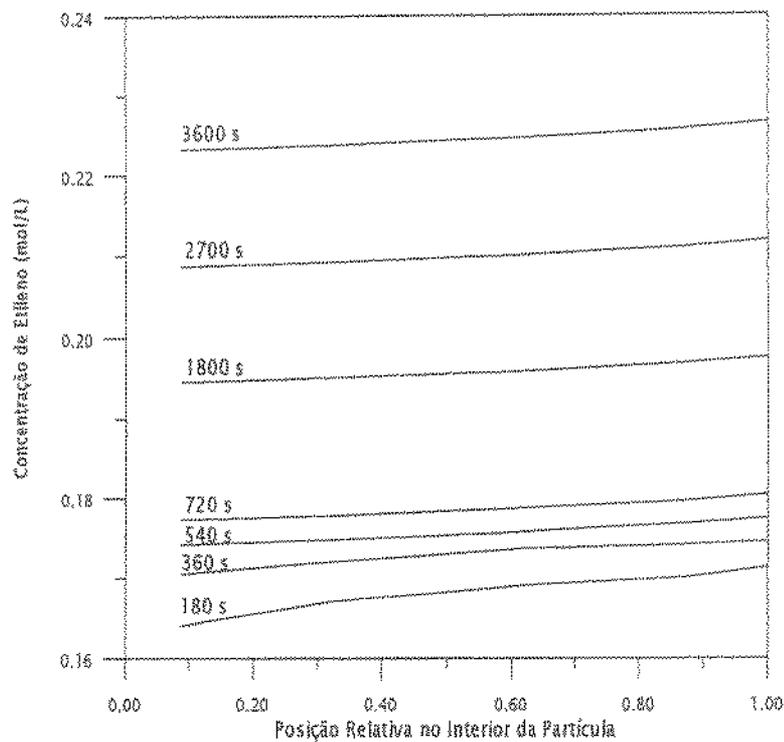


Figura 3.8. Concentração de etileno em função da posição relativa no interior da partícula de catalisador/polímero e do tempo de polimerização (1 hora).

### 3.6.2. Resultados do Modelo Heterogêneo sem Considerar os Gradientes no Interior da Partícula

Para testar o efeito da influência da difusão dos gases reagentes para o interior da partícula de polímero, o modelo heterogêneo foi simplificado de forma a não levar em consideração a difusão intrapartícula. Desta forma, a concentração e temperatura no interior da partícula são considerados constantes e iguais à concentração e temperatura do gás na fase emulsão.

Em termos do equacionamento, o modelo simplificado passa a não contar com as equações diferenciais parciais de concentração e temperatura em relação ao raio da partícula, ou seja, as Equações 3.2 e 3.3.

As Figuras 3.12 e 3.13 mostram dois gráficos comparativos entre os modelos heterogêneos completo e simplificado para reator de leito fluidizado operando com tempo

de residência de uma hora. Como pode ser visto, a diferença no uso dos modelos tem pequena influência nos resultados da simulação.

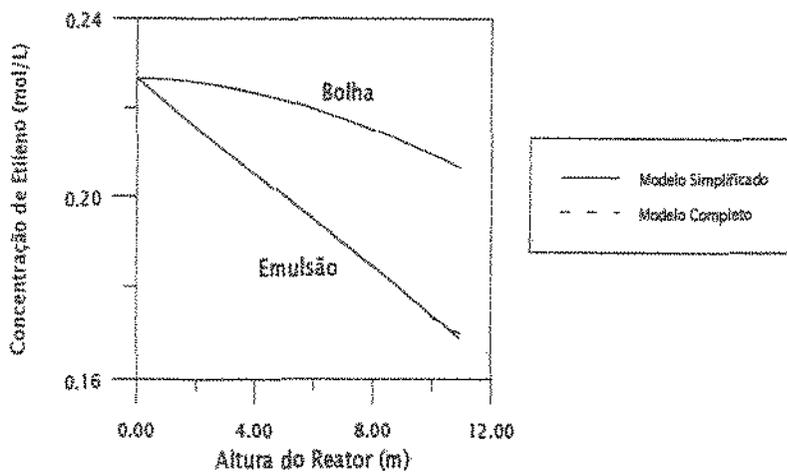


Figura 3.12 Concentração de etileno em função da altura do reator para simulação com os modelos simplificado e completo.

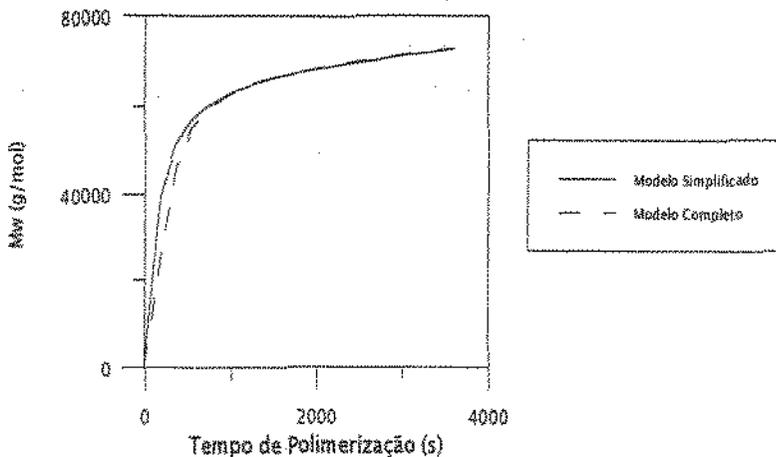


Figura 3.13 Peso molecular médio ponderal do polietileno formado em função do tempo de polimerização no reator para simulação com os modelos simplificado e completo.

Analisando as Figuras 3.12 e 3.13 podemos concluir que quando o tempo de residência das partículas no interior do reator é alto, o efeito da difusão dos gases para o interior é diluído e sua consideração no modelo e portanto na simulação não tem muita influência em termos de consumo de reagentes, característica do produto e produção. Sendo assim, para tempos de residência altos do polímero no reator, o efeito do gradiente no interior da partícula pode ser desconsiderado sem trazer nenhuma perda para a simulação.

Sem esta consideração, não é necessário utilizar o método da colocação ortogonal no algoritmo de resolução do modelo e a simulação do reator se torna bem mais rápida.

As Figuras 3.14 a 3.16 apresentam uma comparação das simulações utilizando os modelos heterogêneo simplificado e completo para reator operando com tempo de residência de 600 s.

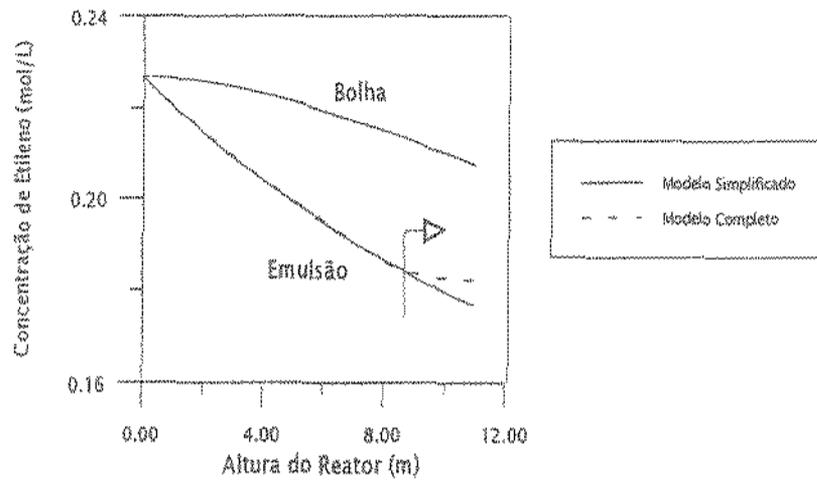


Figura 3.14 Concentração de etileno em função da altura do reator para simulação com os modelos simplificado e completo.

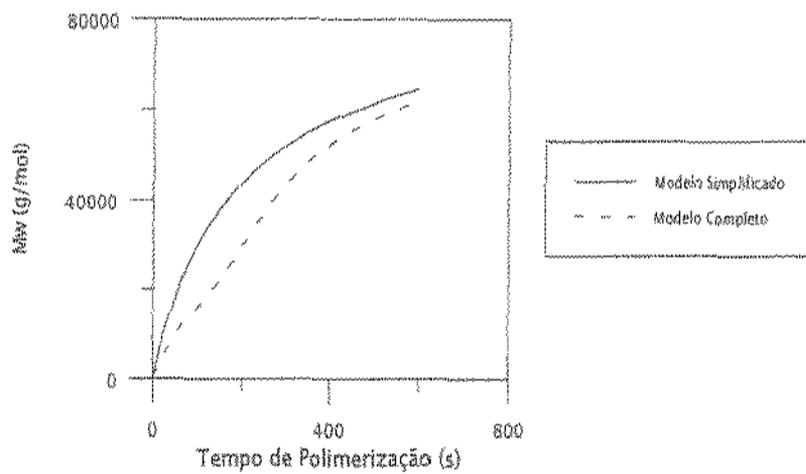


Figura 3.15 Peso molecular médio ponderal do polietileno formado em função do tempo de polimerização no reator para simulação com os modelos simplificado e completo.

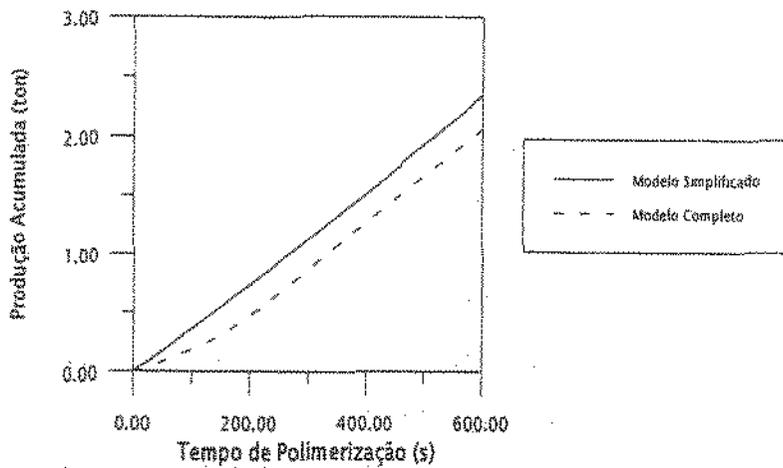


Figura 3.16 Produção de polietileno acumulada em função do tempo de polimerização no reator para simulação com os modelos simplificado e completo.

Como pode ser observado, para tempos de residência pequenos no reator, a diferença entre os modelos pode ser notada facilmente. Nestes casos, o efeito da difusão dos gases para o interior da partícula é grande (como mostrado na seção anterior, o tempo de difusão pode chegar a 20% do tempo de residência da partícula). Como consequência do tempo que a partícula leva para entrar em equilíbrio com a concentração do gás na fase emulsão, teremos um consumo menor de reagente (traduzindo numa taxa de reação menor no início da polimerização), um menor peso molecular e também uma menor produtividade do reator.

Observando a Figura 3.14, podemos ver que o consumo de gases reagentes é praticamente igual para os dois modelos até próximo da região superior do reator, local onde o catalisador é alimentado e onde irão se concentrar as partículas mais leves de polímero. Nesta região ocorre basicamente a difusão dos gases para o interior da partícula, havendo uma taxa de reação bem mais reduzida se comparada com o restante do reator. A menor taxa de reação desta porção também pode ser observada pela mudança na inclinação da curva de produção acumulada no reator no início da polimerização (até 200 s) e no restante do tempo de polimerização (de 200 a 600 s) (Figura 3.16).

O peso molecular do polímero também sofre modificações dependendo do modelo utilizado (Figura 3.15), havendo um menor peso molecular se a difusão na partícula for considerada.

Analisando as figuras, podemos concluir que para reatores operando com tempo de residência baixo das partículas no interior do reator, o modelo heterogêneo completo deve ser utilizado para que a simulação seja mais realista. Através de outras simulações realizadas com estes modelos, pode-se observar que o modelo completo deve ser utilizado para tempos de residência até 1200 s e o modelo simplificado pode ser utilizado para tempos de residência acima de 1200 s sem que haja diferenças significantes entre os resultados das simulações. A Tabela 3.6 mostra uma comparação entre dados de produção e peso molecular médio para várias simulações com tempo de residência menores que 30 minutos, onde é possível notar que a diferença entre os modelos persiste para as várias simulações.

Tabela 3.6 Diferenças encontradas para as simulações do modelo heterogêneo considerando a difusão para o interior da partícula (Mod. 1) e não considerando a difusão (Mod. 2). Simulações são para as condições: 0,20 g/s de catalisador; 20 atm pressão; 323 K temperatura; velocidade superficial de 6 vezes a velocidade de mínima fluidização.

Tempo Residência [s]	% Inerte	% Etileno	Produção			Peso Molecular [g/mol]		
			Mod. 1	Mod. 2	Diferença [%]	Mod. 1	Mod. 2	Diferença [%]
300	50	40	10,1	13,1	22,9	57420	68640	16,3
300	50	45	10,5	13,5	22,2	61180	72740	15,9
300	30	42	12,6	16,6	24,1	65280	77550	15,8
300	30	56	14,2	18,5	23,2	78480	93330	15,9
300	30	63	14,8	19,0	22,1	84070	99600	15,6
300	10	54	16,3	21,4	23,8	81270	95820	15,2
300	10	72	18,3	23,8	23,1	98570	116600	15,5
300	10	81	19,1	24,5	22,0	106130	125260	15,3
600	50	30	38,2	43,5	12,2	61940	64610	4,1
600	50	40	41,7	47,6	12,4	71590	75970	5,8
600	30	42	53,6	61,0	12,1	83010	86240	3,7
600	30	56	58,5	66,8	12,4	97190	102840	5,5
600	30	63	59,8	68,2	12,3	102510	109240	6,2
600	10	54	69,0	78,5	12,1	102480	106060	3,4
600	10	72	75,3	85,9	12,3	121290	127980	5,2
600	10	81	77,0	87,7	12,2	128700	136880	6,0
900	50	40	146,7	157,7	7,0	71760	73850	2,8
900	50	45	148,0	159,2	7,0	74670	77200	3,3
900	30	42	193,0	206,8	6,7	84070	85170	1,3
900	30	56	205,5	221,1	7,1	97280	99940	2,7
900	30	63	207,4	223,0	7,0	101900	105240	3,2
900	10	54	248,3	266,2	6,7	103550	104680	1,1
900	10	72	264,3	284,3	7,0	121230	124350	2,5
900	10	81	266,7	286,9	7,0	127810	131850	3,0

### **3.7 Comportamento do Leito Fluidizado para Produção de Polietileno – Análise Paramétrica**

As análises paramétricas utilizando o modelo heterogêneo foram feitas baseadas em análise fatorial de forma a se obter superfícies de respostas a partir de diferentes condições operacionais. Estas superfícies de respostas podem ser utilizadas na orientação das condições operacionais dos reatores industriais, uma vez que um banco de dados pode ser criado a partir desta coleção de dados.

Se tivermos dados confiáveis relativos à transferência de massa e energia, especialmente no interior da partícula de polímero e na sua interface com o gás da emulsão; e dados confiáveis sobre a cinética da reação em questão, teremos simulações muito realistas em relação às condições operacionais do reator e à qualidade do polímero sendo produzido no reator.

A utilização de um modelo de simulação realista conjuntamente com técnicas de análise fatorial podem trazer grandes avanços à indústria de polimerização, reduzindo grandemente o número de testes industriais e em escala piloto para a obtenção de resinas específicas. Muitas simulações poderiam ser feitas com a vantagem de fazê-las a uma ínfima fração do custo de um teste industrial. Uma quantidade grande de dados pode ser obtida a um custo mínimo, gerando um banco de dados operacional que pode ser usado como referência para produção de resinas poliméricas. Especificidades de certas resinas podem ser estudadas e portanto vários problemas e soluções podem ser previstos de antemão a qualquer teste industrial.

A partir da existência de um banco de dados, um algoritmo de redes neurais ou de otimização pode ser utilizado para obter as condições operacionais necessárias para a produção de uma resina específica ou, então, para saber que propriedade final terá um polímero que é produzido com uma certa condição operacional. Este uso de um banco de dados para polimerização será visto no Capítulo 5 desta tese.

A análise do comportamento do reator de leito fluidizado para a produção de polietileno foi realizada variando as condições operacionais: concentrações de reagentes e inertes, velocidade superficial do gás, tempo de residência médio da partícula no leito,

pressão do reator e temperatura média do leito; que são as principais variáveis de operação do reator.

Como base para as análises, foram usadas as condições relacionadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Tempo de Residência	3600 s
Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Fluxo de Catalisador	0,05 g/s

Variando-se as concentrações de reagentes (etileno e 1-buteno) e de inerte na alimentação do reator, foi possível obter superfícies de resposta (ou superfícies operacionais) para o peso molecular médio numérico, polidispersidade, incorporação de comonômero (% de 1-buteno na cadeia polimérica) e produção de polímero. A variação nas concentrações de reagentes e inertes seguiram os valores praticados industrialmente, e os valores utilizados são apresentados na Tabela 3.8. Os resultados obtidos para estas condições operacionais estão apresentados nas Figuras 3.17 a 3.21.

Tabela 3.8 Valores utilizados para concentração de etileno e inerte (nitrogênio).

Concentração de Inerte	de 10 a 50 % do gás alimentado
Concentração de Etileno	de 60 a 90 % dos gases reagentes

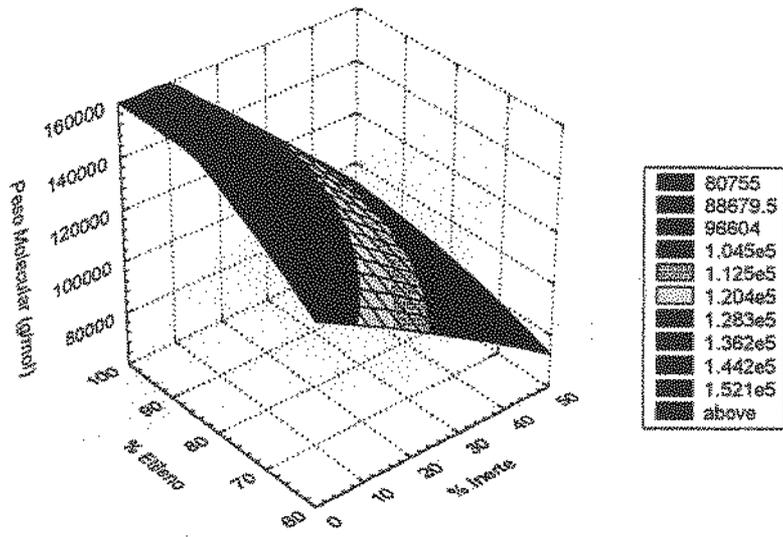


Figura 3.17. Peso molecular médio numérico em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes.

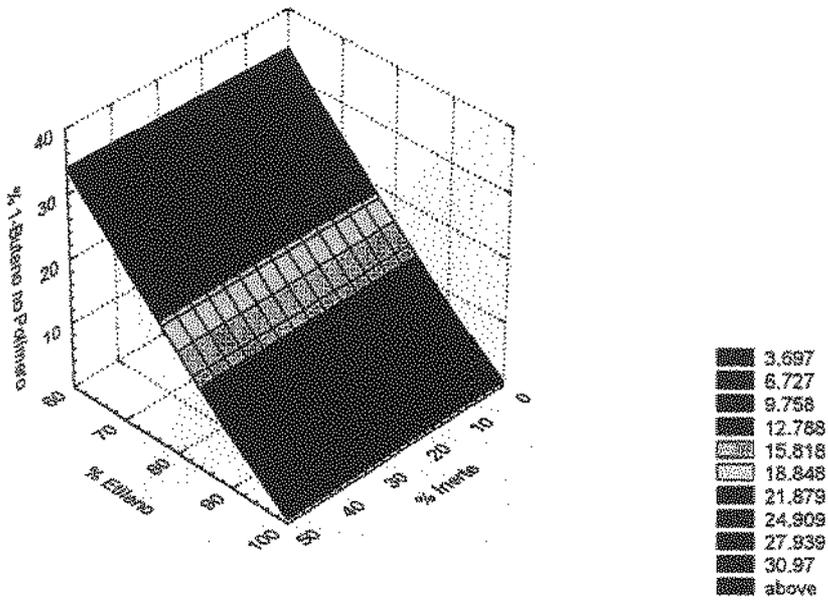


Figura 3.18. Incorporação de comonômero em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes.

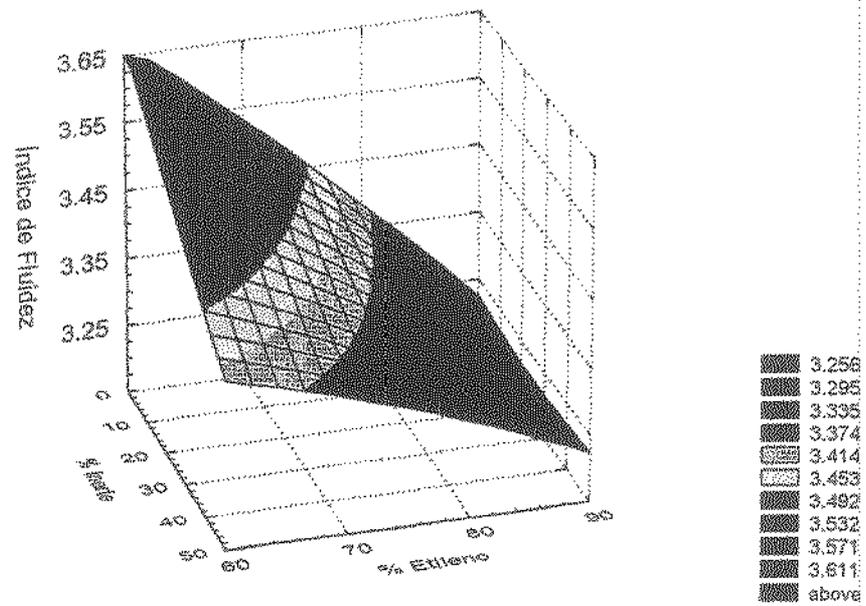


Figura 3.19. Índice de fluidez em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes.

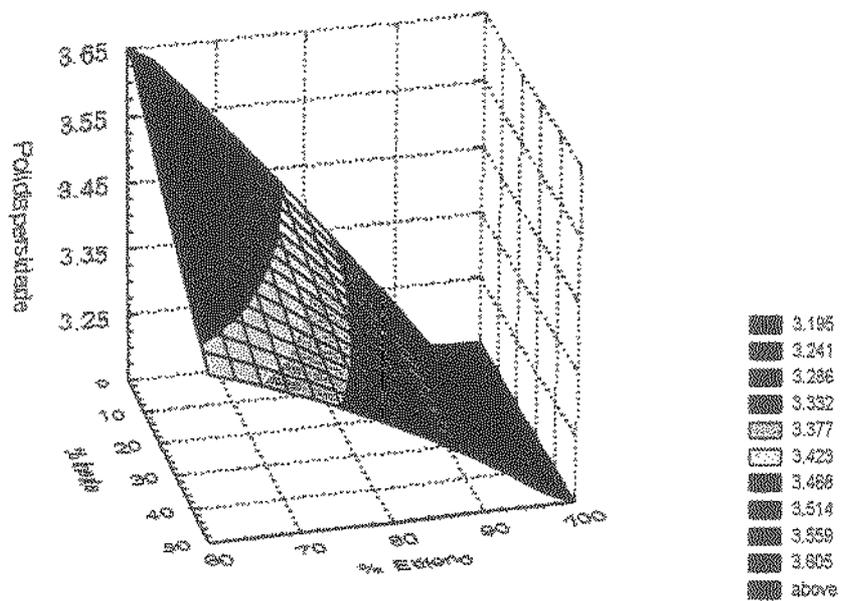


Figura 3.20. Polidispersidade em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes.

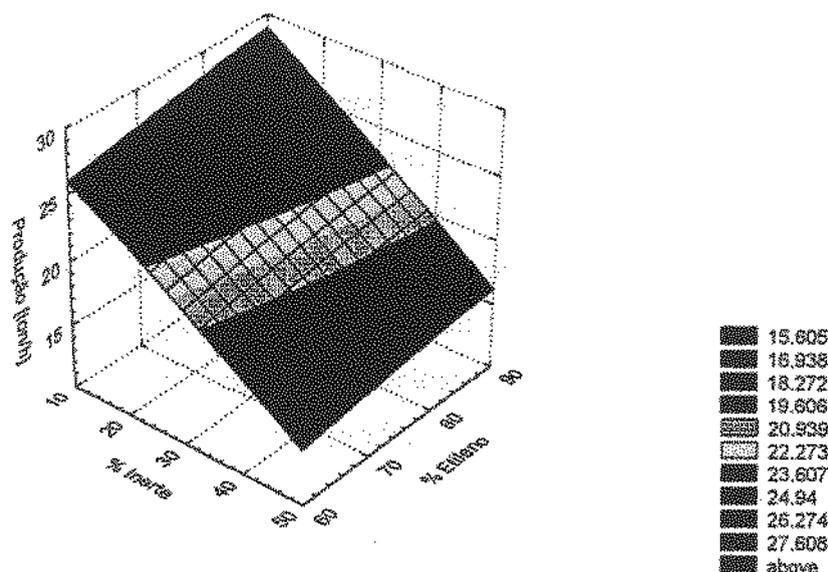


Figura 3.21. Produção de polímero em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes.

Analisando as Figuras 3.17 a 3.21 podemos observar de imediato que diferentes concentrações de reagentes e inertes produzem resinas de polietileno com propriedades físico-químicas diferentes. E portanto o controle das condições operacionais é muito importante para se produzir uma resina específica. Esta peculiaridade dos sistemas poliméricos faz dos reatores de polimerização um dos reatores mais complexos de se implementar um sistema de controle.

Em geral, o peso molecular médio numérico do polietileno aumenta quando se aumenta a concentração de etileno introduzida no reator. A quantidade de gás inerte introduzida serve como um diluente da concentração de reagentes, possibilitando a produção de resinas de polietileno com pesos moleculares médios menores (Figura 3.17). A maior quantidade de comonômero reflete num menor peso molecular, como pode ser observado para concentrações iguais de inerte. Este fato se deve a menor reatividade do 1-buteno e portanto quanto maior a concentração deste comonômero no meio reacional e conseqüentemente incorporado à molécula de polímero, menor será a taxa de crescimento desta cadeia polimérica e menor será o peso molecular médio que será alcançado.

A incorporação de comonômero na molécula de polímero depende basicamente da porcentagem relativa da concentração do monômero principal (etileno) e do comonômero

(1-buteno) na corrente de alimentação do reator. A concentração de inerte na alimentação não interfere na porcentagem de comonômero incorporado na molécula de polietileno. Como esta porcentagem de comonômero é o principal fator para a determinação da densidade final da resina de polietileno, então o controle da porcentagem relativa entre monômeros na alimentação irá determinar a densidade do polímero produzido (Figura 3.18).

O índice de fluidez, por ser uma medida do peso molecular médio ponderal do polímero, tem comportamento semelhante ao descrito para o peso molecular médio. Em linhas gerais, o índice de fluidez diminui com o aumento da concentração de gás reagente, em especial do monômero principal (etileno) (Figura 3.19).

A polidispersidade da resina de polietileno aumenta principalmente com o aumento da concentração de comonômero e em menor intensidade com a redução na quantidade de inerte introduzida na corrente de alimentação do reator (Figura 3.20).

A produção de polímero aumenta com o aumento da concentração dos gases reagentes, e portanto, a redução da quantidade de inertes aumenta a produtividade. Isto se deve basicamente à taxa de reação que aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração de reagentes (Figura 3.21). Deve ser observado que para o aumento da produtividade de uma resina, não basta somente reduzir a quantidade de gases inertes na alimentação, pois assim também se estará modificando o peso molecular da resina, e portanto estará se produzindo outro tipo de resina. Ao contrário da maioria das reações químicas inorgânicas, onde a produção pode ser otimizada através de uma "simples" (nem sempre é simples) inspeção das condições de pressão, temperatura e concentração dos reagentes e a alteração de algumas destas condições irá resultar na maior ou menor produção de uma certa substâncias, no caso de reações de polimerização a modificação de qualquer um destes parâmetros implica não só em uma maior ou menor produção mas também na produção de um tipo de resina diferente, ou seja de um polímero com características diferentes. Visto isto, qualquer sistema de otimização de produtividade para a indústria polimérica irá necessitar de um grau de complexidade muito maior do que sistemas de otimização de produtos inorgânicos.

## Influência da Pressão

A influência da pressão na operação do reator e conseqüentemente nas propriedades do polímero foi estudada comparando-se as novas simulações com as simulações apresentadas anteriormente para o caso base (Tabela 3.7). As novas simulações foram baseadas no caso base (Tabela 3.7), com o diferencial de uma maior pressão de operação. As novas condições de operação estão sumarizadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Tempo de Residência	3600 s
Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	30 atm
Fluxo de Catalisador	0,05 g/s

Como consequência imediata do aumento da pressão no reator, há um aumento na concentração de reagentes no reator e tem-se pesos moleculares maiores e produções maiores para a mesma proporção de inerte, etileno e 1-buteno na alimentação se comparado com o caso base que foi realizado com uma pressão 10 atm menor. Em contraposição ao aumento que pode ser obtido na produtividade, deve-se salientar há um aumento considerável nos custos de compressão e recompressão dos gases.

As Figuras 3.22 a 3.24 mostram os resultados comparativos para o reator de leito fluidizado operando à 20 e 30 atm.

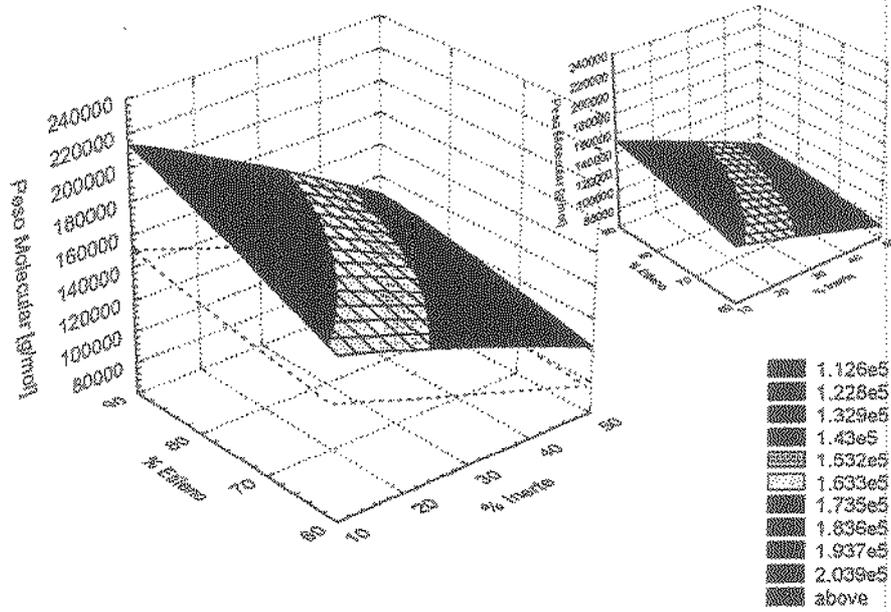


Figura 3.22. Peso molecular médio numérico em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes. O gráfico menor mostra os resultados para pressão de 20 atm. A linha pontilhada indica o posicionamento da superfície do gráfico menor no gráfico maior.

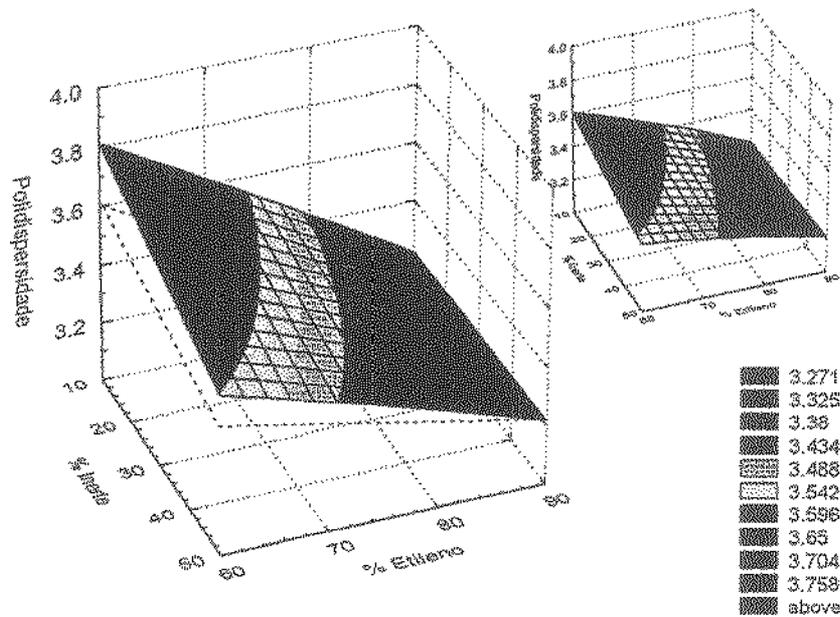


Figura 3.23. Polidispersidade em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes. O gráfico menor mostra os resultados para pressão de 20 atm.

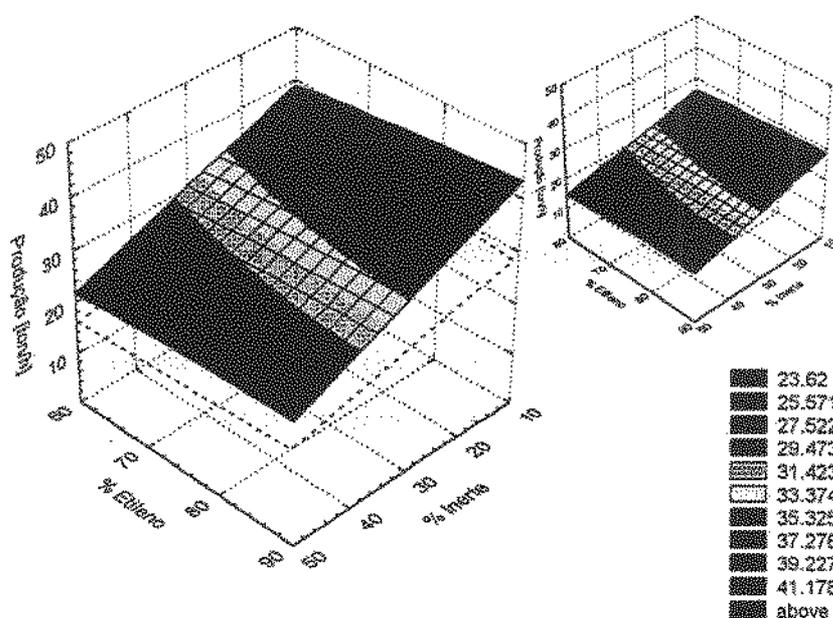


Figura 3.24. Produção em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes. O gráfico menor mostra os resultados para pressão de 20 atm.

O aumento de pressão, como dito anteriormente, resulta numa maior concentração de gases reagentes e também de inerte. O aumento da concentração de reagentes afeta diretamente na taxa de reação que aumenta proporcionalmente. Desta forma a produção de polímero cresce com o aumento da pressão no reator, podendo até dobrar quando se dobra a pressão no interior do reator. Porém deve se considerar que o aumento da pressão influi grandemente no aumento de custo de operação e também que a pressão não pode ultrapassar a pressão suportada pelo equipamento e a pressão na qual os gases reagente se liquefazem.

O aumento na concentração de reagentes afeta o peso molecular médio numérico do polietileno produzido, aumentando o peso molecular produzido para uma concentração de agente de transferência constante. Um aumento de 10 atm na pressão de operação aumenta em 40% (valor médio) o peso molecular produzido no reator quando se mantem as outras variáveis operacionais constantes (temperatura média, frações molares de reagentes e inerte e velocidade superficial).

O aumento da pressão faz aumentar a polidispersidade para condições operacionais em que a fração de comonômero são maiores devido as diferentes cinéticas de transferência de cadeia para o comonômero que entre os dois sítio ativos e portanto quanto maior for a

concentração de comonômero no meio, maior será a polidispersidade. Quando uma fração pequena de comonômero é utilizada, então a pressão não tem influência significativa sobre a polidispersidade.

### Influência do Tempo de Residência

A influência do tempo de residência na operação do reator e conseqüentemente nas propriedades do polímero foi estudada comparando as novas simulações com as simulações apresentadas anteriormente para o caso base (Tabela 3.7). As novas condições de operação estão sumarizadas na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Tempo de Residência	1200 s
Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Fluxo de Catalisador	0,05 g/s

As Figuras 3.25 a 3.26 mostram os resultados comparativos para o reator de leito fluidizado operando com tempo de residência médio da partícula de 1200 e 3600 segundos.

Deve-se observar que para manter a mesma quantidade de material no reator, e portanto a mesma porosidade, o fluxo de catalisador alimentado deve ser diferente. Uma quantidade quatro vezes maior (0,20 g/s) é utilizada para tempo de residência de 1200 segundos se comparado com o utilizado para 3600 s.

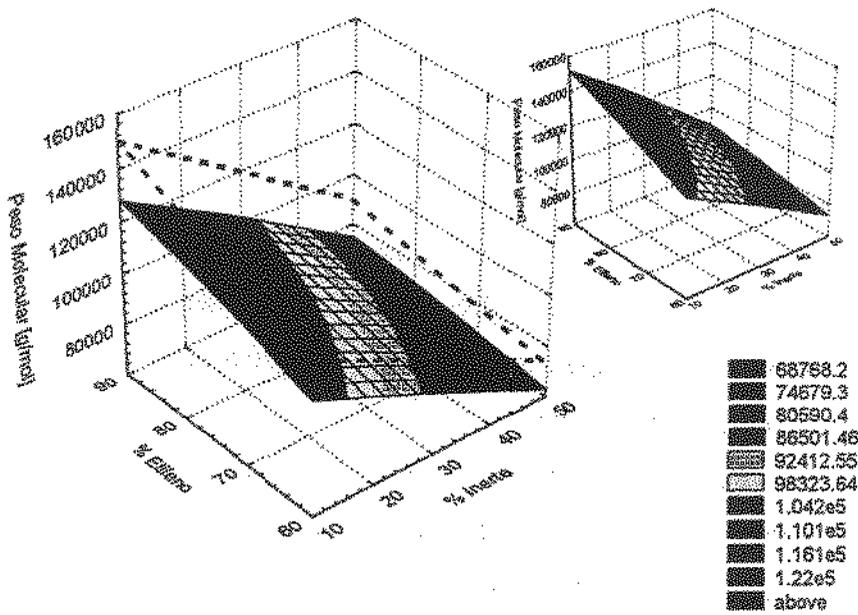


Figura 3.25. Peso molecular médio numérico em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes. O gráfico menor mostra os resultados para tempo de residência de 3600 s. A linha pontilhada indica o posicionamento da superfície do gráfico menor no gráfico maior.

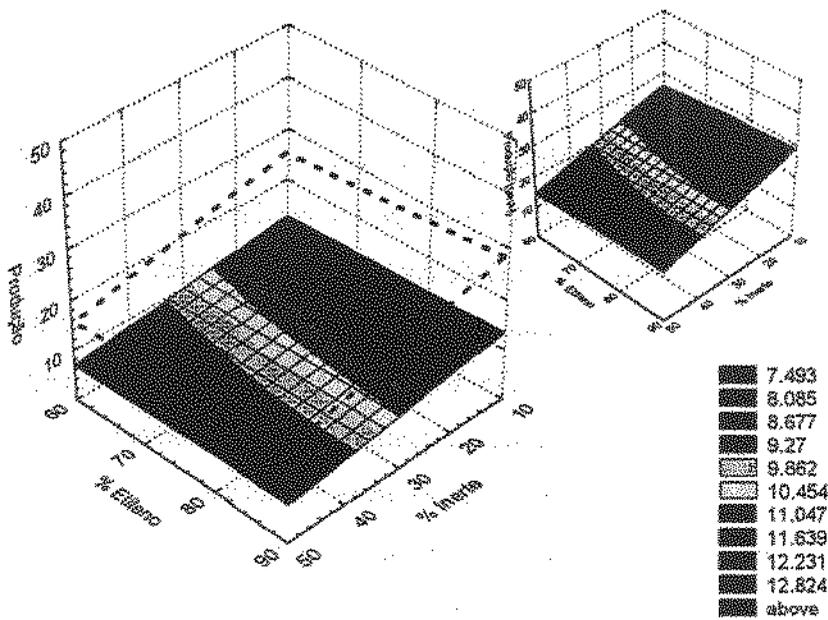


Figura 3.26. Produção em função da porcentagem de inertes na alimentação e de etileno na mistura de gases reagentes. O gráfico menor mostra os resultados para tempo de residência de 3600 s.

O peso molecular do polietileno formado diminui com a diminuição do tempo de residência no reator. Quanto mais catalisador é alimentado, maior será o número de sítios ativos potenciais que iniciarão a polimerização de cadeias de polietileno, sendo que este maior número de cadeias irão competir entre si pelos monômeros disponíveis no meio reacional. Embora a taxa de reação global venha a ser aumentada, as cadeias poliméricas não irão se desenvolver muito, gerando polímeros com peso molecular menor (se comparado com tempos de residências maiores).

A produção total de polímero tende a crescer quanto maior for o tempo de residência, porém deve ser observado que existe um tempo de residência máximo para o polímero no reator, tempo máximo no qual a partir deste ponto não há mais produção de polímero devido a “morte” de todas as moléculas na superfície do catalisador.

### **Tempo de Residência Máximo**

Cada condição operacional do reator irá ter um tempo de residência máximo no interior do reator em função da quantidade de catalisador introduzida no reator e em função da porosidade da fase emulsão/partículas.

Este tempo de residência máximo deve ser respeitado de forma a manter um nível constante do leito no reator. Este tempo de residência máximo é controlado através da retirada constante de uma quantidade apropriada de polímero produzido no reator. A não retirada de produto a uma taxa apropriada causa num primeiro momento o aumento da massa de polímero no reator, a diminuição da porosidade do meio, seguido pelo aumento no nível do leito até o ponto em que a quantidade de gás alimentado não consegue manter a fluidização do reator, ponto em que este entra em colapso.

As Figuras 3.27 a 3.29 apresentam o tempo de residência máximo para a partícula polimérica para três diferentes fluxos de catalisador. As condições operacionais para as simulações que geraram as Figuras 3.27 a 3.29 são mostradas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Diâmetro de Bolha	15 cm
Porosidade do Meio	0,5

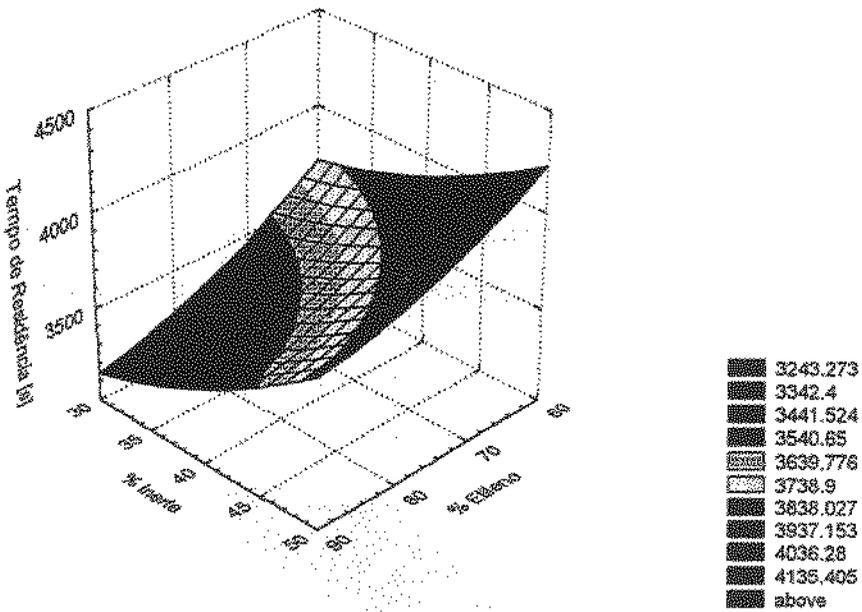


Figura 3.27. Tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.11, e fluxo de catalisador de 0,5 g/s.

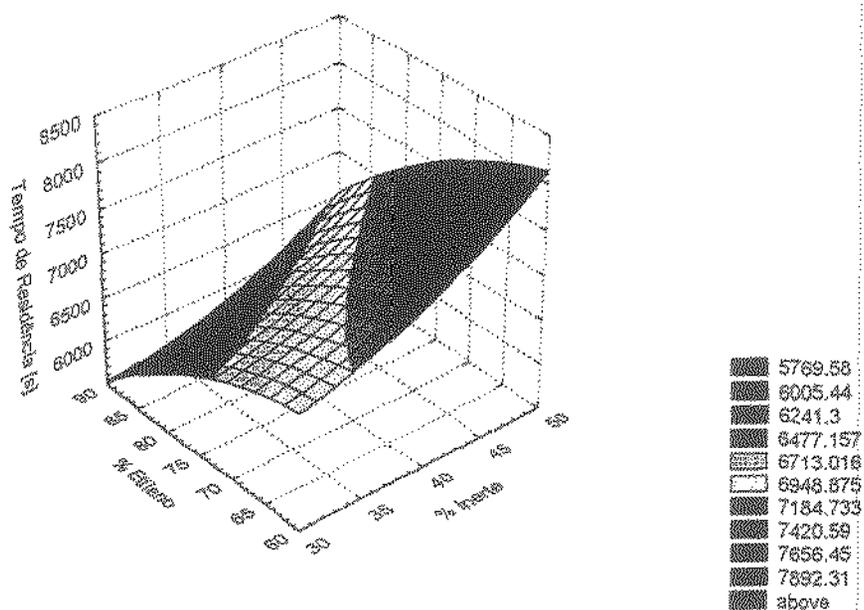


Figura 3.28. Tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.11, e fluxo de catalisador de 0,15 g/s.

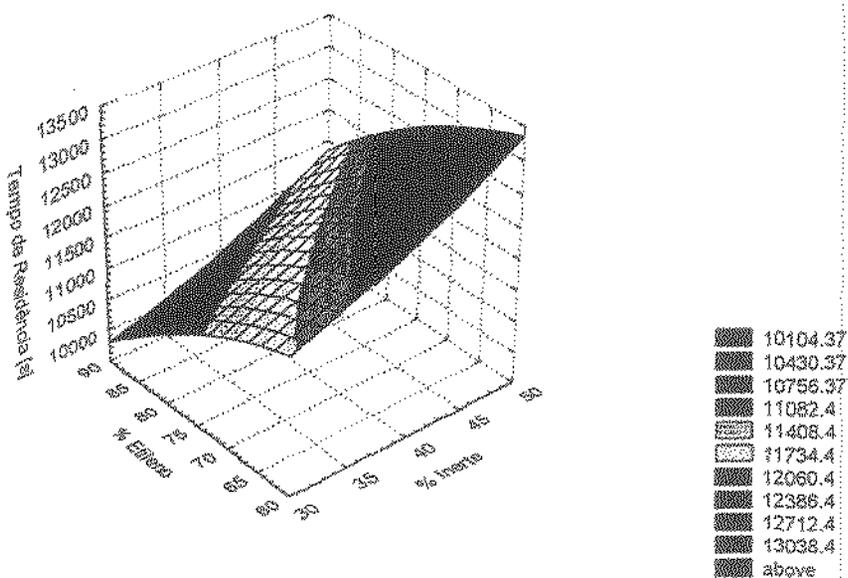


Figura 3.29. Tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.11, e fluxo de catalisador de 0,05 g/s.

Como pode ser observado pelas Figuras 3.27 a 3.29 o tempo de residência, como já esperado é uma função quadrática que depende grandemente da concentração de etileno no meio. Porém deve ser observado que as Figuras 3.27 a 3.29 não apresentam um

comportamento análogo uma com as outras. Em vias gerais, o aumento da concentração de gases reagentes (etileno e 1-buteno) proporciona uma diminuição do tempo de residência máximo da partícula no reator devido ao aumento na taxa de reação e conseqüentemente na produção de polímero e portanto para manter a mesma massa de polímero e condições internas no reator, o tempo de residência da partícula é reduzido. Porém deve ser observado que dependendo da quantidade de catalisador que entra no reator, a influência do aumento de etileno na mistura reacional no tempo de residência passa a ser menos sentida, tendo menor efeito no tempo de residência, especialmente para fluxos baixos de catalisador.

Um tempo de residência alto não significa uma produção maior de polímero. E ao contrário do que se possa imaginar, um aumento na concentração de etileno não significa também uma maior produção de polímero, uma vez que a taxa de reação é diretamente proporcional à concentração de etileno. Como pode ser visto na Figura 3.30, a produção de polímero é maior para concentrações de etileno equivalentes a 80% da alimentação constituída de etileno e 20% de 1-buteno (descontou-se nesta apresentação a quantidade de gases inertes). A diminuição da quantidade de catalisador inserida no reator tem um efeito de diminuir a intensidade do ponto de máximo observado na posição de 80% de etileno (Figura 3.31).

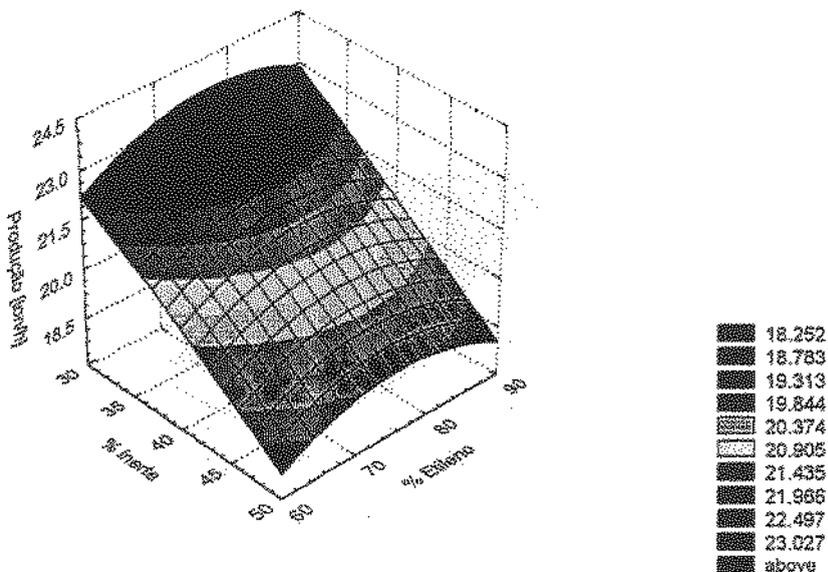


Figura 3.30. Produção de polietileno para o tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.11, e fluxo de catalisador de 0,5 g/s.

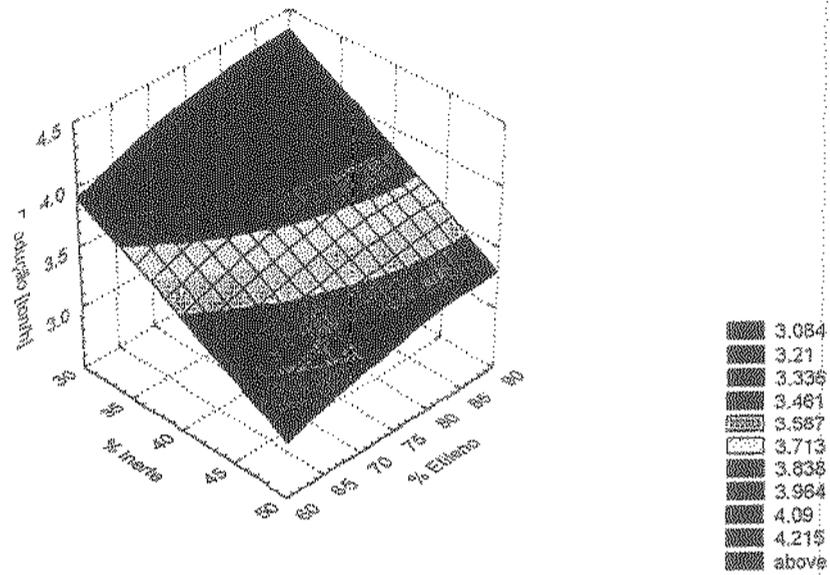


Figura 3.31. Produção de polietileno para o tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.11, e fluxo de catalisador de 0,05 g/s.

Deve-se atentar que esta maior produção não se refere ao mesmo tipo de resina, como mostra a Figura 3.32.

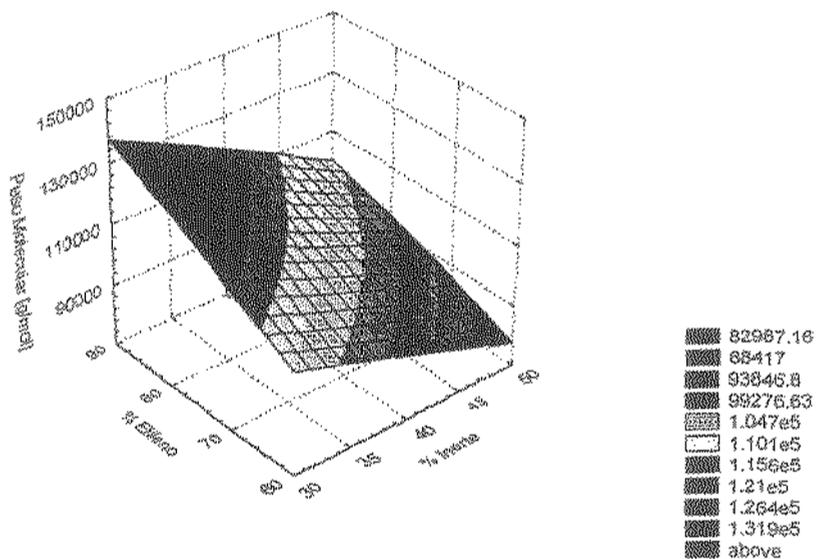


Figura 3.32. Peso molecular médio ponderal do polietileno para o tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.11, e fluxo de catalisador de 0,5 g/s.

### Influência do Diâmetro da Bolha

A influência do diâmetro da bolha foi estudada a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 3.12. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3.33 a 3.35.

Tabela 3.12. Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Fluxo de Catalisador	0,5 g/s
% de Inerte na Alimentação	50 %
Tempo de Residência Máximo	---

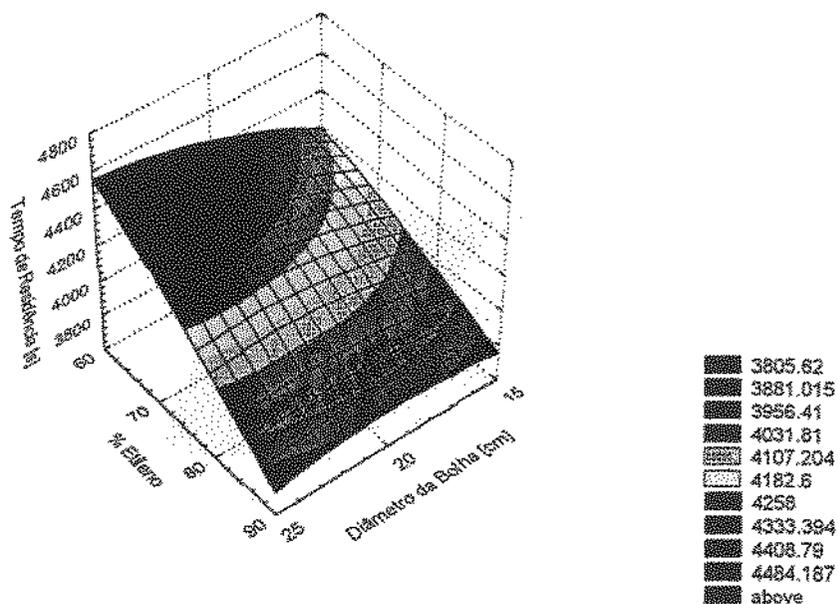


Figura 3.33. Tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.12, em função da porcentagem de etileno alimentado e do diâmetro da bolha.

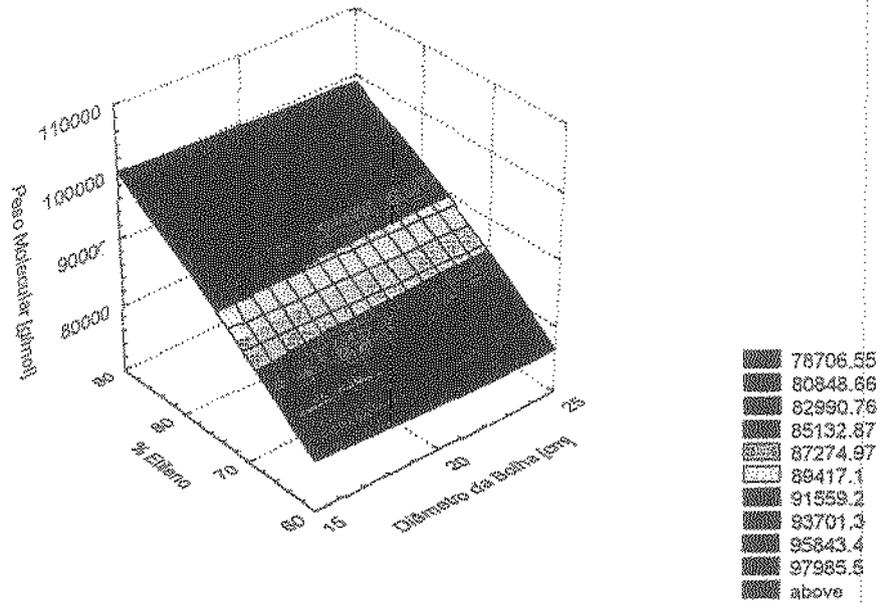


Figura 3.34. Peso molecular médio ponderal para tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.12, em função da porcentagem de etileno alimentado e do diâmetro da bolha.

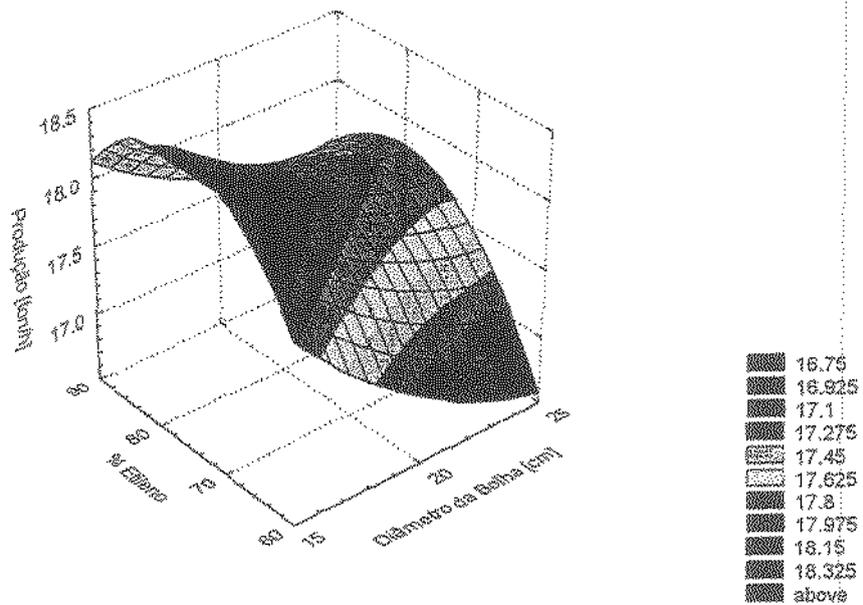


Figura 3.35. Produção de polímero para tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.12, em função da porcentagem de etileno alimentado e do diâmetro da bolha.

O diâmetro da bolha influi na diminuição do espaço reservado para a fase emulsão (gás + partículas) e conseqüentemente na quantidade de polímero no reator. Porém a influência do diâmetro da bolha não tem um efeito significativo no tempo de residência da partícula polimérica no reator, sendo que o efeito da concentração de reagentes é muito mais vigoroso.

Em relação ao peso molecular do polímero, a influência do tamanho da bolha é praticamente imperceptível, havendo uma pequena diminuição no peso molecular médio ponderal do polímero com o aumento do diâmetro da bolha, como pode ser observado na Figura 3.34. Em termos práticos pode-se dizer que o peso molecular não sofre influência do tamanho da bolha.

A produção de polímero, por sua vez, sofre uma diminuição significativa com o aumento no tamanho da bolha, como visto na Figura 3.35. Para a mesma condição operacional, um aumento de 10 cm no diâmetro da bolha pode significar uma perda de até 8% na produção horária de polímero. Em termos monetários esta perda em produção se torna muito significativa, uma vez que o diâmetro da bolha não influi no peso molecular do polímero, ou seja no tipo de resina sendo produzido. Deve-se, portanto, tentar operar o reator com o menor tamanho de bolhas possível, e portanto no projeto dos equipamentos acessórios do reator (como o distribuidor de gás) deve-se buscar configurações que minimizem o tamanho das bolhas formadas no reator.

### **Influência da Velocidade Superficial**

A influência da velocidade superficial foi estudada a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 3.13. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3.36 a 3.38.

Tabela 3.13. Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Fluxo de Catalisador	0,5 g/s
% de Inerte na Alimentação	50 %
Porosidade do leito	0,5
Diâmetro da Bolha	15 cm
Tempo de Residência Máximo	—

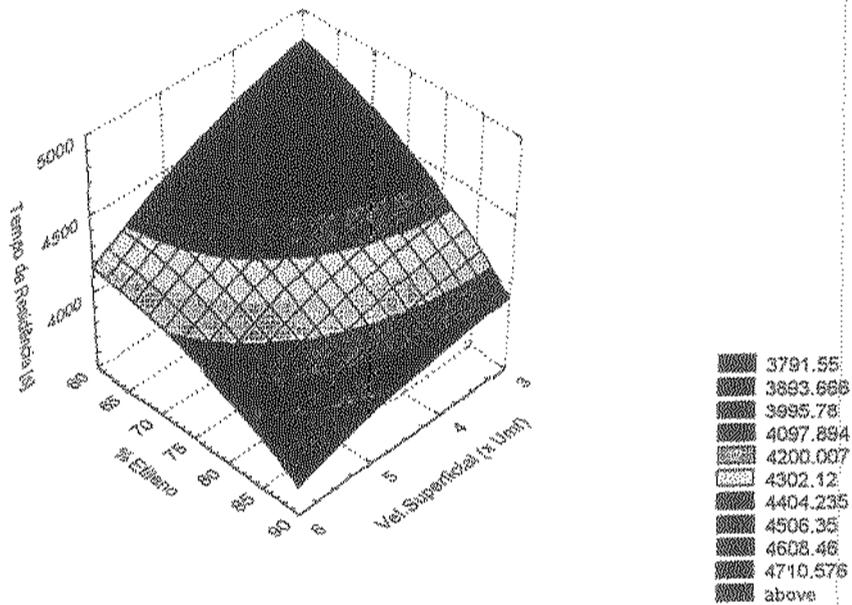


Figura 3.36. Tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.13, em função da porcentagem de etileno alimentado e da velocidade superficial.

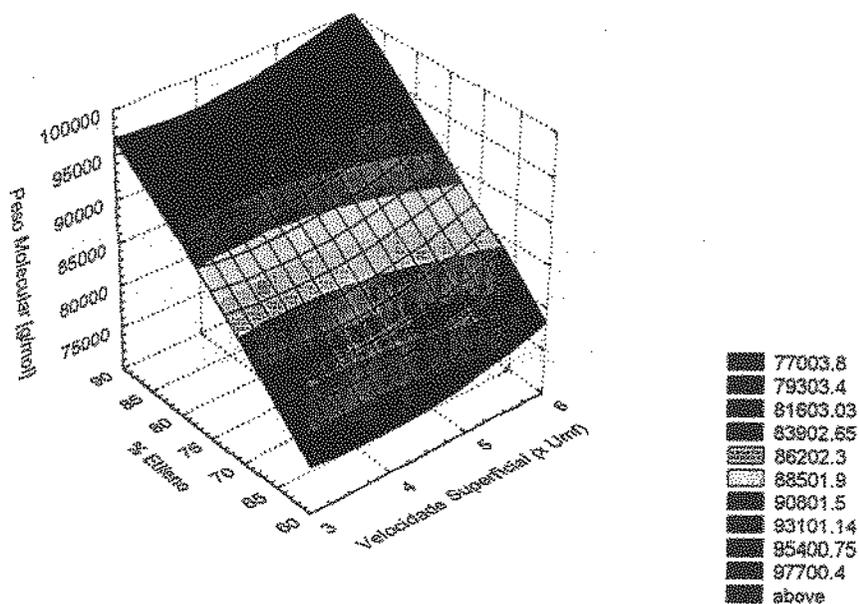


Figura 3.37. Peso molecular médio ponderal para tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.13, em função da porcentagem de etileno alimentado e da velocidade superficial.

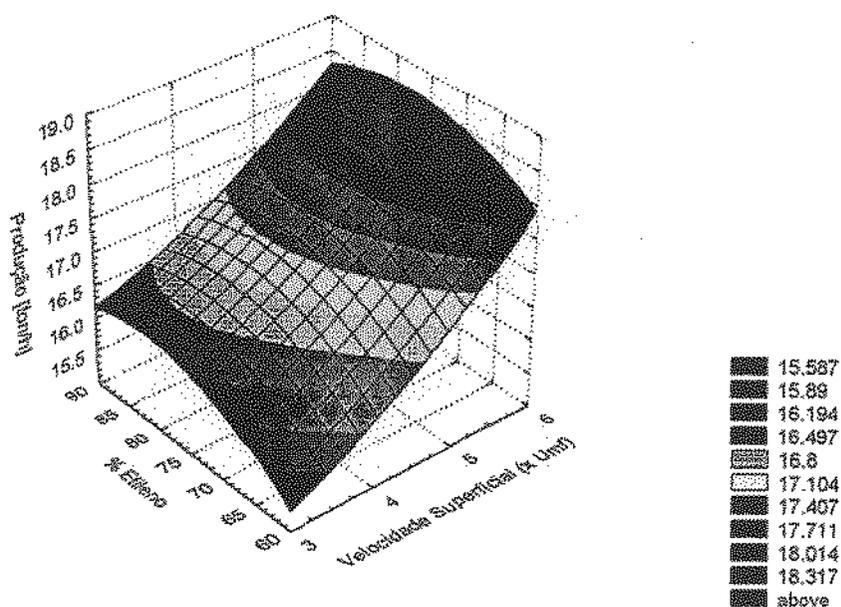


Figura 3.38. Produção de polímero para tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.13, em função da porcentagem de etileno alimentado e da velocidade superficial.

O aumento da velocidade superficial do gás sendo alimentado no reator tem o efeito de diminuir o tempo de residência para a partícula polimérica, isto porque com o aumento da velocidade superficial, o volume da fase bolha aumenta diminuindo o volume de polímero no reator e conseqüentemente o tempo de residência.

Mesmo com uma menor quantidade de polímero no reator, a taxa de reação e conseqüentemente a produção de polímero aumentam devido a maior transferência de massa entre as fases, que mantém alta a concentração de etileno no leito. A influência no peso molecular do polímero é baixa.

### Influência da Porosidade

A influência da porosidade foi estudada a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 3.14. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 3.39 a 3.41.

Tabela 3.14. Condições de operação que serviram de base para o estudo paramétrico.

Velocidade Superficial	$6x U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Fluxo de Catalisador	0,5 g/s
% de Inerte na Alimentação	50 %
Diâmetro da Bolha	15 cm
Tempo de Residência Máximo	---

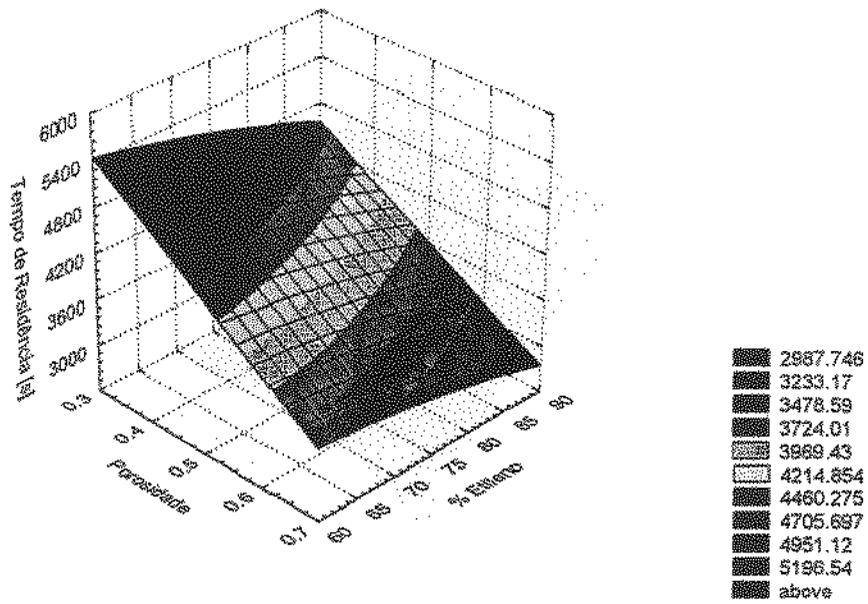


Figura 3.39. Tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.14, em função da porcentagem de etileno alimentado e da porosidade no reator.

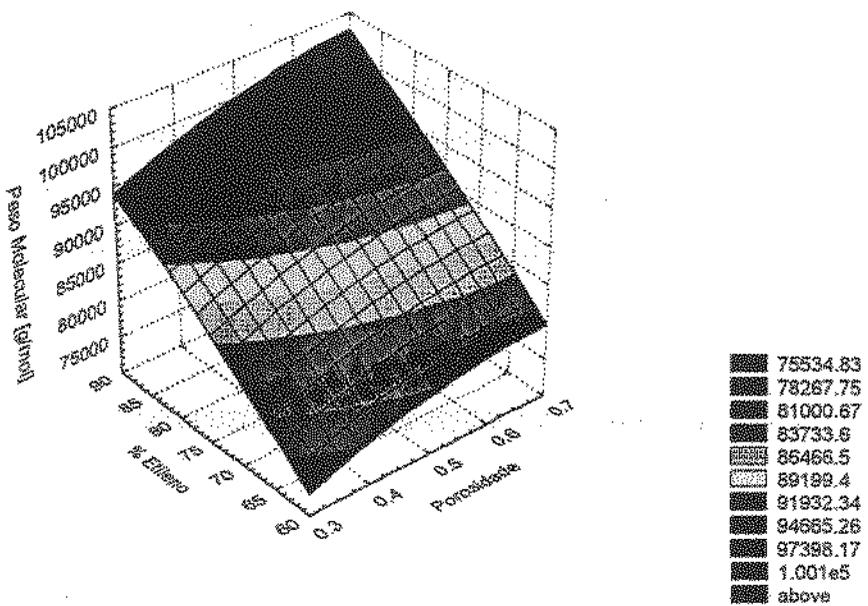


Figura 3.40. Peso molecular médio ponderal para tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.14, em função da porcentagem de etileno alimentado e da porosidade no reator.

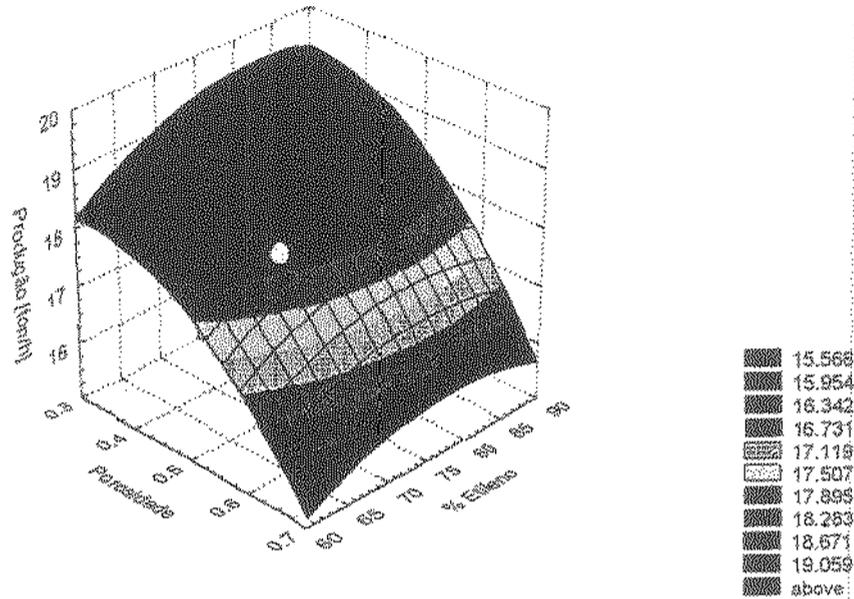


Figura 3.41. Produção de polímero para tempo de residência máximo da partícula de polímero no reator de leito fluidizado para as condições de operação da Tabela 3.14, em função da porcentagem de etileno alimentado e da porosidade.

Os resultados observados no estudo da influência da porosidade podem ser explicados basicamente pela quantidade de polímero presente no leito. Uma maior porosidade significa uma menor quantidade de polímero no leito e portanto para manter esta menor quantidade de produto, o tempo de residência do polímero no reator deve ser menor. Consequentemente há uma produção maior para porosidades menores.

### 3.8 Estudo de Sistemas com Pré-Polimerização

A pré-polimerização do catalisador consiste em fazer uma polimerização inicial do catalisador com uma quantidade reduzida de olefinas. A pré-polimerização das partículas se dá previamente à sua introdução no reator de leito fluidizado e é uma adição ao processo de produção de polietileno e polipropileno, e que foi introduzida no final dos anos 80 e em maior escala no início dos anos 90 nos processos de produção de poliolefinas em fase gasosa. O sistema de pré-polimerização foi introduzido inicialmente pela BP Chemicals

(atualmente BP-Amoco) como um melhor desenvolvimento do sistema Sheripol criado pela UniPol.

A pré-polimerização tem duas vantagens reportadas por patentes industriais (Brule et al., 1993; Roger et al., 1975). A primeira se refere ao controle de temperatura no interior do reator de leito fluidizado. Quando se utiliza catalisadores de alta atividade diretamente no reator de leito fluidizado existe um risco grande de formação de pontos quentes na porção superior do reator, local em que estarão localizadas as partículas finas. Devido à natureza altamente exotérmica da polimerização em fase gasosa e à rápida iniciação da reação, o contato do catalisador com os reagentes pode criar reações localizadas que saem de controle gerando um aquecimento localizado no reator (pontos quentes) e conseqüentemente pode haver a aglomeração de várias partículas de polímero ou até mesmo a formação de grandes flocos de polímero que grudam nas paredes do reator entupindo as entradas e saídas do reator, havendo neste caso a necessidade da parada total do reator para limpeza do mesmo.

Alguns sistemas de pré polimerização foram criados por diversas empresas, sendo que os principais processos utilizam reatores CSTR para a produção do pré polímero que pode ser feito em fase gasosa ou em fase líquida.

### **3.8.1. Pré-Polimerização em Reator CSTR em Fase Gasosa**

O sistema de pré-polimerização estudado consiste de um pré-polimerizador contínuo em fase gasosa prévio ao reator de leito fluidizado, como mostra a Figura 3.42.

O sistema sendo estudado nesta seção simula o sistema de polimerização desenvolvido pela BP Chemical (Brule et al., 1993). Este processo possui um tratamento de partículas pré-polimerizadas de olefinas (especialmente para etileno e propileno) que permite a injeção contínua de partículas pré-polimerizadas no reator de leito fluidizado sem que haja problemas de pontos quentes. O pré-polimerizador permite o uso de catalisadores de alta reatividade e melhora a morfologia do polímero (partícula mais esférica) além de prover uma melhor distribuição de tamanho de partícula (Hutchinson et al., 1992).

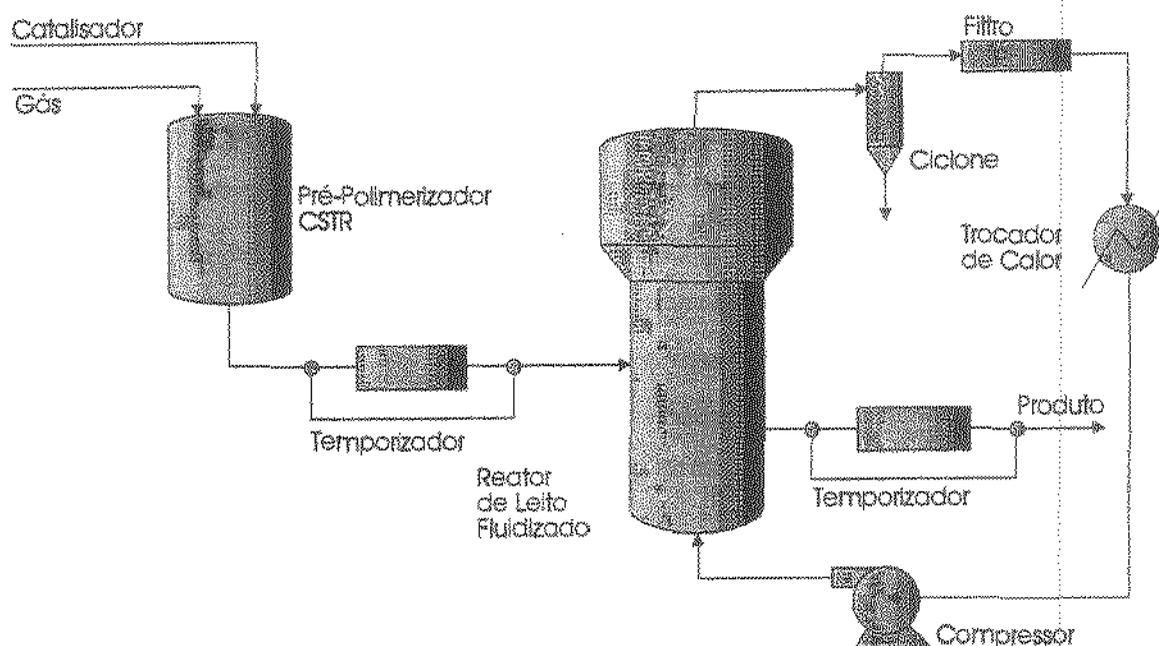


Figura 3.42. Sistema de polimerização de etileno em fase gasosa em reator de leito fluidizado com pré-polimerizador CSTR em fase gasosa.

O catalisador sólido é usado para pré-polimerizar continuamente um monômero olefínico na zona de pré-polimerização onde um ou mais monômeros e o catalisador são alimentados à um reator contínuo, mecanicamente agitado, operando em fase gasosa. Alternativamente o monômero e o catalisador podem ser pré-polimerizados em um reator em fase líquida à alta pressão. Neste caso uma série de degasificadores devem ser introduzidos no sistema para separar o catalisador da fase líquida de hidrocarbonetos.

A pré-polimerização também pode ser feita numa série de 2 a 4 reatores contínuos em condições de temperatura, pressão e concentração nos quais a taxa de pré-polimerização aumenta do primeiro para o último estágio. Nas simulações feitas será usado o sistema com um estágio de pré-polimerização.

### Resolução do Sistema

Com a introdução do reator CSTR previamente ao reator de leito fluidizado, um modelo para o reator CSTR foi desenvolvido para simular o pré-polimerizador. Adaptações tiveram de ser feitas também ao modelo do reator de leito fluidizado de forma a este poder receber os dados relativos ao pré-polímero que vem do pré-polimerizador. Informações

como os momentos do polímero vivo e morto, ocupação dos sítios ativos e quantidade de polímero produzido por partícula de catalisador devem ser passadas do reator de pré-polimerização para o reator de leito fluidizado, uma vez que a simulação do reator de leito fluidizado se iniciará tendo estas informações como condições iniciais para a sua simulação. Um esquema da metodologia de resolução do sistema composto pelo pré-polimerizador e o reator de leito fluidizado é apresentado na Figura 3.43.

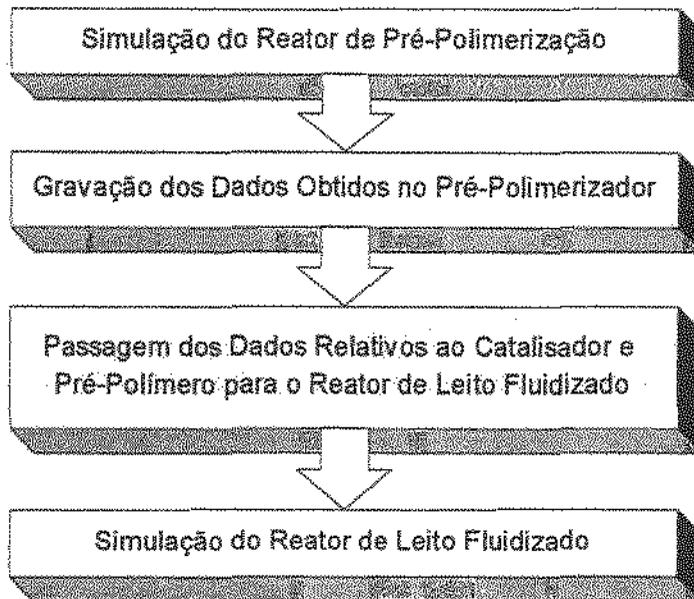


Figura 3.43. Esquema geral de resolução do sistema contendo pré-polimerizador.

### Reator de Leito Fluidizado

As simulações com o reator de leito fluidizado mostraram que as principais diferenças entre o reator sendo operado com catalisador virgem ou com pré-polímero estão na menor temperatura média do reator e na maior produtividade do sistema.

A tabela 3.15. mostra os valores utilizados para simulação do sistema com pré-polimerizador para a produção de um polietileno de peso molecular médio numérico de aproximadamente 100000 g/mol.

Tabela 3.15. Condições de operação para o estudo com pré-polimerizador. Dados obtidos em patente Dechellis & Griffin (1999).

Reator de Leito Fluidizado	
Velocidade Superficial	0,70 m/s
Temperatura de Alimentação dos Reagentes	325 K
Pressão	21,2 atm
Fluxo de Catalisador	0,45 g/s
Concentração de Etileno	0,345 mol/L
Concentração de 1-Buteno	0,138 mol/L
Concentração de Hidrogênio	0,069 mol/L
% de Inerte na Alimentação	24,1 %
Diâmetro da Bolha	15 cm
Pré-Polimerizador	
Temperatura Média	325 K
Pressão	24,1 atm
Fluxo de Catalisador	0,45 g/s
% de Hidrogênio na Alimentação	0 %

A temperatura média obtida no interior do reator é menor em até 6 K se comparado com o sistema sem uso de pré-polimerizador (Figura 3.44). Quanto maior o tempo de pré-polimerização (tempo de residência nas figuras) menor será a temperatura média no reator de leito fluidizado, uma vez que parte do calor produzido pela polimerização é gerado no pré-polimerizador.

Esta menor temperatura média pode ser extremamente importante na operação do reator de leito fluidizado, pois ajuda na melhor formação morfológica da partícula (a partícula se desenvolve de forma esférica, não formando pelotas) (Hutchinson et al., 1992) e na prevenção de pontos quentes que podem ser responsáveis pelo derretimento da partícula e consequente entupimento das vias de entrada e saída de reagentes e produtos.

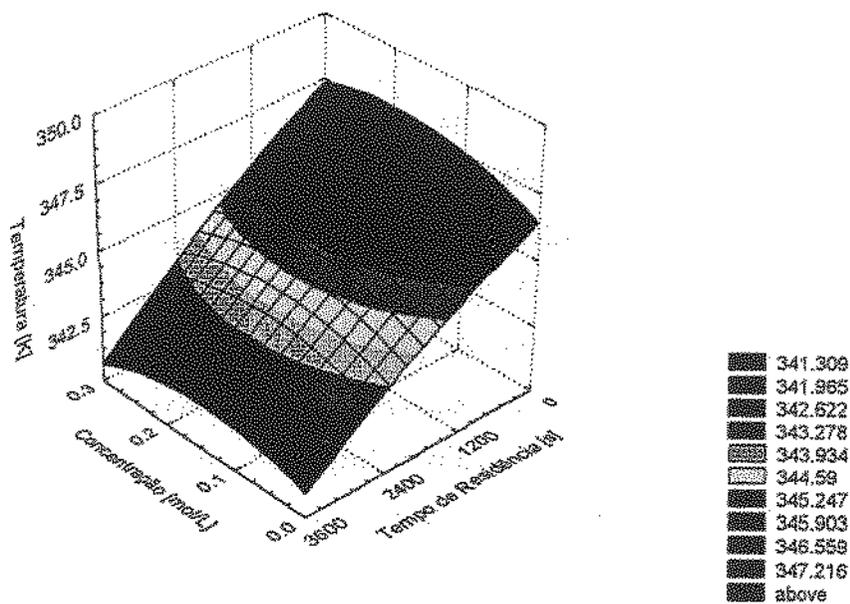


Figura 3.44. Temperatura média do reator de leito fluidizado.

O aumento na produtividade pode ser até 17% maior quando a pré-polimerização é utilizada, porém este aumento depende do tempo de pré-polimerização empregado e da concentração dos reagentes no pré-polimerizador (Figura 3.45).

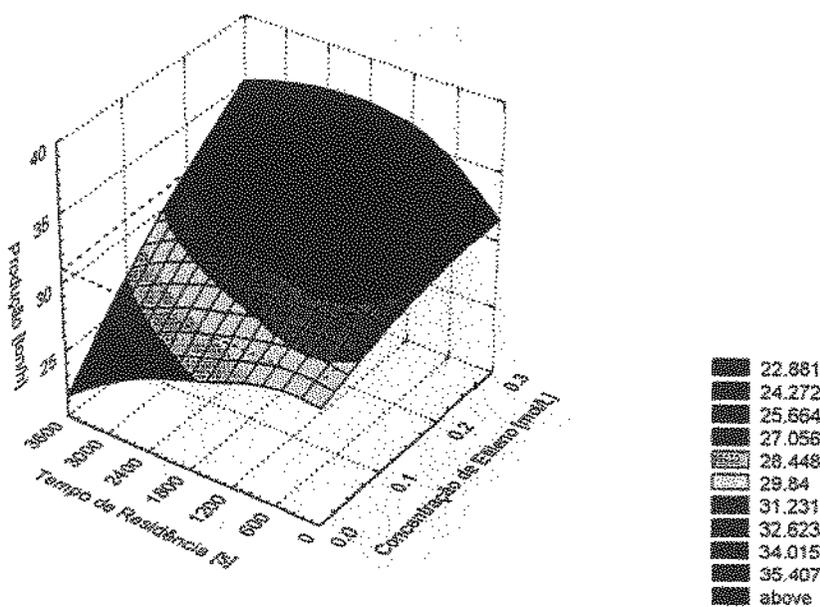


Figura 3.45. Produção de polietileno com processo contendo pré-polimerizador. Linha tracejada se refere ao valor de produtividade para o sistema sem pré-polimerizador.

A pré-polimerização tem o poder de aumentar a atividade do catalisador (produtividade de polímero por grama de catalisador empregado) (Hutchinson et al, 1992). Este poder pode ser notado na Figura 3.45. Para concentrações de reagentes no pré-polimerizador entre 50% e 100% do valor de concentração utilizado no leito fluidizado, existe o aumento na atividade do catalisador e conseqüentemente uma maior produtividade do sistema. Deve ser observado que se o tempo de pré-polimerização for longo (maior do que 30 minutos) grande parte da polimerização será realizada no pré-polimerizador, aumentando o tempo total de residência no sistema, e reduzindo a produtividade do sistema (em ton/h). Para tempos de residência longos no pré-polimerizador, o polímero que é transferido para o leito fluidizado já está muito desenvolvido, fazendo com que a propagação das cadeias no leito fluidizado seja menor, servindo este mais para terminar as cadeias do polímero.

Em termos da caracterização físico-química do polímero formado quando do uso do pré-polimerizador, ele não se diferencia muito do polímero formado no processo sem uso de reator de pré-polimerização, sendo que podemos concluir que a característica final do polímero formado é ditada principalmente pelas condições do reator de leito fluidizado. O peso molecular aumenta com o aumento do tempo de residência no pré-polimerizador. O aumento no peso é significativamente maior para tempos de residência altos e concentrações maiores (Figura 3.46). A polidispersidade se mantém constante.

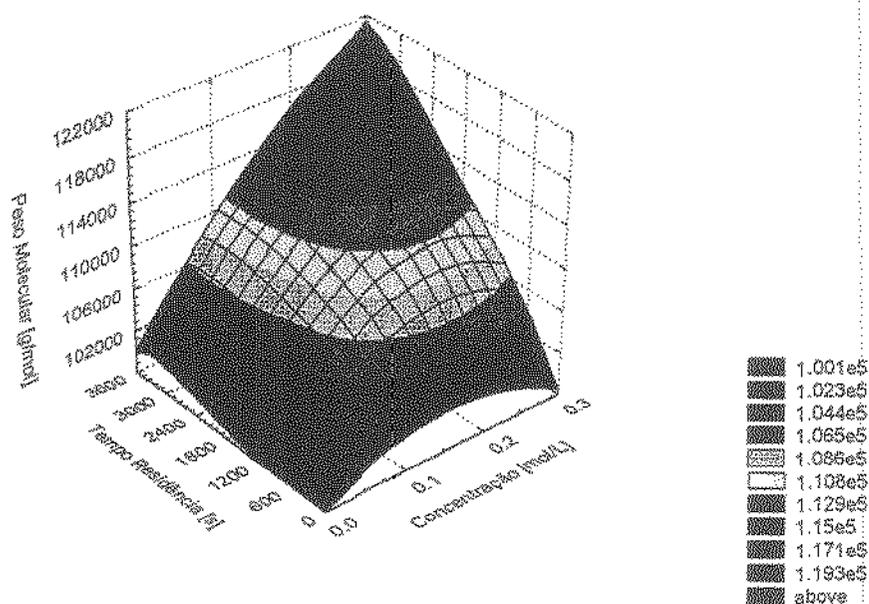


Figura 3.46. Peso molecular médio numérico para polietileno.

Para polietilenos de baixo peso molecular o sistema com pré-polimerização se comporta de forma um pouco diferente, especialmente no que se refere à produtividade e à polidispersidade. A Tabela 3.16. mostra os valores utilizados para simulação do sistema com pré-polimerizador para a produção de um polietileno de peso molecular médio numérico de aproximadamente 50000 g/mol.

Tabela 3.16. Condições de operação para o estudo com pré-polimerizador para polietileno de baixo peso molecular. Dados obtidos em patente Dechellis & Griffin (1999).

Reator de Leito Fluidizado	
Velocidade Superficial	0,53 m/s
Temperatura de Alimentação dos Reagentes	330 K
Pressão	21,4 atm
Fluxo de Catalisador	0,45 g/s
Concentração de Etileno	0,251 mol/L
Concentração de 1-Buteno	0,110 mol/L
Concentração de Hidrogênio	0,184 mol/L
% de Inerte na Alimentação	24,1 %
Diâmetro da Bolha	15 cm
Pré-Polimerizador	
Temperatura Média	330 K
Pressão	21,4 atm
Fluxo de Catalisador	0,45 g/s
% de Hidrogênio na Alimentação	0 %

A temperatura média obtida no interior do reator é menor em até 10 K se comparado com o sistema sem uso de pré-polimerizador (Figura 3.47). Quanto maior o tempo de pré-polimerização menor será a temperatura média no reator de leito fluidizado, uma vez que parte do calor produzido pela polimerização é gerado no pré-polimerizador.

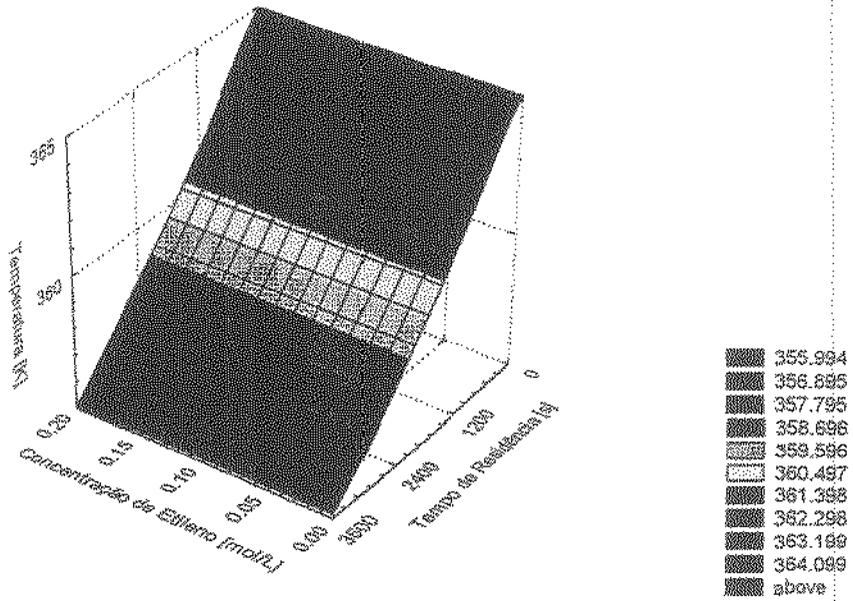


Figura 3.47. Temperatura média do reator de leito fluidizado. Para sistema sem pré-polimerização a temperatura média do reator é de 365.5 K.

Para a produção de polietilenos de baixo peso molecular, o aumento na produtividade pode ser até 15% maior, porém só é obtida para tempos de residências maiores que 30 minutos no pré-polimerizador e para concentrações altas de etileno, para as outras condições operacionais ou existe uma queda na produtividade ou o aumento percentual é muito pequeno (Figura 3.48).

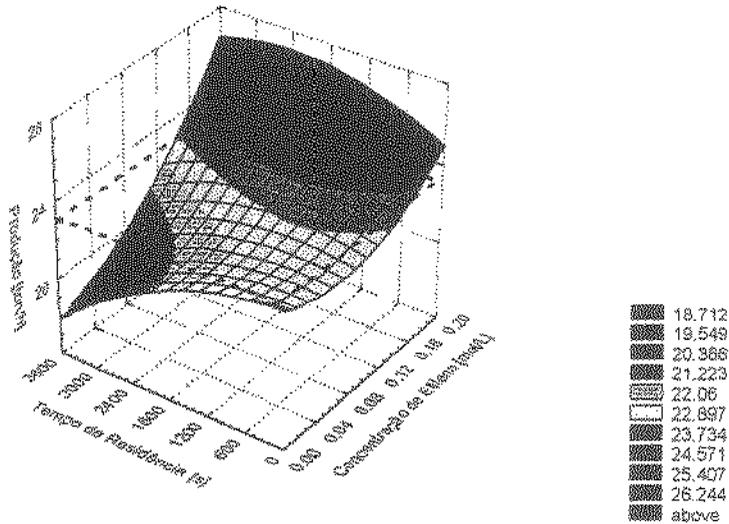


Figura 3.48. Produção de polietileno com processo contendo pré-polimerizador. Linha tracejada se refere ao valor de produtividade para o sistema sem pré-polimerizador.

Quanto à caracterização físico-química do polímero formado, ela pode variar grandemente dependendo das condições empregadas. Em termos gerais, o peso molecular aumenta com o aumento do tempo de residência no pré-polimerizador e com o aumento na concentração de etileno do pré-polimerizador. Este aumento no peso pode chegar a ser 100% para tempos de residência altos e concentrações maiores (Figura 3.49). A polidispersidade neste caso também aumenta consideravelmente (Figura 3.50).

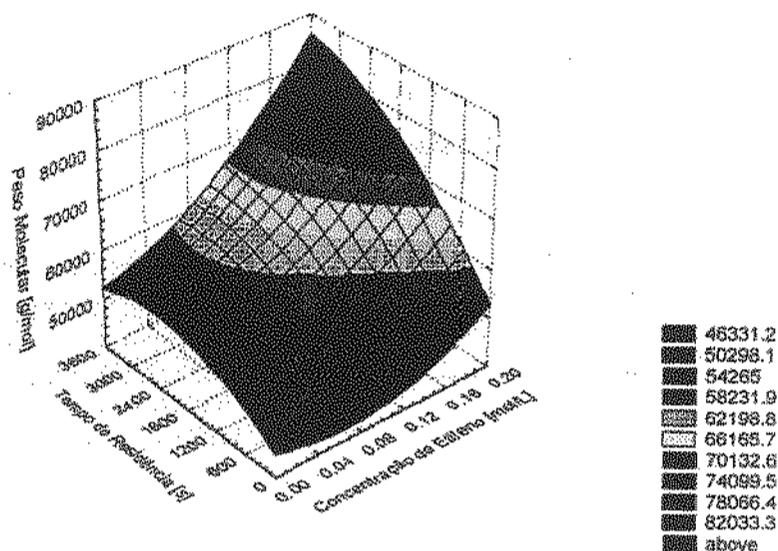


Figura 3.49. Peso molecular médio numérico para polietileno. Para sistema sem pré-polimerizador o peso molecular médio numérico é de 45000 g/mol.

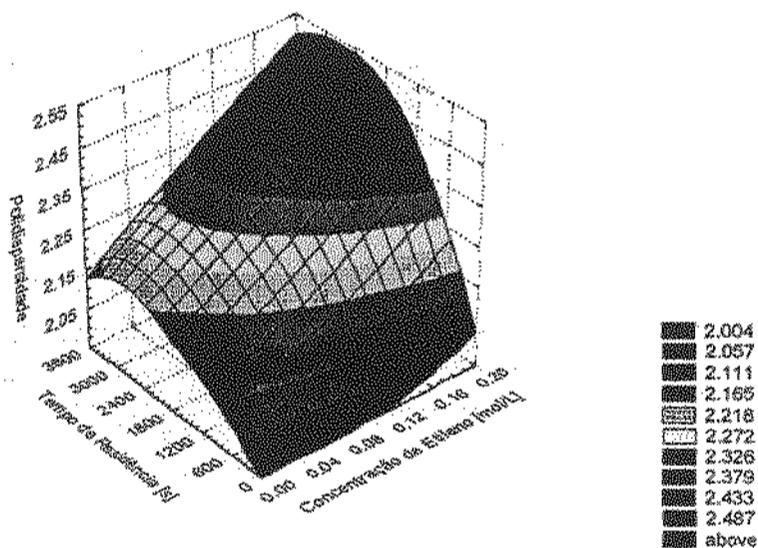


Figura 3.50. Polidispersidade para polietileno.

### 3.9. Validação do Modelo com Dados de Patente

O modelo de leito fluidizado desenvolvido neste projeto foi confrontado com dados publicados em patentes industriais de forma a validar o modelo para condições industriais. Os resultados obtidos com a validação foram muito animadores e mostraram que o modelo se adequa bem às condições industriais.

A Tabela 3.17 apresenta vários testes de validação, os resultados obtidos e a comparação com resultados industriais.

Tabela 3.17. Validações com Patente WO 94/25495 de Dechellis & Griffin (1999)

Corrida 1	
Dados Industriais	Dados de Simulação
Melt Index: 1,01 Produtividade: 31,1 ton/h Densidade: 0,92	Melt Index: 1,02 $M_w$ : 110715 g/mol Densidade: 0,92 Produtividade: 30,1 ton/h Tempo de Residência: 2090 s
Corrida 2	
Dados Industriais	Dados de Simulação
Melt Index: 1,04 Produtividade: 30,7 ton/h Densidade: 0,92	Melt Index: 1,07 $M_w$ : 109220 g/mol Densidade: 0,92 Produtividade: 29,0 ton/h Tempo de Residência: 2180 s
Corrida 3	
Dados Industriais	Dados de Simulação
Melt Index: 1,12 Produtividade: 31,4 ton/h Densidade: 0,92	Melt Index: 1,12 $M_w$ : 107686 g/mol Densidade: 0,92 Produtividade: 31,2 ton/h Tempo de Residência: 3028 s
Corrida 4	
Dados Industriais	Dados de Simulação
Melt Index: 22,2 Produtividade: 25,7 ton/h Densidade: 0,94	Melt Index: 21,7 $M_w$ : 45740 g/mol Densidade: 0,94 Produtividade: 23,0 ton/h Tempo de Residência: 2423 s

### 3.10. Conclusão

Podemos concluir que o modelo desenvolvido neste projeto se adequa bem aos dados industriais e portanto pode ser considerado bom, sendo uma grande contribuição para o meio acadêmico e industrial que poderão utilizar este modelo em simulações. Seu uso permite diversos tipos de análises com relação ao comportamento do reator de leito fluidizado podendo ser usado para gerar dados confiáveis sobre o reator e o polímero sendo gerado. É importante salientar que alguns parâmetros como o coeficiente de transferência de massa e o coeficiente de transferência de energia podem necessitar de pequenos ajustes para adequar melhor as saídas do modelo com o comportamento real do reator.

O trabalho desenvolvido neste capítulo foi publicado nos seguintes artigos:

FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Heterogeneous Modeling for Fluidized Bed Polymerization Reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(3): 963-969, 2001.

FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Heterogeneous Modeling of Fluidized Bed Polymerization Reactors. Influence of Mass Diffusion into the Polymer Particle. *Computers & Chemical Engineering*, 26(6), 841-848, 2002.

FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Fluidized Bed Reactor with Prepolymerization System and Its Influence on Polymer Physicochemical Characteristics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, enviado para publicação.



## **CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS**

### **4.1. Introdução**

A modelagem molecular é, atualmente, uma das principais vertentes para caracterização das propriedades físico-químicas das moléculas orgânicas e inorgânicas. Esta forma de modelagem tenta caracterizar as propriedades finais do polímero analisando características moleculares tais como tipo de ligação, conformação espacial, energia interna, forças de ligação, etc.

Esta tese não tem o objetivo de criar ou estimar os parâmetros de correlações para as diversas funções ou propriedades que podem ser estimadas, mas sim fazer o uso das pesquisas vindas dos químicos quânticos e teóricos e aplicá-las para o estudo das propriedades das resinas poliméricas que são produzidas em reatores de polimerização.

Em uma primeira etapa foi construído um software capaz de prever as propriedades de um polímero a partir de dados fundamentais de sua estrutura molecular, como os monômeros constituintes e peso molecular. O algoritmo deste software foi posteriormente integrado ao software de simulação do reator de leito fluidizado para poder fazer a predição das propriedades finais do polímero produzido.

A teoria utilizada para desenvolvimento do algoritmo de predição, assim como cálculo de várias propriedades que podem ser preditas foram obtidas de vários livros texto e artigos científicos. O Apêndice A apresenta toda a teoria e cálculos utilizados neste capítulo.

### **4.2. Desenvolvimento de Algoritmo e Resolução**

O método de modelagem molecular aplicando funções aditivas requer a formação de um banco de dados contendo as contribuições de cada estrutura formadora de uma estrutura

unitária de um polímero. A partir deste banco de dados, pode-se obter as funções aditivas para um polímero específico, e posteriormente as demais propriedades derivadas das funções aditivas.

As contribuições para as funções aditivas foram tabeladas por diversos autores para algumas estruturas. Infelizmente ainda não se tem os valores das contribuições para diversos tipos de estruturas.

Para ilustrar melhor o conceito de estrutura, podemos pegar como exemplo o polimetilmetacrilato que é constituído pela repetição da unidade básica: metil metacrilato. Esta unidade básica, para a aplicação da teoria, é constituída de duas diferentes estruturas que quando somadas formam a unidade metil metacrilato (Figura 4.1):

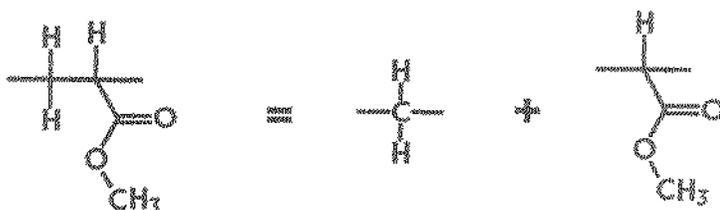


Figura 4.1. Formação do Polimetacrilato de metila.

O algoritmo para obtenção das propriedades de um polímero qualquer pode ser esquematizado como o apresentado na Figura 4.2.

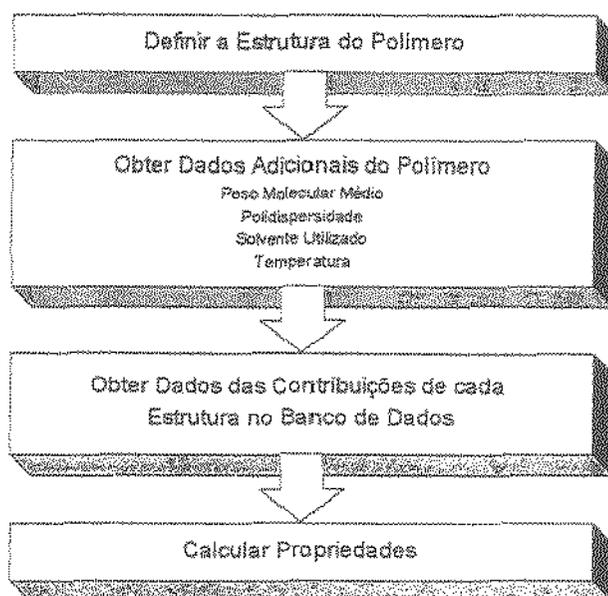


Figura 4.2. Estrutura básica para o algoritmo de solução.

Para realizar o algoritmo foram utilizados vários aplicativos que tiveram que ser intercalados para possibilitar a obtenção das propriedades de forma eficiente. As propriedades foram resolvidas numa subrotina executável (Dll) em linguagem Fortran. O banco de dados foi feito em MS-Access e a interface com o usuário e a associação entre o banco de dados e a subrotina foi construída em Visual Basic.

### 4.3. Resultados

A primeira série de resultados que foi obtida se refere ao copolímero etileno/1-buteno, copolímero utilizado como caso de estudo por este trabalho.

Os resultados obtidos para várias propriedades do polietileno copolímero com 1-buteno estão sumarizadas na Tabela 4.1. As propriedades listadas na Tabela 4.1 não são dependentes do peso molecular médio do polímero, porém variam com a fração molar de cada monômero incorporado na cadeia polimérica.

A Tabela 4.2 mostra os resultados para propriedades dependentes do peso molecular do polímeros (em especial as propriedades reológicas). Outras propriedades, principalmente as propriedades mecânicas, também sofrem a influência do peso molecular, porém ainda não há equações nem teorias sólidas o suficiente para estimar o efeito do comprimento de cadeia.

Tabela 4.1. Propriedades para Polietileno Copolímero com 1-buteno.

		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	[g/mol]	24000	60000	60000	60000	60000	60000
	[K]	197,0	201,3	205,4	209,3	213,1	216,6
	[K]	235,2	236,7	238,2	239,6	240,9	242,2
	[K]	286,5	288,2	290,0	291,7	293,3	294,8
	[K]	147,7	151,0	154,0	157,0	159,8	162,5
	[K]	236,4	241,5	246,5	251,2	255,7	260,0
	[K.kg/mol]	11,765	12,130	12,495	12,860	13,225	13,590
	[K]	409,1	411,7	414,2	416,7	419,0	421,2
		0,793	0,796	0,798	0,801	0,803	0,806
		0,837	0,822	0,808	0,795	0,783	0,771
	[nm/s]	153,357	134,334	118,585	105,426	94,338	84,921
	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,142	33,985	34,827	35,670	36,512	37,355
	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,554	34,371	35,189	36,006	36,824	37,642
	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,029	33,834	34,639	35,444	36,249	37,053
Propriedades de Natureza Fundamental							
Peso Molecular – média numérica	[g/mol]	24000	24000	24000	24000	24000	24000
Peso Molecular – média ponderal	[g/mol]	60000	60000	60000	60000	60000	60000
Polidispersidade		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Peso Molecular Crítico	[g/mol]	3789	4027	4271	4522	4780	5043
Massa Molar (por Unidade Estrutural)	[g/mol]	28,761	29,462	30,163	30,864	31,565	32,266
Número Molar de Átomos no Esqueleto (por Unidade Estrutural)	[1/mol]	2	2	2	2	2	2
Volume Molar de van der Waals (por Unidade Estrutural)	[cm <sup>3</sup> /mol]	20,971	21,482	21,993	22,504	23,015	23,526
Propriedades de Transição de Fase e Estados de Fase							
Transição Vitrea Molar	[K.kg/mol]	5,665	5,930	6,195	6,460	6,725	6,990
Temperatura de Transição Vitrea	[K]	197,0	201,3	205,4	209,3	213,1	216,6
Temperatura de Transição Vitrea Inferior	[K]	235,2	236,7	238,2	239,6	240,9	242,2
Temperatura de Transição Vitrea Superior	[K]	286,5	288,2	290,0	291,7	293,3	294,8
Temperatura de Transição beta	[K]	147,7	151,0	154,0	157,0	159,8	162,5
Temperatura de Transição em Fase Líquida	[K]	236,4	241,5	246,5	251,2	255,7	260,0
Transição de Derretimento Molar	[K.kg/mol]	11,765	12,130	12,495	12,860	13,225	13,590
Temperatura de Derretimento	[K]	409,1	411,7	414,2	416,7	419,0	421,2
Razão de Densidade para Polímero Amorfo para Cristalino		0,793	0,796	0,798	0,801	0,803	0,806
Grau de Cristalinidade Obterível		0,837	0,822	0,808	0,795	0,783	0,771
Taxa Máxima de Crescimento Linear de Cristalitos Esféricos	[nm/s]	153,357	134,334	118,585	105,426	94,338	84,921
Volume Molar dos Estados de Fase	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,142	33,985	34,827	35,670	36,512	37,355
Volume Molar da Fase Líquida	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,554	34,371	35,189	36,006	36,824	37,642
Volume Molar da Fase Vitrea	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,029	33,834	34,639	35,444	36,249	37,053

Volume Molar do Polímero Amorfo	[cm <sup>3</sup> /mol]	33,142	33,985	34,827	35,670	36,512	37,355
Volume Molar do Polímero Cristalino	[cm <sup>3</sup> /mol]	30,093	30,827	31,560	32,293	33,027	33,760
Volume Molar do Polímero Semi-Cristalino	[cm <sup>3</sup> /mol]	30,590	31,388	32,186	32,984	33,783	34,582
Densidade do Polímero Amorfo	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,868	0,867	0,866	0,865	0,864	0,864
Densidade do Polímero Cristalino	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956	0,956
Densidade do Polímero Semi-Cristalino	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,940	0,939	0,937	0,936	0,934	0,933
Densidade	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,868	0,867	0,866	0,865	0,864	0,864
Coefficiente de Expansão Térmica – Estado Vítreo	[1/K]	6,33E-04	6,32E-04	6,31E-04	6,31E-04	6,30E-04	6,30E-04
Coefficiente de Expansão Térmica – Estado Derretido	[1/K]	2,85E-04	2,84E-04	2,84E-04	2,84E-04	2,84E-04	2,83E-04
Expansão Térmica Molar – Fase Derretida	[cm <sup>3</sup> /K.mol]	2,10E-02	2,15E-02	2,20E-02	2,25E-02	2,30E-02	2,35E-02
Expansão Térmica Molar – Fase Borracha	[cm <sup>3</sup> /K.mol]	2,10E-02	2,15E-02	2,20E-02	2,25E-02	2,30E-02	2,35E-02
Expansão Térmica Molar – Fase Vítreo	[cm <sup>3</sup> /K.mol]	9,44E-03	9,67E-03	9,90E-03	0,0101268	1,04E-02	1,06E-02
Expansão Térmica Molar – Polímero Cristalino	[cm <sup>3</sup> /K.mol]	9,44E-03	9,67E-03	9,90E-03	0,0101268	1,04E-02	1,06E-02
<b>Propriedades de Energia Interna</b>							
Capacidade Calorífica Molar – Estado Sólido à 298 K	[J/mol.K]	47,858	49,015	50,173	51,330	52,488	53,645
Capacidade Calorífica Molar – Estado Sólido à T	[J/mol.K]	47,864	49,021	50,179	51,336	52,494	53,651
Capacidade Calorífica Molar à Volume Constante – Estado Sólido à 298 K	[J/mol.K]	38,798	39,678	40,558	41,437	42,317	43,196
Capacidade Calorífica Molar à Volume Constante – Estado Sólido à T	[J/mol.K]	38,738	39,615	40,493	41,371	42,249	43,126
Capacidade Calorífica Molar – Estado Derretido à 298 K	[J/mol.K]	62,172	63,545	64,917	66,290	67,662	69,035
Capacidade Calorífica Molar – Estado Derretido à T	[J/mol.K]	62,175	63,547	64,920	66,292	67,665	69,037
Capacidade Calorífica Molar à Volume Constante – Estado Líquido à 298 K	[J/mol.K]	53,113	54,208	55,303	56,397	57,492	58,586
Capacidade Calorífica Molar à Volume Constante – Estado Líquido à T	[J/mol.K]	53,053	54,145	55,238	56,331	57,424	58,516
Entropia de Derretimento	[J/mol.K]	17,060	17,320	17,580	17,840	18,100	18,360
Calor Latente de Derretimento	[J/mol]	6978,6	7130,9	7282,5	7433,3	7583,5	7733,0
Energia Coesiva	[kJ/mol]	8,674	8,967	9,261	9,554	9,848	10,141
Densidade de Energia Coesiva	[kJ/cm <sup>3</sup> ]	0,262	0,264	0,266	0,268	0,270	0,271
Compressibilidade	[cm <sup>3</sup> /J]	4,36E-04	4,33E-04	4,30E-04	4,28E-04	4,25E-04	4,23E-04
<b>Propriedades de Interação Polímero e Líquidos</b>							
Atração Molar	[J <sup>0,5</sup> .cm <sup>1,5</sup> /mol]	555,15	566,3	577,45	588,6	599,75	610,9
Parâmetro de Solubilidade do Polímero	[J <sup>0,5</sup> /cm <sup>1,5</sup> ]	16,750	16,663	16,580	16,501	16,426	16,354
Parâmetro de Solubilidade do Solvente (Exemplo usado)	[J <sup>0,5</sup> /cm <sup>1,5</sup> ]	18,750	18,750	18,750	18,750	18,750	18,750
Energia Interfacial	[mN/m]	0,312	0,314	0,315	0,317	0,318	0,320
Parachor	[(cm <sup>3</sup> /mol)(m)/m <sup>2</sup> ] <sup>0,25</sup>	79,950	81,900	83,850	85,800	87,750	89,700

Propriedade de Estrutura Micropore							
Permachor	[1/mol]	30	30	30	30	30	30
<b>Propriedades Mecânicas</b>							
Onda Elástica Molar	$[(\text{cm}^3/\text{mol})(\text{cm}/\text{s})^{0,33}]$	1808,5	1857	1905,5	1954	2002,5	2051
Razão de Poisson		0,431	0,429	0,427	0,425	0,423	0,421
Módulo Bulk	[GN/m <sup>2</sup> ]	2,291	2,307	2,323	2,338	2,353	2,366
Módulo de Tensão	[GN/m <sup>2</sup> ]	0,954	0,989	1,023	1,055	1,087	1,117
Módulo de Cisalhamento ou Rigidez	[GN/m <sup>2</sup> ]	0,333	0,346	0,359	0,370	0,382	0,393
Rigidez – Estado Vítreo	[GN/m <sup>2</sup> ]	0	0	0	0	0	0
Rigidez – Estado Cristalino	[GN/m <sup>2</sup> ]	0	0	0	0	0	0
Rigidez – Estado Semi Cristalino	[GN/m <sup>2</sup> ]	0	0	0	0	0	0
Velocidade Longitudinal do Som	[cm/s]	162480	163145	163780	164386	164965	165520
Tensile Strength	[GN/m <sup>2</sup> ]	2,93E-02	3,00E-02	3,07E-02	3,13E-02	0,031933485	3,25E-02
Ultimate Tensile Strength	[%]	113,933	99,875	88,126	78,232	69,841	62,678
Compression Strength	[MN/m <sup>2</sup> ]	3,26E-02	3,42E-02	3,58E-02	0,037320532	3,88E-02	0,040324135
Dureza	[GN/m <sup>2</sup> ]	5,43E-02	5,58E-02	5,72E-02	5,86E-02	5,99E-02	6,11E-02
<b>Propriedades Reológicas</b>							
Viscosidade Intrínseca Molar	$[K(\text{cm}^3/\text{g})(\text{g}/\text{mol})^{0,5}]$	4,817	4,935	5,052	5,170	5,287	5,405
Molar Meltviscosity-Temperature	$[(\text{g}/\text{mol})(\text{J}/\text{mol})^{0,33}]$	872	904	936	968	1000	1032
Quantidade Físicoquímica K(theta)	$[\text{cm}^3\text{mol}^{0,5}/\text{g}^{1,5}]$	0,211	0,205	0,199	0,193	0,188	0,183
Peso Molecular média viscosa	[g/mol]	47716	47716	47716	47716	47716	47716
Número Limitante da Viscosidade or Viscosidade Intrínseca	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	46,134	44,750	43,450	42,227	41,074	39,987
Expoente de Mark-Houwink		0,600	0,591	0,583	0,575	0,568	0,560
Coefficiente de Expansão Térmica Crítica	$[\text{cm}^3/\text{K.mol}]$	1,010	1,008	1,006	1,004	1,003	1,002
Constante de Mark-Houwink		0,095	0,098	0,101	0,104	0,107	0,110
Viscosidade – via Equação de Mark-Houwink	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	70,253	65,687	61,714	58,229	55,150	52,413
Viscosidade Crítica - via Equação de Mark-Houwink	$[\text{cm}^3/\text{g}]$	13,391	13,297	13,222	13,164	13,119	13,085
Energia de Ativação para Fluxo Viscoso	[J/mol]	27870	28888	29882	30851	31797	32719
Viscosidade Crítica do Polímero Derretido – a 1,2 Tg	[N.s/m <sup>2</sup> ]	3880	4053	4223	4389	4549	4705
Viscosidade do Polímero Derretido – a T	[N.s/m <sup>2</sup> ]	133753	133867	134203	134726	135410	136230
Viscosidade Crítica do Polímero Derretido – a T	[N.s/m <sup>2</sup> ]	11,156	13,735	16,827	20,512	24,885	30,048
Parâmetro de Viscosidade		7,400	7,506	7,609	7,708	7,805	7,898

Propriedades Eletromagnéticas							
Polarização Dielétrica Molar	[cm <sup>3</sup> /mol]	9,531	9,761	9,992	10,222	10,453	10,683
Constante Dielétrica	[(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> ]	2,211	2,209	2,207	2,205	2,203	2,202
Resistividade Elétrica	[ohm.cm]	117062997,8	117543015,8	118001201,9	118439009,3	118857765,2	119258684,1
Refração Óptica Molar	[cm <sup>3</sup> /mol]	16,049	16,439	16,828	17,218	17,607	17,997
Índice de Refração		1,484	1,484	1,483	1,483	1,482	1,482
Susceptibilidade Magnética Molar	[cm <sup>3</sup> /mol] 10 <sup>-6</sup>	23,308	23,915	24,523	25,130	25,738	26,345
Propriedades de Estabilidade Térmica e Decomposição							
Entalpia Livre de Formação Molar	[kJ/mol]	-580,55	-580,10	-579,65	-579,20	-578,75	-578,30
Coefficiente de Cadeia		0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Decomposição Térmica Molar	[K.kg/mol]	19,45	19,90	20,35	20,80	21,25	21,70
Temperatura de Meia Decomposição	[K]	676,26	675,45	674,67	673,92	673,21	672,53
Temperatura Inicial de Decomposição	[K]	608637	607902	607201	606532	605893	605281
Energia Ativação Média	[kJ]	270,51	270,18	269,87	269,57	269,29	269,01
Tendência de Formação de Coque	[1/mol]	-2	-2	-2	-2	-2	-2
Resíduo de Coque	[%]	-83,446	-81,461	-79,568	-77,760	-76,034	-74,382
Índice de Oxigênio		-0,159	-0,151	-0,143	-0,136	-0,129	-0,123

Tabela 4.2. Propriedades dependentes do Peso Molecular Médio e Polidispersidade.

Propriedades Reológicas									
Viscosidade Intrínseca Molar	[K(cm <sup>3</sup> /g)(g/mol) <sup>0,5</sup> ]	4,817	4,817	4,817	4,817	4,817	4,817	4,817	4,817
Peso Molecular Médio Viscoso	[g/mol]	47716	63622	79527	95432	111338	127243	143149	159054
Número Limitante da Viscosidade	[cm <sup>3</sup> /g]	46,134	53,271	59,559	65,244	70,471	75,337	79,907	84,229
Viscosidade - via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	70,253	83,490	95,451	106,486	116,806	126,550	135,817	144,681
Viscosidade Crítica - via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	13,391	13,391	13,391	13,391	13,391	13,391	13,391	13,391
Viscosidade do Polímero Derretido - à T	[N.s/m <sup>2</sup> ]	133753	355708	759605	1411901	2384642	3754879	5604211	8018441
Viscosidade Intrínseca Molar	[K(cm <sup>3</sup> /g)(g/mol) <sup>0,5</sup> ]	5,052	5,052	5,052	5,052	5,052	5,052	5,052	5,052
Peso Molecular Médio Viscoso	[g/mol]	47716	63622	79527	95432	111338	127243	143149	159054
Número Limitante da Viscosidade	[cm <sup>3</sup> /g]	43,450	50,172	56,094	61,448	66,371	70,954	75,258	79,329
Viscosidade - via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	61,714	72,983	83,124	92,447	101,140	109,328	117,100	124,519
Viscosidade Crítica - via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	13,222	13,222	13,222	13,222	13,222	13,222	13,222	13,222
Viscosidade do Polímero Derretido - à T	[N.s/m <sup>2</sup> ]	134203	356905	762162	1416653	2392668	3767516	5623073	8045429
Viscosidade Intrínseca Molar	[K(cm <sup>3</sup> /g)(g/mol) <sup>0,5</sup> ]	5,287	5,287	5,287	5,287	5,287	5,287	5,287	5,287
Peso Molecular Médio Viscoso	[g/mol]	47716	63622	79527	95432	111338	127243	143149	159054
Número Limitante da Viscosidade	[cm <sup>3</sup> /g]	41,074	47,428	53,027	58,088	62,742	67,074	71,143	74,991
Viscosidade - via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	55,150	64,932	73,700	81,735	89,209	96,233	102,886	109,226

Viscosidade Crítica – via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	13,119	13,119	13,119	13,119	13,119	13,119	13,119	13,119
Viscosidade do Polímero Derretido - à T	[N.s/m <sup>2</sup> ]	135410	360116	769018	1429397	2414193	3801409	5673658	8117805
Viscosidade Intrínseca Molar	[K(cm <sup>3</sup> /g)(g/mol) <sup>0,5</sup> ]	5,522	5,522	5,522	5,522	5,522	5,522	5,522	5,522
Peso Molecular Médio Viscoso	[g/mol]	47716	63622	79527	95432	111338	127243	143149	159054
Número Limitante da Viscosidade	[cm <sup>3</sup> /g]	38,959	44,986	50,296	55,096	59,511	63,620	67,479	71,129
Viscosidade - via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	49,964	58,589	66,291	73,330	79,862	85,988	91,780	97,292
Viscosidade Crítica – via Equação de Mark-Houwink	[cm <sup>3</sup> /g]	13,059	13,059	13,059	13,059	13,059	13,059	13,059	13,059
Viscosidade do Polímero Derretido - à T	[N.s/m <sup>2</sup> ]	137166	364787	778992	1447936	2445505	3850713	5747245	8223092

### 4.3.1. Propriedades de Polietilenos produzidos em Reatores de Leito Fluidizado. Dependência das Condições Operacionais.

A modelagem do reator de leito fluidizado feita no Capítulo 3 desta tese mostrou ser possível obter, através da aplicação do método dos momentos, dados sobre as propriedades fisicoquímicas básicas dos polímeros, em especial do polietileno copolímero com 1-buteno, que foi utilizado como estudo de caso.

Porém as informações que podem ser obtidas a respeito do polímero podem ir muito além das informações sobre peso molecular, índice de fluidez, densidade, etc.; podendo ser estimadas também, informações sobre as propriedades de uso final, que são de extrema importância para o usuário da resina polimérica, ou seja, a indústria de transformação de polímeros.

É notório o fato de que muitas indústrias de transformação fazem pedidos para as indústrias de produção de resinas baseados em certas propriedades finais, não interessando para a primeira quais são as características fisicoquímicas básicas do polímero e sim a propriedade final. Portanto a indústria de resinas deve ser capaz de oferecer à indústria de transformação que atendam certas demandas de propriedades finais e devem ser capazes de produzir polímeros que atendem estas demandas.

Isto é possível aplicando a teoria descrita no início deste capítulo associada aos resultados gerados pela simulação do reator de leito fluidizado. Desta forma é possível ter um conhecimento amplo das capacidades de produção do reator e conseqüentemente de como se produzir resinas específicas para as mais diversas aplicações.

As Figuras 4.3 a 4.12 apresentam propriedades finais para o polietileno em função das condições operacionais empregadas no reator de leito fluidizado. As condições de operação do reator estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Condições operacionais para as simulações.

Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Temperatura Média	323 K
Pressão	20 atm
Fluxo de Catalisador	0,50 g/s

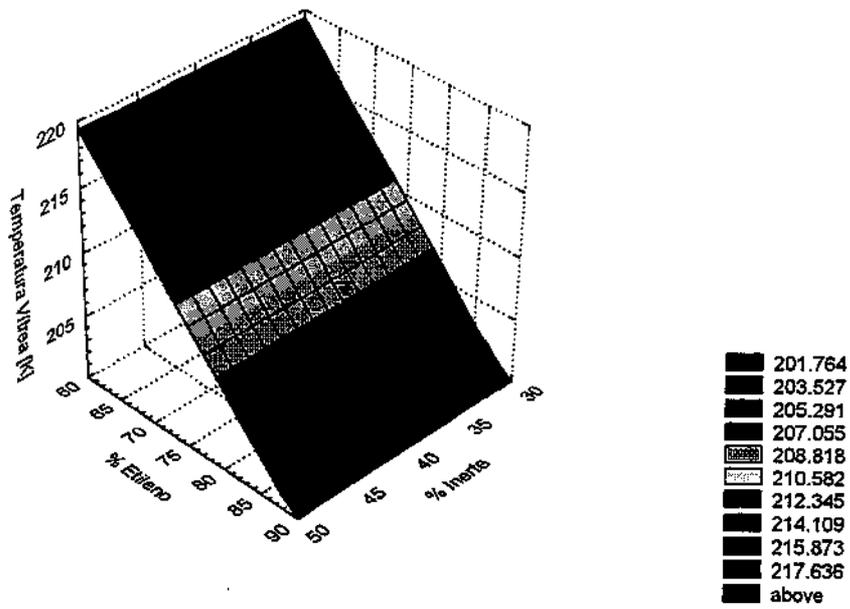


Figura 4.3. Temperatura Vítrea em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na tabela 4.3.

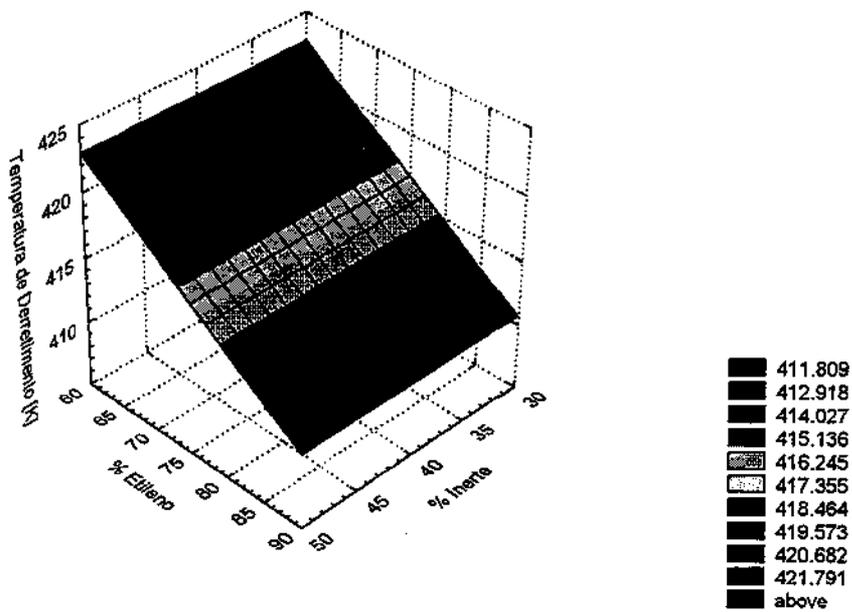


Figura 4.4. Temperatura de derretimento em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na tabela 4.3.

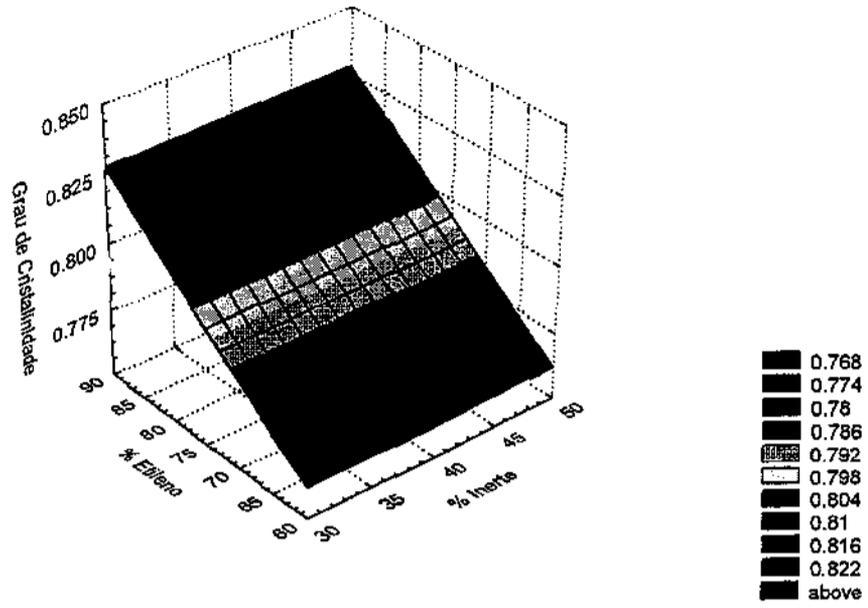


Figura 4.5. Grau de cristalinidade em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 4.3.

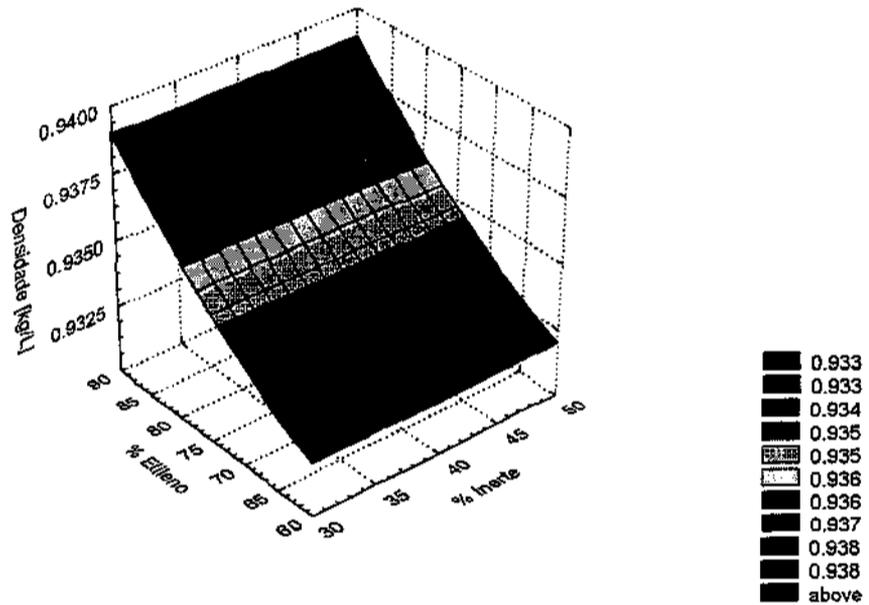


Figura 4.6. Densidade em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 4.3.

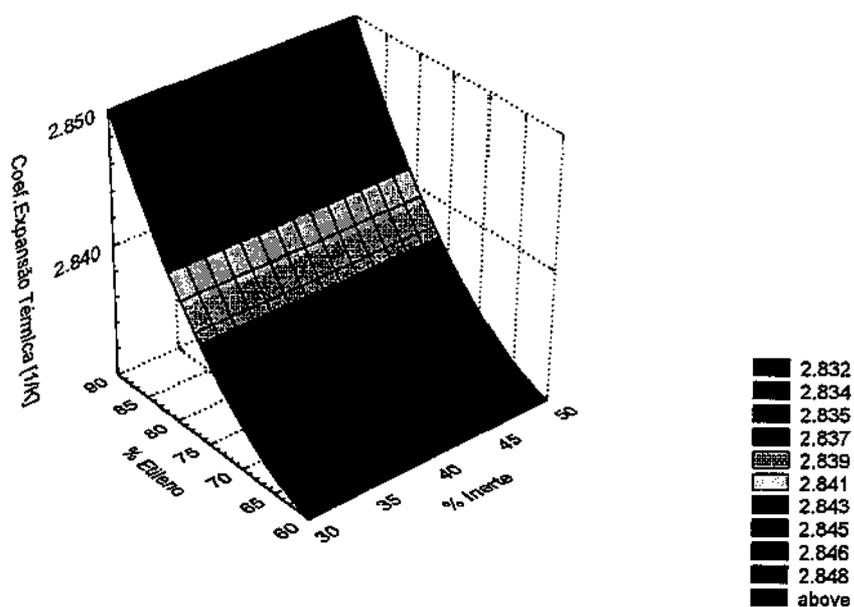


Figura 4.7. Coeficiente de expansão térmica em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 4.3.

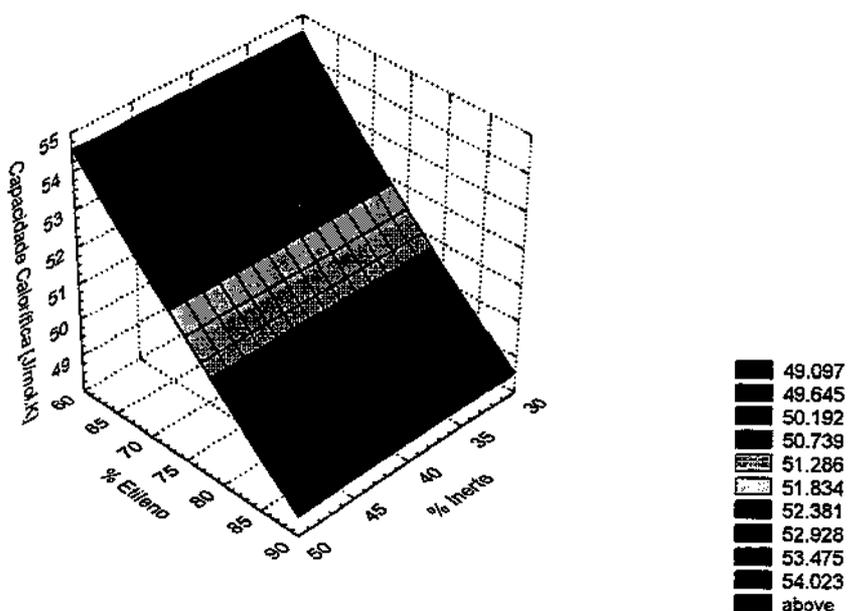


Figura 4.8. Capacidade calorífica em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 4.3.

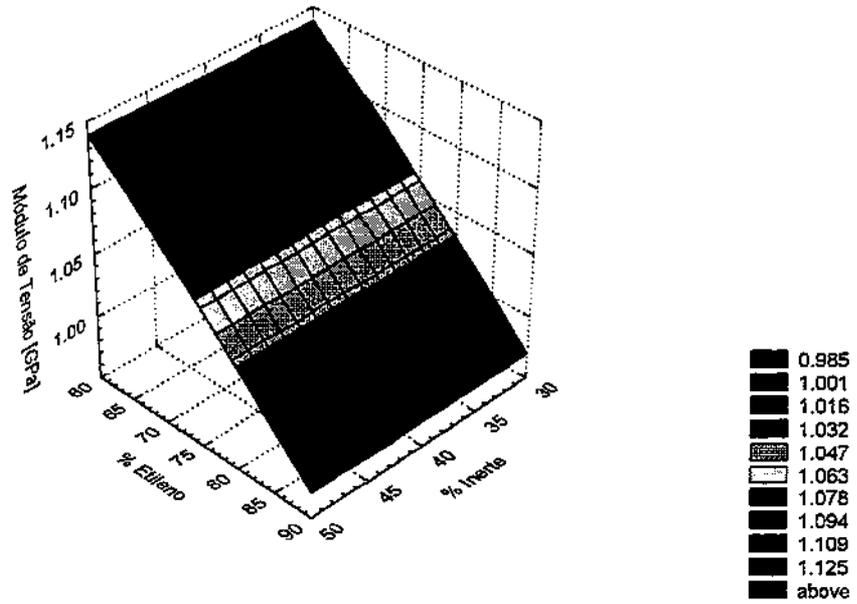


Figura 4.9. Módulo de tensão em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 4.3.

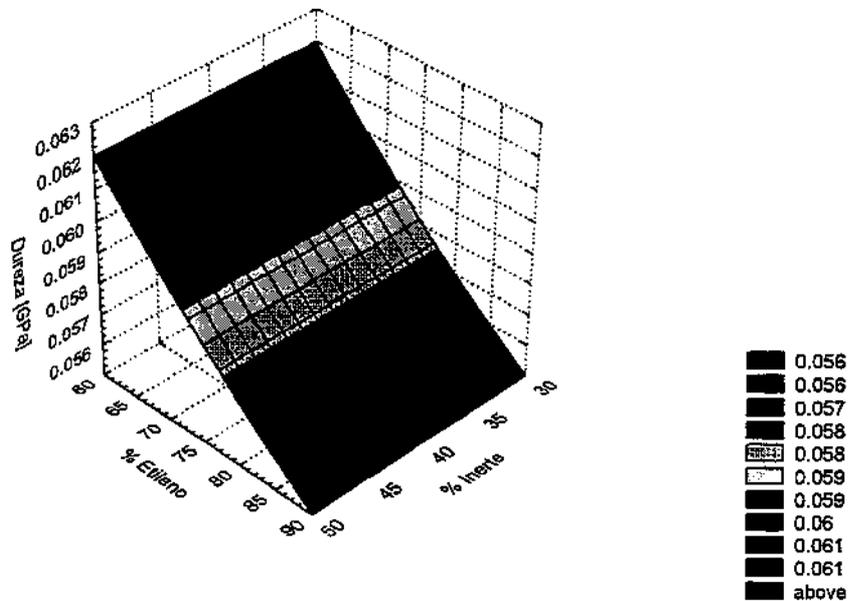


Figura 4.10. Dureza em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na tabela 4.3.

Como pode ser observado nas Figuras 4.3 a 4.10 as propriedades físicas finais praticamente independem da quantidade de inerte colocado no reator. Isto se deve ao fato que

as propriedades mostradas nas Figuras 4.3 a 4.10 dependem muito mais na relação etileno/1-buteno na cadeia polimérica do que do peso molecular do polímero. Sendo assim, se a relação etileno/1-buteno na concentração dos reagentes for mantido na mesma proporção, então o polímero formado também manterá uma mesma proporção de etileno/1-buteno em sua estrutura e conseqüentemente a propriedade final será mantida no mesmo valor. Se a relação etileno/1-buteno na alimentação for modificada, conseqüentemente a propriedade final também será.

As propriedades relacionadas à viscosidade do polímero têm uma dependência muito grande no peso molecular do polímero. Neste caso a quantidade de inerte alimentada no reator, que tem grande influência no peso molecular, irá ter uma maior influência na propriedade do polímero, como pode ser observado nas Figuras 4.11 e 4.12.

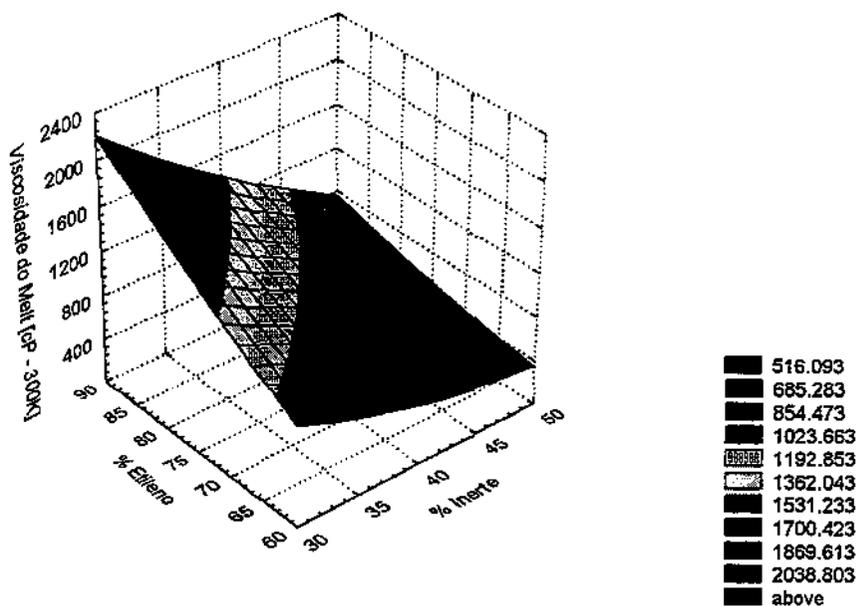


Figura 4.11. Viscosidade do polímero derretido à 300 K em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela

4.3.

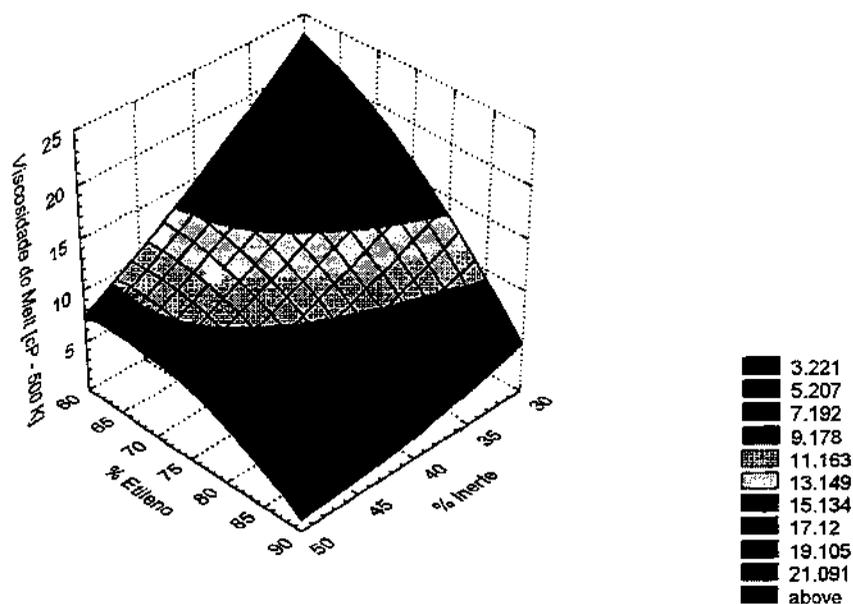


Figura 4.12. Viscosidade do polímero derretido à 500 K em função da porcentagem de inerte e etileno para polietileno produzidos a partir das condições operacionais apresentadas na Tabela 4.3.

As Figuras 4.3 a 4.12 apresentam várias propriedades finais dos polímeros em função das condições operacionais. Cada uma destas propriedades tem aplicações bem definidas em vários processos e podem ser importantes por diferentes motivos. Algumas são importantes no processamento da resina, como a temperatura de derretimento do polímero, outras são mais importantes na aplicabilidade da resina em diferentes produtos, como o caso da cristalinidade do polímero e do módulo de tensão.

Como pode ser visto nas figuras, o emprego de uma condição operacional irá proporcionar a produção de uma resina com algumas características específicas, como uma certa temperatura vítrea, um certo módulo de tensão e uma densidade específica. Em alguns casos, a obtenção de uma certa característica principal (principal propriedade que se deseja) será obtida em detrimento de alguma outra característica de menor importância para o processo no qual se deseja empregar a resina produzida.

### 4.3.2. Aplicação do Método a Outros Polímeros

O algoritmo produzido para a aplicação da modelagem molecular e cálculo das funções aditivas e demais propriedades dos polímeros foi desenvolvido para ser aplicado à uma grande quantidade de polímeros disponíveis no mercado.

Desta forma, o procedimento de cálculo e de entrada de dados no programa permite que vários polímeros possam ter suas propriedades finais estimadas com relativa facilidade. A restrição na aplicabilidade do método fica por conta de algumas constantes de funções aditivas que ainda não foram determinadas pelos vários pesquisadores que atuam no campo de identificação dos parâmetros moleculares das ligações poliméricas.

Na Tabela 4.4 estão apresentadas algumas propriedades que foram estimadas para 10 tipos diferentes de polímeros, mostrando o potencial do algoritmo desenvolvido e sua aplicabilidade não só para o estudo de caso sendo desenvolvido nesta tese.

Tabela 4.4. Propriedades de 10 tipos de polímeros diferentes.

	PE	PP	PS	PVC	PET	PMMA	PB	PC	NYLON 6	TEFLON	
<b>Propriedades Fundamentais</b>											
Peso Molecular Médio Numérico	40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000	40000	[g/mol]
Peso Molecular Médio Ponderal	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	100000	[g/mol]
Polidispersidade	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Peso Molecular Crítico	3557,6	9299,8	24064,4	7586,1	5354,1	49026,3	6180,0	3693,5	3322,4	41940,3	[g/mol]
Massa Molar	28,060	42,080	104,150	62,510	192,170	100,080	54,100	254,270	113,180	100,020	[g/mol]
Número de Átomos no Esqueleto	2	2	2	2	2	10	2	4	12	7	[1/mol]
Volume de van der Waals	20,460	30,680	62,850	29,230	94,180	56,930	37,400	136,210	69,950	32	[cm <sup>3</sup> /mol]
<b>Propriedades de Transição de Fase</b>											
Transição Vitrea Molar	5,400	10,700	38,800	22,700	59,900	37,800	9,200	87,500	28,500	26,000	[K.kg/mol]
Temperatura de Transição Vitrea	192,445	254,278	372,540	363,142	311,703	377,698	170,055	344,122	251,811	259,948	[K]
Temperatura de Transição Vitrea Inferior	233,607	255,525	296,471	305,391	297,419	271,183	206,192	267,068	373,410	344,931	[K]
Temperatura de Transição Vitrea Superior	284,391	311,074	360,922	371,781	362,075	330,136	251,017	325,127	454,586	419,916	[K]
Temperatura de Transição Beta	144,334	190,708	279,405	272,356	233,777	283,273	127,542	258,092	188,858	194,961	[K]
Temperatura de Transição de Fase Líquida	230,934	305,133	447,047	435,770	374,044	453,237	204,067	412,947	302,174	311,938	[K]
Transição de Derretimento Molar	11,400	18,700	53,700	33,200	99,400	47,200	19,400	118,100	73,500	60,000	[K.kg/mol]
Temperatura de Transição de Derretimento	406,272	444,392	515,602	531,115	517,250	471,623	358,595	464,467	649,408	599,880	[K]
Cristalinidade	0,853	0,656	0,355	0,433	0,595	0,198	0,852	0,318	1,024	0,933	
Volume Molar da Fase Líquida	32,736	49,088	100,560	46,768	150,688	91,088	59,840	217,936	111,920	51,200	[cm <sup>3</sup> /mol]
Volume Molar de Fase Vitrea	32,224	48,321	98,989	46,037	148,333	89,665	58,905	214,531	110,171	50,400	[cm <sup>3</sup> /mol]
Volume Molar do Polímero Amorfo	32,300	49,150	98,150	45,150	145,300	89,150	59,300	211,000	108,250	51,000	[cm <sup>3</sup> /mol]
Volume Molar do Polímero Cristalino	29,360	44,026	90,190	41,945	135,148	81,695	53,669	195,461	100,378	45,920	[cm <sup>3</sup> /mol]
Volume Molar do Polímero Semi-Cristalino	29,793	45,790	95,325	43,764	139,262	87,672	54,505	206,056	100,185	46,259	[cm <sup>3</sup> /mol]
Densidade do Polímero Amorfo	0,869	0,856	1,061	1,384	1,323	1,123	0,912	1,205	1,046	1,961	[g/cm <sup>3</sup> ]
Densidade do Polímero Cristalino	0,956	0,956	1,155	1,490	1,422	1,225	1,008	1,301	1,128	2,178	[g/cm <sup>3</sup> ]
Densidade do Polímero Semi-Cristalino	0,942	0,919	1,093	1,428	1,380	1,142	0,993	1,234	1,130	2,162	[g/cm <sup>3</sup> ]
Coefficiente de Expansão Térmica – Vítreo	6,33E-04	6,24E-04	6,40E-04	6,47E-04	6,48E-04	6,39E-04	6,31E-04	6,46E-04	6,46E-04	6,27E-04	[1/K]
Coefficiente de Expansão Térmica – Melt	2,85E-04	2,81E-04	2,88E-04	2,91E-04	2,92E-04	2,87E-04	2,84E-04	2,90E-04	2,91E-04	2,82E-04	[1/K]
Expansão Térmica Molar – Fase Líquida	2,05E-02	3,07E-02	6,28E-02	2,92E-02	9,42E-02	5,69E-02	3,74E-02	0,1362	6,99E-02	0,932	[cm <sup>3</sup> /K.mol]
Expansão Térmica Molar – Fase Borracha	2,05E-02	3,07E-02	6,28E-02	2,92E-02	9,42E-02	5,69E-02	3,74E-02	0,1362	6,99E-02	0,932	[cm <sup>3</sup> /K.mol]
Expansão Térmica Molar – Fase Vitrea	9,21E-03	1,38E-02	2,83E-02	1,32E-02	4,24E-02	2,56E-02	1,68E-02	6,13E-02	0,0315	0,0144	[cm <sup>3</sup> /K.mol]
Expansão Térmica Molar – Pol. Cristalino	9,21E-03	1,38E-02	2,83E-02	1,32E-02	4,24E-02	2,56E-02	1,68E-02	6,13E-02	0,0315	0,0144	[cm <sup>3</sup> /K.mol]
<b>Propriedades de Energia Interna</b>											
Cap. Calorífica Molar – Estado Sólido 298K	46,700	69,850	124,550	66,050	217,500	137,350	84,000	288,600	162,750	N.A.	[J/mol.K]
Cap. Calorífica Molar a Volume Constante – Estado Sólido 298K	37,918	55,502	59,452	44,608	130,217	100,397	69,316	141,973	117,656	N.A.	[J/mol.K]
Cap. Calorífica Molar – Estado Líquido 298K	60,800	88,250	174,550	91,200	303,900	176,600	103,600	N.A.	237,000	N.A.	[J/mol.K]
Cap. Calorífica Molar a Volume Constante –	52,018	73,902	109,452	69,758	216,617	139,647	88,916	N.A.	191,906	N.A.	[J/mol.K]

Estado Líquido 298K										
Entropia de Derretimento Molar	16,800	22,000	18,000	20,000	42,800	N.A.	N.A.	69,000	42,000	9,600 [J/mol.K]
Calor Latente Molar de Derretimento	6825,374	9776,616	9280,845	10622,300	22138,315	N.A.	N.A.	32048,217	27275,136	5758,849 [J/mol]
Energia Coesiva Molar	8,380	14,250	35,590	17,590	60,340	27,590	18,580	81,980	65,950	6,720 [kJ/mol]
Densidade de Energia Coesiva	0,259	0,290	0,363	0,390	0,415	0,309	0,313	0,389	0,609	0,132 [kJ/cm <sup>3</sup> ]
Compressibilidade	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001 [cm <sup>3</sup> /J]
Propriedades de Interação entre Polímero e Líquidos										
Atração Molar	544	767	1832	882	3158	1592	998	4153	2590	620 [J <sup>(0,5)</sup> .cm <sup>3</sup> <sup>(0,5)</sup> /mol]
Parâmetro de Solubilidade	16,842	15,605	18,665	19,535	21,734	17,858	16,830	19,682	23,926	12,157 [J <sup>(0,5)</sup> /cm <sup>3</sup> <sup>(0,5)</sup> ]
Energia Interfacial	0,310	0,334	0,388	0,407	0,425	0,349	0,352	0,406	0,548	0,197 [mN/m]
Parachor	78,000	117,000	250,900	115,200	380,500	220,800	145,000	547,800	273,000	112,400 [(cm <sup>3</sup> /mol)(mJ/m <sup>2</sup> ) <sup>(0,25)</sup> ]
Propriedades de Estrutura Microporosa										
Permachor Molar	30	30	54	123	294	N.A.	18	164	384	200 [1/mol]
Propriedades Mecânicas										
Onda Elástica Molar	1760	2730	5980	2480	8360	4980	3160	12650	6100	2100 [(cm <sup>3</sup> /mol)(cm/s) <sup>(0,33)</sup> ]
Razão de Poisson	0,433	0,404	0,265	0,421	0,351	0,395	0,466	0,289	0,382	0,853
Módulo Bulk	2,274	2,514	5,428	3,802	4,798	3,411	2,089	5,596	3,348	0,956 [GN/m <sup>2</sup> ]
Módulo Tensil	0,918	1,448	7,646	1,809	4,286	2,140	0,424	7,070	2,363	-2,024 [GN/m <sup>2</sup> ]
Rigidez	0,320	0,516	3,022	0,637	1,586	0,767	0,145	2,742	0,855	-0,546 [GN/m <sup>2</sup> ]
Rigidez – Estado Vítreo	0,000	0,000	1,15 10 <sup>10</sup>	1,13 10 <sup>10</sup>	1,03 10 <sup>10</sup>	1,16 10 <sup>10</sup>	0	1,09 10 <sup>10</sup>	0,000	0,000 [GN/m <sup>2</sup> ]
Rigidez – Estado Cristalino	0,000	0,000	2,18 10 <sup>10</sup>	2,33 10 <sup>10</sup>	2,19 10 <sup>10</sup>	1,74 10 <sup>10</sup>	0	1,66 10 <sup>10</sup>	0,000	0,000 [GN/m <sup>2</sup> ]
Rigidez – Estado Semi-Cristalino	0,000	0,000	1,42 10 <sup>10</sup>	1,30 10 <sup>10</sup>	1,34 10 <sup>10</sup>	1,17 10 <sup>10</sup>	0	1,26 10 <sup>10</sup>	0,000	0,000 [GN/m <sup>2</sup> ]
Velocidade do Som Longitudinal	161782	171363	226169	165723	190468	174311	151320	215489	178939	69815 [cm/s]
Força Tensil	0,029	0,039	0,117	0,045	0,080	0,050	0,017	0,111	0,054	[GN/m <sup>2</sup> ]
Força de Compressão	0,031	0,059	0,877	0,056	0,222	0,084	0,013	0,630	0,104	[MN/m <sup>2</sup> ]
Dureza	0,053	0,074	0,259	0,088	0,168	0,099	0,030	0,244	0,107	[GN/m <sup>2</sup> ]
Propriedades Viscométricas										
Viscosidade Molar Intrínseca	4,700	7,050	21,750	15,750	39,000	15,850	5,200	67,200	24,350	16,800 [K(cm <sup>3</sup> /g)(g/mol) <sup>(-0,5)</sup> ]
Quantidade Físicoquímica K(theta)	0,218	0,135	0,084	0,149	0,178	0,059	0,165	0,214	0,226	0,063 [cm <sup>3</sup> .mol <sup>(0,5)</sup> /g <sup>(1,5)</sup> ]
Peso Molecular Médio Viscoso	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073	79527,073 [g/mol]
Viscosidade Intrínseca	61,465	38,016	23,633	42,091	50,102	16,557	46,635	60,323	63,603	17,901 [cm <sup>3</sup> /g]
Expoente de Mark-Houwink	0,609	0,500	0,792	0,722	0,502	0,711	0,608	0,707	0,500	0,500
Coefficiente de Expansão Térmica Crítica	1,013	1,000	1,277	1,113	1,000	1,097	1,013	1,091	1,000	1,000 [cm <sup>3</sup> /K.mol]

Constante de Mark-Houwink	0,093	0,135	0,009	0,028	0,175	0,008	0,067	0,051	0,226	0,063	
Viscosidade – via equação de Mark-Houwink	103,124	42,629	83,654	115,321	56,440	28,474	73,313	173,843	71,321	20,074	[cm <sup>3</sup> /g]
Parametro de Viscosidade	7,290	8,948	8,072	12,261	7,902	N.A.	N.A.	12,883	7,554	N.A.	
<b>Propriedades Eletromagnéticas</b>											
Polarização Dielétrica Molar	9,300	13,910	33,750	18,350	64,300	24,650	18,200	85,860	53,250	12,500	[cm <sup>3</sup> /mol]
Constante Dielétrica	2,213	2,184	2,572	3,054	3,381	2,147	2,328	3,058	3,905	1,974	[(J/cm <sup>3</sup> ) <sup>(0,5)</sup> ]
Resistividade Elétrica	116	123,5	56,8	21,6	11,3	133,1	92,5	21,5	3,9	188,0	[Mohm.cm]
Refração Óptica Molar	15,660	23,450	58,800	24,540	81,660	41,930	31,160	126,130	54,300	14,240	[cm <sup>3</sup> /mol]
Índice de Refração	1,485	1,477	1,599	1,544	1,562	1,470	1,525	1,598	1,502	1,279	
Susceptibilidade Magnética Molar	22,700	34,850	73,350	38,850	100,700	61,350	35,900	155,000	70,750	40,400	[cm <sup>3</sup> /mol] 10 <sup>(-6)</sup>
<b>Propriedades de Estabilidade Térmica e de Decomposição</b>											
Entalpia Livre de Formação	-581	-572	66	-267	713	-239,5	-563	1663,5	-1422,5	77	[kJ/mol]
Coefficiente de Cadeia	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
Decomposição Térmica Molar	19	28	66	33	113	60,5	37	163,5	77,5	77	[K.kg/mol]
Temperatura de Meia Decomposição	677,1	665,4	633,7	527,9	588,0	604,5	683,9	643,0	684,7	769,8	[K]
Temperatura Inicial de Decomposição	609408	598859	570331	475124	529219	544065	615527	578716	616275	692861	[K]
Energia de Ativação	270,8	266,2	253,5	211,2	235,2	241,8	273,6	257,2	273,9	307,9	[kJ]
Tendencia a Formação de Coque	-2	-2	0	N.A.	2	-1	-2	5	-5	N.A.	[1/mol]
Residuo de Coque	-85,531	-57,034	0,000	N.A.	12,489	-11,990	-44,362	23,597	-53,013	N.A.	[%]
Índice de Oxigênio	-0,167	-0,053	0,175	N.A.	0,225	0,127	-0,002	0,269	-0,037	N.A.	

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinila

PET – Polietileno tereftalato

PMMA – Polimetil metacrilato

PB – Polibutadieno

PC – Policarbonato

#### 4.4. Conclusões

A modelagem molecular e as técnicas de funções aditivas podem contribuir muito para a simulação dos sistemas de polimerização. As simulações de sistemas de polimerização até o presente momento apenas chegam ao ponto de informar qual o peso molecular, densidade e outras poucas informações sobre o polímero sendo produzido. A integração das técnicas de caracterização das propriedades dos polímeros aos modelos de reatores químicos pode gerar muito mais conhecimento sobre o sistema de polimerização pois geram informações complementares e muito importantes que dizem respeito à aplicabilidade da resina sendo produzida.



**REDES NEURAIS APLICADAS  
A SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO****5.1. Introdução**

A indústria de polímeros está em constante desenvolvimento, criando e adaptando resinas poliméricas para melhoria da qualidade dos produtos plásticos e para uso em novas aplicações. O desenvolvimento de novas resinas tem sido o foco de atenção de muitas pesquisas, tanto da indústria quanto do meio acadêmico. Várias etapas são necessárias para o desenvolvimento de uma nova resina, começando pela determinação das características desejadas para o polímero, seja com vista para a qualidade do produto (cristalinidade, resistência, maleabilidade, etc.), seja para seu posterior processamento (fluidez, moldabilidade, etc.). Estas características ou requerimentos devem ser traduzidos em termos da estrutura molecular da cadeia polimérica e de suas propriedades físico-químicas (peso molecular, densidade, etc.). Finalmente as condições operacionais do reator de polimerização devem ser determinadas de forma a produzir o polímero desejado. Todo este processo de desenvolvimento demanda uma quantidade de tempo considerável, especialmente se houver necessidade de experimentos em bancada ou planta piloto.

Este trabalho apresenta como as redes neurais podem ser usadas no desenvolvimento de novas resinas. Tendo-se um conjunto de redes neurais treinadas com dados para a produção de um polímero, o processo de determinação das condições operacionais do reator de polimerização pode ser rapidamente realizado uma vez que as características para o polímero foram definidas. Os procedimentos apresentados podem reduzir grandemente o tempo demandado para o desenvolvimento de resinas, reduzindo testes de bancada e em planta piloto, trazendo conseqüentemente uma grande vantagem competitiva para a indústria.

O maior problema com o uso das redes neurais é a grande quantidade de dados que devem ser reunidos para treinar as redes neurais. Os dados necessários se referem às correlações entre as condições operacionais do reator (concentrações, temperatura, pressão, etc.) e as propriedades fisicoquímicas básicas do polímero (peso molecular, densidade, ramificações, etc.); e as correlações entre as propriedades fisicoquímicas do polímero e suas propriedades finais (resistência à impacto, módulo de tensão, temperatura de degradação, viscosidade, cristalinidade, etc.)

Estes dados podem ser obtidos utilizando-se dados experimentais ou por meio de simulações com modelos matemáticos. Os dados para as relações propriedades finais – propriedades fisicoquímicas podem ser obtidos através de modelagem molecular ou técnicas de interação de grupos, mostradas no Capítulo 4 e no Apêndice A. Já os dados para as relações entre as propriedades fisicoquímicas e as condições operacionais do reator podem ser obtidos simulando-se modelos matemáticos de reatores de polimerização, como o desenvolvido no Capítulo 3 deste projeto.

## 5.2. Redes Neurais

Redes neurais são modelos computacionais que têm a capacidade de aprender ou adaptar-se. São baseadas no sistema neurológico humano e sua operação é baseada em processamento paralelo, derivado do modelo paralelo distribuído (PDP). Em uma rede artificial as unidades de processamento simples (neurônios) se comunicam entre si enviando sinais através de um grande número de pesos (conexões). A cada neurônio é atribuída uma ativação (*output*); e para cada conexão é atribuído um peso, o qual determinará o efeito do sinal da unidade  $j$  (*input*) na unidade  $i$  (*output*) através de uma regra de propagação.

A forma na qual as conexões são arranjadas e a natureza das conexões determinam a estrutura da rede neural. Os pesos das conexões, por sua vez, são ajustados (ou treinados) para atingir os valores desejados e o ajuste destes pesos é dado pelo algoritmo de aprendizagem da rede. Dependendo de sua estrutura e do algoritmo de aprendizagem, a rede recebe uma denominação correspondente (Bulsari, 1995).

Dependendo de sua estrutura, as redes neurais podem ser divididas em redes *feedforward* e recorrentes (*recurrent*) (Pham, 1995).

- **Redes Feedforward**

Os neurônios são agrupados em camadas. O fluxo de informação entre os neurônios se dá de uma maneira unidirecional na direção da entrada para a saída. Este tipo de rede é bastante útil para predições nas quais os dados de saída em um dado instante são função somente dos dados de entrada em um dado instante.

- **Redes Recorrentes**

Neste tipo de rede alguns dados de saída são usados como entrada de alguns neurônios de camadas anteriores. Desta forma o fluxo de informação pode seguir bidirecionalmente.

A forma com que a rede é treinada pode ser feita de forma supervisionada ou não supervisionada.

- **Treinamento Supervisionado**

O algoritmo ajusta os pesos de conexão entre os neurônios de acordo com a diferença entre os resultados esperados (experimentais) e os resultados preditos pela rede. Desta forma, necessita do provimento de dados de entrada e saída conhecidos.

- **Treinamento Não Supervisionado**

Este tipo de algoritmo não necessita de dados de saída conhecidos. Para o treinamento da rede, apenas os dados de entrada são apresentados à rede que automaticamente adapta os pesos das conexões entre os neurônios. Este tipo de rede não será abordado nesta tese e maiores detalhes podem ser obtidos em Pham (1995).

### 5.2.1. Back-Propagation

A técnica de *Back-Propagation* é uma das formas mais populares de treinamento de redes neurais, em especial de MLP's (*multi-layer perceptron*) (Tsaptsinos, 1995).

O MLP consiste de um certo número de neurônios (também chamados de nós, células ou unidades) distribuídos em camadas. Num MLP do tipo *feed forward*, os neurônios de uma camada se conectam somente com os neurônios da camada seguinte, não havendo conexões recorrentes, saltos de camada e conexões entre neurônios de uma mesma camada. A função de cada neurônio é de receber, processar e transmitir informações relativas à correlação entre os dados de entrada e saída. A Figura 5.1 apresenta um esquema geral da função de um neurônio.

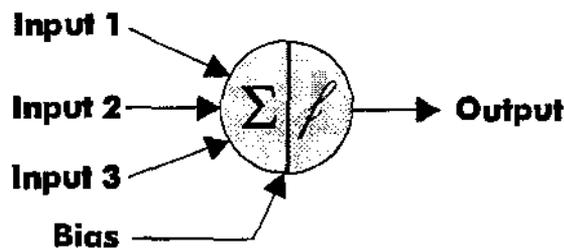


Figura 5.1. Esquema geral da função de um neurônio.

O *bias* (tendência) é uma entrada adicional que possui valor fixo igual a 1. Os neurônios de entrada (*input*) e de saída (*output*) são neurônios que se comunicam com o “mundo exterior”, sendo que o primeiro recebe a informação e o outro transmite a informação final que é predita pela rede. Os neurônios das camadas ocultas (camadas entre as camadas de entrada e saída) não têm comunicação com o “mundo externo”. A Figura 5.2 mostra um esquema de uma rede neural com uma camada oculta.

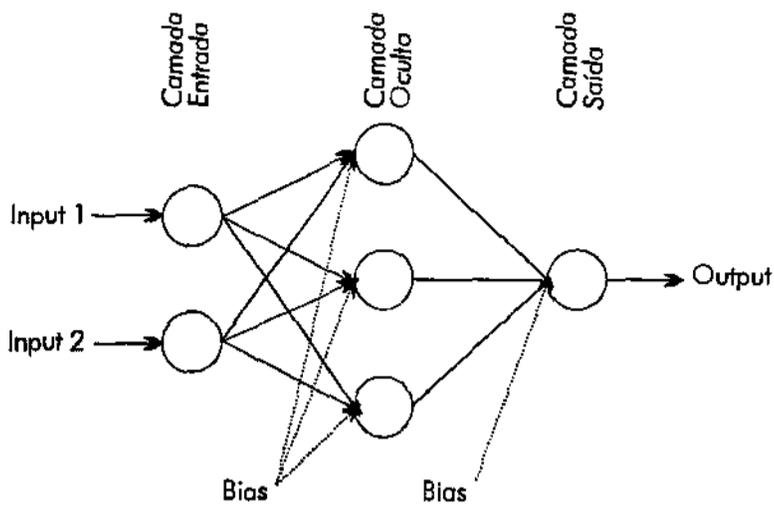


Figura 5.2. Esquema de uma rede neural com uma camada oculta.

A técnica de treinamento da rede em *back-propagation* é feita de forma supervisionada, sendo que devem ser fornecidos dados de entrada e saída para a rede para que o treinamento e o ajuste dos pesos de conexão entre os neurônios possa ser feito.

### Algoritmo de Back-Propagation

O algoritmo de *back-propagation* aprende a reconhecer e reproduzir padrões entre os dados de entrada e saída, através de um processo iterativo no qual os pesos das conexões entre os neurônios são ajustados de forma a minimizar um certo critério de erro. As etapas básicas do algoritmo de *back-propagation* são apresentadas na Figura 5.3.

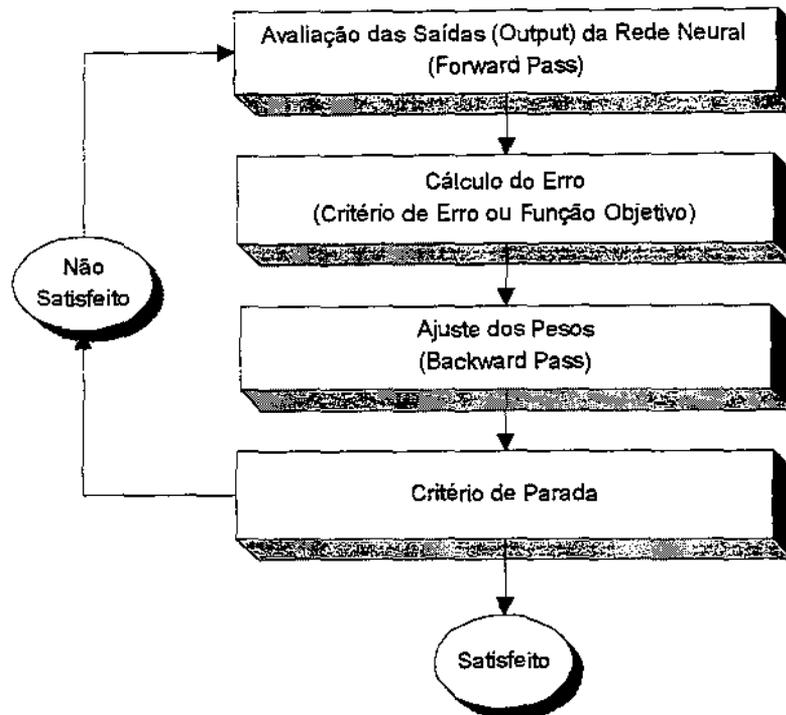


Figura 5.3. Algoritmo geral para resolução de redes neurais.

A primeira etapa do treinamento da rede neural consiste na avaliação dos resultados preditos pela rede usando os dados de entrada fornecidos e os pesos das conexões entre os neurônios. Na primeira iteração, os pesos são iniciados randomicamente.

Na camada de entrada (*input*), os valores de saída para a primeira camada oculta é o próprio valor do dado de entrada, ou seja:

$$z_k = x \quad 5.1$$

$x$	dado de entrada
$z_k$	neurônio da camada de entrada

O cálculo da saída de cada neurônio da camada oculta é gerado por uma transformação não-linear da soma de todos os produtos (entradas do neurônio multiplicados pelos pesos associados à cada entrada) mais o termo de *bias*.

$$z_l = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_k z_k \cdot w_{kl} - \theta_l\right)} \quad 5.2$$

$z_j$	neurônio $j$ da camada oculta
$w_{kj}$	peso da conexão entre o neurônio $j$ da camada oculta e o neurônio $k$ da camada de entrada
$\theta$	bias

No caso de redes com mais de uma camada oculta, as camadas ocultas seguintes são calculadas usando a Equação 5.2 usando o valor de  $z_j$  da camada anterior substituindo a variável  $z_k$ .

A predição gerada pela rede, na camada de saída (*output*), é dada por uma relação análoga à Equação 5.2.

$$y_m = \frac{1}{1 + \exp\left(-\sum_l z_l \cdot w_{lm} - \theta_m\right)} \quad 5.3$$

$y_m$	neurônio $m$ da camada de saída
$w_{lm}$	peso da conexão entre o neurônio $l$ da camada oculta e o neurônio $m$ da camada de entrada

A segunda etapa consiste no cálculo do critério de erro entre os valores preditos pela rede e os resultados conhecidos. A equação mais utilizada para o cálculo do erro é dado pelo somatório das diferenças ao quadrado entre os valores conhecidos e calculados.

$$Err = \frac{1}{2} \sum_m (d_m - y_m)^2 \quad 5.4$$

$y_m$	valor predito pela rede
$d_m$	valor conhecido

Se o erro calculado está abaixo da tolerância requerida para o treinamento da rede, então o treinamento é terminado e os valores dos pesos entre os neurônios são salvos para posterior utilização quando do uso da rede para predição de dados.

Caso o erro não esteja abaixo da tolerância desejada, então novos valores dos pesos são determinados (fase de ajuste). O método gradiente é utilizado para ajustar propriamente os pesos e bias, sendo que os novos pesos são obtidos a partir da modificação dos mesmo por uma quantidade proporcional ao erro no peso, ou seja:

$$w^{i+1} = w^i + \nabla w^i \quad 5.5$$

$$\nabla w^i = -n \frac{\partial Err}{\partial w^i} \quad 5.6$$

Para a rede neural os deltas são calculados de forma diferenciada para a camada de saída e para as camadas ocultas, seguindo as Equações 5.7 e 5.8, respectivamente para as camadas de saída e ocultas.

$$\delta_m = (d_m - y_m) \cdot y_m \cdot (1 - y_m) \quad 5.7$$

$$\delta_l = z_l \cdot (1 - z_l) \cdot \sum_m \delta_m \cdot w_{lm} \quad 5.8$$

A partir do cálculo dos deltas, os incrementos nos pesos e nos *bias* são calculados seguindo as relações:

$$\nabla w_{lm} = 2 \cdot \beta \cdot n \cdot \delta_m \cdot z_l \quad 5.9$$

$$\nabla w_{kl} = 4 \cdot \beta^2 \cdot n \cdot \delta_l \cdot z_k \quad 5.10$$

$$\nabla \theta_m = 2 \cdot \beta \cdot n \cdot \delta_m \quad 5.11$$

$$\nabla \theta_l = 4 \cdot \beta^2 \cdot n \cdot \delta_l \quad 5.12$$

$\beta$  taxa de aprendizagem

Os pesos são ajustados segundo a Equação 5.5.

### Resolução das Redes Neurais

Para a resolução das redes neurais usadas neste projeto, um programa em Fortran foi desenvolvido usando o algoritmo de *back-propagation*. O programa foi feito de forma a poder utilizar até 10 camadas ocultas e até 200 neurônios nas camadas de entrada, saída e ocultas (200 neurônios por camada).

### 5.3. Redes Neurais em Substituição ao Modelo Fenomenológico

Uma das aplicações mais simples das redes neurais junto aos sistemas de polimerização se refere ao seu uso em substituição do modelo matemático do reator de polimerização. As redes neurais podem prever o valor das variáveis ao longo da altura do reator, com relativa facilidade. Este tipo de predição pode ser útil para aspectos de controle do reator (na definição de *set points* ao longo do reator) e também para inserção da rede neural em modelos híbridos.

Um dos maiores problemas no controle da qualidade do produto em reatores de polimerização é a falta de equipamentos adequados para fazer a medição *on-line* de variáveis importantes, como o peso molecular e polidispersidade. Embora existam instrumentos de medição de peso molecular, estes instrumentos apresentam uma demora substancial na apresentação dos resultados, fazendo com que não sejam bons para controle *on-line*. Estas variáveis difíceis de medir podem ser correlacionadas com outras variáveis de fácil medição, como: temperatura, viscosidade da solução, densidade do meio reacional e concentrações dos reagentes. Sendo que esta correlação pode ser estabelecida por meio de modelos físicos ou fenomenológicos.

Em vista a contornar esta dificuldade de medição, as redes neurais podem ser usadas para monitorar os dados obtidos no reator. Usando a capacidade de aprendizado das redes neurais para correlacionar rapidamente a qualidade do polímero com as variáveis medidas *on-line* no reator. Uma necessidade destas estimativas é que elas devem prover não só uma estimativa satisfatória, mas também ser robusta quando se deparar com novos valores para o processo.

Nos testes realizados com as redes neurais, pode-se notar a boa performance na estimativa do comportamento da variáveis no interior do reator. A Figura 5.4 mostra os resultados para predição de concentração de etileno e peso molecular do polietileno em função da posição na altura do reator, obtido a partir das condições iniciais apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Condições para simulação

Concentração de Etileno (Alimentação)	0.3436 mol/L
Concentração de 1-Buteno (Alimentação)	0.1472 mol/L
Quantidade de Catalisador	0.5 g/s
Velocidade Superficial	$6 \times U_{mf}$
Número de Camadas Ocultas	1
Número de Neurônios na Camada	8

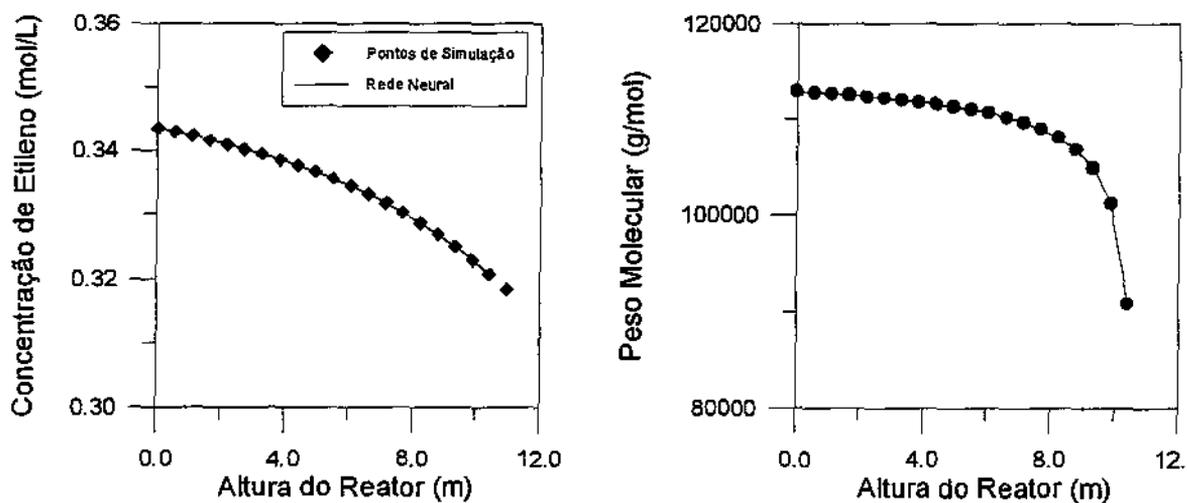


Figura 5.4. Predição de concentração de etileno e peso molecular do polietileno em função da posição na altura do reator.

Os resultados obtidos nos permitem concluir que as predições estão dentro de um limite de erro muito pequeno (menor que 0.2% para a pior predição) e que portanto podem ser utilizadas sem problema junto ao controle de processo e em modelos híbridos.

## 5.4. Redes Neurais para Predição das Características do Polímero

### 5.4.1. Predição das Características Fundamentais do Polímero a partir das Condições Operacionais do Reator

Uma importante aplicação das redes neurais nos processos de polimerização é a predição das características fundamentais dos polímeros (peso molecular, polidispersidade e incorporação de comonômeros) a partir de informações básicas das condições operacionais do reator (concentração de alimentação de reagentes e quantidade de catalisador alimentado) (Figura 5.5). Este tipo de predição pode ser muito útil na determinação de novos graus de polímeros, ou simplesmente para se saber quais seriam as características de um polímero produzido sob certas condições operacionais.

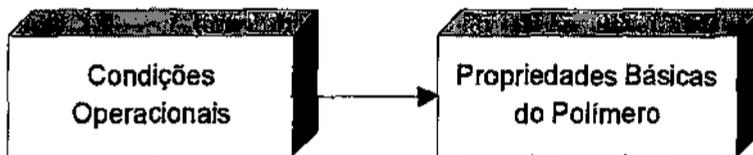


Figura 5.5. Esquema de Predição

De forma a testar a aplicabilidade de uma rede neural para este tipo de predição, a rede mostrada na Figura 5.6 foi utilizada como caso de estudo. A Tabela 5.2 mostra as faixas de valores usadas como parâmetros para a rede.

Tabela 5.2. Faixa de variação dos parâmetros da rede neural.

Parâmetros da Rede Neural	Faixa de Variação Estudada
Taxa de Aprendizagem	0.10 a 0.50
Taxa de Ganho	0.10 a 0.50
Número de Neurônios na Camada Oculta	3 a 10

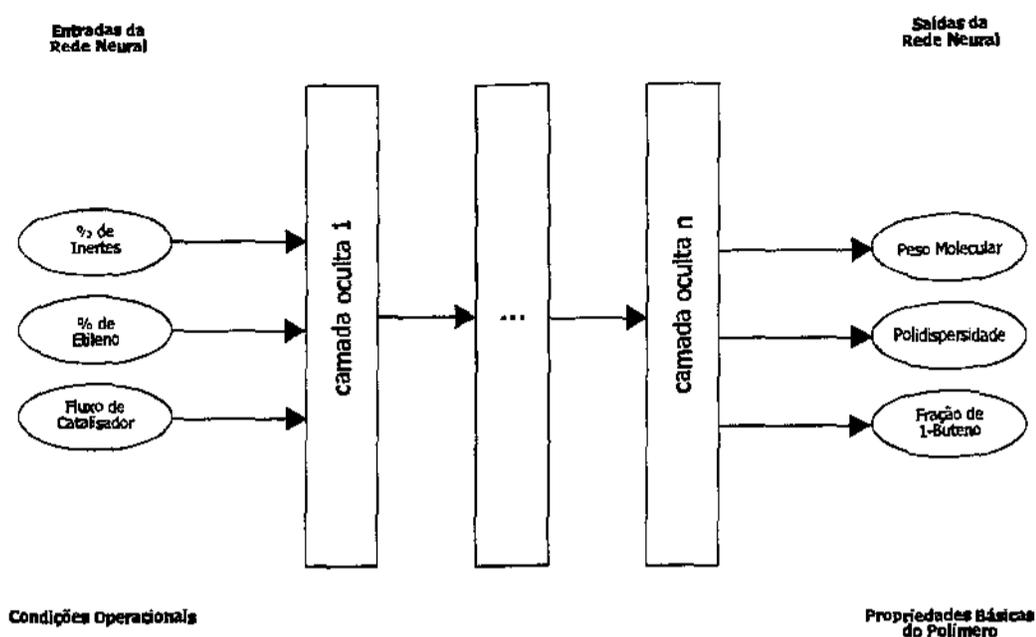


Figura 5.6. Esquema da Rede Neural

Para este nível de dificuldade de predição, a rede neural teve um comportamento que pode ser considerado excelente para a predição das propriedades básicas do polímero. Uma das grandes preocupações era com a quantidade de dados que seriam necessários para o treinamento da rede neural, porém um conjunto de 30 dados escolhidos a partir de um planejamento experimental simplificado foi suficiente para um bom treinamento da rede. Em termos do conjunto de dados necessários, um valor ótimo de 36 pontos foi encontrado para o treinamento da rede, valor ao qual a rede apresenta menor erro de predição.

O erro percentual entre os valores simulados e os valores preditos pela rede não ultrapassaram 1% de erro (para o peso molecular), tanto para os dados de treinamento quanto para os dados de teste da rede. O erro obtido para a predição da polidispersidade e da incorporação de 1-buteno na cadeia polimérica foi menor que 0.1%. Estes valores de erro podem ser considerados excelentes para uma predição com redes neurais. Os valores foram obtidos com rede utilizando 8 e 10 neurônios na camada oculta. As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a distribuição de erros em função do peso molecular do polímero.

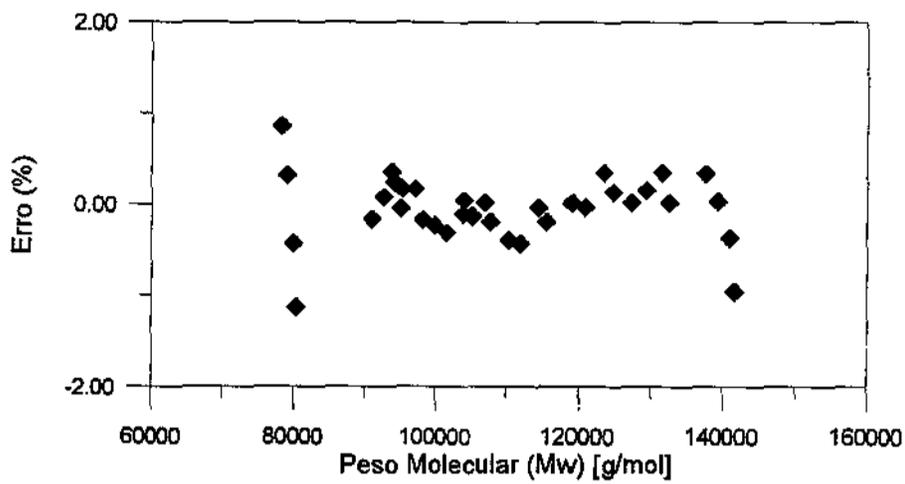


Figura 5.7. Distribuição de erros de treinamento em função do peso molecular médio ponderal do polietileno.

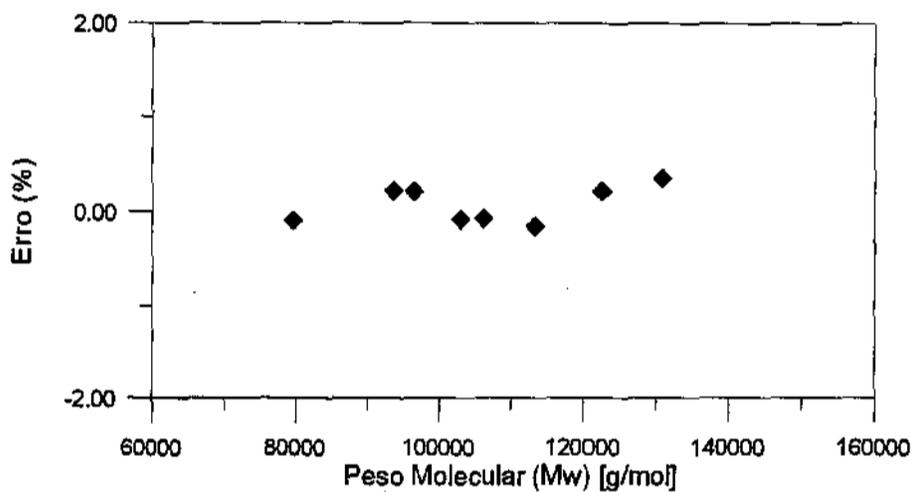


Figura 5.8. Distribuição de erro para os dados de teste em função do peso molecular médio ponderal do polietileno.

Desta forma a rede neural se prova uma boa ferramenta para esta aplicação em especial, com possibilidade de boas predições. Uma maior quantidade de variáveis de operação podem ser especificadas, como a velocidade superficial e a porosidade no interior do reator, fechando desta forma com as variáveis operacionais do reator de leito fluidizado (Figura 5.9).

Devido a maior quantidade de variáveis, uma maior quantidade de dados necessitam ser fornecidos para a rede neural, e o número de dados de treinamento foi aumentado de 30

para 171 pontos, com a adição de mais duas variáveis de entrada (porosidade e velocidade superficial), para predição da rede.

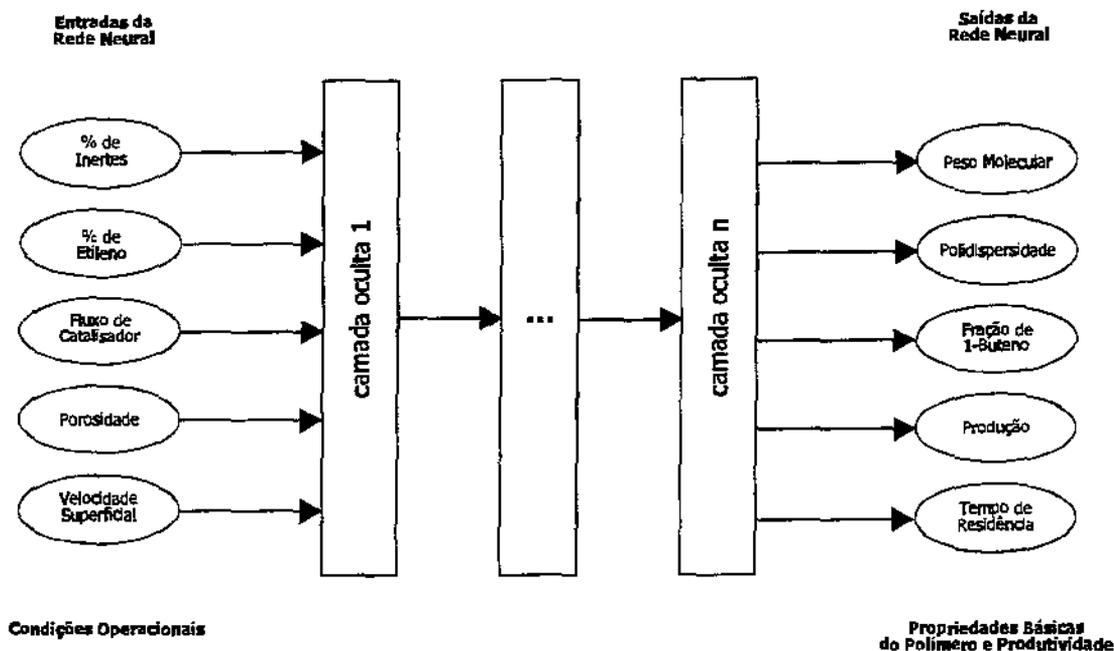


Figura 5.9. Variáveis de entrada e saída utilizadas em teste com rede neural.

As predições de todas as 5 variáveis de saída em uma única rede neural não apresentaram bons resultados, com erros de estimativa que chegam à ordem de 20% de erro para a melhor topologia estudada (rede com 1 camada oculta e 12 neurônios na camada). Redes com mais de uma camada oculta não melhoraram os resultados de predição. O peso molecular e a polidispersidade não apresentaram erros grandes (foram menores que 2%), porém a predição de um dado importante como a produção apresentou erros de até 15%.

Uma melhora significativa só é obtida fixando-se uma topologia de rede com duas camadas ocultas e pelo menos 25 neurônios em cada camada. Com esta configuração consegue-se diminuir o maior erro para a predição da produção para 5% (Figura 5.10).

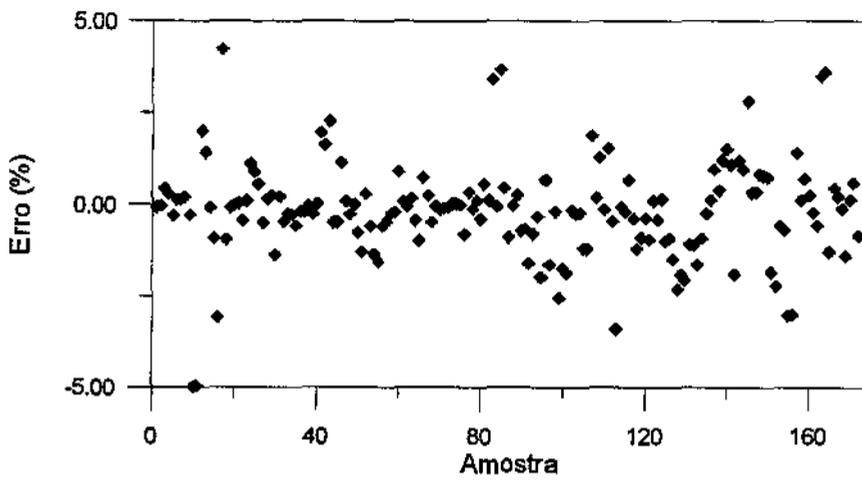


Figura 5.10. Distribuição de erros de treinamento para a previsão da produção de polietileno.

Para melhorar as previsões da rede, optou-se pela aplicação de redes neurais paralelas, dividindo o sistema de previsão apresentado na Figura 5.9 em três redes paralelas, conforme o esquema apresentado na Figura 5.11. As previsões mais críticas do ponto de vista industrial (peso molecular, polidispersidade e produtividade) foram agrupadas em uma rede. Outras duas redes foram usadas para prever a incorporação de comonômero da cadeia polimérica (que basicamente depende da reatividade entre os monômeros e portanto da razão das concentrações de cada monômero no interior do reator); e o tempo de residência da partícula polimérica no reator.

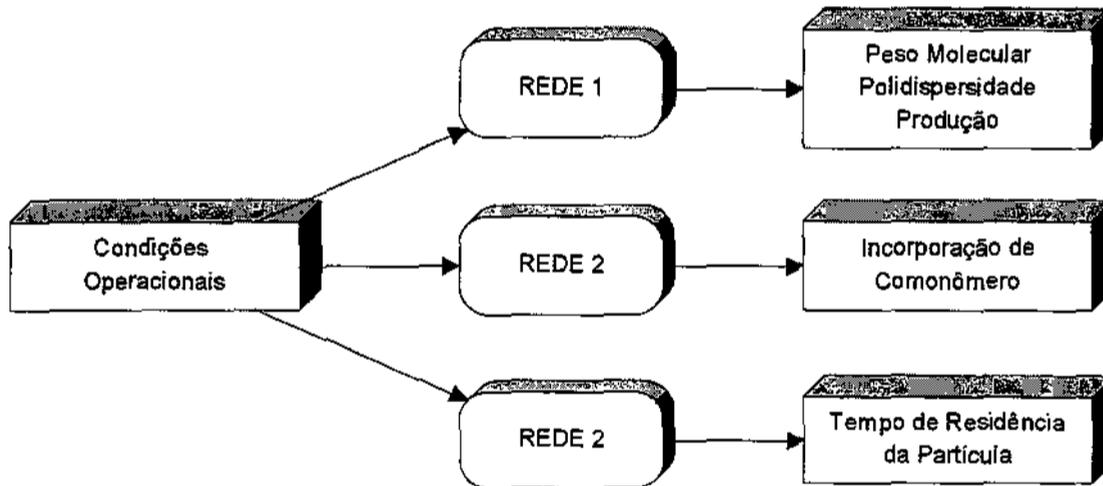


Figura 5.11. Esquema de redes neurais paralelas.

Os resultados com a divisão das predições através de três redes distintas, se provou uma boa técnica de estimativa das propriedades básicas dos polímeros. Os erros relativos, com o uso da divisão, caíram para erros máximos de 5% (para estimativas de produtividade), o que pode ser considerado bom, uma vez que estes erros são para produtividades pequenas e portanto o erro absoluto nas estimativas é baixo.

Este erro máximo de 5% é o mesmo encontrado para a rede completa com duas camadas e 25 neurônios em cada camada. A técnica de divisão das predições em várias redes permitiu a obtenção de um erro similar, porém com redes com uma camada oculta e 12 neurônios nesta camada, e com um tempo de treinamento de 2 horas (para um AMD K6-II).

As Figuras 5.12 a 5.14 mostram a distribuição de erros para a Rede 1 (estimativas de peso molecular, polidispersidade e produtividade). A Figura 5.15 mostra a distribuição de erros para a Rede 2. A predição com a Rede 3 apresentou erros menores que 0.5%.

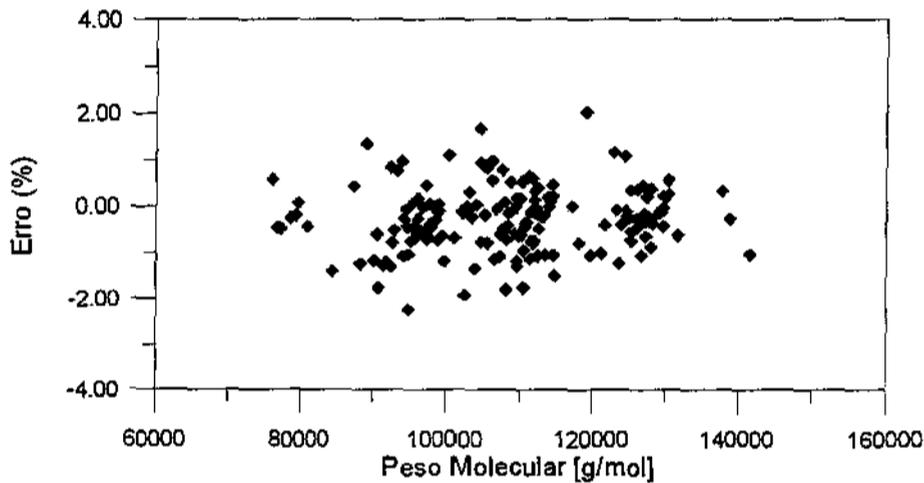


Figura 5.12. Distribuição de erro para os dados de teste em função do peso molecular médio ponderal do polietileno.

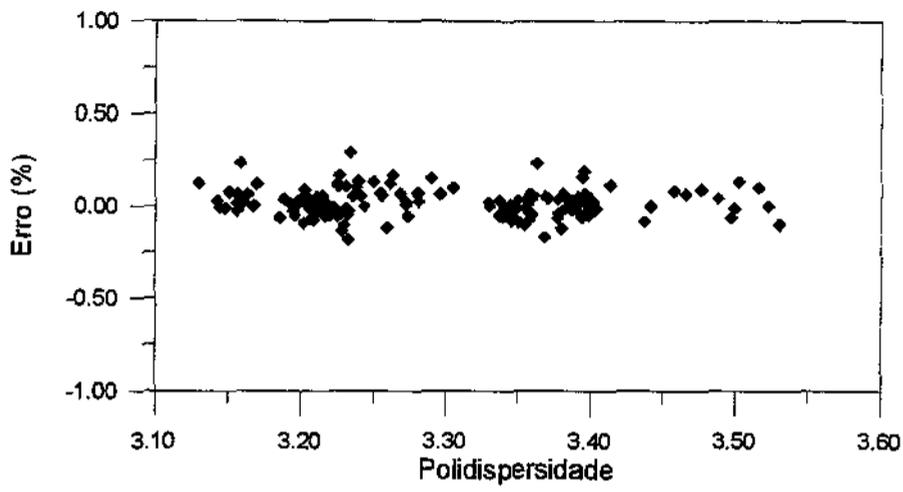


Figura 5.13. Distribuição de erro para os dados de teste em função da polidispersidade.

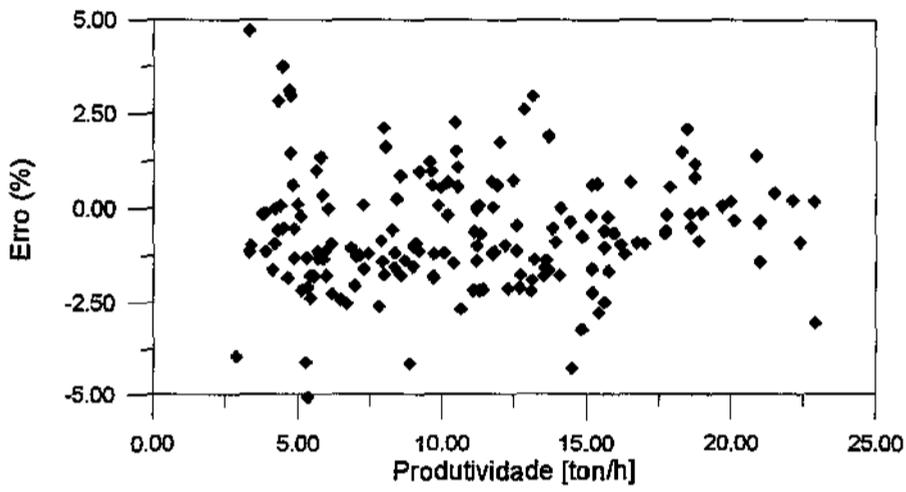


Figura 5.14. Distribuição de erro para os dados de teste em função da produtividade.

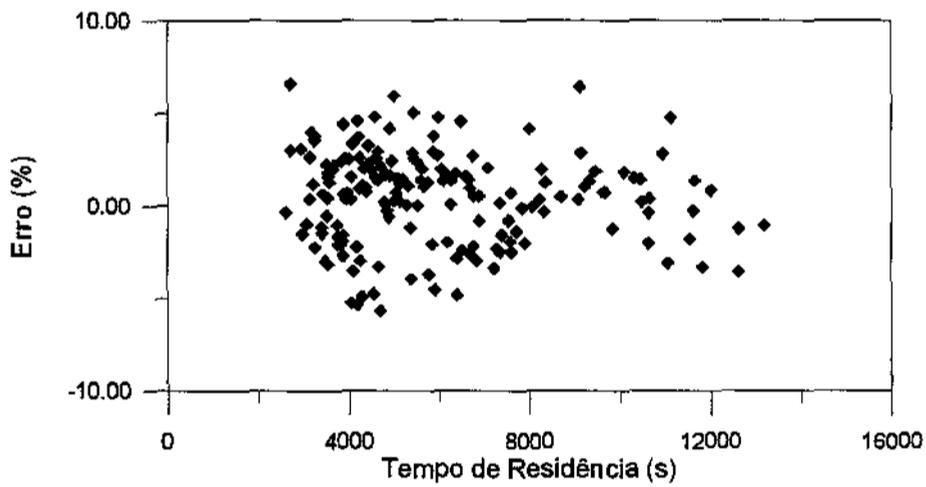


Figura 5.15. Distribuição de erro para os dados de teste em função do tempo de residência.

### 5.4.2. Predição das Propriedades Finais do Polímero

As predições das propriedades dos polímeros podem ser estendidas até a predição das propriedades finais do polímero. As propriedades básicas do polímero são facilmente obtidas por simulação ou através de análise experimental do polímero. As propriedades finais do polímero, por sua vez necessitam de uma maior quantidade de testes experimentais para serem caracterizadas ou medidas. Estas propriedades finais podem ser preditas por técnicas de simulação, como descrito no Capítulo 4, ou então por predição via redes neurais, reduzindo desta forma os esforços para se obter os valores experimentais das propriedades do polímero.

A maioria das propriedades dos polímeros dependem principalmente da estrutura química do polímero e da fração de cada monômero presente na cadeia polimérica, sendo que o peso molecular não tem grande influência no cálculo de muitas propriedades finais do polímero. Podemos, portanto, prever estas propriedades a partir das frações de  $n - 1$  monômeros presentes no copolímero (onde  $n$  é o número de monômeros presentes na estrutura do copolímero).

Para as propriedades que dependem do peso molecular do polímero, podemos prever estas propriedades especificando  $n - 1$  frações de monômeros presentes no copolímero e o peso molecular do polímero.

Desta forma, para prever as propriedades finais do polímero podemos usar a estrutura de redes mostrada na Figura 5.16.

Como uma grande quantidade de propriedades podem ser preditas, optou-se por dividir a predição em diversas pequenas redes de forma que os erros nas predições não ultrapassassem 1%. Outra vantagem em se dividir as predições é de acelerar o treinamento da rede. A aplicação desta técnica e também da predição das propriedades proporcionaram resultados excelentes onde se pode concluir que as redes neurais podem ser utilizadas sem problema algum para esta finalidade.

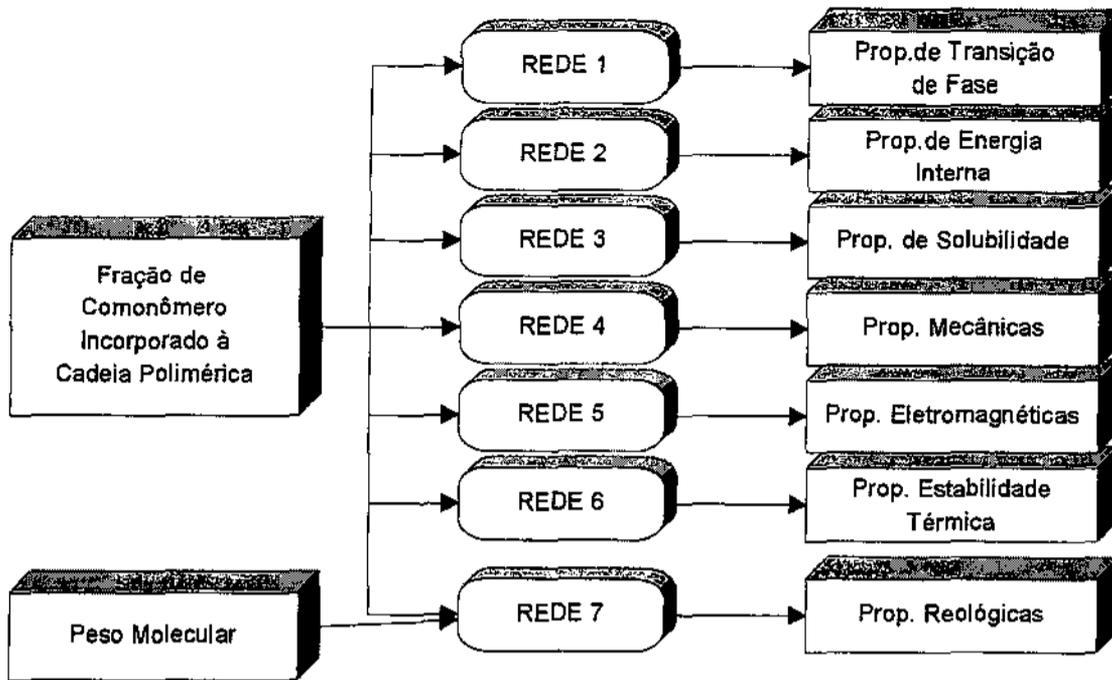


Figura 5.16. Estrutura de redes para predição das propriedades finais do polímero.

Os erros obtidos entre os dados de simulação e de predição por redes neurais raramente ultrapassaram 0.2% para todas as propriedades estimadas. Na maioria dos casos estudados, os erros ficaram abaixo de 0.05% para as 28 propriedades estudadas (Tabela 5.3). Desta forma, pode-se concluir que as redes neurais podem ser aplicadas sem nenhum problema na predição de propriedades dos polímeros.

Tabela 5.3. Propriedades estudadas para o polietileno.

Propriedade	Maior Erro (%)
Temperatura Vítre	0.038
Temperatura de Derretimento	0.016
Grau de Cristalinidade	0.057
Densidade	0.031
Expansão Térmica Molar Vítre	0.003
Expansão Térmica Molar de Derretimento	0.006
Capacidade Calorífica do Polímero Sólido	0.104
Capacidade Calorífica do Polímero Derretido	0.097
Energia Coesiva	0.138
Compressibilidade	0.087
Atração Molar	0.057
Parâmetro de Solubilidade	0.016

Energia Superficial	0.064
Razão de Poisson	0.080
Módulo Bulk	0.020
Módulo de Tensão	0.039
Módulo de Cisalhamento	0.110
Dureza	0.086
Constante Dielétrica	0.013
Resistividade	0.027
Índice de Refração	0.002
Susceptibilidade Magnética	0.096
Entalpia de Formação	0.003
Temperatura de Decomposição Térmica	0.004
Índice de Oxigênio	0.239
Viscosidade	1,075
Viscosidade Limite	1,219
Viscosidade do Polímero Derretido	0.880

Para exemplificar esta aplicação, o copolímero polietileno com 1-buteno (10%) com peso molecular de 60000 g/mol foi usado. Os resultados obtidos pela predição tem erros menores que 0.01 % e são gerados em menos de 3 segundos pela rede neural. Os resultados para as 28 propriedades estudadas são mostradas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Propriedades estudadas para o polietileno com 1-buteno (10%).

Propriedade	
Temperatura Vítrea	201,3 K
Temperatura de Derretimento	411,7 K
Grau de Cristalinidade	0.822
Densidade	0.867 g/cm <sup>3</sup>
Expansão Térmica Molar Vítrea	0.00967 cm <sup>3</sup> /K.mol
Expansão Térmica Molar de Derretimento	0.0215 cm <sup>3</sup> /K.mol
Capacidade Calorífica do Polímero Sólido	49,015 J/mol.K
Capacidade Calorífica do Polímero Derretido	63,545 J/mol.K
Energia Coesiva	0.264 kJ/cm <sup>3</sup>
Compressibilidade	0.000433 cm <sup>3</sup> /J
Atração Molar	566,3 J <sup>0.5</sup> .cm <sup>1.5</sup> /mol
Parâmetro de Solubilidade	16,663 J <sup>0.5</sup> /cm <sup>1.5</sup>
Energia Superficial	0.314 nN/m
Razão de Poisson	0.429
Módulo Bulk	2,307 GN/m <sup>2</sup>
Módulo de Tensão	0.989 GN/m <sup>2</sup>
Módulo de Cisalhamento	0.346 GN/m <sup>2</sup>
Dureza	0.0558 GN/m <sup>2</sup>
Constante Dielétrica	2,209 J <sup>0.5</sup> /cm <sup>1.5</sup>
Resistividade	0.117 Gohm.cm

Índice de Refração	1,848
Susceptibilidade Magnética	$23,915 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Entalpia de Formação	$-580.10 \text{ kJ/mol}$
Temperatura de Decomposição Térmica	674,67 K
Índice de Oxigênio	-0.151
Viscosidade do Polímero Derretido	$133867 \text{ N.s/m}^2 (300 \text{ K})$

## 5.5. Redes Neurais para Otimização do Processo de Polimerização e Desenvolvimento de Resinas

As resinas poliméricas são comercializadas com base nas propriedades do polímero, porém o que o usuário final procura é uma resina que lhe proporcione uma certa propriedade final para seu produto, seja ela em termos de resistência mecânica, transparência, facilidade de fluidez, entre outras.

Desta forma é muito interessante para os setores industriais, e principalmente para o setor comercial, ter a possibilidade de selecionar e até produzir/desenvolver novas resinas que se adaptem melhor para o processo ou necessidade do cliente final. Uma vez que o cliente não está interessado em saber se o peso molecular do polímero é  $x$  ou  $y$ , mas que após o processamento do polímero, o produto dele terá uma cristalinidade mínima de 80%, por exemplo.

Para prever as condições operacionais do reator de leito fluidizado que irá produzir o polímero desejado é necessário, primeiramente, determinar as propriedades físicoquímicas (propriedades básicas) do polímero (peso molecular médio e composição química) e então determinar as condições operacionais.

Embora possa até parecer simples, a obtenção das condições operacionais do reator que irão produzir um polímero com propriedades finais específicas requer um grande esforço computacional para realizar esta otimização (modelagem inversa). Tentar utilizar uma otimização através de métodos de minimização de funções objetivos, como a abordagem de Levenberg-Marquardt (LM) e que utilizem o modelo fenomenológico do reator para gerar os resultados, pode levar a um esforço computacional tão grande que levaria até dias para ser efetuado, especialmente se uma estimativa inicial ruim for utilizada. A

técnica de Levenberg-Marquardt pode ser substituída por uma rede neural treinada para realizar esta otimização, sendo que uma vez treinada, a rede pode estimar as condições operacionais do reator mais rapidamente do que a técnica de Levenberg-Marquardt.

O esquema de predição das condições operacionais do reator a partir das propriedades finais do polímero é mostrado na Figura 5.17.



Figura 5.17. Esquema da Proposta de Predição

Se o esquema apresentado na Figura 5.17 for executado até a primeira etapa (predição das propriedades básicas), este procedimento irá prover a seleção da resina comercial. Se o esquema for executado até a segunda etapa (predição das condições operacionais), o procedimento poderá ser utilizado para o desenvolvimento de resinas.

Esta estrutura de predição necessita de um conjunto de redes neurais, cada qual com objetivos específicos. A estrutura completa de redes para realizar o esquema de predição é mostrado na Figura 5.18.

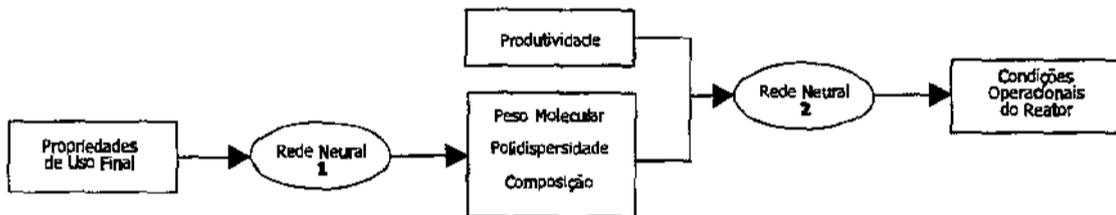


Figura 5.18. Estrutura de redes para predição das condições operacionais do reator a partir de propriedades finais.

### 5.5.1. Predição das Condições Operacionais do Reator (Modelagem Inversa)

Antes de treinar a rede neural, os dados que serão usados para treinar a rede devem ser obtidos ou gerados. Os dados necessários para o treinamento referem-se às propriedades do polímero produzido sob diferentes condições operacionais e podem ser gerados simulando modelos matemáticos bem definidos para o reator de polimerização. Desta forma, os dados usados para treinar esta rede foram obtidos realizando 350 simulações usando o modelo desenvolvido no Capítulo 3.

Os dados usados para o treinamento foram selecionados usando um planejamento de experimentos fatorial 3<sup>a</sup>, cobrindo a totalidade da faixa operacional do reator. Pontos para o planejamento fatorial foram tomados como os valores inferior, médio e superior de cada variável operacional. A Tabela 5.5 apresenta as faixas operacionais usadas.

Tabela 5.5. Faixa de valores para cada variável operacional.

Variável	Faixa
Concentração de Etileno [% do total alimentado]	35 a 50
Concentração de Inertes [% do total alimentado]	30 a 50
Temperatura de Alimentação [K]	310 a 350
Fluxo de Catalisador [g/s]	0.05 a 0.50
Velocidade Superficial [x Umf]	3 a 6
Porosidade	0.4 a 0.7

Alguns dados gerados pelas simulações caíram além dos limites físicos do reator e foram removidos do conjunto de pontos usados no treinamento. Um número menor de pontos (planejamento fatorial 2<sup>o</sup>) foi testado mas os desvios entre as predições e os dados de simulação foram maiores que 10% enquanto que um máximo de 2% de desvio deve ser esperado para uma boa predição.

Um problema que pode ocorrer com os sistemas de polimerização é que múltiplas respostas são possíveis. Condições operacionais diferentes podem produzir o mesmo tipo de polímero, porém com diferentes produtividades. Portanto, para evitar o problema de múltiplas respostas, a produção de polímero pode ser usada como variável de entrada da

rede para forçar uma solução única. Um esquema de rede neural que foi treinada é apresentada na Figura 5.19.

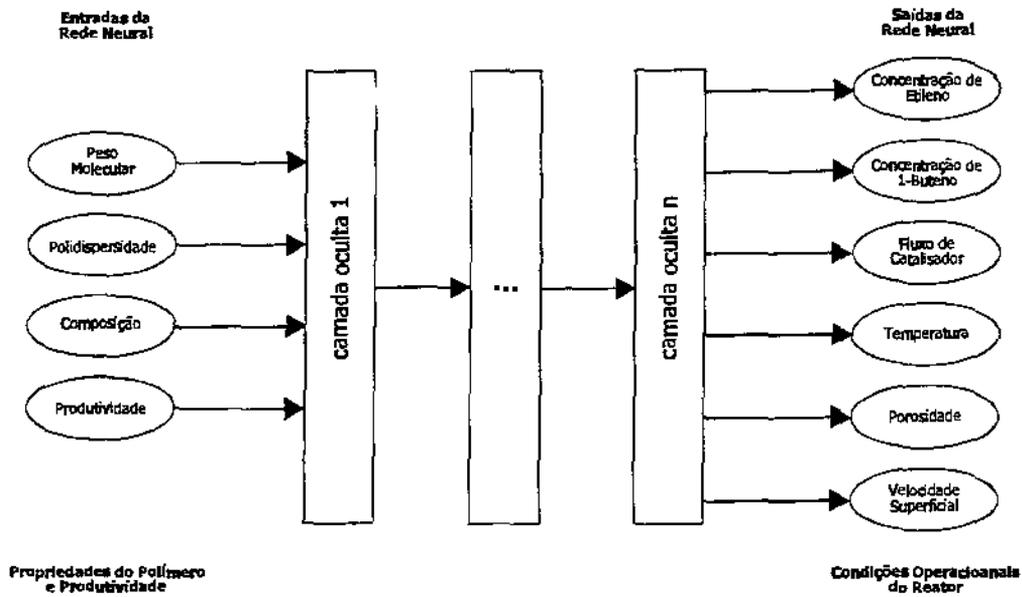


Figura 5.19. Esquema da rede neural

Várias topologias, com 1 a 3 camadas ocultas foram testadas e o melhor resultado foi obtido com uma rede com 3 camadas ocultas com 25, 20 e 20 neurônios, respectivamente na primeira, segunda e terceira camada. Esta foi a menor rede que resultou em erros de predição menores do que 2%. O erro padrão para esta rede foi de 1,38%. As Tabelas 5.6 a 5.8 mostram exemplos típicos da predição feita com as redes neurais.

Devido ao erro de predição obtido para o sistema de redes neurais, ainda se faz necessária uma fase de experimentação em planta piloto para confirmação e refinamento das condições operacionais. A técnica de redes exposta neste trabalho ainda não é capaz e não pretende substituir a fase de teste em planta piloto, mas é de grande utilidade para apontar com certa precisão a condição de operação em que deve-se testar o funcionamento da planta, reduzindo com isto o tempo e recursos gastos com testes de bancada.

Tabela 5.6. Exemplo da predição feita usando redes neurais

Polímero Desejado	Condições Operacionais da Simulação
Mw = 110900 g/mol	Conc. Etileno = 0.3436 mol/L
Polidispersidade = 3,4	Conc. 1-Buteno = 0.1475 mol/L
Composição = 24% de 1-Buteno	Velocidade Superficial = 0.29 m/s
Produção = 7,5 ton/h	Alimentação de Catalisador = 0.075 g/s
	Porosidade = 0.4
Condições Operacionais	Erro de Predição
Predição da Rede Neural	da Rede Neural
Conc. Etileno = 0.3429 mol/L	Conc. Etileno = 0.20 %
Conc. 1-Buteno = 0.1479 mol/L	Conc. 1-Buteno = 0.27 %
Velocidade Superficial = 0.289 m/s	Velocidade Superficial = 0.34 %
Alimentação de Catalisador = 0.0736 g/s	Alimentação de Catalisador = 1,87 %
Porosidade = 0.404	Porosidade = 1,00 %

Tabela 5.7. Exemplo da predição feita usando redes neurais

Polímero Desejado	Condições Operacionais da Simulação
Mw = 99000 g/mol	Conc. Etileno = 0.2907 mol/L
Polidispersidade = 3,3	Conc. 1-Buteno = 0.1246 mol/L
Composição = 24% de 1-Buteno	Velocidade Superficial = 0.232 m/s
Produção = 5.1 ton/h	Alimentação de Catalisador = 0.100 g/s
	Porosidade = 0.7
Condições Operacionais	Erro de Predição
Predição da Rede Neural	da Rede Neural
Conc. Etileno = 0.2908 mol/L	Conc. Etileno = 0.60 %
Conc. 1-Buteno = 0.1250 mol/L	Conc. 1-Buteno = 0.03 %
Velocidade Superficial = 0.233 m/s	Velocidade Superficial = 0.38 %
Alimentação de Catalisador = 0.098 g/s	Alimentação de Catalisador = 1,75 %
Porosidade = 0.699	Porosidade = 0.11 %

Tabela 5.8. Exemplo da predição feita usando redes neurais

Polímero Desejado	Condições Operacionais da Simulação
Mw = 137000 g/mol	Conc. Etileno = 0.4757 mol/L
Polidispersidade = 3,1	Conc. 1-Buteno = 0.0530 mol/L
Composição = 8% de 1-Buteno	Velocidade Superficial = 0.348 m/s
Produção = 22,8 ton/h	Alimentação de Catalisador = 0.500 g/s
	Porosidade = 0.50
Condições Operacionais	Erro de Predição da Rede Neural
Predição da Rede Neural	
Conc. Etileno = 0.4786 mol/L	Conc. Etileno = 0.62 %
Conc. 1-Buteno = 0.0540 mol/L	Conc. 1-Buteno = 2,00 %
Velocidade Superficial = 0.350 m/s	Velocidade Superficial = 0.07 %
Alimentação de Catalisador = 0.503 g/s	Alimentação de Catalisador = 0.59 %
Porosidade = 0.501	Porosidade = 0.14 %

### 5.5.2. Dificuldades no Treinamento da Rede Neural

Os testes iniciais foram feitos com a rede esquematizada na Figura 5.20.

Como várias condições operacionais podem produzir o mesmo tipo de resina, os resultados de predição para os dados de teste e mesmo para vários dados de treinamento não reproduziram bem as condições operacionais esperadas. Neste caso a rede neural apresentaria uma falha considerável se apenas os valores numéricos forem analisados. Numa análise mais profunda dos resultados verificou-se que a predição da rede neural não estava incorreta, mas apontava para uma condição de operação que poderia produzir o polímero com as propriedades requeridas pelo teste, mas que não era a condição operacional que estava sendo esperada (se considerado o conjunto de dados de teste da rede). Um exemplo é mostrado na Tabela 5.9.

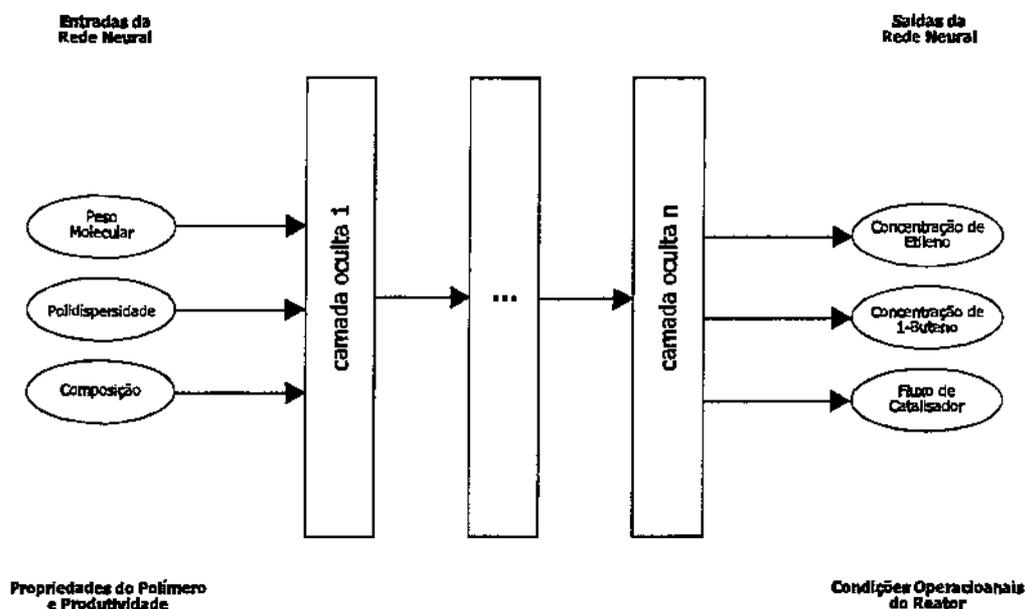


Figura 5.20. Esquema da rede neural testada inicialmente.

Tabela 5.9. Predição de condição operacional para o reator.

Polímero	Condição Operacional Esperada	Condição Operacional Predita
113600 g/mol	Conc.Etileno = 0.362 mol/L	Conc.Etileno = 0.364 mol/L
3,16 Polidispersidade	Conc.Buteno = 0.090 mol/L	Conc.Buteno = 0.092 mol/L
16% de 1-Buteno na Cadeia	Quant.Catalisador = 0.15 g/s	Quant.Catalisador = 0.38 g/s

Como pode ser observado na Tabela 5.9, a condição operacional predita pela rede é diferente se analisada a quantidade de catalisador que deve ser alimentado ao reator. Porém se um erro de 5% fosse admitido para o peso molecular observado a partir da simulação com as condições operacionais obtidas, então tanto a condição operacional esperada, quanto a predita pela rede resultariam na mesma resina polimérica. A sua produtividade pode ser maior ou menor dependendo da quantidade de catalisador utilizado, porosidade do reator e da velocidade superficial imposta ao gás alimentado ao reator.

Desta forma resolveu-se inserir como variável de entrada para a rede a produção desejada de polímero, além das características básicas do polímero, de forma a tentar baixar o erro para menos de 1% (erro para o peso molecular observado a partir da simulação com as condições operacionais obtidas através da rede neural). A Figura 5.21 mostra o esquema da

rede testado para solucionar o problema descrito e a Tabela 5.10 mostra a faixa de variação do conjunto de dados.

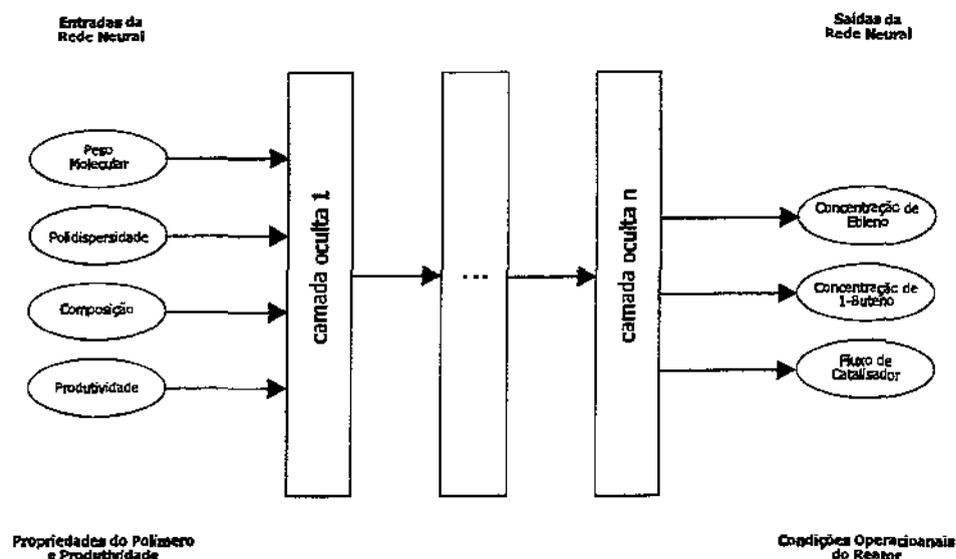


Figura 5.21. Esquema da rede neural.

Tabela 5.10. Faixa de variação do conjunto de dados de entrada

Parâmetros da Rede Neural	Faixa de Variação Estudada
Peso Molecular médio ponderal [g/mol]	77500 a 142000
Incorporação de 1-Buteno na Cadeia (% molar)	8 a 34
Produção de Polietileno [ton/h]	3,0 a 23,6

Os resultados de predição das condições operacionais do reator de leito fluidizado para produção de polietileno foram significativamente melhores com a introdução da produção de polímero como variável de entrada da rede. Inserindo esta nova variável, o erro de predição baixou para menos de 1% (erro para o peso molecular observado a partir da simulação com as condições operacionais obtidas através da rede neural). Este resultado foi obtido com uma rede neural contendo 8 neurônios na camada oculta.

O erro nas predições das condições operacionais (concentrações e quantidade de catalisador) não passaram de 1,5% para as concentrações de reagentes e de 8% para o catalisador (Figuras 5.22 a 5.24).

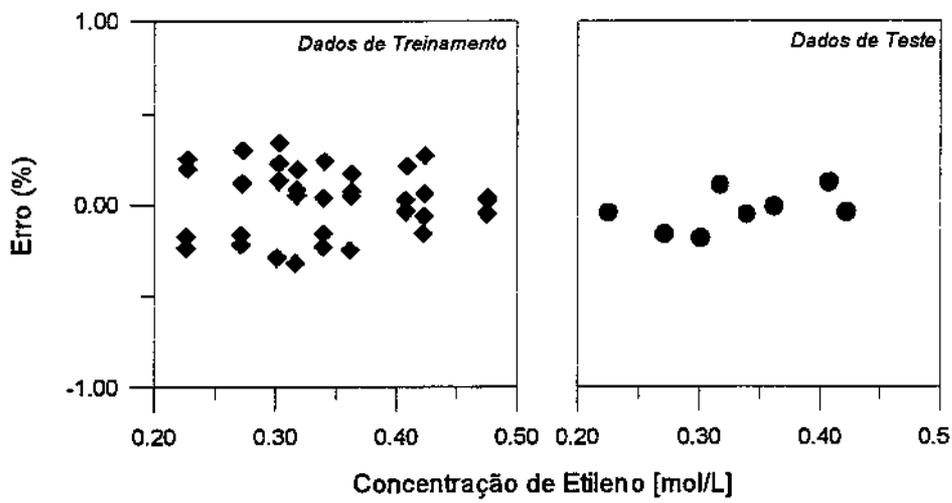


Figura 5.22. Distribuição de erro para a predição da concentração de etileno.

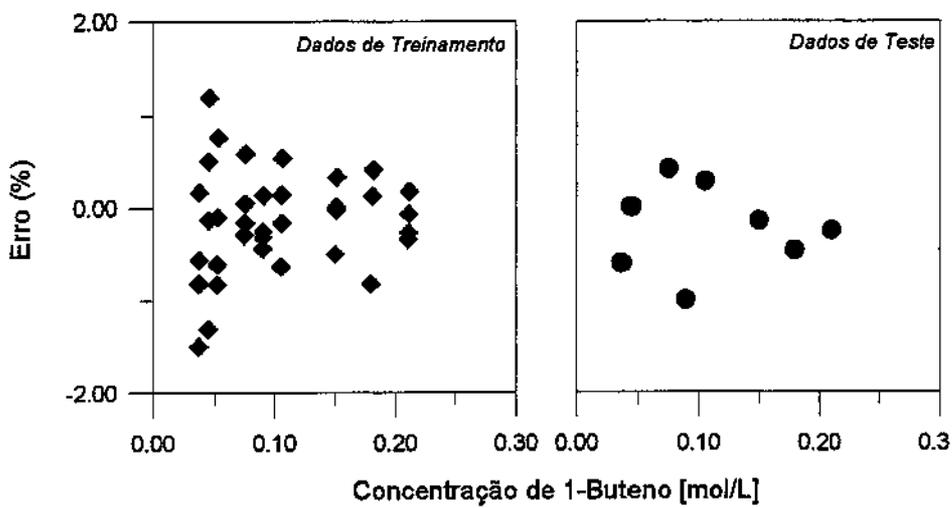


Figura 5.23. Distribuição de erro para a predição da concentração de 1-buteno.

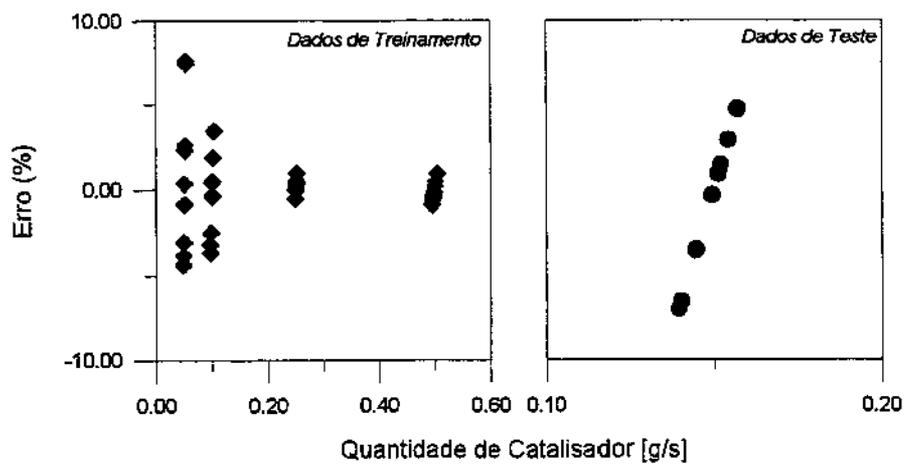


Figura 5.24. Distribuição de erro para a predição da quantidade de catalisador.

O índice de fluidez, densidade e polidispersidade podem ser utilizados como conjunto alternativo de entrada para a predição das condições iniciais. O índice de fluidez é muitas vezes utilizado na indústria em substituição ao valor do peso molecular médio ponderal ( $M_w$ ) por ser uma correlação derivada do peso molecular e é mais fácil de ser obtido experimentalmente. O mesmo ocorre para a densidade que é uma propriedade relacionada à quantidade de comonomero incorporado na cadeia polimérica.

A predição das condições operacionais a partir destas variáveis alternativas pode ser muito útil para o desenvolvimento de novas resinas, pois industrialmente as resinas de polietileno são especificadas principalmente através de sua densidade e índice de fluidez. Os resultados dos erros de estimativa para estas predições são mostradas nas Figuras 5.25 e 5.26.

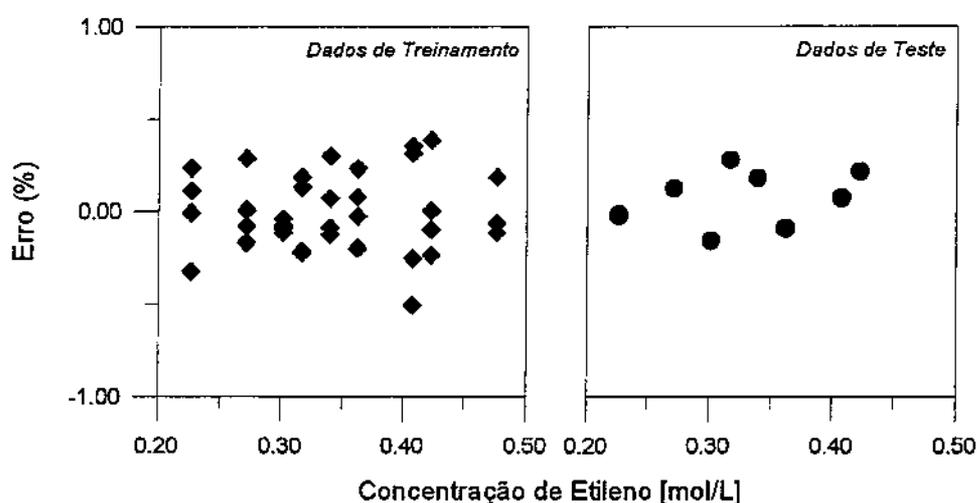


Figura 5.25. Distribuição de erro para a predição da concentração de etileno.

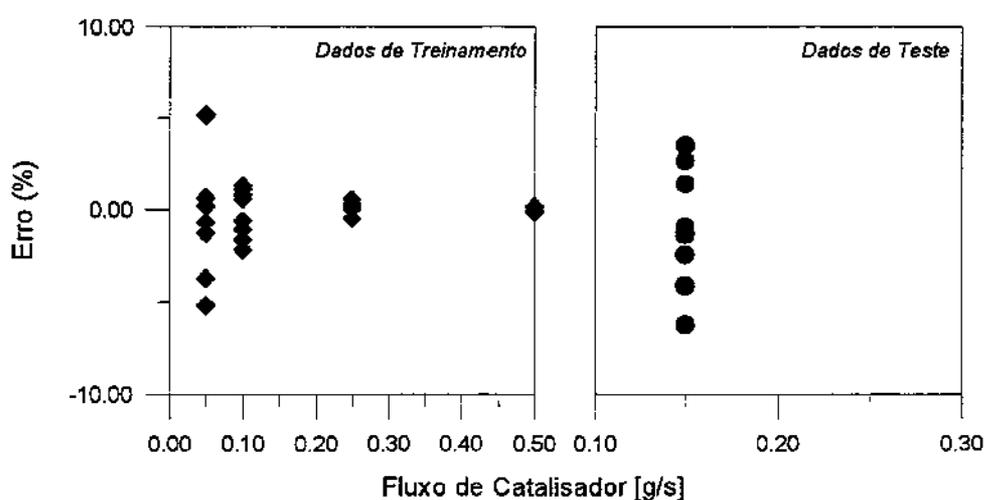


Figura 5.26. Distribuição de erro para a predição da quantidade de catalisador.

Como pode ser notado comparando-se as Figuras 5.22 e 5.25 e Figuras 5.24 e 5.26, as previsões usando as variáveis alternativas, índice de fluidez e densidade, geram erros de estimativa menores do que das variáveis: peso molecular e incorporação de comonômero na cadeia polimérica.

Esta rede é capaz de prever muito bem as condições de alimentação do gás, porém falha na previsão da quantidade de catalisador empregado no processo, pois a previsão das condições para fluxo de catalisador menor do que 0.15 g/s tem erros de até 5%. Para solucionar este problema, pode-se utilizar a aplicação de redes neurais paralelas, dividindo o sistema de previsão apresentado na Figura 5.21 em duas redes paralelas. A primeira rede seria responsável pela previsão das condições operacionais relativas à concentração de alimentação dos gases reagentes e a segunda rede seria responsável pela previsão da quantidade de catalisador que deve ser alimentado ao reator. A Figura 5.27 mostra um esquema do sistema de redes proposto.

Este sistema de previsão teria como desvantagem inicial o maior tempo de treinamento da rede, uma vez que duas redes, ao invés de uma estariam sendo treinadas. Porém, os melhores resultados de previsão compensam esta desvantagem inicial, especialmente com a quantidade de catalisador alimentado, a qual teve um erro máximo de 3% (Figura 5.28).

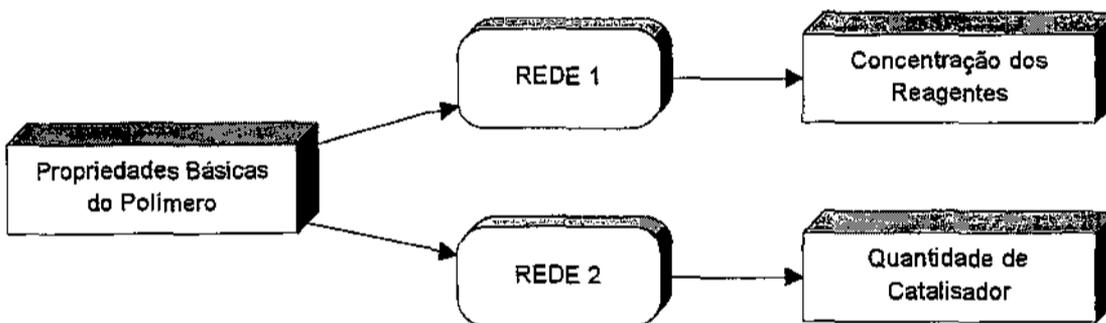


Figura 5.27. Esquema de redes neurais paralelas.

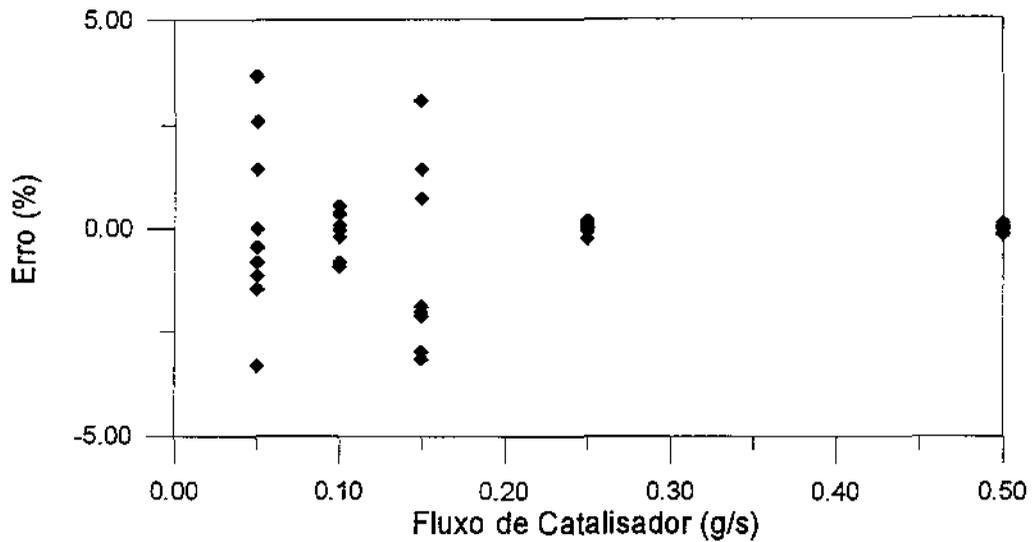


Figura 5.28. Distribuição de erro para a predição da quantidade de catalisador.

Uma predição mais completa das condições operacionais foi feita, aumentando a quantidade de variáveis de saída (condições operacionais) a serem preditas conforme mostrado na Figura 5.29.

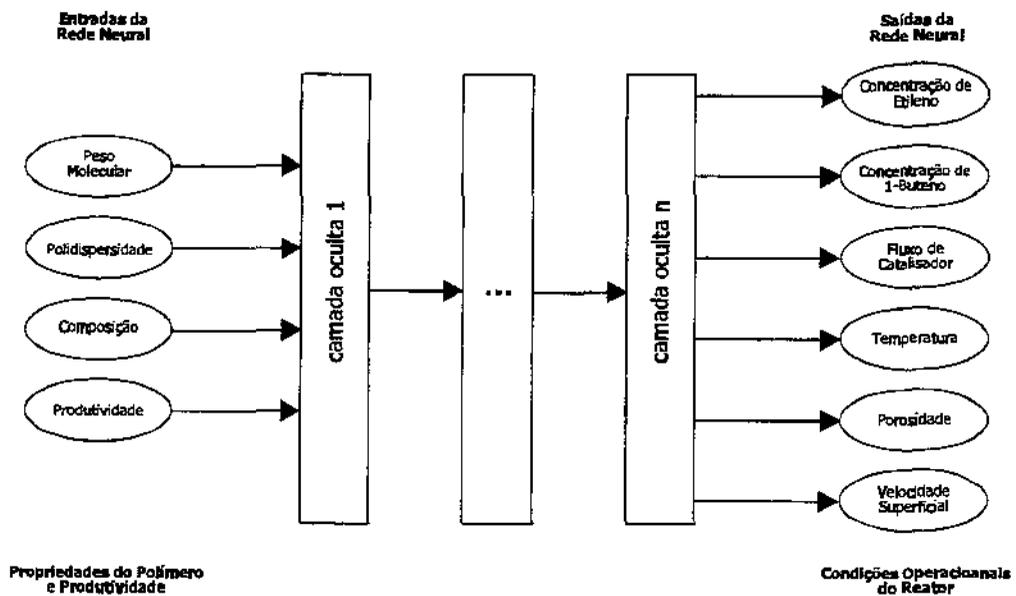


Figura 5.29. Esquema da rede neural

Esta predição pode retornar erros significativos devido a grande não linearidade do sistema. Testes usando redes com uma a três camadas ocultas, variando de 8 a 25 neurônios nas camadas, retornam erros de predição da ordem de até 30% para alguns pontos, em

especial para as predições de velocidade superficial e quantidade de catalisador. As Figuras 5.30 e 5.31 mostram a distribuição de erros obtidos para o sistema amostral.

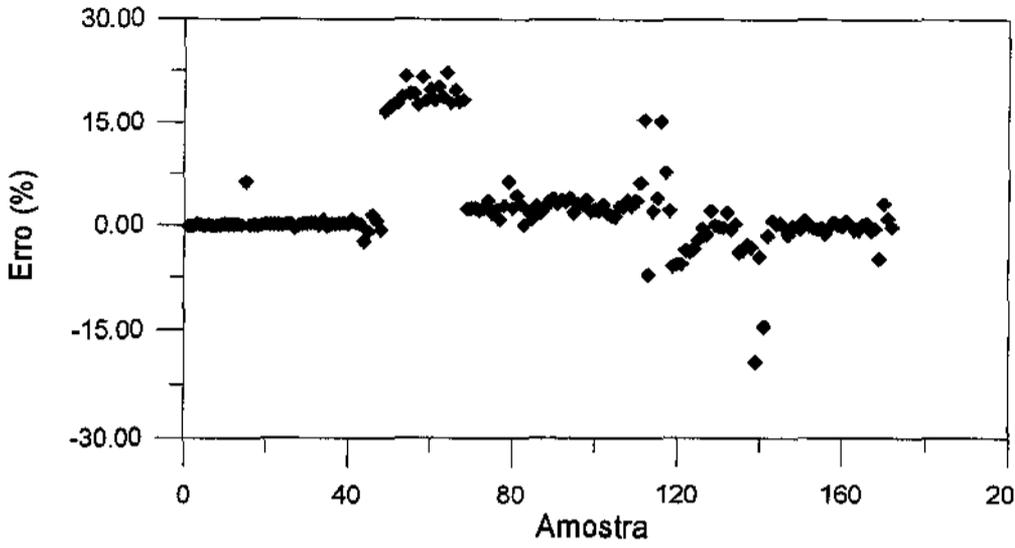


Figura 5.30. Distribuição de erro para velocidade superficial usando rede de topologia 25/20.

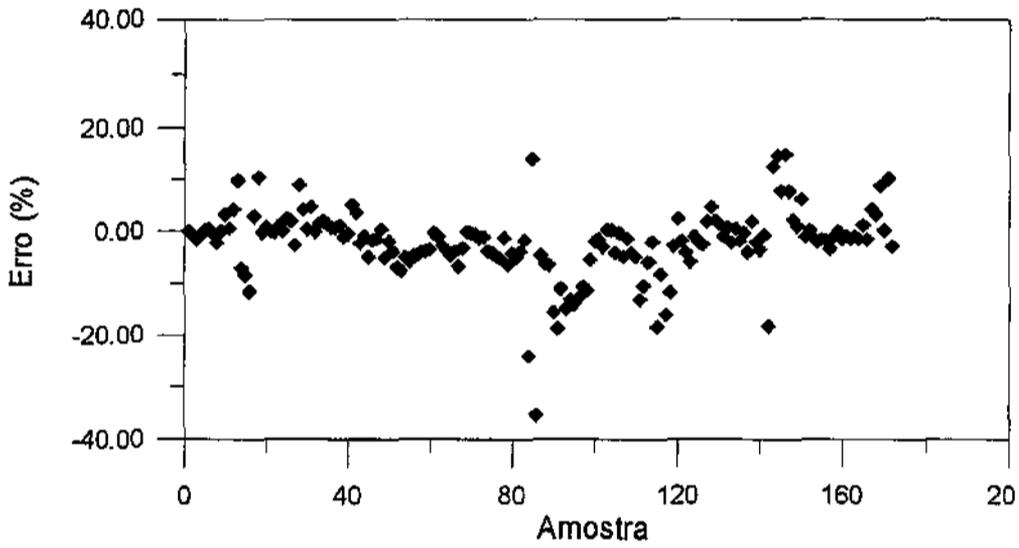


Figura 5.31. Distribuição de erro para quantidade de catalisador alimentado usando rede de topologia 25/20.

A técnica de dividir a rede em várias redes paralelas também não surtiu o efeito desejado pois as cinco variáveis são muito interdependentes, o que torna a divisão da rede não eficiente.

A solução deste problema foi encontrada modificando dois pontos principais. Um planejamento experimental do tipo fatorial foi incrementado pela introdução de pontos obtidos randomicamente, o que por si só já melhora significativamente as predições. Foi observado que o treinamento da rede com pontos de planejamento experimental tende a viciar os resultados de predição.

Durante os testes com a rede neural foi detectado que a velocidade superficial e a taxa de alimentação de catalisador mostraram ser as variáveis que apresentaram maiores problemas de predição. Em uma primeira instância, a velocidade superficial foi assumida como o número de vezes que esta era maior do que a velocidade de mínima fluidização ( $U_0 = x.U_{mf}$ ) mas esta abordagem não se provou boa, uma vez que os erros de predição foram altos (maiores que 20%). Modificando o valor da velocidade superficial de  $x.U_{mf}$  para o seu valor em m/s, os erros de predição diminuíram para um máximo de 5%. A Tabela 5.11 apresenta os erros para alguns pontos de teste antes e depois da modificação na velocidade superficial.

Tabela 5.11. Erros nas predições da rede neural para a velocidade superficial.

Velocidade Superficial	Antes da modificação		Depois da modificação	
	Predição da RN	Erro (%)	Predição da RN	Erro (%)
0.348	0.291	16,31	0.347	0.17
0.348	0.241	30.51	0.348	0.09
0.174	0.222	27,58	0.174	0.16
0.232	0.243	4,83	0.233	0.60
0.232	0.189	18,28	0.230	0.67

Outra dificuldade notada foi em relação a alimentação de catalisador. As predições para valores pequenos eram muito ruins (acima de 30% de erro) enquanto que as predições para taxas altas eram melhores, não excedendo 5%. Uma vez que a taxa de alimentação é uma condição operacional crítica para o processo, afetando tanto a produção quanto o peso molecular, então os erros de predição da rede para esta variável não devem ser maiores do que 2%, caso contrário a aplicação da rede não será interessante.

As predições melhoraram quando mais dois níveis de valores foram adicionados ao planejamento fatorial desta variável. Usando 5 níveis de valores para a alimentação de

catalisador, as predições melhoram e um máximo de 2% de erro de predição foi obtido. A Tabela 5.12 apresenta os erros antes e depois do aumento do número de níveis para a taxa de alimentação de catalisador.

Tabela 5.12. Erros nas predições da rede neural para a alimentação de catalisador.

Alimentação de Catalisador	Antes da modificação		Depois da modificação	
	Predição da RN	Erro (%)	Predição da RN	Erro (%)
0.500	0.526	5.30	0.501	0.22
0.150	0.181	20.74	0.151	0.37
0.500	0.481	3,75	0.505	0.98
0.100	0.113	12,93	0.098	1,75
0.100	0.121	20.59	0.100	0.05

A melhor topologia encontrada para a rede, que baixou os erros para 2%, foi obtida com três camadas ocultas contendo respectivamente 25, 20 e 20 neurônios na primeira, segunda e terceira camadas ocultas.

### 5.5.3. Extensão da Rede Neural para Predição das Condições Operacionais do Reator a partir das Propriedades de Uso Final do Polímero

A aplicação da rede neural pode ser estendida para determinar as propriedades básicas do polímero a partir das propriedades finais requeridas, como mostrado na Figura 5.18 (Rede Neural 1). A rede 1 é uma série de redes diferentes. Como existem  $x$  propriedades finais que podem ser especificadas, então  $x$  redes neurais devem existir de forma a predizer as propriedades básicas do polímero com qualquer uma das propriedades finais que podem ser especificadas.

Deve ser observado que não é possível escolher muitas propriedades finais diferentes, pois como estas propriedades estão relacionadas à estrutura molecular do

polímero e ao peso molecular então sem a adição de aditivos específicos teremos, em geral, um grau de liberdade de escolha de duas propriedades finais para o polímero. Sendo que a partir destas duas propriedades todas as outras serão automaticamente definidas uma vez que serão correlacionadas à mesma estrutura e peso molecular.

Para o caso estudado (produção de polietileno), a rede 1 necessita apenas de uma camada oculta com 8 neurônios, para realizar predições com erros de 0.01 a 0.1% e portanto pode-se dizer que praticamente não existe um erro de predição entre as propriedades finais requeridas e as propriedades básicas do polímero.

A partir das predições das propriedades básicas do polímero é possível usar redes neurais para prever as outras propriedades finais do polímero relacionadas à estrutura molecular predita pela rede 1, sendo que estas redes neurais podem ser treinadas com dados obtidos pela aplicação da teoria apresentada no Capítulo 4 e no Apêndice A. A topologia usada para estas redes neurais foi de uma camada oculta com 8 neurônios na camada. Esta topologia foi suficiente para prever as propriedades finais com erros menores que 0.1%. O treinamento destas redes foi rápido (menos de 10 minutos cada). Alternativamente um algoritmo de predição que utilize interação de grupos pode ser usado para estimar estas propriedades finais.

A técnica pode ser exemplificada com o seguinte caso: se for necessário para um processo um grau de cristalinidade de 0.81 em vista à qualidade de seu produto e uma viscosidade de fluidez de 762000 N.s/m<sup>2</sup> a 300 K para as condições ótimas de seu processo, a rede 1 irá gerar as propriedades básicas deste polímero que são mostradas na Tabela 5.13.

Tabela 5.13. Predição das propriedades básicas do polímero (polietileno)

Propriedades Requeridas	Propriedades Básicas Obtidas
Cristalinidade = 0.81	Peso molecular = 110900 g/mol
Viscosidade à 300 K = 762000 N.s/m <sup>2</sup>	Incorporação de 1-buteno = 0.24

Definindo-se uma produção horária para esta resina, a rede 2 pode ser usada para a predição das condições operacionais para o reator de leito fluidizado (Tabela 5.14).

Comparando os resultados gerados pela predição e os resultados das simulações nas quais o banco de dados para o treinamento das redes foram baseados, o erro de predição para o caso da Tabela 5.14 é de 0.2%, 0.3%, 0.4% e 1,8% respectivamente para a estimativa

da concentração de etileno, concentração de 1-buteno, velocidade superficial dos gases e fluxo de catalisador. Estas predições podem ser usadas com bons resultados como base para experimentação e refinamento das condições operacionais em planta piloto.

Tabela 5.14. Predição das condições operacionais do reator a partir das propriedades básicas do polímero (polietileno)

Propriedades Requeridas		Propriedades Básicas	
Cristalinidade	0.81	Peso Molecular	110900 g/mol
Viscosidade à 300 K	762000 N.s/m <sup>2</sup>	Incorporação de 1-buteno	0.24
		Polidispersidade	3,4
		Produção	7,5 ton/h
Condições Operacionais Reais		Condições Operacionais Estimadas	
Conc. Etileno	0.3436 mol/L	Conc. Etileno	0.3429 mol/L
Conc. 1-Buteno	0.1475 mol/L	Conc. 1-Buteno	0.1479 mol/L
Velocidade Superficial	0.29 m/s	Velocidade Superficial	0.289 m/s
Porosidade do Leito	0.40	Porosidade do Leito	0.404
Quantidade de Catalisador	0.075 g/s	Quantidade de Catalisador	0.0736 g/s

## 5.6. Aplicação da Metodologia para outros Polímeros

O caso de estudo utilizado neste trabalho foi aplicado à obtenção de polietilenos produzidos em reatores de leito fluidizado. Porém o sequenciamento de redes neurais apresentado neste trabalho pode ser utilizado para outros polímeros e tipos de reatores, desde que algumas mudanças sejam feitas. As redes devem ser treinadas de forma a predizer as correlações entre as propriedades finais do novo polímero e suas propriedades estruturais básicas.

A rede usada para definir as condições operacionais do reator deve ser treinada com os resultados de dados experimentais ou com dados de simulações de modelos matemáticos que representem bem o reator utilizado na polimerização. Um bom planejamento experimental deve ser realizado para gerar os dados e devem conter todas as variáveis operacionais envolvidas.

## 5.7. Conclusões

As redes neurais tem uma boa aplicabilidade para os sistemas de polimerização, fazendo previsões com erros de pequena ordem. O procedimento apresentado nesta tese, utilizando as redes neurais para estimar as condições operacionais dos reatores de polimerização a partir das propriedades finais desejadas para um polímero pode significar um grande avanço para a indústria, pois além de fazer previsões muito boas (não ultrapassando 5% de erro) podem valer como sistema de otimização do processo de desenvolvimento de novas resinas, o que pode ser traduzido como grande economia para a indústria, rapidez no desenvolvimento e maior competitividade frente ao mercado.

O trabalho desenvolvido neste capítulo foi publicado no seguinte artigo:

- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Application of Neural Networks on the Definition of the Operational Conditions of Fluidized Bed Polymerization Reactors. *Polymer Reaction Engineering*, 10(3), 181-192, 2002.

## **6.1. Modelagem do Reator de Leito Fluidizado**

O modelo do reator de leito fluidizado desenvolvido neste projeto se adequou bem aos dados publicados em patentes industriais e portanto pode ser considerado viável, sendo uma boa contribuição para o meio acadêmico e industrial que poderão utilizar este modelo em simulações. Seu uso permite diversos tipos de análises com relação ao comportamento do reator de leito fluidizado em estado estacionário, podendo ser usado para gerar dados confiáveis sobre o reator e o polímero sendo gerado.

Foi verificado que a incorporação dos gradientes de massa e energia no interior da partícula ao modelo não é necessário, pois se operado nas condições utilizadas na indústria, o gradiente intrapartícula será desprezível. O breve período em que se observa um gradiente considerável, é muito pequeno em relação ao tempo de residência da partícula no reator e não é suficiente para ter alguma influência na polimerização (produtividade e características do polímero).

É importante salientar que alguns parâmetros como o coeficiente de transferência de massa e o coeficiente de transferência de energia podem necessitar de pequenos ajustes para adequar melhor as saídas do modelo com o comportamento real do reator.

Diferentes reatores de pré-polimerização podem ser acoplados ao sistema de reação e sua influência estudada, sendo que o modelo proposto para o reator de leito fluidizado permite que se apresente as informações do polímero vindo do pré-polimerizador como entradas para o modelo do leito fluidizado.

## **6.2. Aplicações com a Modelagem Molecular**

A modelagem molecular e as técnicas de funções aditivas podem contribuir muito para a simulação dos sistemas de polimerização. As simulações de sistemas de polimerização

até o presente momento chegam, em geral, ao ponto de informar qual o peso molecular, densidade e outras poucas informações sobre o polímero sendo produzido. Com a integração das técnicas de caracterização das propriedades dos polímeros aos modelos de reatores químicos, estes podem gerar um conhecimento mais profundo do sistema de polimerização pois trazem informações complementares e muito importantes no que diz respeito à aplicabilidade da resina sendo produzida.

Em trabalhos futuros, esta teoria poderá ser aplicada para achar um polímero com uma propriedade desejada e servirá de base para otimizar um reator de polimerização de forma a obter um polímero com uma estrutura pré-determinada.

### 6.3. Aplicação com Redes Neurais

As redes neurais tem uma boa aplicabilidade para os sistemas de polimerização, fazendo previsões com erros de pequena ordem. Várias utilizações com redes neurais foram testadas: em substituição ao modelo fenomenológico e em otimização via modelagem inversa.

As redes neurais podem facilmente reproduzir os resultados do modelo fenomenológico, utilizando uma rede simples com uma camada oculta e poucos neurônios (de 5 a 10), podendo ser usado como *set-point* ou *target* (alvo) em controle do curso da polimerização. As redes podem também ser usadas na previsão das propriedades do polímero a partir das condições operacionais do reator com erros que não ultrapassam 1%. Este esquema de previsão também pode ser estendido para prever as propriedades finais do polímero.

Numa aplicação mais nobre das redes neurais, estas podem servir como otimizador do processo, estimando as condições operacionais dos reatores de polimerização a partir das propriedades finais desejadas para um polímero (modelagem inversa). Esta aplicação pode significar um grande avanço para a indústria, pois além de fazer previsões muito boas (não ultrapassando 5% de erro) podem ser utilizadas como sistema de otimização do processo de desenvolvimento de novas resinas, o que pode ser traduzido como grande economia para a indústria, rapidez no desenvolvimento e maior competitividade frente ao mercado.

## 6.4. Artigos Publicados

O trabalho desenvolvido gerou a publicação dos seguintes artigos:

- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Heterogeneous Modeling for Fluidized Bed Polymerization Reactor. *Chemical Engineering Science*, 56(3): 963-969, 2001.
- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Fluidized Bed Reactor for Polyethylene Production. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(2): 321-332, 2001.
- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Heterogeneous Modeling of Fluidized Bed Polymerization Reactors. Influence of Mass Diffusion into the Polymer Particle. *Computers & Chemical Engineering*, 26(6), 841-848, 2002.
- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Application of Neural Networks on the Definition of the Operational Conditions of Fluidized Bed Polymerization Reactors. *Polymer Reaction Engineering*, 10(3), 181-192, 2002.
- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Development of Polymer Resins using Neural Networks. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12(3), 164-170, 2002.
- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Fluidized Bed Reactor with Prepolymerization System and Its Influence on Polymer Physicochemical Characteristics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, enviado para publicação.
- FERNANDES, F.A.N., LONA, L.M.F. & PENLIDIS, A. Application of Neural Networks on the Definition of the Operational Conditions of Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate. *Chemical Engineering and Technology*, enviado para publicação.
- FERNANDES, F.A.N. & LONA, L.M.F. Application of Neural Networks on Polymerization Processes. Definition of the Reactor's Operating Conditions from the Specifications of the Polymer's End-User Properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, enviado para publicação.



**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE POLÍMEROS**

As propriedades dos materiais podem ser divididas em três categorias distintas: propriedades intrínsecas, propriedades de processamento e propriedades de produto, sendo que estas propriedades estão correlacionadas umas com as outras. As propriedades intrínsecas se referem à substância, as propriedades de produto se referem à entidade e as propriedades de processamento se referem a uma posição intermediária entre as duas últimas. As propriedades podem depender, em alguns casos, do tamanho e forma da peça produzida.

As propriedades intrínsecas são derivadas de uma medida quase que exata. As propriedades de processamento são combinações de algumas propriedades intrínsecas, as quais podem ser utilizadas para determinar a possibilidade de processamento do material e a eficiência do processo escolhido. Durante o processamento dos materiais poliméricos um certo número de novas propriedades podem ser adicionadas (como forma, orientação, tamanho), sendo que a combinação das propriedades intrínsecas com a propriedades “adicionadas” resultam nas propriedades de produto.

Deve-se salientar que a sensibilidade dos polímeros frente as condições de processamento é muito maior do que para qualquer outro tipo de material. Isto ocorre porque a composição química do polímero implica em propriedades diferentes em função de sua estrutura física (orientação, cristalinidade, peso molecular, etc.) e a estrutura física do polímero pode sofrer modificações dependendo do processamento a que for submetido.

As propriedades de processamento são baseadas nos aspectos reológicos do material. Estas propriedades são importantes porque durante o processamento dos polímeros vários processos se utilizam destas propriedades, como os processos de transporte de material, o condicionamento do material (geralmente feito por aquecimento em moldes), a formação das peças e a fixação do material em uma forma final. Em todos estes processos, o material sofre mudanças na temperatura e nas forças internas e externas.

As propriedades de produto são consideradas como as das mais importantes, pois se referem à forma final e comportamento das peças produzidas. Estão relacionadas com as

propriedades mecânicas (quebra, dureza, resistência a impacto, fadiga, etc), propriedades ambientais (resistência ao envelhecimento) e as propriedades de forma da peça.

Do ponto de vista molar, as propriedades dos polímeros podem ser divididas em três categorias: propriedades coligativas, propriedades aditivas e propriedades constitutivas.

As propriedades coligativas dependem única e exclusivamente do número de moles da substância. Propriedades coligativas reais só ocorrem em gases ideais ou soluções ideais. São exemplos de propriedades coligativas o aumento no ponto de ebulição, a redução da pressão de vapor, a redução no ponto de congelamento e a pressão osmótica (propriedades osmóticas).

As propriedades aditivas são aquelas em que seu valor é igual à soma dos valores dos seus átomos constituintes. Somente a massa molecular é estritamente aditiva. Outras propriedades como o volume molar, refração molar, energia de formação molar e capacidade calorífica molar, podem ser consideradas propriedades aditivas com uma boa aproximação da realidade.

As propriedades constitutivas são relacionadas à constituição da molécula. Podem ser consideradas propriedades constitutivas a absorção seletiva de luz, absorção de ressonância magnética, etc.

Para as classes dos polímeros, a modelagem molecular nos traz a teoria do princípio de adição. A partir das funções aditivas é possível fazer estimativas bastante precisas de várias outras características importantes dos polímeros.

## A.1. Funções Aditivas

O princípio da adição diz que uma grande quantidade de propriedades pode ser estimada por um somatório que pode ser calculado via o número de átomos, grupos ou tipo de ligação da molécula. Seu valor é sempre expresso por mol de substância (Van Krevelen, 1990; Bicerano, 1992).

$$\{F\} = \sum_i N_i \{F_i\} \quad \text{A.1}$$

$N_i$  tipo de contribuição

(F)	propriedade molar
(F)	valor da contribuição para a propriedade aditiva

Devido ao tipo de estrutura sequencial que os polímeros apresentam, a técnica do princípio de adição é ideal para a aplicação com polímeros. Os grupos terminais não influenciam muito nas propriedades dos polímeros.

As discrepâncias entre os valores estimados pelo princípio da adição e valores experimentais são ocasionadas pelas interações inter e intramoleculares mais complexas. As interações intramoleculares estão ligadas com a torção oscilante do esqueleto molecular (*steric hindrance*), com a rotação de grupos laterais e à conjugação de elétrons- $\pi$  (ressonância) entre ligações duplas e grupos aromáticos. Já a interação intermolecular está ligada com o entrelaçamento entre ramificações laterais longas, à rede física formada pela ligação via pontes de hidrogênio e encaixe entre moléculas.

Os métodos aditivos são divididos em três categorias: contribuição atômica, contribuição de grupos e contribuição de ligações. As contribuições atômicas são propriedades calculadas com base nos átomos que compõem a molécula. As contribuições de grupos são parte de um modelo mais sofisticado que se baseiam no tipo de grupo funcional que está presente na molécula e na valência associada à estrutura dos grupos. As contribuições de ligações são baseadas nas propriedades que são influenciadas pelas diferentes ligações entre átomos (carbono-carbono, carbono-oxigênio, etc.).

Podemos definir 7 tipos de classes aditivas, cada uma ligada a um tipo de característica dos polímeros. As classes aditivas podem ser divididas em:

- I. Fundamentais ou Exatas – são baseadas na massa e no volume dos átomos.  
Independem de temperatura e idade da molécula
- II. Transição de Fase e Estado
- III. Forma de Energia Interna
- IV. Interação entre Polímeros e Líquidos ou Gases, como solubilidade, repulsão e molhabilidade
- V. Fenômenos Elásticos e Mobilidade Molecular, relativos às propriedades elasto-mecânicas, viscosas e reológicas.
- VI. Fenômenos Eletromagnéticos

## VII. Estabilidade Térmica e Degradação

**A.2. Propriedades Fundamentais***Massa de Unidade Molar*

É a mais simples função aditiva, pois se baseia no somatório das massa dos átomos que compõe a estrutura molar do polímero. É baseada na lei de conservação das massas.

$$\{M\} = \sum_i N_i \cdot \{M_i\} \quad \text{A.2}$$

$\{M\}$  massa molecular da estrutura

Para copolímeros a equação A.2 deve levar em consideração as frações mássicas dos diferentes monômeros:

$$\{M\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{M_{j,i}\} \quad \text{A.3}$$

$i$  índice da estrutura de contribuição

$j$  índice do monômero

*Número de Átomos no Backbone da Unidade Molar*

É o somatório do número de átomos que irão compor o esqueleto principal da estrutura do polímero.

$$\{Z\} = \sum_i N_i \cdot \{Z_i\} \quad \text{A.4}$$

$\{Z\}$  número de átomos no esqueleto do polímero

Para copolímeros:

$$\{Z\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{Z_{j,i}\} \quad \text{A.5}$$

### Volume de van der Walls da Unidade Molar

O volume de van der Walls é o volume de espaço que o polímero ocupa e que é impenetrável a outras moléculas.

$$\{V_w\} = \sum_i N_i \cdot \{V_{w_i}\} \quad \text{A.6}$$

Seu valor é calculado com base no volume formado pelas superfícies exteriores das esferas de raio igual ao raio atômico dos elementos envolvidos na estrutura molecular e nas distâncias constantes entre os centros das esferas dos átomos que estão ligados quimicamente (Bondi, 1964, 1968; Slonimskii et al., 1970; Askadskii, 1987). Para uma estrutura qualquer a contribuição individual para  $V_w$  é dado por:

$$V_{w,A} = N_A \left[ \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum \pi \cdot h_i^2 \left( R - \frac{h_i}{3} \right) \right] \quad \text{A.7}$$

$$h_i = R - \frac{l_i}{2} - \frac{R^2}{2l_i} + \frac{r_i^2}{2l_i} \quad \text{A.8}$$

$N_A$	numero de Avogadro
$r_i$	raio do átomo $i$ ligado por covalência ao átomo A
$R$	raio do átomo A
$l_i$	distância da ligação covalente entre os átomos A e $i$

Para copolímeros:

$$\{V_w\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{V_{w,j,i}\} \quad \text{A.9}$$

Valores típicos para o volume de van der Walls para polímeros podem variar de 20.5 cm<sup>3</sup>/mol (polietileno) até 184.1 cm<sup>3</sup>/mol (polioctadeceno).

### Massa Molecular do Polímero

É a massa molecular média do polímero.

$$\bar{M} = p \cdot \{M\} \quad \text{A.10}$$

$p$	numero de unidades estruturais repetidas na molécula
$\{M\}$	massa molecular da estrutura

$p$  é sempre medido ou estimado por simulações do desenvolvimento do polímero. O número de massa molecular, assim como o valor de  $p$  é sempre um número médio, pois os polímeros são polidispersos.

### Razões de Distribuição

Devido a sua natureza polidispersa os polímeros possuem um índice de polidispersão chamado polidispersidade, que é um valor que caracteriza a curva de distribuição dos pesos moleculares do polímero. Várias correlações existem entre a polidispersidade e os vários tipos de pesos moleculares médios.

$$Q = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{A.11}$$

$$Q^{1.75} = \frac{M_z}{M_n} \quad \text{A.12}$$

$$Q^{0.75} = \frac{M_v}{M_n} = \frac{1-a}{2} + \frac{1+a}{2} Q \quad \text{A.13}$$

$a$	expoente da equação de Mark-Houwink
$M_n$	peso molecular médio numérico
$M_w$	peso molecular médio ponderal
$M_v$	peso molecular médio viscoso
$M_z$	peso molecular médio z
$Q$	polidispersidade

### Massa Molecular Crítica

A massa molecular crítica ( $M_{cr}$ ) é o valor de  $M_w$  no qual a viscosidade de derretimento do polímero (em função de  $M_w$ ) muda drasticamente.

$M_w < M_{cr}$	viscosidade de derretimento $\propto M_w$
$M_w > M_{cr}$	viscosidade de derretimento $\propto M_w^{3,4}$

Geralmente  $M_{cr}$  varia entre  $10^3$  até  $10^5$ , dependendo do polímero

### Comprimento de Cadeia Crítico

O comprimento de cadeia crítica ( $Z_{cr}$ ) é proporcional a massa molecular crítica ( $M_{cr}$ ). Geralmente  $Z_{cr}$  varia entre 50 a 1000.

## A.3. Propriedades de Transição de Fase e Estados de Fase

### Função Molar de Transição Vítrea

Definido por Van Krevelen & Hoftyzer (1976).

$$\{Y_g\} = \sum_i N_i \cdot \{Y_{gi}\} = \{M\} \cdot T_g \quad A.14$$

$\{Y_g\}$  função molar de transição vítrea  
 $T_g$  temperatura de transição vítrea

### Temperatura Vítrea

A temperatura vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura ou pequena faixa de temperatura em que um polímero amorfo passa de um estado vítreo (polímero duro e rígido) para um estado elástico (polímero macio e flexível). A temperatura vítrea é uma propriedade do polímero.

abaixo de $T_g$	polímero vítreo
acima de $T_g$	polímero elástico

A  $T_g$  pode ser estimada através da equação, com resultados bastante satisfatórios:

$$T_g = \frac{\{Y_g\}}{\{M\}} \quad A.15$$

Esta diferença na característica do polímero ocorre devido a modificação na movimentação interna do polímero em função da temperatura. O movimento interno do polímero pode ser dividido em 4 tipos de movimentos.

- I. Movimento translacional da molécula
- II. Enrugamento e pulo cooperativo de segmentos da molécula (entre 40 e 50 átomos), permitindo a flexibilidade e desenvolvimento do polímero (responsável pela elasticidade).
- III. Movimento de alguns átomos no esqueleto do polímero (5 ou 6 átomos) ou movimento em ramificações.
- IV. Vibração dos átomos sobre suas posições de equilíbrio.

Quando a temperatura do meio é menor que a temperatura vítrea ( $T < T_g$ ) os movimentos I e II são quase inexistentes causando uma certa rigidez ao polímero.

Valores típicos de temperatura vítrea estão entre 184 K (polinonil acrilato) e 453 K (poli-metileno bis-oxidiparafenileno-sulfona).

A temperatura vítrea para copolímeros pode ser calculada em função das frações mássicas dos monômeros presentes no copolímero.

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{w_i}{T_{gi}} \quad \text{A.16}$$

$w_i$  fração mássica do monômero  $i$  na estrutura do copolímero

A pressão do meio pode influenciar a  $T_g$  através de uma função linear em relação à pressão (Zoller et al. 1982, 1989):

$$T_g(p) = T_g(0) + s_g \cdot p \quad \text{A.17}$$

$s_g$  constante  
 $p$  pressão

Os valores para  $s_g$  são muito pequenos e portanto a influência da pressão não é muito sentida.

Extrato	$s_g$ [K/MPa]
Aromáticos semi-rígidos	0.55
Alifáticos flexíveis	0.2

Em relação ao peso molecular médio do polímero, a  $T_g$  não é influenciada por este fator quando  $M_w$  é maior que  $M_{cr}$  (Cowie, 1968).

A influência de cross-linking no valor de  $T_g$  pode ser sentida em função do grau de cross-linking do polímero. O efeito real do cross-linking é sempre em aumentar o valor de  $T_g$ . Porém dependendo do agente de cross-linking, o efeito na  $T_g$  pode ser de aumentá-la ou diminuí-la (Nielsen, 1969).

$$T_{g,crl} = T_{g,0} + \frac{3.9 \cdot 10^4}{M_{crl}} \quad \text{A.18}$$

$$T_{g,crl} = T_{g,0} + \frac{788}{n_{crl}} \quad \text{A.19}$$

$$T_{g,crl} = T_{g,0} + 1.2T_{g,0} \cdot \frac{x_{crl}}{1 - x_{crl}} \quad \text{A.20}$$

$$x_{crl} = \frac{\text{número de crosslinks}}{\text{número de átomos no esqueleto}} \quad \text{A.21}$$

$T_{g,crl}$	temperatura vítrea com crosslinking
$T_{g,0}$	temperatura vítrea sem crosslinking (padrão)
$x_{crl}$	grau de crosslinking
$M_{crl}$	peso molecular médio do segmento do polímero entre as junções do crosslinking
$n_{crl}$	número de átomos no esqueleto do segmento do polímero entre as junções do crosslinking

### *Função Molar de Transição de Derretimento (Melt Transition)*

Em analogia à função molar de transição vítrea, uma função molar de transição de derretimento também foi definida.

$$\{Y_m\} = \sum_i N_i \cdot \{Y_{mi}\} = \{M\} \cdot T_m \quad \text{A.22}$$

$\{Y_m\}$	função molar de transição de derretimento
$T_m$	temperatura de derretimento

### Temperatura de Derretimento

$$T_m = \frac{\{Y_m\}}{\{M\}} \quad \text{A.23}$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\{\Delta S_m\}} \quad \text{A.24}$$

$\Delta H_m$  entalpia de fusão

$\Delta S_m$  entropia de fusão

A pressão do meio pode influenciar a  $T_m$  através de uma função linear em relação à pressão (Zoller et al, 1989):

$$T_m(p) = T_m(0) + s_m \cdot p \quad \text{A.25}$$

$s_m$  constante

$p$  pressão

Os valores para  $s_m$  são muito pequenos e portanto a influência da pressão não é muito sentida.

Polímero	$s_m$ (K/MPa)
Aromáticos semi-rígidos	0.5
Alifáticos flexíveis	0.175

Em relação ao peso molecular médio do polímero, a  $T_m$  é influenciada por este fator seguindo a seguinte equação (Flory, 1978):

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m(\infty)} = \frac{2R}{\Delta H_m \cdot P_n} \quad \text{A.26}$$

$T_m(\infty)$  temperatura de derretimento (padrão)

$P_n$  grau de polimerização

$\Delta H_m$  calor de fusão por unidade estrutural

A assimetria da cadeia polimérica pode diminuir a  $T_m$ .

### *Simetria em Polímeros*

A relação entre a  $T_g$  e a  $T_m$  podem indicar o grau de simetria de um polímero.

Polímeros altamente simétricos tem geralmente unidade de repetição pequenas com um ou dois átomos na cadeia principal e geralmente um único tipo de átomo como substituinte. Estes polímero tem a relação  $T_g/T_m = 0.5$  ou menos.

Polímeros muito assimétricos que apresentam estruturas muito complexas apresentam a relação  $T_g/T_m > 0.77$ .

A maioria dos polímeros apresentam  $T_g/T_m$  entre 0.55 e 0.77.

Polímero	$T_g/T_m$
Altamente Simétricos	< 0.5
Geral	0.55 a 0.77
Muito Assimétricos	> 0.77

### *Transições Secundárias em Polímeros*

Alguns polímeros apresentam outras fases de transição secundárias.

Dois valores de  $T_g$  podem ser apresentados por polímeros semi-cristalinos:  $T_{gL}$  e  $T_{gU}$  (lower e upper). O  $T_{gL}$  é apresentado por polímeros amorfos, enquanto que o  $T_{gU}$  é uma característica para polímeros amorfos sob algum tipo de confinamento devido à proximidade de cristalitos, podendo ou não ser função da cristalinidade apresentada pelo polímero.

$$\frac{T_{gU}}{T_{gL}} = 1.2 \pm 0.1 \quad \text{A.27}$$

$$\frac{T_{gL}}{T_m} \approx 0.575 \pm 0.075 \quad \text{A.28}$$

$$\frac{T_{gU}}{T_m} \approx 0.7 \pm 0.1 \quad \text{A.29}$$

Abaixo da  $T_g$  pode haver uma segunda fase de transição relacionada com o modo de relaxamento local do polímero, denominada  $T_\beta$  (temperatura de relaxação  $\beta$ ), na qual pequenos segmentos da cadeia polimérica começam a se movimentar livremente. Abaixo da  $T_\beta$ , os

polímero são quebradiços. Esta transição é observada em polímeros vítreos amorfos e semi-cristalinos.

$$T_{\beta} \approx 0.75T_g \quad \text{A.30}$$

Para polímeros semi-cristalinos pode-se usar as seguintes relações:

$$T_{\beta} \approx 0.8T_g - 40 \approx 0.5T_m - 25 \quad \text{A.31}$$

Para polímeros vítreos não cristalizáveis, pode ser usada a relação:

$$T_{\beta} + T_g \approx 635 \text{ [K]} \quad \text{A.32}$$

Para polímeros amorfos, uma transição em fase líquida pode ocorrer ( $T_{LL}$ ) estando esta relacionada com a mudança do estado viscoelástico para o estado viscoso normal.

$$T_{LL} \approx 1.2 T_g \quad \text{A.33}$$

Para polímeros semi-cristalinos uma transição  $T_{\alpha_c}$  pode ocorrer, estando esta relacionada com um pico de perda mecânica devido a uma transição pré-derretimento.

$$T_{\alpha_c} \approx 0.9 T_m \quad \text{A.34}$$

### *Grau de Cristalinidade Obtível*

O grau de cristalinidade ( $x_c$ ), que pode ser atingida por um polímero, está ligado também à relação  $T_g/T_m$ .

$$x_c = 1.8 - 2.0 \left( \frac{T_g}{T_m} \right) \quad \text{A.35}$$

$x_c$  grau de cristalinidade

### *Taxa Máxima de Crescimento de Cristalitos Esféricos*

$$\log v_{\max} \approx 13.7 - 18.0 \frac{T_g}{T_m} \quad \text{A.36}$$

$v_{\max}$  taxa máxima de crescimento de cristalitos esférico [nm/s]

### Unidade Volumétrica Molar dos Estados de Fase

$$\{V\} = \sum_i N_i \cdot \{V_i\} \quad \text{A.37}$$

$\{V\}$  função aditiva de unidade volumétrica molar

Geralmente a equação acima é usada para polímeros elásticos em estado amorfo ( $V_a$ ).

Para copolímeros:

$$\{V\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{V_{j,i}\} \quad \text{A.38}$$

Alternativamente os volumes molares podem ser calculados através de correlações com o volume de van der Waals.

- Polímeros vítreos em estado amorfo

$$V_a(298) = V_g(298) = 1.6 V_W \quad \text{A.39}$$

- Polímeros em estado cristalino

$$V_c(298) = 1.435 V_W \quad \text{A.40}$$

- Polímeros em estado semi-cristalino

$V_{sc}$  é obtido via interpolação direta entre  $V_a$  e  $V_c$  se o grau de cristalinidade for conhecido

$$V_{sc} = V_a + x_c (V_c - V_a) \quad \text{A.41}$$

$$V_{sc} = 1.435 x_c V_W + 1.60(1 - x_c) V_W \quad \text{A.42}$$

$V_a$	polímero em estado amorfo
$V_c$	polímero em estado cristalino
$V_g$	polímero vítreo
$V_{sc}$	polímero em estado semi-cristalino

Os erros desta estimativa giram em torno de 1%.

Valores típicos são: 32.8 cm<sup>3</sup>/mol (polietileno) a 273.8 cm<sup>3</sup>/mol (poli-dodecil metacrilato) para polímeros amorfos; 45.1 cm<sup>3</sup>/mol (policloreto de vinila) a 232.2 cm<sup>3</sup>/mol

(poli-1,2-difeniletil metacrilato) para polímeros amorfos vítreos; e  $28.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (polietileno) a  $388 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Qiana).

### *Volume Molar do Polímero a uma Temperatura Qualquer*

O volume do polímero em uma temperatura qualquer, diferente da temperatura de referência (298) é possível de ser obtida através do cálculo da expansão térmica molar (E) do polímero, quantidade esta relacionada com o coeficiente de expansão térmica do polímero.

$$E = \frac{\alpha M}{\rho} = \alpha \cdot \{V\} \quad \text{A.43}$$

$$\alpha = \frac{1}{\{V\}} \left( \frac{\partial \{V\}}{\partial T} \right)_P \quad \text{A.44}$$

Para copolímeros:

$$\{E\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{E_{j,i}\} \quad \text{A.45}$$

$$\alpha = \sum_j \phi_j \alpha_j \quad \text{A.46}$$

A expansão térmica molar está relacionada com o volume de van der Waals:

$$E_l = E_r = 10 \cdot 10^{-4} V_w \quad [\text{cm}^3/\text{K} \cdot \text{mol}] \quad \text{A.47}$$

$$E_g = E_c = 4.5 \cdot 10^{-4} V_w \quad [\text{cm}^3/\text{K} \cdot \text{mol}] \quad \text{A.48}$$

$E_l$	expansão térmica molar no estado líquido (melt)
$E_r$	expansão térmica molar no estado elástico (rubber)
$E_g$	expansão térmica molar no estado vítreo (glass)
$E_c$	expansão térmica molar no estado cristalino

A partir da expansão térmica molar é possível calcular o volume molar do polímero a uma temperatura qualquer.

$$V_l(T) = V_r(T) \approx V_a(298) + E_r(T - 298) = V_w(1.30 + 10 \cdot 10^{-4} T) \quad \text{A.49}$$

$$V_g(T) \approx V_a(298) + E_g(T - 298) = V_w(1.44 + 4.5 \cdot 10^{-4} \cdot T) \quad \text{A.50}$$

$$V_c(T) \approx V_c(298) + E_c(T - 298) = V_w(1.30 + 4.5 \cdot 10^{-4} \cdot T) \quad \text{A.51}$$

### *Volume em Excesso do Estado Vítreo*

É a diferença em volume molar entre os dois estados sólidos do polímero (estados vítreo e cristalino).

$$\Delta V_g = V_g(T) - V_c(T) = 0.55 \cdot 10^{-3} \cdot V_w \cdot T_g \quad \text{A.52}$$

### *Volume de Expansão durante o Derretimento*

Representa o aumento de volume molar decorrente do processo de derretimento.

$$\frac{\Delta V_m}{V_w} = 0.165 \frac{T_m}{298} \quad \text{A.53}$$

## **A.4. Propriedades de Energia Interna**

### *Energia Interna do Polímero*

As funções aditivas relacionadas à energia interna do polímero são baseadas nas equações termodinâmicas de entalpia e entropia molar.

Para determinar a entalpia e entropia de uma substância em função de sua temperatura é utilizada a integração abaixo.

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p dt + \sum \Delta H_{tr} \quad \text{A.54}$$

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dt + \sum \Delta S_{tr} \quad \text{A.55}$$

$C_p$  capacidade calorífica molar

$H$  entalpia

$H(0)$  entalpia na temperatura de referência (0 K)

S	entropia
S(0)	entropia na temperatura de referência (0 K)
tr	fase de transição

O problema na utilização das equações para entropia e entalpia de polímeros está no fato de que em sua maioria eles são parcialmente cristalinos e portanto o valor real para estas quantidades termodinâmicas está próximo aos valores obtidos para o polímero puramente amorfo.

Para temperaturas abaixo da temperatura vítrea, as entalpias do polímero amorfo e do polímero cristalino apresentam uma distância constante ( $\Delta H(0)$ ) entre si. Entre a temperatura vítrea e a temperatura de derretimento, a entalpia do polímero amorfo tende à entalpia do melt enquanto que a entalpia do polímero cristalino tende a distâncias maiores que  $\Delta H(0)$ , apresentando na temperatura de derretimento uma descontinuidade. Neste ponto a distância entre as entalpias do melt e do polímero cristalino é igual ao calor latente de fusão ( $\Delta H_m$ ) (Figura A.1).

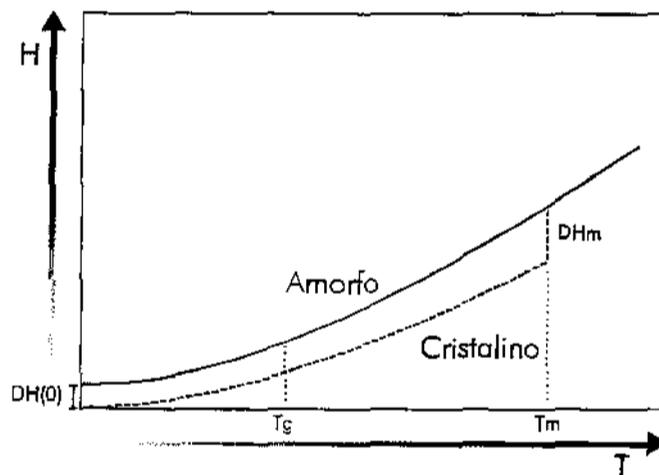


Figura A.1 Entalpia de polímeros

O curso das curvas para a entropia do polímero é análogo ao curso das curvas para entalpia do polímero (Figura A.2).

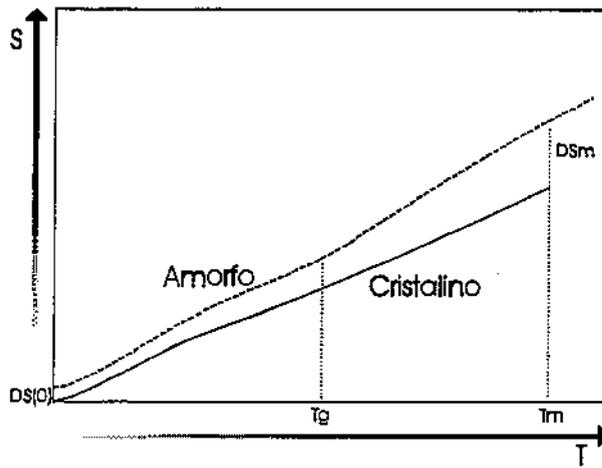


Figura A.2 Entropia de polímeros

Os valores de  $\Delta H(0)$  e  $\Delta S(0)$  podem ser obtidos através das correlações:

$$\Delta H(0) = \Delta H_m - (0.64C_{pl}(298) - 0.107C_{ps}(298))(T_m - T_g) - (0.0006C_{pl}(298) - 0.0015C_{ps}(298))(T_m^2 - T_g^2) \quad \text{A.56}$$

$$\Delta S(0) = \Delta S_m - (0.64C_{pl}(298) - 0.107C_{ps}(298)) \ln\left(\frac{T_m}{T_g}\right) - (0.0012C_{pl}(298) - 0.003C_{ps}(298))(T_m - T_g) \quad \text{A.57}$$

### Capacidade Calorífica Molar

Valores confiáveis de capacidade calorífica molar nos estados líquido e sólido estão disponíveis para somente alguns tipos de polímeros (Sato, 1948; Shaw, 1969).

$$\{C_p\} = \sum_i N_i \cdot \{C_{p_i}\} = \{M\} \cdot c_p \quad \text{A.58}$$

$C_p$	capacidade calorífica molar
$c_p$	capacidade calorífica mássica
Obs	para estado cristalino usar $C_{p_i}$ para estado líquido (melt) usar $C_{p_s}$

Os valores de  $C_p$  são tabelados para 298 K

Para copolímeros:

$$\{C_p\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{C_{p,j,i}\} \quad \text{A.59}$$

Acima de 150 K a capacidade calorífica molar do polímero é uma função linear em função da temperatura (Wunderlich, 1960; Wunderlich & Jones, 1969).

$$C_{p,s}(T) = C_{p,s}(298) + 3.0 \cdot 10^{-3} (T - 298) \quad \text{A.60}$$

$$C_{p,l}(T) = C_{p,l}(298) + 1.2 \cdot 10^{-3} (T - 298) \quad \text{A.61}$$

Um esquema do comportamento da capacidade calorífica para o polímero pode ser visto na Figura A.3. A curva para o polímero cristalino segue a curva para o polímero sólido até a temperatura de derretimento, quando então, o  $C_p$  aumenta até o valor para polímero líquido (melt). O  $C_p$  para polímeros amorfos segue a curva para polímeros sólidos até a temperatura vítrea, quando aumenta passando a seguir a curva para polímeros líquidos. Como os polímeros não são nem completamente amorfos nem completamente cristalinos, entre as temperaturas vítrea e de derretimento, o valor de  $C_p$  para um polímero qualquer estará entre os valores de  $C_{p_s}$  e  $C_{p_l}$  (Gee & Melia, 1970).

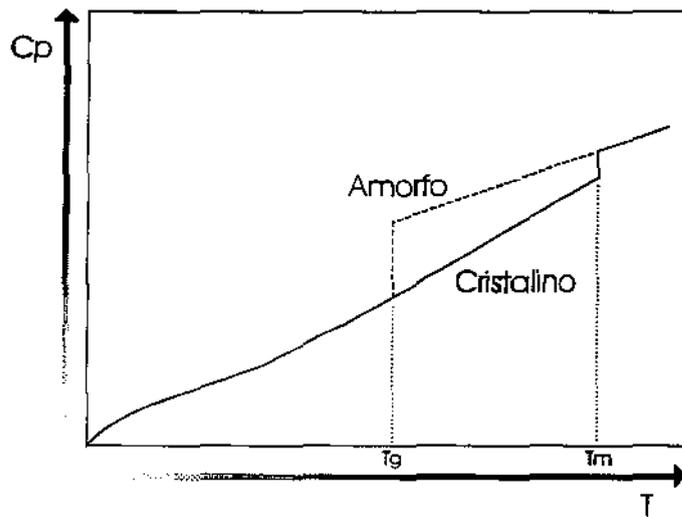


Figura A.3. Capacidade Calorífica de Polímeros.

### Capacidade Calorífica a Volume Constante

É calculada através da equação A.62 que depende do coeficiente de expansão térmica e da compressibilidade.

$$C_p - C_v = \frac{T \cdot \{V\} \cdot \alpha^2}{\kappa} \quad \text{A.62}$$

$C_v$	capacidade calorífica a volume constante
$\alpha$	coeficiente de expansão térmica
$\kappa$	compressibilidade

Alternativamente a equação de Nernst & Lindemann (1911) também pode ser utilizada para estimar a  $C_v$ .

$$C_p - C_v = 0.00511 C_p^2 \left( \frac{T}{T_m} \right) \quad [J/mol.K] \quad \text{A.63}$$

### Entropia Molar de Derretimento

A entropia de fusão foi considerada com resultados mais regulares em relação à estrutura do polímero e portanto foi definida como uma função aditiva (Bondi, 1968). A estimativa por este método é apenas razoável gerando desvios de até 10% sobre os valores experimentais.

$$\{\Delta S_m\} = \sum_i N_i \cdot \{\Delta S_{m_i}\} = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad \text{A.63}$$

### Entalpia Molar de Derretimento

A entalpia de fusão é a diferença entre as entalpia do melt e do polímero cristalino, sendo importante no cálculo de outras funções termodinâmicas.

$$\Delta H_m = H_l(T_m) - H_c(T_m) \quad \text{A.64}$$

A entalpia de fusão pode ser calculada a partir da temperatura de derretimento e da entropia de fusão.

$$\Delta H_m = \{\Delta S_m\} \cdot T_m \quad \text{A.65}$$

Alternativamente pode ser utilizada a Equação A.60 como uma aproximação para o valor de  $\Delta H_m$ .

$$\Delta H_m = 0.55 [C_{p,l}(298)] (T_m - T_g) \quad \text{A.66}$$

### Energia Coesiva

A energia coesiva é o incremento sentido na energia por mol de substância se todas as forças intermoleculares forem eliminadas, i.e., se a substância fosse transformada de seu estado condensado para o estado de gás ideal ou solução ideal. É importante observar que não existe estado gasoso em polímeros (Dunkel, 1928; Hayes, 1961; Hoftyzer & VanKrevelen, 1970; Fedors, 1974).

$$\text{energia coesiva} = E_{coh} = \Delta U$$

A força coesiva é na verdade a soma de 3 forças: força de dispersão ou força de van der Walls, força polar ou força Kaesom-Debye e forças de ponte de hidrogênio ou força de Pauling.

Em geral a energia coesiva esta relacionada com o calor de vaporização do composto, porém como os polímeros não conseguem ser vaporizados, então métodos indiretos são utilizados nos casos de polímeros, usando experimentos comparativos de absorção ou dissolução em líquidos de energia coesiva conhecida. A partir destes experimentos foi observado que a energia coesiva de um polímero pode ser predita via métodos aditivos.

$$\{E_{coh}\} = \sum_i N_i \cdot \{E_{coh,i}\} = \{V\} \cdot e_{coh} \quad \text{A.67}$$

$e_{coh}$  densidade de energia coesiva  
 $\{E_{coh}\}$  energia coesiva molar

Para copolímeros:

$$\{E_{coh}\} = \sum_j \phi_j \cdot \sum_i N_{j,i} \cdot \{E_{coh,j,i}\} \quad \text{A.68}$$

A precisão da simulação é de  $\pm 10\%$  (resultado razoável).

Os valores da energia coesiva para polímeros pode variar deste 8000 J/mol (polietileno) até valores bastante altos como 178000 J/mol (polyhexametileno-adipamida).

## A.5. Propriedades de Interação entre Polímeros e Líquidos

Se o polímero e o líquido tiverem afinidade eles irão se misturar. O polímero irá absorver o líquido e se dissolver. Se a afinidade for insuficiente o líquido irá molhar a superfície do polímero ou em caso extremo irá sofrer uma repulsão.

### Função de Atração Molar ou Constante de Atração Molar

A constante de atração molar também possui uma característica aditiva via contribuição atômica (Hoy, 1970; Small, 1953; Van Krevelen, 1965).

$$\{F\} = \sum_i N_i \cdot \{F_i\} = \{V\} \cdot \delta \quad \text{A.69}$$

$\{F\}$	constante de atração molar
$\delta$	parâmetro de solubilidade do polímero

### Parâmetro de Solubilidade

Os parâmetros de solubilidade podem ser relacionados com a energia coesiva do polímero e com a densidade de energia coesiva através das equações A.43 e A.44.

$$\delta = \left( \frac{\{E_{coh}\}}{\{V\}} \right)^{0.5} \quad \text{A.70}$$

$$e_{coh} = \delta^2 \quad \text{A.71}$$

Os valores típicos do parâmetro de solubilidade para polímeros podem variar de 15.8 J<sup>0.5</sup>/cm<sup>1.5</sup> (polietileno) até 30.0 J<sup>0.5</sup>/cm<sup>1.5</sup> (poli(α-cianometil acrilato)).

### Calor de Mistura

A teoria de solubilidade se utiliza dos valores da densidade de energia coesiva e do parâmetro de solubilidade do polímero (Hildebrand, 1916).

A entalpia de mistura de dois componentes quaisquer 1 e 2 é dada por:

$$\Delta h_m = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{A.72}$$

$\Delta h_m$	entalpia de mistura por unidade de volume
--------------	---

$\delta$  parâmetro de solubilidade do componente 1  
 $\phi_1$  fração volumétrica do componente 1

No caso de solubilidade de um polímero em um solvente qualquer, deve-se substituir 1 pelo polímero e 2 pelo solvente na equação acima.

### *Energia Interfacial*

A energia interfacial de um polímero está relacionada com a pressão interna do polímero, que por sua vez é proporcional à energia coesiva do polímero, e portanto:

$$e_{coh}[MJ/m^3] \approx 1.5 \gamma^{1.5}[mN/m] \quad A.73$$

$\gamma$  tensão superficial do líquido

### *Limites de Solubilidade e Temperatura de Flory*

A temperatura de Flory é a temperatura na qual a energia livre molar parcial devido às interações entre polímero e solvente é zero (ponto no qual os sistemas polímero-solvente se comportam como solução ideal). A temperatura de Flory irá representar a temperatura crítica de miscibilidade.

$$T_{cr} \approx \frac{\Theta_F}{1 + \frac{C}{M_w^{0.5}}} \quad A.74$$

$T_{cr}$  temperatura crítica de miscibilidade  
 $\Theta_F$  temperatura de Flory  
 $M_w$  peso molecular médio do polímero  
 $C$  constante do sistema polímero-solvente

Se a temperatura do meio for igual ou maior que a temperatura de Flory então as moléculas podem se interpenetrar uma nas outras livremente sem haver interações de rede. Se a temperatura for menor que a temperatura de Flory as moléculas irão se atrair mutuamente. Para temperaturas muito abaixo da temperatura de Flory ocorrerá precipitação.

**Pressão Interna**

$$\pi = \frac{R}{E_t} \quad \text{A.75}$$

$\pi$	pressão interna
$R$	constante dos gases (83.14 cm <sup>3</sup> bar/mol.K)
$E_t$	expansão térmica molar do melt

Valores típicos de pressão interna para polímero variam de 450 bar (policarbonato) até valores maiores que 4600 bar (poliestireno).

A pressão interna apresenta a mesma ordem de magnitude que a densidade de energia coesiva, podendo ser estimada pela relação (Voeks, 1964):

$$\pi \approx 1.3e_{coh} \quad \text{A.76}$$

**Energia Superficial Molar ou Parachor**

A energia superficial é uma manifestação direta das forças intermoleculares. As moléculas na superfície de um líquido ou de um sólido são influenciadas por forças moleculares não compensadas e portanto possuem uma quantidade extra de energia se comparado às moléculas no interior do líquido ou do sólido. Esta energia superficial tem grande importância em aplicações de adesão de polímeros, estabilidade de dispersões e molhabilidade.

O parachor molar é um meio de estimar a tensão superficial de uma substância, sendo para o caso de polímeros uma função aditiva (Sugden, 1930; Mumford & Phillips, 1929; Quayle, 1953).

$$\{Ps\} = \sum_i N_i \cdot \{Ps_i\} = \{V\} \cdot \gamma^{0.25} \quad \text{A.77}$$

O parachor é válido somente para líquidos ou melts de polímeros, mas pode também em algumas ocasiões ser usado para polímeros amorfos. O parachor é independente da temperatura.

### Energia Superficial de Polímeros Sólidos

É geralmente medido por meios indiretos, como a extrapolação da tensão superficial para os melts ou através do ângulo de contato do polímero.

$$\gamma_s = \gamma_{cr} = \frac{\gamma_l}{\phi^2} \quad \text{A.78}$$

$$\phi = \frac{4(V_s V_l)^{0.333}}{(V_s^{0.333} + V_l^{0.333})^2} \quad \text{A.79}$$

$\gamma_{cr}$  energia superficial crítica de molhamento (wetting)

$\gamma_l$  energia superficial do líquido (melt)

$\gamma_s$  energia superficial do sólido

$V_s$  volume molar do sólido

$V_l$  volume molar do líquido

Para os polímeros amorfos sólidos, a energia superficial pode ser calculada da seguinte forma:

$$\gamma_s^{0.25} = \frac{Ps}{V_s} \quad \text{A.80}$$

A dependência da energia superficial com relação à temperatura está relacionada com a densidade do polímero a diferentes temperaturas, seguindo a relação:

$$\gamma(T) = \gamma(298) \left[ \frac{\rho(T)}{\rho(298)} \right]^4 \quad \text{A.81}$$

Alternativamente a correlação de Guggenheim (1945) pode ser usada para estimar a energia superficial a uma temperatura qualquer, a partir de dados tabelados da energia superficial a 0K.

$$\gamma(T) = \gamma(0) \left( 1 - \frac{T}{T_{cr}} \right)^{2/9} \quad \text{A.82}$$

A energia superficial do polímero também sofre relativa influência do peso molecular médio numérico do polímero (Wu, 1982).

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{k_e}{M_n^{0.66}} \quad \text{A.83}$$

$$\gamma^{0.25} = \gamma_{\infty}^{0.25} - \frac{k_s}{M_n} \quad \text{A.84}$$

Os valores de  $k_e$ ,  $k_s$  são tabelados para alguns polímeros.

### *Tendência de Espalhamento (Spreading) de um Líquido sobre um Polímero*

É determinado pela razão  $\gamma_s/\gamma_l$ .

$> 1$	Líquido não se espalha pela superfície
$< 1$	Líquido se espalha pela superfície

### *Tensão Superficial entre 2 Líquidos ou Tensão Interfacial*

$$\gamma_{12} = (\gamma_1^{0.5} - \gamma_2^{0.5})^2 \quad \text{A.85}$$

$\gamma_1$	tensão superficial do líquido
$\gamma_2$	tensão superficial do polímero
$\gamma_{12}$	tensão superficial entre o líquido e o polímero

Observação: Este equacionamento para tensão superficial é válido para quando não ocorre formação de pontes de hidrogênio. No caso de formação de pontes de hidrogênio, a energia superficial deve ser refinada separando os termos de forças de dispersão e forças das pontes de hidrogênio.

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_h \quad \text{A.86}$$

### *Adesão em Polímeros*

A adesão em polímeros pode ser medida através da relação de Dupré. Esta relação é uma medida da atração de dois sólidos  $S1$  e  $S2$  em uma interface (também denominada de trabalho reversível de adesão)

$$W_{adh} = \gamma_{S1} + \gamma_{S2} - \gamma_{S1S2} \quad A.87$$

O trabalho reversível de adesão é o trabalho requerido para separar  $S1$  e  $S2$  criando superfícies  $S1$  e  $S2$  a partir de uma área de interface  $S1-S2$ .

A estabilidade de uma junta adesiva frente a líquidos pode ser estimada pela equação:

$$W_{adh} = \gamma_{S1,l} + \gamma_{S2,l} - \gamma_{S1,S2} \quad A.88$$

Se  $W_{adh} < 0$  então a junta adesiva não é estável frente ao “ataque” do líquido e portanto ela irá se desfazer espontaneamente. Caso  $W_{adh} > 0$  então a junta não se separará devido ao contato com o líquido.

A estabilidade da junta adesiva é somente em parte influenciada pela energia interfacial. A temperatura de transição vítrea pode ter um efeito grande na estabilidade da junta (Cassidy et al., 1972).

## **A.6. Propriedades Ligadas à Estrutura Porosa dos Polímeros**

As funções aditivas ligadas à estrutura porosa dos polímeros são utilizadas em aplicações práticas de transferência de massa por difusão. Dentre as aplicações, estão a permeação de gases por filmes poliméricos (usados em embalagens) e por recobrimentos; a difusão de vapores orgânicos ou líquidos por embalagens plásticas; e na dissolução de polímeros por líquidos (Wu, 1982).

### *Solubilidade de Gases em Polímeros*

Em geral, a solubilidade de gases em polímeros é muito pequena, e portanto difícil de se determinar. Correlações foram propostas por Van Amerongen (1950, 1964) e Michaels & Bixler (1961), descrevendo com precisão razoável a solubilidade de gases em polímeros. A

solubilidade dos gases nos diferentes polímeros não demonstra grandes variações, sendo que a natureza do gás é mais importante do que a estrutura do polímero.

Para elastômeros, as correlações que podem ser usadas são:

$$\log S(298) = -7.0 + 0.010 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{A.89}$$

$$\log S_0 = -5.5 - 0.005 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{A.90}$$

$$\frac{\Delta H_s}{R} = \left( 1.0 - 0.010 \frac{\varepsilon}{k} \right) 1000 \quad \text{A.91}$$

$S(298)$	solubilidade do gás a 298 K
$S_0$	solubilidade na temperatura padrão
$\Delta H_s$	calor de solução
$R$	constante dos gases
$\varepsilon$	constante de energia potencial
$k$	constante de Boltzmann
$\varepsilon/k$	temperatura de Lennard-Jones

Para polímeros vítreos, as correlações que podem ser usadas são:

$$\log S(298) = -7.4 + 0.010 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{A.92}$$

$$\log S_0 = -6.65 - 0.005 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{A.93}$$

$$\frac{\Delta H_s}{R} = \left( 0.5 - 0.010 \frac{\varepsilon}{k} \right) 1000 \quad \text{A.94}$$

Para qualquer polímero amorfo, a solubilidade de um gás a uma temperatura qualquer pode ser obtida através da equação:

$$\log S(T) = \log S_0 - 0.435 \frac{\Delta H_s}{RT} = \log S(298) - 0.435 \frac{\Delta H_s}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad \text{A.95}$$

Para polímeros cristalinos, a solubilidade dos gases é praticamente zero. Para polímeros semi-cristalinos a solubilidade depende do grau de cristalinidade do polímero:

$$S_{sc} = S_a(1 - x_c) \quad \text{A.96}$$

$S_a$  solubilidade do polímero amorfo

$S_{sc}$  solubilidade do polímero semi-cristalino

$x_c$  grau de cristalinidade

### *Difusividade de Gases em Polímeros*

A difusividade é a quantidade de matéria que passa por uma unidade de área guiado por um gradiente de concentração (força motriz). Para gases simples, a interação do gás com o polímero é pequena e portanto o coeficiente de difusão é independente da concentração das moléculas penetrantes (gases). Em geral, a difusão de gases em polímeros é um processo ativado termicamente seguindo a equação:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad \text{A.97}$$

$D$  difusividade

$E_D$  energia de ativação de difusão

Ao contrário da solubilidade, a estrutura do polímero tem grande influência na difusividade dos gases. Portanto haverá grande variação do coeficiente de difusividade para diferentes polímeros.

A constante  $E_D$  está relacionada com a energia necessária para que uma molécula deixe o espaço ocupado por ela e passe para um outro espaço vago entre as cadeias poliméricas na sua proximidade. Quanto maior a molécula de gás, maior será a energia de ativação necessária para a difusão ocorrer.

A energia de ativação de difusão ( $E_D$ ) depende tanto da natureza do polímero, quanto da natureza do gás. Em relação ao gás,  $E_D$  tem sua variação correlacionada com o diâmetro de colisão da molécula de gás. Em relação ao polímero,  $E_D$  está correlacionada com a rigidez do polímero e à distância térmica do polímero (relação  $|T_g - 298 \text{ K}|$ ), que por sua vez é uma medida do volume livre do polímero.

Para elastômeros:

$$\frac{E_D}{R} = 1000 \left( \frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}} \right)^2 \left[ 7.5 - 2.5 \cdot 10^{-4} (298 - T_g)^2 \right] \quad \text{A.98}$$

Para polímeros amorfos vítreos:

$$\frac{E_D}{R} = 1000 \left( \frac{\sigma_x}{\sigma_{N_2}} \right)^2 \left[ 7.5 - 2.5 \cdot 10^{-4} (T_g - 298)^2 \right] \quad \text{A.99}$$

$\sigma_x$  constante de comprimento potencial para o gás x  
 $\sigma_{N_2}$  constante de comprimento potencial para o nitrogênio (referência)

Com relação à constante de difusão ( $D_0$ ), duas correlações podem ser usadas:

Para elastômeros:

$$\log D_0 = \frac{E_D}{1000.R} - 4.0 \quad \text{A.100}$$

Para polímeros vítreos:

$$\log D_0 = \frac{E_D}{1000.R} - 5.0 \quad \text{A.101}$$

A difusividade de qualquer polímero à temperatura de referência (298 K) é dada pela equação:

$$\log D(298) = \log D_0 - 1.46 \cdot 10^{-3} \frac{E_D}{R} = -4.0 - 0.46 \cdot 10^{-3} \frac{E_D}{R} \quad \text{A.102}$$

Para a difusividade a uma temperatura qualquer, deve-se usar a equação:

$$\log D(T) = \log D_0 - 0.435 \frac{E_D}{RT} = \log D(298) - 0.435 \frac{E_D}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad \text{A.103}$$

Para os polímeros semi-cristalinos deve-se levar em conta o grau de cristalinidade apresentado pelo polímero.

$$D_{sc} = D_a(1 - x_c) \quad \text{A.104}$$

### Permeabilidade

A permeabilidade é a medida da quantidade de uma substância passando por um filme polimérico por unidade de área, por segundo, à uma dada diferença de unidade de pressão.

$$P = S.D \quad \text{A.105}$$

D	difusividade
P	permeabilidade
S	solubilidade

Os valores de P, D e S se encontram tabelados na literatura.

### Permachor

Índice prático para cálculo da permeabilidade de gases em polímeros.

$$\pi = -\frac{1}{s} \ln \frac{P}{P^*} = -\frac{2.3}{s} \log \frac{P}{P^*} \quad \text{A.106}$$

P	permeabilidade do gás num polímero
P*	permeabilidade do gás num polímero padrão
s	fator de escala

O polímero padrão mais utilizado é a borracha natural que possui como características uma composição conhecida e bem definida, representa bem os elastômeros, tem alta permeabilidade e por definição foi estabelecido que  $\pi = 0$  para a borracha natural.

O segundo ponto de escala permachor é o PVOC (cloreto de polivinildieno) que por definição tem  $\pi = 100$ . Para este sistema borracha natural - PVOC tem-se que  $s = 0.115$  e o gás padrão é o nitrogênio ( $N_2$ ).

Para estas condições padrões:  $P^*(298) = -12$ , e  $s = 0.122$  e portanto a equação A.106 pode ser reduzida para a forma:

$$\pi = -\frac{12 + \log P(298)}{0.053} \quad \text{A.107}$$

### *Permachor Molar*

O permachor para polímeros amorfos pode ser calculado também pela função aditiva Permachor molar:

$$\{\Pi\} = \sum_i N_i \cdot \{\Pi_i\} = N \cdot \pi \quad \text{A.108}$$

Para os polímeros semi-cristalinos deve-se levar em conta o grau de cristalinidade apresentado pelo polímero.

$$\pi_{sc} = \pi_a - 41.5 \log(1 - x_c) \quad \text{A.109}$$

No caso de permachor para filmes poliméricos orientados, uma correção deve ser feita para considerar a tortuosidade dos cristalitos.

$$P_{\text{orientado}} = \frac{P_{sc}}{\tau_0} \quad \text{A.110}$$

$$\tau_0 = \frac{1.13}{a^{0.5}} \approx \frac{1.13}{(1 - x_c)^{0.5}} \quad \text{A.111}$$

$P_{sc}$	permeabilidade no polímero semi-cristalino
$a$	fração volumétrica da parte amorfa do polímero
$x_c$	grau de cristalinidade
$\tau_0$	tortuosidade

### *Outros Parâmetros de Permeabilidade*

- Borrachas e Elastômeros

$$\frac{E_D}{R} = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_{N_2}} (3125 + 78 \cdot \pi) \quad \text{A.112}$$

$$\log D_0 = -4.0 + 10^{-3} \frac{E_D}{R} \quad \text{A.113}$$

$$\frac{\Delta H_S}{R} = 1550 - 13.25 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{A.114}$$

$$\log S_0 = -5.3 - 0.0057 \frac{\varepsilon}{k} - 0.013 \cdot \pi \quad \text{A.115}$$

- Polímeros Vítreos e Amorfos

$$\frac{E_D}{R} = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_{N_2}} (2875 + 45 \cdot \pi) \quad \text{A.116}$$

$$\log D_0 = -3.5 + 0.6 \cdot 10^{-3} \frac{E_D}{R} \quad \text{A.117}$$

$$\frac{\Delta H_S}{R} = 450 - 13.25 \frac{\varepsilon}{k} \quad \text{A.118}$$

$$\log S_0 = -6.5 - 0.0057 \frac{\varepsilon}{k} - 0.013 \cdot \pi \quad \text{A.119}$$

### *Permeação de Natureza Complexa*

Para gases simples não há fortes interações polímero-penetrante, especialmente em pressões próximas à atmosférica. Quando as interações polímero-penetrante se tornam relevantes, outros tipos de sorção começam a aparecer (Rogers, 1965, 1985) (Figura A.4).

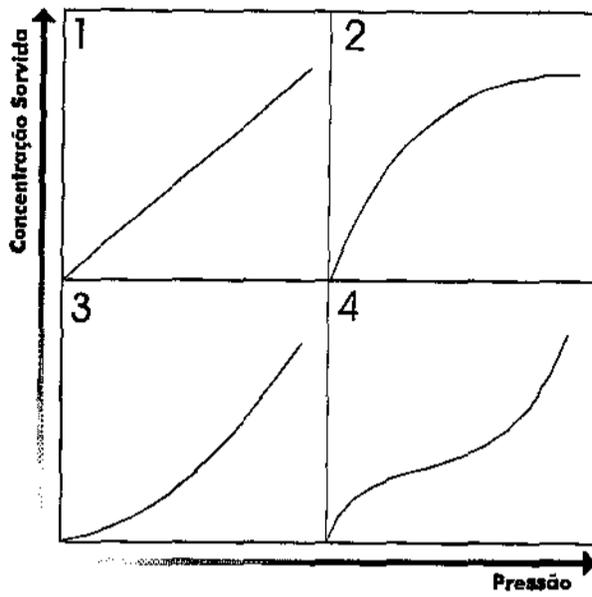


Figura A.4 Isotermas de adsorção em função da pressão. 1. Lei de Henry; 2. Equação de Langmuir; 3. Equação de Flory-Huggin; 4. Equação de BET.

## A.7. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são de grande importância em todas as aplicações em que polímeros são usados como materiais estruturais. Estas propriedades são controladas basicamente por quatro parâmetros elásticos (3 módulos e a razão de Poisson).

As principais propriedades mecânicas são os módulos. O módulo é a razão entre uma força (*stress*) aplicada e a deformação correspondente a aplicação desta força (*stress*). A natureza do módulo depende da natureza do tipo de deformação (Figura A.5).

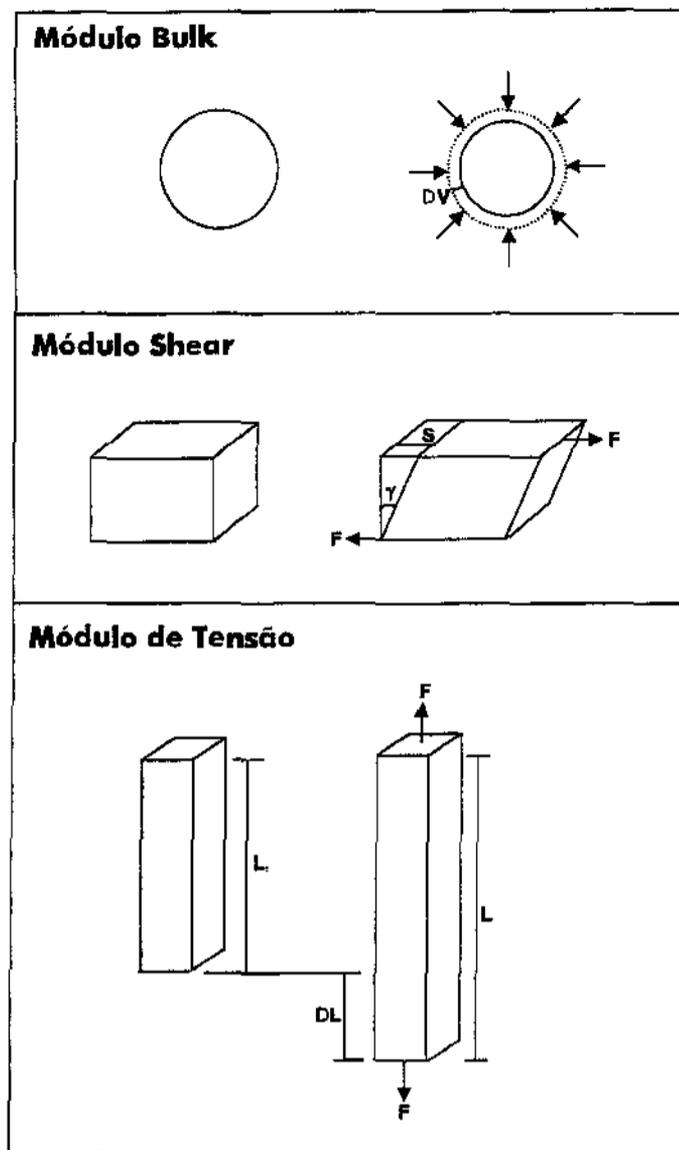


Figura A.5. Tipos de Deformações

O módulo *bulk* é uma medida do efeito da pressão hidrostática e da compressibilidade do polímero. O módulo *shear* (cisalhamento) é uma medida do efeito da força de cisalhamento (*shear*) aplicada ao polímero. O módulo de tensão ou módulo de Young é uma medida do efeito da aplicação de uma força por unidade de área seccional de uma peça de polímero de extensão uniaxial.

A razão de Poisson é a medida da mudança na largura e na espessura de uma peça polimérica devido a aplicação de uma força.

### Função Molar Elástica (Elastic Wave)

Os parâmetros elásticos são relacionados com as diferentes velocidades de propagação do som nos polímeros (ondas bulk, de compressão, longitudinal, de cisalhamento e extensional). Estas velocidades estão correlacionadas com a função molar elástica:

$$\{U\} = \sum_i N_i \cdot \{U_i\} = \{V\} \cdot u^{0.333} \quad \text{A.120}$$

U elastic wave function

u velocidade do som longitudinal

Outras duas funções aditivas podem ser usadas:

$$\text{Função de Rao} \quad \{U_R\} = \{V\} \cdot u_B^{0.333} \quad \text{A.121}$$

$$\text{Função de Hartmann} \quad \{U_H\} = \{V\} \cdot u_{SL}^{0.333} \quad \text{A.122}$$

### Velocidades do Som em Polímeros

Velocidade longitudinal:

$$u_L = \left( \frac{B + 1.333G}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.123}$$

Velocidade de cisalhamento:

$$u_{sh} = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.124}$$

Velocidade extensional:

$$u_{ext} = \left( \frac{E}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.125}$$

Velocidade bulk:

$$u_B = \left( \frac{B}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.126}$$

**Razão de Poisson**

É uma medida da plasticidade de um material (0 para diamante e sólidos incompressíveis, 0.5 para líquidos). Em geral um material polimérico tem uma razão de poisson entre 0.333 e 0.5.

$$\{U\} = \{V\} \left[ u^2 \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \right]^{1/6} \quad \text{A.127}$$

$\nu$  razão de poisson

**Módulo Bulk**

$$\{U\} = \{V\} \left( \frac{B}{\rho} \right)^{1/6} \quad \text{A.128}$$

$$\log \left( \frac{B}{2\rho} \right) = 2(1-2\nu) \quad \text{A.129}$$

$$B = \rho \left( \frac{\{U_R\}}{\{V\}} \right)^6 = 8 \left( \frac{\{E_{coh}\} + x_c \cdot \Delta H_m}{\{V\}} \right) \quad \text{A.130}$$

$B$  módulo Bulk  
 $\rho$  densidade do polímero  
 $\{E_{coh}\}$  função molar de energia coesiva  
 $\Delta H_m$  calor de fusão do polímero

Valores típicos para o módulo bulk são de 1.9 GPa (polietileno) até 8.1 GPa (nylon 66).

**Compressibilidade**

É o recíproco do módulo bulk. Também pode ser chamado de *bulk compliance*.

$$\kappa = \frac{1}{B} \quad \text{A.131}$$

**Módulo de Tensão ou Módulo de Young**

$$E = 3B(1 - 2\nu)$$

A.132

**Tensile Compliance**

É o recíproco do módulo de tensão.

$$S = \frac{1}{E}$$

A.133

**Módulo de Rigidez (Shear Modulus)**

Em geral o módulo de rigidez é dado pela equação:

$$G = \frac{3B(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)} = \rho \cdot \left( \frac{\{U_H\}}{\{V\}} \right)^6$$

A.134

O módulo de rigidez é dependente da temperatura, sendo que cada polímero apresenta um tipo de dependência diferente. Polímeros amorfos apresentam a dependência com relação à temperatura de acordo com o esquema da figura A.A.

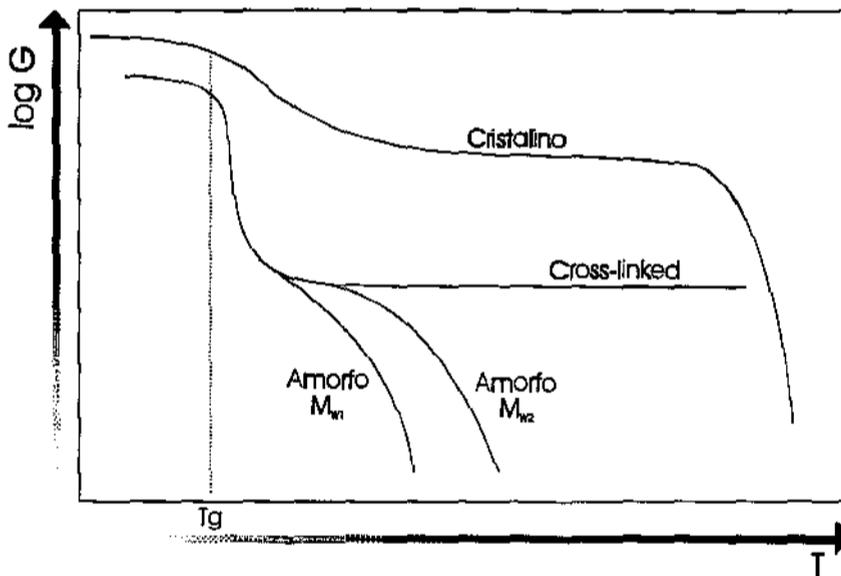


Figura A.6 Logaritmo do módulo de rigidez em função da temperatura para vários estados de polímero amorfo.

Na figura A.6 pode-se observar várias regiões distintas para o comportamento do módulo de rigidez em relação a temperatura. A primeira região ( $T < T_g$ ) é a região vítrea. Em seguida há uma região de transição onde  $G$  cai rapidamente em função da temperatura, até se estabilizar numa região denominada *plateau* elástico. Por último há uma região de fluxo elástico onde  $G$  cai novamente em função da temperatura.

Para polímeros vítreos e cristalinos:

$T$	$G$
$< 298 \text{ K}$	$G_g(298) = 10^9 \text{ N/m}^2$
$> 298 \text{ K}$	$G_g(298) = \frac{T_g}{\frac{T_g}{3} + 200} 10^9 \text{ N/m}^2$ $G_c(298) = \frac{T_m - 298}{100} 10^9 \text{ N/m}^2$ $G_{sc}(298) = G_g(298) + x_c^2(G_c(298) - G_g(298))$

A região do plateau elástico é correlacionado com a equação:

$$G_r = \frac{\rho \cdot R \cdot T_g}{M_{cr}} \quad \text{A.135}$$

A faixa de temperatura em que o plateau elástico se mantém constante é dado por:

$$\Delta T_{\text{plateau}} = 100 \cdot \log \frac{M_n}{M_{cr}} \quad \text{A.136}$$

Para outras temperaturas:

- polímeros vítreos ( $T < T_g$ )

$$\frac{G_g(T)}{G_g(T_R)} = \frac{E_g(T)}{E_g(T_R)} = \frac{\frac{T_g}{T_R} + 2}{\frac{T_g}{T_R} + 2 \frac{T}{T_R}} \quad \text{A.137}$$

- polímeros semi-cristalinos ( $T_g < T_R$ )

$$\log \frac{G(T)}{G(T_R)} = \log \frac{E(T)}{E(T_R)} = -1.15 \left( \frac{\frac{T_m - T_m}{T_R - T}}{\frac{T_m - 1}{T_R}} \right) \quad \text{A.138}$$

### Shear Compliance

É o recíproco do módulo de rigidez.

$$J = \frac{1}{G} \quad \text{A.139}$$

### Inter-Relações dos Parâmetros Elásticos

$B =$	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$	$\frac{2G}{3} \left( \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)$	$\frac{E}{3 \left( 3 - \frac{E}{G} \right)}$
$G =$	$\frac{E}{2(1+\nu)}$	$\frac{2G}{3} \left( \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)$	$\frac{E}{3 - \frac{E}{3G}}$
$E =$	$2G(1+\nu)$	$3B(1-2\nu)$	$\frac{3G}{1 + \frac{G}{3B}}$
$\nu =$	$\frac{1}{2} - \frac{E}{6B}$	$\frac{E}{2G} - 1$	$\frac{1 - \frac{2G}{3B}}{2 \left( 1 + \frac{G}{3B} \right)}$

### Rigidez Flexural

$$R_F \approx E.d^4 \quad \text{A.140}$$

d: dimensão característica da espessura da amostra

**Rigidez Torsional**

$$R_T \approx G.d^4 \quad \text{A.141}$$

**Energia de Sublimação (Lattice Energy)**

A energia de sublimação do cristal molecular é obtido através da regra de Grüneisen-Tobolsky (Grüneisen, 1926; Tobolsky, 1960).

$$E_{\text{subl}} = \frac{B.\{V\}}{8.04} \quad \text{A.142}$$

**Constantes de Lamé**

$$\mu = G \quad \text{A.143}$$

$$\lambda = B - \frac{2G}{3} \quad \text{A.144}$$

**Elasticidade de Borrachas**

Devido a ocorrência de cross-links entre as cadeias de polímero, as borrachas dificilmente apresentam algum tipo de fluxo. O módulo de Young para borrachas é dado por:

$$E = \frac{3.R.T.\rho}{M_{\text{cri}}} = 3.z_{\text{cri}} \frac{RT}{\{V\}} \quad \text{A.145}$$

$M_{\text{cri}}$  peso molecular médio do segmento no cross-link

$z_{\text{cri}}$  número de cross-links por unidade estrutural

geralmente da ordem de  $10^7$

A expressão para deformação por stress para compressão e estiramento unidirecional é dado por:

$$\sigma = C_0 (\Lambda - \Lambda^{-2}) = \frac{z_{\text{cri}} R.T}{\{V\}} (\Lambda - \Lambda^{-2}) \quad \text{A.146}$$

$$\Lambda = \frac{L}{L_0} \quad \text{A.147}$$

$\Lambda$  razão do comprimento esticado pelo comprimento normal  
 $C_0$  constante que depende do polímero

Para tensão de cisalhamento simples:

$$\tau = C_0 \cdot \tan \gamma \approx C_0 (\Lambda - \Lambda^{-1}) \quad \text{A.148}$$

$\gamma$  ângulo através do qual a borda vertical é deformada

Para extensões grandes:

$$\sigma = \left( C_1 + \frac{C_2}{\Lambda} \right) (\Lambda - \Lambda^{-2}) \quad \text{A.149}$$

$C_1$  e  $C_2$  constantes

### *Propriedades Mecânicas Finais*

As propriedades mecânicas são importantes propriedades práticas que representam, em geral, os valores máximos antes do colapso do material. Os valores teóricos são geralmente maiores do que os valores práticos às imperfeições das peças.

### *Propriedades de Deformação*

As propriedades de resistência dos polímeros (assim como de qualquer outro sólido) segue um diagrama de stress-strain (Figura A.7). Esse diagrama descreve como se dá o comportamento de um sólido homogêneo de seção transversal uniforme quando sujeito à tensão uniaxial.

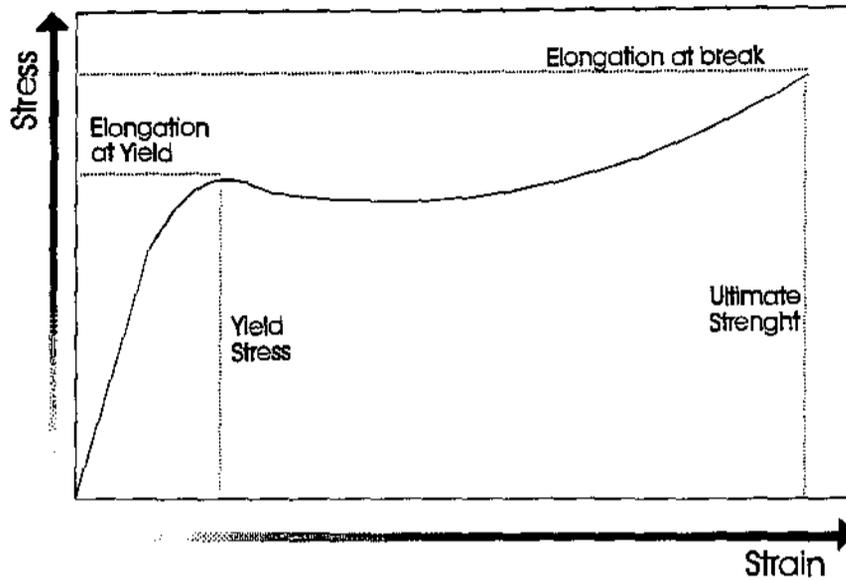


Figura A.7 Diagrama Strain-Stress para polímeros.

Se o material falha e se rompe sobre certa tensão e em uma elongação pequena, então o material é dito quebradiço (*brittle*). Se há deformação plástica após algum stress crítico então o material é chamado de dúctil (*ductile*).

Polímeros amorfos se tornam quebradiços quando resfriados abaixo da temperatura da primeira transição secundária ( $T_{\beta}$ ) e se tornam dúcteis quando aquecidos acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

O diagrama strain-stress apresenta algumas diferenças de acordo com o polímero, sendo que cada um recebe uma classificação diferente de acordo com seu comportamento (Figura A.8 e A.9).

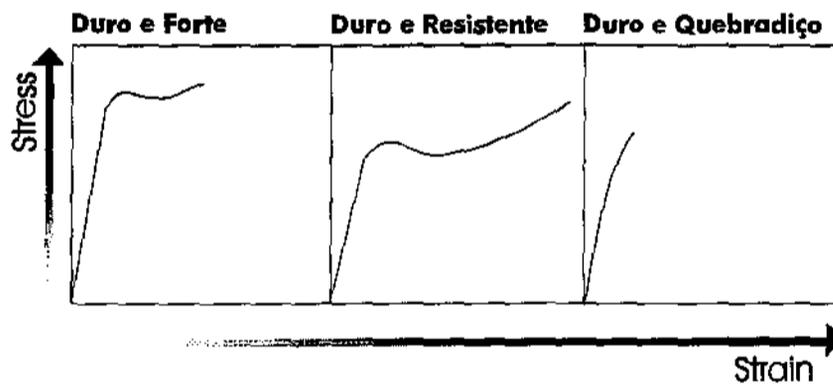


Figura A.8 Diagrama strain-stress para polímeros duros.

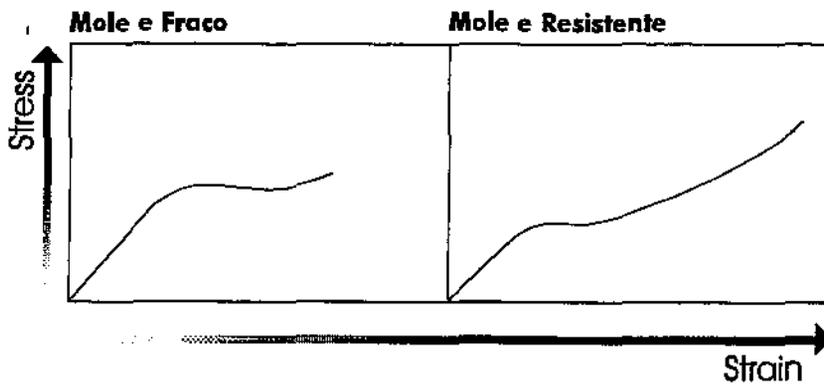


Figura A.9 Diagrama strain-stress para polímeros moles.

Polímero	Quantificação das Propriedades Mecânicas			
	Módulo	Valor Stress	Alongamento	Resistência Final
Duro e Forte	Alto	Alto	Alto	Médio
Duro e Resistente	Alto	Alto	Alto	Alto
Duro e Quebradiço	Alto	---	Médio	Baixo
Mole e Fraco	Baixo	Baixo	Baixo	Médio
Mole e Resistente	Baixo	Baixo	Baixo	Alto

#### Ultimate Strength para Polímeros Quebradiços

$$\sigma_{th} \approx \frac{E}{10} \quad \text{A.150}$$

Os valores reais para a resistência final (*ultimate strength*) são em geral de 10 à 100 vezes menores do que o valor teórico dado pela equação A.150. Isto se deve a presença de falhas ou rachaduras na peça, especialmente na superfície da peça. As rachaduras agem como multiplicadores do stress.

Para polímero não orientados:

$$\sigma_t \approx 30.E^{0.667} \text{ [N/m}^2\text{]} \quad \text{A.151}$$

A equação vale também para “breaking strength of brittle” para polímeros amorfos devido a falha ocasionada por imperfeições na superfície do material.

A equação vale também para “yield strength of ductile” para polímeros semi-cristalinos devido a falha ocasionada por deslizamento de cadeias.

### *Ultimate Strength para Polímeros Dúcteis*

Para polímeros dúcteis, o *ultimate strength* tem o valor próximo ao *yield stress*.

$$\sigma_y = \sigma_{th} \approx E^{0.75} \quad \text{A.152}$$

### *Transição entre Polímero Dúctil para Quebradiço (Brittle)*

A mobilidade das moléculas é uma das principais razões de ductilidade. Porém se a mobilidade das cadeias forem obstruídas por alguma barreira, então uma rachadura interna pode se formar, iniciando a propagação de uma rachadura. Desta forma, um polímero dúctil se torna quebradiço.

Se uma pressão hidrostática for aplicada a um polímero quebradiço, então a tensão necessária para quebrá-lo aumenta. Um polímero que quebraria numa tensão  $\sigma$ , se uma pressão hidrostática  $p$  for aplicado a ele, o polímero irá se quebrar a uma tensão  $\sigma + p$ . Uma tensão de  $\sigma + p$  tem associado uma força cisalhante equivalente a  $0.5(\sigma + p)$ . Se a força cisalhante crítica for menor do que  $0.5(\sigma + p)$  então o material irá fluir de forma dúctil até que uma força de tensão grande o suficiente produza uma fratura no material.

A orientação das cadeias poliméricas influencia no tipo de ruptura do material poliméricos. Polímeros vítreos podem ser orientados aquecendo-os a uma temperatura um pouco acima da  $T_g$  e esticando-os em uma direção e posteriormente resfriando-os ainda sob o stress aplicado. Com este procedimento as cadeias irão se orientar na direção paralela à direção de estiramento. Este procedimento deixa o material consideravelmente mais forte na direção de orientação (até 20 vezes mais), porém mais fraco na direção transversal ao estiramento.

### *Ultimate Tensile Strain*

O alongamento, quando da falha (%), é aproximado por:

$$\log \varepsilon_t = 4 - 14(1 - 2\nu) \quad \text{A.153}$$

**Compression Strength**

$$\log \frac{\sigma_c}{\sigma_t} = 2.5(1 - 2\nu) - 0.3 \quad \text{A.154}$$

$$\log \sigma_c \doteq 2 \log T_g + 3 \quad [\text{MPa}] \quad \text{A.155}$$

**Resistência a Flexão**

$$\sigma_f \approx 1.6\sigma_t \quad \text{A.156}$$

**Dureza (Hardness)**

$$H_p = 10.E^{0.75} \quad [\text{N/m}^2] \quad \text{A.157}$$

**A.8. Propriedades Reológicas**

A mobilidade molecular e conseqüentemente as propriedades reológicas são determinadas principalmente pelas viscosidades de cisalhamento e extensional. Estas viscosidades dependem do peso molecular, distribuição molecular, temperatura, força de cisalhamento e pressão hidrostática.

Estas propriedades reológicas são importantes nos processos de processamento e manufatura de polímeros.

Deve-se observar que ao contrário de líquidos comuns em que a viscosidade é dependente apenas da temperatura e da pressão, a viscosidade de melts poliméricos é dependente do tempo e da taxa de deformação, sendo portanto viscoelásticos.

Dois tipos de deformação podem ser encontrados: cisalhamento simples e extensão simples.

### A.8.1. Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca está relacionada com as propriedades de soluções muito diluídas onde praticamente não há interações intermoleculares e as interações polímero-solvente podem ser desconsideradas (soluções  $\Theta$ ). Nestas condições a molécula de polímero linear pode ser estudada individualmente. A molécula, neste caso, apresenta uma configuração de uma espiral randômica.

#### Viscosidade Molar Intrínseca

Método proposto por VanKrevelen & Hoftyzer (1967) via funções aditivas.

$$\{y\} = \sum_i N_i \cdot \{y_i\} = K_\theta^{0.5} \cdot \{M\} - 4.2\{Z\} \quad \text{A.158}$$

$K_\theta$  constante relacionada à dimensão da espiral do polímero no estado não perturbado (soluções diluídas e melts)

$$K_\theta = \left( \frac{\{y\} + 4.2\{Z\}}{\{M\}} \right)^2 \quad \text{A.159}$$

$$K_\theta = 6 \cdot N_A \left( \frac{R_{G,\theta}}{M^{0.5}} \right)^3 \quad \text{A.160}$$

$$K_\theta M_{cr}^{0.5} \approx 13 \text{ [cm}^3/\text{g]} \quad \text{A.161}$$

$N_A$  número de avogadro =  $6.025 \cdot 10^{23}$

$R_{G,\theta}$  raio de giro da espiral polimérica

$M_{cr}$  peso molecular crítico

#### Viscosidade Intrínseca – Espiral Polimérica não Perturbada

$$[\eta]_\theta = K_\theta M_v^\alpha \quad \text{A.162}$$

$[\eta]_\theta$  viscosidade intrínseca ou número limitante da viscosidade

$M_v$  peso molecular médio viscoso

### Viscosidade Intrínseca - Equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = K M_v^a \quad \text{A.163}$$

$$[\eta] = \alpha_h^3 K_\theta M_v^{0.5} = \alpha_h^3 [\eta]_\theta \quad \text{A.164}$$

$a$	expoente de Mark-Houwink
$K$	constante de Mark-Houwink
$[\eta]$	viscosidade do polímero
$M_v$	peso molecular médio viscoso

A constante e o expoente de Mark-Houwink são correlatos à estrutura química do polímero.

O expoente de M-H depende da interação polímero-solvente e é caracterizado pela diferença de solubilidade entre o polímero e o solvente. Em geral, bons solventes terão  $a$  próximo de 0.80.

$ \delta_p - \delta_s  > 3$	0.5
$ \delta_p - \delta_s  \leq 3$	0.80 - 0.10 ( $ \delta_p - \delta_s $ )

$$K = \frac{K_\theta \alpha_{cr}^3}{(M_{cr}^a)^{-0.5}} \quad \text{A.165}$$

$$-\log \frac{K}{K_\theta} = (a - 0.5) \log M_{cr} - \log \alpha_{cr}^3 \quad \text{A.166}$$

$$\log \alpha_{cr}^3 \approx 13(a - 0.5)^3 \quad \text{A.167}$$

$\alpha_{cr}$	coeficiente de expansão térmica crítico
$M_{cr}$	peso molecular médio crítico

### Gradiente Viscosidade-Temperatura Molar

Função aditiva proposta por VanKrevelen & Hoftyzer (1976).

$$\{H_\eta\} = \sum_i N_i \cdot \{H_{\eta,i}\} = \{M\} \cdot (E_{\eta\infty})^{0.33} \quad \text{A.168}$$

$$E_{\eta\infty} = \left( \frac{\{H_\eta\}}{\{M\}} \right)^3 \quad \text{A.169}$$

$\{H_\eta\}$  temperatura de melt-viscosity molar  
 $E_{\eta\infty}$  energia de ativação do fluxo viscoso em alta temperatura ( $T > 2.T_g$ ) e baixo shear rate (fluxo Newtoniano)

### Viscosidade Intrínseca Crítica

É a viscosidade intrínseca do peso molecular crítico.

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} = \left( \frac{M_w}{M_{cr}} \right)^a \quad \text{A.170}$$

### Valor de Referência da Viscosidade Intrínseca

$$[\eta]_R = [\eta]_{cr,\theta} = K_\theta M_{cr}^a \quad \text{A.171}$$

### Swelling Factor

$$\varepsilon = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \cdot \frac{3\phi'}{(3\phi' + 4\pi \cdot N_A \cdot c \cdot ([\eta] - [\eta]_\theta))} \approx \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \cdot \frac{1}{(1 + 0.81c \cdot ([\eta] - [\eta]_\theta))} \quad \text{A.172}$$

$c$  concentração do polímero

$\phi$   $3.1 \cdot 10^{24}$

### Hydrodynamic Swollen Volume

$$v_h = \frac{1.35 \cdot 10^{-24} \cdot [\eta] M_w}{1 + 0.81 \cdot c \cdot ([\eta] - [\eta]_\theta)} \quad \text{A.173}$$

**Pressão Osmótica**

$$\pi = \frac{RT_c}{M_w} \left( 1 + \frac{A_2^* M_n c}{2} \right)^2 \quad \text{A.174}$$

$$A_2^* = \frac{16\pi N_A [\eta]}{M_w [3\phi' + 4\pi N_A c ([\eta] - [\eta]_\theta)]} \left( 1 - \frac{[\eta]_\theta}{[\eta]} \right) \approx \frac{3.24([\eta] - [\eta]_\theta)}{M_w [1 + 0.81c([\eta] - [\eta]_\theta)]} \quad \text{A.175}$$

c	concentração do polímero
$A_2^*$	segundo coeficiente virial osmótico
$\phi$	$3.1 \times 10^{24}$

**Parâmetro de Interação Flory-Huggins**

$$\chi = 0.5 - A_2^* \rho_p^2 V_s \quad \text{A.176}$$

$V_s$	volume molar do solvente [cm <sup>3</sup> /mol]
$\rho_p$	densidade do polímero

**A.8.2. Viscosidade de Melts Poliméricos**

No estado estacionário e em condições de *shear rates* baixos, os melts poliméricos se portam com viscosidade Newtoniana (Busse, 1967a, 1967b).

**Viscosidade de Melts Poliméricos**

A viscosidade de melts poliméricos depende de quatro fatores principais: massa molecular média, temperatura do meio, *shear rate* e pressão hidrostática. Quando o *shear rate* é baixo a viscosidade do melt é newtoniana.

Para  $M_w > M_{cr}$ :

$$\log \eta_0(T) = \log \eta_{cr}(T) + 3.4 \log \frac{M_w}{M_{cr}} \quad \text{A.177}$$

Para  $M_w < M_{cr}$ :

$$\log \eta_0(T) = \log \eta_{cr}(T) - 3.4 \log \frac{M_{cr}}{M_w} \quad \text{A.178}$$

$$\log \eta_{cr}(T) = \log \eta_{cr}(1.2T_g) - A + \frac{E_{\eta_{\infty}}}{2.3RT} \quad \text{A.179}$$

$$\log \eta_{cr}(1.2T_g) = -1.4 - 8.5 \cdot 10^{-5} E_{\eta_{\infty}} + 0.052 \frac{E_{\eta_{\infty}}}{T_g} \quad \text{A.180}$$

$$A = \frac{E_{\eta_{\infty}}}{2.3RT_g} \quad \text{A.181}$$

$\eta_0$	viscosidade do polímero
$\eta_{cr}$	viscosidade crítica do polímero
A	constante empírica
$E_{\eta_{\infty}}$	energia de ativação do fluxo viscoso em alta temperatura ( $T > 2T_g$ ) e baixo shear rate (fluxo Newtoniano)

Em shear rates altas, a viscosidade cai devido à orientação molecular do melt.

$$\Theta_0 = \frac{6\eta_0 M_w}{\pi^2 \rho R T} Q \quad \text{A.182}$$

Q	polidispersidade
$\Theta_0$	tempo característico de deformação
R	constante dos gases
T	temperatura
$\eta_0$	viscosidade newtoniana

A partir do tempo característico de deformação, pode-se obter a viscosidade para shear rates altos. O fator  $\gamma \cdot \Theta_0$  também é denominado de número de Weissenberg ( $N_{we}$ ).

$\gamma \cdot \Theta_0$	
< 1	$\log \eta(T) = \log \eta_N(T)$
> 100	$\log \eta(T) = \log \eta_N(T) - 0.75 \log(\gamma \cdot \theta_m) + 0.5$

### Viscosidade Extensional de Melts Poliméricos

$$\text{visc. extensional} = \frac{\text{tensile stress } \sigma}{\text{taxa de extensão } \dot{\epsilon}}$$

Em condições newtonianas, a viscosidade extensional é definida como:

$$\lambda_N = 3 \cdot \eta_N \quad \text{A.183}$$

### Coefficiente de Pressão da Viscosidade

É uma medida do aumento da viscosidade com a pressão hidrostática.

$$K = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial p} \right) \quad \text{A.184}$$

$$A = \frac{1}{\eta} \left( \frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \quad \text{A.185}$$

$$\frac{K}{A} \approx -\frac{\kappa}{\alpha} \quad \text{A.186}$$

K	dependência da viscosidade com a pressão
A	dependência da viscosidade com a temperatura
$\alpha$	coeficiente de expansão térmica
$\kappa$	compressibilidade

### Tempo Característico de Shear

$$\Theta = \frac{\eta}{G} = \frac{\gamma_e}{\dot{\gamma}} \quad \text{A.187}$$

$$\xi = G \cdot \Theta^2 \quad \text{A.188}$$

G	módulo de rigidez
$\gamma_e$	deformação elástica de shear
$\dot{\gamma}$	shear rate
$\xi$	coeficiente de stress normal

*Constante de Tempo Formal*

$$\Theta_M = \frac{6 \eta_0 M_w}{\pi^2 \rho R T} \quad \text{A.189}$$

**A.8.3. Viscosidade de Soluções Poliméricas**

A viscosidade de soluções poliméricas tem grande importância prática em alguns estágios de produção e processamento de polímeros. Dois fatores principais estão ligados à viscosidade de soluções: a natureza e a concentração do solvente.

*Viscosidade de Soluções Poliméricas Diluídas*

Uma solução polimérica é considerada diluída se a concentração de polímero (soluto) não excede a 5% do peso da solução. A viscosidade específica e a viscosidade da solução diluída podem ser calculadas pelo método de Huggins (1942).

$$\eta_{sp} = [\eta].c + k_H . [\eta]^2 . c^2 \quad \text{A.190}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \quad \text{A.191}$$

$$\eta = \eta_s (1 + [\eta].c + k_H . [\eta]^2 . c^2) \quad \text{A.192}$$

$$k_H = 1.1 - a \quad \text{A.193}$$

$k_H$	constante de Huggins
$a$	expoente de Mark-Houwink
$c$	concentração do polímero na solução
$[\eta]$	viscosidade intrínseca
$\eta_{sp}$	viscosidade específica
$\eta_s$	viscosidade do solvente
$\eta$	viscosidade da solução

A viscosidade também pode ser calculada pelo método de Kraemer (1938).

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_s}\right) = [\eta].c - k_K \cdot [\eta]^2 \cdot c^2 \quad \text{A.194}$$

$$k_H + k_K \approx 0.5 \quad \text{A.195}$$

$k_K$  constante de Kraemer

O cálculo de  $k_H$  pode não trazer bons resultados e portanto os métodos de Huggins e Kraemer podem prever valores ruins para a viscosidade da solução.

Um método alternativo consiste em calcular a viscosidade da solução através da fração volumétrica do polímero solvatado (Rudin & Strathdee, 1974; Ford, 1960).

$$\frac{\eta_s}{\eta} = 1 - 2.5\phi_{solv} + 11\phi_{solv}^5 - 11.5\phi_{solv}^7 \quad \text{A.196}$$

$$\phi_{solv} = \frac{N_A \cdot c \cdot V_{solv} \cdot \epsilon}{M_w} = \frac{0.524 \cdot c \cdot \epsilon_0}{0.524\rho + c(\epsilon_0 - 1)} \quad \text{A.197}$$

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_0} + \frac{c}{0.524\rho} \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0} \right) \quad \text{A.198}$$

$$\epsilon_0 = \frac{KM_w^a \cdot \rho}{2.5} \quad \text{A.199}$$

$\phi_{solv}$  fração volumétrica do polímero solvatado

$V_{solv}$  volume de uma molécula solvatada

$N_A$  número de Avogadro

$\epsilon$  *swelling factor*

$\rho$  densidade do polímero

$a$  constante de Mark-Houwink

$K$  constante de Mark-Houwink

### Viscosidade de Soluções Poliméricas Concentradas

São considerados soluções concentradas, soluções com mais de 5% de polímero. Soluções muito concentradas se comportam como melts diluídos o que resulta em um efeito

de diluição e no abaixamento da  $T_g$  do sistema (efeito plastificante do solvente) (Pezzin & Gligo, 1970; Onogi et al., 1966; Johnson et al., 1952).

$$\eta = K.c^{5.4} M_w^{3.4} \quad \text{A.200}$$

### *Viscosidade de Soluções Poliméricas - Outras Definições*

- viscosidade relativa

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s} \quad \text{A.201}$$

- viscosidade específica

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \quad \text{A.202}$$

- viscosidade reduzida

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \text{A.203}$$

- viscosidade inerente

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad \text{A.204}$$

### *Temperatura de Transição Vítreia para Soluções Poliméricas*

A temperatura vítrea de polímeros diminui se em contato com líquidos de baixo peso molecular. Polímeros comerciais podem conter quantidades consideráveis de plastificantes (solvente) o que diminui sua temperatura vítrea.

A temperatura vítrea de um polímero "plastificado" é dado por (Bueche, 1962):

$$T_g = \frac{T_{gp} + (K.T_{gs} - T_{gp})\phi_s}{1 + (K-1)\phi_s} \quad \text{A.205}$$

$$K = \frac{\alpha_{ls} - \alpha_{gs}}{\alpha_{lp} - \alpha_{gp}} \quad \text{A.206}$$

$T_g$       $T_g$  do polímero

$T_g$	$T_g$ do solvente
$\phi_s$	fração volumétrica do plastificante
$\alpha_1$	coeficiente de expansão térmica abaixo da $T_g$
$\alpha_2$	coeficiente de expansão térmica acima da $T_g$

Geralmente  $K$  tem valores variando de 1 a 3.

A equação de Bueche pode ser formulada em função da fração volumétrica do polímero:

$$\frac{T_{gp} - T_g}{T_{gp} - T_{gs}} = \frac{1 - \phi_p}{1 - \phi_p \left(1 - \frac{1}{K}\right)} \quad \text{A.207}$$

$\phi_p$	fração volumétrica do polímero
----------	--------------------------------

## A.9. Propriedades Eletromagnéticas

As propriedades elétricas de interesse dos polímeros estão divididos em dois grupos distintos relacionados aos polímeros com baixo campo elétrico e aos polímeros com alto campo elétrico (Debye, 1914).

Para polímeros com baixo campo elétrico, tem-se propriedades como constante dielétricas, fator de dissipação, eletricidade estática e condutividade elétrica. O segundo grupo apresenta propriedades como: descarga elétrica, *breakdown* dielétrica e resistência de arco (*arc resistance*).

### Polarização Molar de Materiais Poliméricos Dielétricos

$$\{P_{LL}\} = \sum_i N_i \cdot \{P_{LL,i}\} = \{V\} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad \text{A.208}$$

$$\{P_V\} = \sum_i N_i \cdot \{P_{V,i}\} = \epsilon^{0.5} \cdot \{M\} \quad \text{A.209}$$

$\{P\}$	polarização molar de materiais dielétricos [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$\epsilon$	constante dielétrica ou capacidade indutiva elétrica

Através da polarização molar é possível calcular a constante dielétrica. A constante dielétrica está relacionada com a capacidade de um condensador elétrico e à resistividade elétrica do material.

Também está correlacionada com a densidade de energia coesiva através da equação:

$$\varepsilon = \frac{1}{7} e_{coh}^{0.5} \quad \text{A.210}$$

$e_{coh}$  densidade de energia coesiva [J/cm<sup>3</sup>]

Para isoladores (*insulators*) não polares, a constante dielétrica pode ser dada pelo índice de refração através da relação de Maxwell.

$$\varepsilon = n^2 \quad \text{A.211}$$

Valores típicos vão de 2.1 (poli(tetrafluoroetileno)) a 4.15 (poli(hexametileno adipamida)).

As forças elétricas devido ao momento polar determinam a energia coesiva e portanto terá correlação também com o parâmetro de solubilidade.

$$\delta = 7.\varepsilon \quad \text{A.212}$$

### Momento Dipolar

Para momentos dipolares pequenos (< 0.6 debye) é possível usar a equação de Debye:

$$P_{LL} - R_{LL} = \left[ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \right] \frac{\{M\}}{\rho} = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{kT} \approx 20.6 \mu^2 \quad \text{A.213}$$

$$\mu = \left( \frac{\{P_{LL}\} - \{R_{LL}\}}{20.6} \right)^{0.5} \quad \text{A.214}$$

### Perda Dielétrica

Se o campo elétrico for dependente do tempo, então a polarização dielétrica também será. Porém devido à resistência ao movimento feita pelos átomos no material dielétrico,

existe uma demora (*delay*) entre as mudanças no campo elétrico e as mudanças na polarização. Esta demora é expressa como um ângulo de perda ( $\delta$ ).

O ângulo de perda é em geral expresso como a perda tangente ( $\tan \delta$ ) que é uma medida da razão de perda de energia elétrica pela energia armazenada num campo periódico. Já o produto  $\epsilon \cdot \tan \delta$  é proporcional à perda dielétrica de energia. Uma correlação aproximada para a perda tangente é dada por:

$$\tan \delta \approx \left( \frac{\epsilon}{10} \right)^5 \quad \text{A.215}$$

### Resistividade Elétrica

A resistência elétrica em polímeros é, em geral, muito alta, motivo pelo qual, os polímeros, são usados como isolantes.

$$\log R = 23 - 2\epsilon \quad (298 \text{ K}) \quad \text{A.216}$$

R	resistividade elétrica [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
$\epsilon$	constante dielétrica ou capacidade indutiva elétrica

## A.10. Propriedades Óticas

A interação entre a radiação eletromagnética (luz) e a matéria (polímero) é controlada por três propriedades: condutividade específica, capacidade indutiva elétrica e capacidade indutiva magnética. Todas estas propriedades estão relacionadas com o índice de refração e o índice de extinção do meio (*extinction index*).

### Refração Ótica Molar

O índice de refração dos polímeros estão correlacionados com três tipos de propriedades aditivas. O índice de Gladstone & Dale (1858) é praticamente independente da temperatura.

$$\{R_{GD}\} = \sum_i N_i \cdot \{R_{GD,i}\} = \{V\}(n-1) \quad \text{A.217}$$

A correlação de Lorentz (1880) e Lorenz (1880) é baseada na relação de Maxwell que unificou as teorias de eletricidade, magnetismo e luz.

$$\{R_{LL}\} = \sum_i N_i \cdot \{R_{LL,i}\} = \{V\} \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \quad \text{A.218}$$

A correlação de Vogel (1948) é uma correlação mais simplificada e válida apenas para temperatura constante.

$$\{R_V\} = \sum_i N_i \cdot \{R_{V,i}\} = \{M\} \cdot n \quad \text{A.219}$$

Uma última correlação que pode ser encontrada é a correlação de Looyenga (1965):

$$\{R_{Lo}\} = \sum_i N_i \cdot \{R_{Lo,i}\} = \{V\}(n^{0.667} - 1) \quad \text{A.220}$$

$n$  índice de refração

### *Molecular Polarisability*

A *molecular polarisability* é uma quantidade molecular fundamental

$$\{R_{LL}\} = \frac{4 \cdot n}{3} N_A \alpha \quad \text{A.221}$$

$$\alpha = \frac{3\{R_{LL}\}}{4 \cdot n \cdot N_A} \quad \text{A.222}$$

$\alpha$  molecular polarisability

### *Índice de Refração Específica (Incremento)*

$$\frac{dn}{dc} = \frac{n_p - n_s}{\rho_p} \quad \text{A.223}$$

n	índice de refração
p	polímero
s	solvente
c	concentração do polímero
$\rho_p$	densidade do polímero

### Light Reflectance

Reflexão de luz no plano de separação entre dois meios diferentes. Obtido através da relação de Fresnel-Beer (Pohl, 1943).

$$r = \frac{(n_2 - n_1)^2 + (n_2 K_2)^2}{(n_2 + n_1)^2 + (n_2 K_2)^2} \approx \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad \text{A.224}$$

r	light reflectance
$n_1$	índice de refração do meio 1

### Susceptibilidade Magnética Molar

A susceptibilidade magnética é definida como a razão da intensidade de magnetização em relação a força do campo magnético. De acordo com o valor da susceptibilidade magnética, a matéria pode ser classificada como diamagnética, paramagnética ou ferromagnética. Em polímeros a classificação de ferromagnético ocorre somente quando impurezas estão presente no polímero, caso contrário os polímeros são não-ferromagnéticos.

Classificação	Susceptibilidade Magnética
Diamagnético	$\sim 10^{-6}$
Paramagnético	$10^{-6}$ a $10^{-3}$
Ferromagnético	$10^{-1}$ - $10^5$

A susceptibilidade magnética pode ser calculada através de função aditiva.

$$\{\chi\} = \sum_i N_i \cdot \{\chi_i\} = M_\chi \quad \text{A.225}$$

## A.11. Estabilidade Térmica e Decomposição de Polímeros

### Entalpia Livre de Formação Molar

A entalpia livre de Gibbs pode ser usada como uma medida da estabilidade térmica do polímero frente aos seus elementos constituintes. Quanto mais negativo for o valor de  $\Delta G_f^0$  mais estável será o polímero. O  $\Delta G_f^0$  dos elementos constituintes é 0 por definição.

$$\{\Delta G_f^0\} = \sum_i N_i \cdot \{\Delta G_{f,i}^0\} = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S_f^0 \quad \text{A.226}$$

A entalpia livre de Gibbs é uma função linear com a temperatura:

$$\{\Delta G_f^0\}(298) = \sum_i N_i \cdot \{\Delta G_{f,A,i}^0\}(298) + \sum_i N_i \cdot \{\Delta G_{f,B,i}^0\}(298) \quad \text{A.227}$$

Valores de  $\Delta G_f^0$  são padronizados para estado ideal (fugacidade = 1).

Valores de  $\Delta G_f^0$  para reações com polímeros podem ser obtidos via:

$$\{\Delta G_f^0\}(\text{reação}) = \sum_i n_p \cdot \{\Delta G_{f,p}^0\} - \sum_i n_R \cdot \{\Delta G_{f,R}^0\} \quad \text{A.228}$$

R	reagentes
P	produtos

### Decomposição Térmica Molar

A resistência ao calor pode ser caracterizada pelas temperaturas iniciais e de meia decomposição. A degradação não ocorre até que uma certa temperatura seja atingida na qual ligações químicas primárias sejam quebradas. Uma vez que a degradação térmica é caracterizada pela quebra da ligação mais fraca, então a degradação é determinada pela energia de dissociação da ligação.

A estrutura do polímero e a temperatura característica de decomposição podem ser correlacionadas através de uma função aditiva (VanKrevelen, 1990).

$$\{Y_{d,1/2}\} = \sum_i N_i \cdot \{Y_{d,1/2,i}\} = \{M\} \cdot T_{d,1/2} \quad \text{A.229}$$

$Y_{d,1/2}$	decomposição térmica molar
$T_{d,1/2}$	temperatura na qual o polímero perde metade de seus voláteis potenciais sob aquecimento em condições padrões (vácuo por 30 min) [K]

Outros dados importantes sobre a decomposição térmica são:

- Temperatura inicial de decomposição. É a temperatura na qual uma perda de peso do polímero começa a ser notada.

$$T_{d,0} = 0.9 T_{d,1/2} \quad \text{A.230}$$

- Temperatura da taxa máxima de decomposição

$$T_{d,max} \approx T_{d,1/2} \quad \text{A.231}$$

- Energia de ativação média, se a decomposição for considerada um processo de quasi-1ª ordem

$$E_{d,act} \approx C_d \cdot T_{d,1/2} \approx T_{d,1/2} - 423 \quad \text{A.232}$$

$C_{FT}$	Composição
0.40	composto de carbono
0.28	presença de nitrogênio na cadeia
0.20	presença de oxigênio na cadeia

### Tendência de Formação de Coque Molar

A função aditiva molar de tendência de formação de coque ( $C_{FT}$ ) mede a quantidade de coque em equivalente de carbono por unidade estrutural do polímero. O desvio das simulações é de 3.5%.

$$\{C_{FT}\} = \sum_i N_i \cdot \{C_{FT,i}\} = \{M\} \cdot \left( \frac{CR}{1200} \right) \quad A.233$$

$\{C_{FT}\}$  função aditiva molar de formação de coque

CR % de residuo (coque) em relação ao peso original do polímero após aquecimento (padrão: 900°C)

Cada tipo de grupo estrutural contribui de forma diferente na formação de coque. Grupos alifáticos não contribuem, pois são completamente volatizados. Porém, podem contribuir negativamente se forem ricos em hidrogênio, pois decompõe os grupos aromáticos aumentando a volatilização. Os grupos alifáticos contendo oxigênio ou um halogênio contribuem para formação de coque, pois o hidrogênio é consumido para formação de água e ácidos hidro-halógenos.

### *Distorção pelo Calor*

O teste de distorção por calor consiste em observar como o material se comporta quando a temperatura aumenta gradualmente numa taxa constante de aquecimento: Na temperatura de distorção ou *softening*, o polímero começa a se deformar a uma taxa rápida num intervalo de temperatura muito curto.

Para polímeros amorfos a temperatura de distorção é próxima à  $T_g$ . Para polímeros cristalinos a temperatura de distorção é próxima da  $T_m$ .

### *Flamabilidade de Polímeros*

Dois processo químicos consecutivos estão ligados à flamabilidade dos polímeros: decomposição e combustão.

Inicialmente o polímero se decompõe em compostos menores (sofre pirólise). Os produtos da decomposição, então, irão sofrer combustão. O primeiro processo (pirólise) requer fornecimento de calor para ocorrer enquanto o segundo gera calor. A partir do momento em que o polímero entra em combustão, o calor gerado é suficiente para fornecer o calor necessário para o processo de pirólise (Figura A.10).

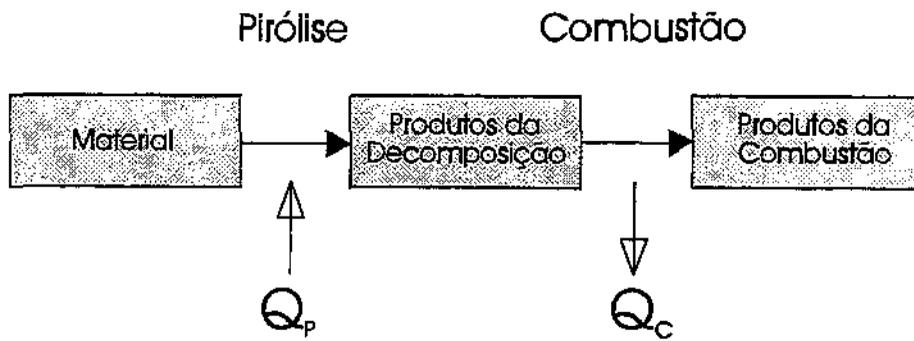


Figura A.10 Mecanismo de pirólise e combustão em polímeros.

Para um polímero ser resistente ao fogo, o calor de combustão ( $Q_c$ ) deve ter um valor baixo. Outra característica para ser resistente ao fogo é formar compostos inibidores durante o processo de pirólise (compostos com bromo e cloro).

Em geral  $Q_c$  é baixo quando poucos gases combustíveis são formados durante o processo de pirólise.

### Índice de Oxigênio (O.I.)

O índice de oxigênio (O.I.) é definido como a fração mínima de oxigênio que suporta a combustão (após ignição) (Fenimore & Martin, 1966). O teste é feito sob condições padrões (25°C).

$$O.I. \approx \frac{17.5 + 0.4CR}{100} \quad A.234$$

Esta fórmula não é aplicável para polímeros com halogenos. O polímero é considerado não inflamável se  $O.I. \geq 0.295$  e inflamável se  $O.I. < 0.2A$ .

A flamabilidade de um material aumenta com o aumento da temperatura ambiente e portanto O.I. deve diminuir com o aumento da temperatura ambiente.

O índice de oxigênio pode ser estimado alternativamente pelo calor de combustão de uma polímero.

$$\Delta H_{comb} = \Delta(O_2) \cdot 435 \quad [kJ/mol] \quad A.235$$

$$\Delta h_{comb} = \frac{\Delta(O_2)}{\{M\}} \cdot 435 \quad A.236$$

$$O.I. = \frac{8000}{\Delta h_{comb}} = \frac{0.0184\{M\}}{\Delta(O_2)} \quad A.237$$

$\Delta(O_2)$  demanda molar de oxigênio. É o número de moléculas de  $O_2$  necessário para a combustão completa do polímero.

$\Delta h_{comb}$  calor de combustão específica

$\Delta H_{comb}$  calor de combustão

### Parâmetro de Composição

Introduzido por VanKrevelen (1977) para correlacionar algumas propriedades poliméricas através de sua composição atômica.

$$P.(E.C.) = \frac{H}{C} - 0.65 \left( \frac{F}{C} \right)^{0.333} - 1.1 \left( \frac{Cl}{C} \right)^{0.333} \quad A.238$$

P.(E.C.) parâmetro de composição

H/C razão de átomos de hidrogênio para carbono na composição elementar

F/C razão de átomos de fluor para carbono na composição elementar

Cl/F razão de átomos de cloro para carbono na composição elementar

O índice de oxigênio pode ser obtido a partir do parâmetro de composição:

P.(E.C.)	O.I.
$\geq 1$	0.175
$< 1$	$0.60 - 0.425 P.(E.C.)$

### Aditivos Retardantes

Aditivos retardantes podem ser adicionados aos polímeros para torná-los mais resistentes ao fogo. Três principais efeitos podem ser atacados:

- reduzir a área de contato entre o material e o oxigênio. Isto é feito por selagem mecânica ou pela liberação de gases não combustíveis para formar uma barreira temporária com o ar.
- modificar o mecanismo de pirólise, fazendo com que os produtos de pirólise seja coque ou gases não combustíveis.
- modificar o mecanismo de combustão, capturando moléculas necessárias para a combustão ocorrer.

Em geral o efeito dos retardantes no índice de oxigênio pode ser estimado por:

$$O.I. = (O.I.)_0 + K.(F_R) \quad A.239$$

$(O.I.)_0$  índice de oxigênio sem aditivo

K constante = 0.005

$F_R$  fração mássica de aditivo retardante

### ***Formação de Fumaça***

A formação de fumaça pode ser um fator crítico durante incêndios e portanto deve ser evitado quando possível.

Polímeros com cadeia alifática geram pouca fumaça. Polímeros com grupos aromáticos na cadeia principal formam uma quantidade moderada de fumaça. Polímeros com grupos aromáticos laterais formam muita fumaça.

Em geral, aditivos retardantes tendem a formar mais fumaça, a menos que sejam aditivos contendo cloreto de fósforo.

## A.12. Propriedades Acústicas

As propriedades acústicas dos polímeros estão ligados a como o som propaga pela estrutura polimérica. Portanto a morfologia, cross-links e temperatura tem influência na propriedade de som em polímeros.

As ondas longitudinais ocorrem quando o sólido sofre compressões e expansões alternadas. Estas ondas se espalham pelo sólido numa direção normal ao movimento das partículas de polímero.

$$u_L = \left[ \frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right]^{0.5} \quad \text{A.240}$$

$u_L$	velocidade do som longitudinal
$B$	módulo Bulk
$G$	módulo de rigidez
$\rho$	densidade

As ondas de cisalhamento ocorrem em sólidos sujeitos a atuação de forças de cisalhamento. Neste caso a onda tem direção perpendicular ao movimento das partículas.

$$u_{sh} = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.241}$$

$u_{sh}$	velocidade do som - cisalhamento
----------	----------------------------------

As equações para  $u_L$  e  $u_{sh}$  são válidas para quando a absorção do som é zero ou muito baixa.

Em filamentos poliméricos é observado a velocidade extensional do som.

$$u_{ext} = \left( \frac{E}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.242}$$

$u_{ext}$	velocidade do som - extensional
-----------	---------------------------------

Em melts ocorre uma onda puramente compressional:

$$u_B = \left( \frac{B}{\rho} \right)^{0.5} \quad \text{A.243}$$

$u_B$  velocidade do som – compressional

### A.13. Propriedades relacionadas com o Transporte de Energia

#### Condutividade Térmica

Ainda não existe nenhuma teoria adequada para prever corretamente a condutividade térmica de polímeros. As correlações utilizadas atualmente são derivadas das teorias de Debye (1914):

$$\lambda = \Lambda c_V \rho u L \quad \text{A.244}$$

$\lambda$  condutividade térmica  
 $\Lambda$  constante  
 $L$  comprimento de passagem livre  
 $u$  velocidade de ondas elásticas

ou de Kardos (1934) e Sakiadis & Coates (1955, 1956):

$$\lambda = c_p \rho u L \quad \text{A.245}$$

$L$  distância entre as moléculas de camadas isotérmicas adjacentes

- para polímeros amorfos e melts

$$\lambda(298) = L \left( \frac{\{Cp\}}{\{V\}} \right) \left( \frac{\{U_R\}}{\{V\}} \right)^3 \quad [J/s.m.K] \quad \text{A.246}$$

$L$  constante =  $5 \cdot 10^{-11}$  [m]

- para polímeros altamente cristalinos

apresentam condutividade térmica muito alta (Eiermann, 1962, 1965).

$$\lambda \approx \frac{210}{T} \quad [J/s.m.K] \quad \text{A.247}$$

- para polímeros semi-cristalinos

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_a} = 1 + 5.8 \left( \frac{\rho_c}{\rho_a} - 1 \right) \quad \text{A.248}$$

## A.14. Propriedades de Processamento

### Capacidade de Extrusão (Extrudability)

Em processos de extrusão, melts poliméricos são continuamente forçados através de uma passagem estreita que conterà a forma do objeto final após o polímeros ter sido resfriado. Neste processo, a viscosidade cisalhante é a propriedade intrínseca mais importante.

O critério mais conhecido e usado para medir a capacidade de extrusão de um polímero é o índice de fluidez (*melt index* - MI).

O padrão para medir o índice de fluidez de um polímero consiste em medir o peso de polímero extrudado em 10 minutos a uma temperatura contante (190°C) através de uma passagem tubular de diâmetro específico (0.0825 in) sob influência de uma força peso padrão (2160 g) colocada sobre a massa de polímero [ASTM D1238].

Uma relação entre o índice de fluidez e a viscosidade inerente do polímero pode ser usada (Busse, 1967):

$$MI \approx \eta_{inh}^{-4.9} \approx M_v^{-3.5} \approx \eta_0^{-1} \quad \text{A.249}$$

De acordo com o índice de fluidez do polímero, ele poderá ser utilizado para um fim específico.

Processo	Produto	Viscosidade
Extrusão	Tubos	< 0.1
	Vasilhames	0.1 a 0.5
	Fios e cabos	0.1 a 1.0
	Filamentos	0.5 a 1.0
	Vasilhames (Vítreos)	1.0 a 2.0
	Filmes	9 a 15

Injeção	Peças moldadas Peças Finas	1 a 2 3 a 6
Recobrimento	Papel recoberto	9 a 15
Formação de Vácuo	Peças	0.2 a 0.5

Alternativamente, a correlação de Beonig (1966) pode ser usada:

$$\log MI = A - \log \eta_0$$

A.250

A constante

$\eta_0$  viscosidade intrínseca

De forma a poder ser um instrumento de comparação, a medição do índice de fluidez deve ser padronizada, pois ele depende da temperatura e da pressão local (Figura A.11).

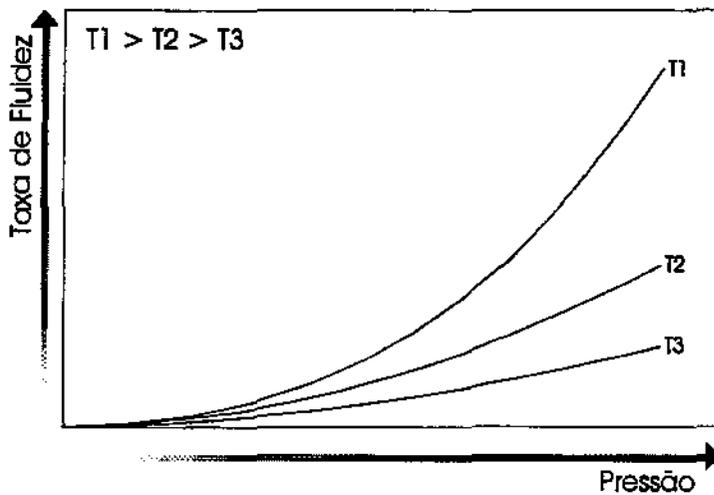


Figura A.11 Taxa de fluidez em função da pressão para várias temperaturas.

### *Moldabilidade (Mouldability)*

No processo de moldagem, um melt polimérico é extrudado descontinuamente e resfriado imediatamente em um molde com a forma final da peça.

A moldabilidade do polímero depende das condições do polímero e do processo, e portanto é correlacionado com propriedades térmicas e reológicas do polímero, assim como das condições de temperatura e pressão de operação do processo e da geometria do molde.

### Diagrama de Área de Moldagem

É um diagrama prático e experimental usado por várias indústrias para obter as possíveis condições operacionais do processo de moldagem (Figura A.12).

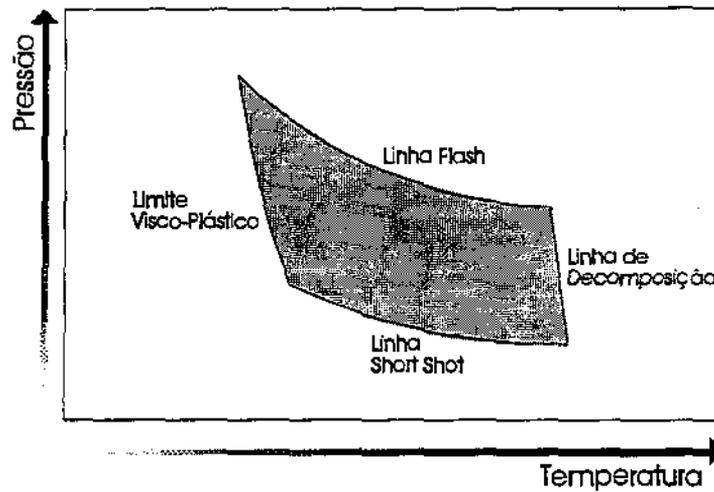


Figura A.12 Diagrama de Área de Moldagem

No diagrama, a área hachurada é a área em que a operação é possível. Quatro linhas são usadas para demarcar a área de operação.

- limite visco-elástico: linha em que a viscosidade do polímero é muito alta impedindo o escoamento do polímero no molde
- linha de decomposição: linha em que a temperatura é suficientemente alta para iniciar a decomposição do polímero.
- linha flash: linha em que a pressão é alta o suficiente para pressionar o polímero no molde impedindo seu escoamento
- linha short shot: linha na qual o escoamento no molde é irregular podendo haver ou não preenchimento de alguns pontos no molde.

### Índice de Moldabilidade

É a habilidade do polímero em ser transformado em um filamento sólido longo e contínuo através de um processo de *melt-spinning*.

Um polímero para apresentar *spinnability* deve apresentar características como:

- ser estável térmica e quimicamente sob as condições de *spinning*

- o filamento líquido deve permanecer intacto até ser solidificado
- o filamento deve ser altamente extensível durante o processamento

### *Melt Strength*

$$L_{\max} = \frac{1}{\xi} \ln \left[ \frac{(2 \cdot e_{coh} \cdot E)^{0.5}}{3 \cdot \eta \cdot v_0 \cdot \xi} \right] \quad \text{A.251}$$

$$\xi = \frac{\sigma_0}{3 \cdot \eta \cdot v_0} \quad \text{A.252}$$

$L_{\max}$	comprimento máximo do jato
$\xi$	gradiente de deformação
$v_0$	velocidade inicial do jato
$\sigma_0$	tensão inicial



**CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS CINÉTICOS****B.1. Introdução**

A caracterização físico-química dos polímeros tem sido o objeto de estudo de vários cientistas e indústrias. Devido ao grande número de reações presentes nos mecanismos de polimerização, o desenvolvimento de algoritmos de caracterização é uma tarefa razoavelmente complexa. A modelagem e aplicação do método dos momentos dependem do mecanismo de reação do polímero, e como a produção de polímeros pode ser realizada por vários mecanismos então a modelagem do método dos momentos é geralmente aplicada caso a caso para cada polímero que se pretende estudar. Durante a realização deste projeto nos deparamos com este problema e também com a falta de um método que fosse genérico para os vários tipos de polímeros. Então foi necessário desenvolver um sistema que fosse genérico e que não fosse preciso modificar o código do programa a cada inserção ou exclusão de reações químicas participantes do processo de polimerização. Desta forma, foi desenvolvido durante este projeto uma técnica que foi denominada de contribuição de grupos cinéticos.

Inicialmente foi realizado um trabalho de pesquisa bibliográfica de forma a listar as principais reações químicas que podem ocorrer num processo de polimerização. Dentre os artigos e livros que valem menção estão: McAuley et al., 1990; Xie et al., 1994; Gao, 1992; Zabisky et al., 1992; Wolff & Bos, 1997 e Rosen, 1993. Esta pesquisa resultou em 35 reações químicas diferentes que ocorrem nos processos de polimerização por coordenação e via radicais livres. Estas reações foram estudadas e modeladas para serem utilizadas pela técnica de contribuição de grupos cinéticos.

## B.2. Mecanismos de Reação

Em geral, as reações de polimerização se dividem em 5 grupos principais de mecanismos: formação, iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. Dependendo do polímero sendo produzido, o mecanismo de polimerização é um pouco diferente entre os diversos polímeros.

A generalização de um software para predição das características físico-químicas de um polímero deve, portanto, considerar todos os tipos de mecanismos possíveis de ocorrer na polimerização.

Algumas considerações básicas devem ser feitas na formulação do mecanismo. Os efeitos dos monômeros terminais na taxa de reação deve ser considerada, além da possibilidade de copolimerização e da presença de múltiplos sítios ativos no caso de reação por coordenação.

### *Formação de Sítios Ativos (Reação por Coordenação)*

Sítios ativos potenciais reagem com cocatalisadores organometálicos numa reação de formação de sítios ativos que possam ser utilizados na reação de polimerização propriamente dita. Se a concentração do cocatalisador é constante e este está em excesso no meio reacional, a reação é descrita como:



$N^*(j)$	sítio ativo potencial do tipo $j$
$R_0(j)$	sítio ativo do tipo $j$ sem nenhum monômero agregado

### *Formação de Radicais Livres*

A forma básica de formação de radicais livres é via decomposição de um iniciador formando  $n$  radicais livres. Geralmente  $n$  é igual a dois. Considera-se que os radicais formados têm a mesma reatividade.



$I$  iniciador

Substâncias como o oxigênio podem, em certos processos, funcionar ao mesmo tempo como iniciadores e como inibidores de reação. Estas substâncias podem reagir com radicais ou com monômeros formando peróxidos que por sua vez se decompõem iniciando a polimerização.



Peróxidos formados pela inibição de radicais podem se decompor espontaneamente dando origem a novos radicais. Esta reação, porém, é geralmente lenta.



$RO_2$  peróxido

### *Iniciação de Sítios Ativos e Radicais*

Os sítios ativos e radicais livres se inicializam via reação com monômeros.

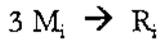


$M_1$  monômero do tipo 1

$R_0(j)$  sítio ativo do tipo  $j$  sem nenhum monômero agregado

$R_1(1, j)$  polímero vivo de comprimento de cadeia unitário, com monômero terminal 1, suportado em radical livre ou sítio ativo do tipo  $j$

Monômeros podem se combinar termicamente para formar um radical iniciado. Esta reação geralmente se processa em temperaturas elevadas e podem causar o descontrole do reator de polimerização.

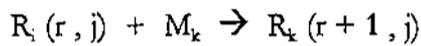


B.6

$R_1$  polímero vivo de comprimento de cadeia unitário, com monômero terminal;

### Propagação

O crescimento das cadeias de polímero vivos se dá por reações de propagação.



B.7

### Transferência de Cadeia

A maior parte dos polímeros mortos são produzidos por reações de transferência de cadeia. Estas reações ocorrem com monômeros, agentes de transferência de cadeia, solvente, iniciadores, com o próprio polímero e com o catalisador organometálico.

A transferência para o monômero ocorre segundo a reação:



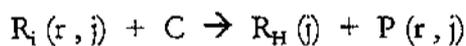
B.8

$M_k$  monômero do tipo  $k$

$P(r, j)$  polímero morto de comprimento de cadeia  $r$  suportado em radical livre ou sítio ativo do tipo  $j$

O polímero  $P(r, j)$  é um polímero com comprimento de cadeia  $r$  que não pode mais reagir com nenhuma substância do meio reacional.

Agentes de transferência de cadeia são adicionados ao meio reacional para controlar o peso molecular do polímero através da transferência de cadeia.



B.9

C	agente de transferência de cadeia
$P(r, j)$	polímero morto de comprimento de cadeia $r$ suportado em radical livre ou sítio ativo do tipo $j$
$R_H(j)$	sítio ativo sem nenhum monômero acoplado, porém com um hidrogênio terminal, suportado em radical livre ou sítio ativo do tipo $j$

A espécie  $R_H(j)$  pode, por sua vez, passar por uma reação de re-iniciação iniciando uma nova cadeia de polímero vivo.



A espécie  $R_H(j)$  também é rapidamente re-inicializada via reação com o cocatalisador.



Reações de transferência de cadeia podem ocorrer também com o cocatalisador, iniciador ou com o solvente sendo utilizado.



I	iniciador
S	solvente
X	cocatalisador

Dependendo do catalisador, reações de transferência espontâneas podem ser significantes na polimerização.



Sítios ativos produzidos por transferência espontânea tem estrutura similar aos produzidos por reações com agentes de transferência de cadeia.

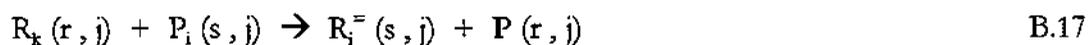
Radicais terminais podem passar por reações de  $\beta$ -cisão, geralmente à altas temperaturas, formando uma cadeia polimérica morta e um radical vivo com comprimento de cadeia unitário. Se assume que esta reação não afeta a taxa de polimerização, porém podem reduzir o peso molecular médio do polímero.



### *Reações com Centros Radicais Internos*

Centros radicais internos são radicais localizados na cadeia principal do polímero e são formados pelas reações de transferência de cadeia para o polímero e de *backbiting*. Estes centros radicais podem reagir da mesma forma e com a mesma reatividade dos radicais localizados no final da cadeia polimérica. A propagação destes centros radicais internos levam ao aparecimento de ramificações, sendo que a reação de transferência de cadeia para o polímero leva ao aparecimento de ramificações longas e a reação de *backbiting* leva à ramificações curtas. Estes centros radicais também podem passar por reações de  $\beta$ -cisão para formar duas cadeias menores.

A transferência de cadeia para um polímero morto forma um centro radical no interior da cadeia polimérica. Na presença de monômeros, a propagação destes radicais levam a formação de ramificações longas.



A formação de ramificações curtas se dá por *backbiting*. O centro radical é transferido para algum local no interior da cadeia (porém próximo ao final da cadeia) e a reação prossegue normalmente a partir deste novo local.



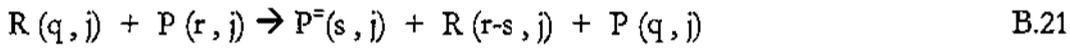
Além da reação de propagação, os centros radicais internos podem passar por reação de  $\beta$ -cisão para formar dois radicais menores e um polímero morto com dupla ligação terminal.



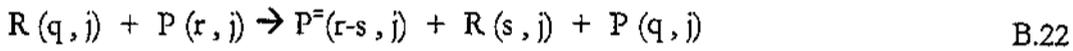
ou



Esta reação é dupla, prosseguindo pelo ataque do radical formado a uma cadeia de polímero morto onde ocorre a reação de cisão da cadeia.



Ou



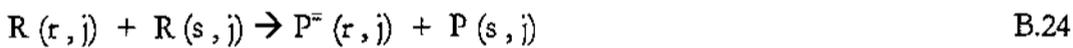
### Terminação

Reações de terminação bimoleculares (entre dois radicais) para formar uma ou duas cadeias poliméricas mortas ocorrem geralmente por combinação dos radicais ou por desproporcionamento dos radicais.

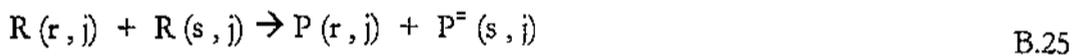
A reação de combinação resulta na formação de uma única cadeia de polímero morto.



Já na reação de desproporcionamento, dois radicais livres reagem formando duas cadeias poliméricas, sendo que uma delas tem uma dupla ligação terminal.



ou



### *Reação com Polímeros com Dupla Ligação Terminal*

Reações de terminação por desproporcionamento,  $\beta$ -cisão e transferência para o monômero produzem polímeros mortos com dupla ligação terminal. Estas duplas ligações podem reagir com outros radicais via reações do tipo propagação, produzindo centros radicais internos que por sua vez podem se propagar gerando ramificações longas.



### *Desativação do Catalisador*

Sítios ativos podem desativar espontaneamente formando sítios mortos e cadeias de polímero mortas.



$N_d(j)$  sítio ativo do tipo  $j$  desativado

Em geral a taxa de desativação do catalisador não é influenciada pelo monômero terminal ou pelo comprimento da cadeia do polímero acoplado a ele.

### *Reação com Impurezas*

Impurezas, mesmo em pequenas quantidades podem causar um decaimento instantâneo na taxa de propagação. A adsorção de impurezas no sítio ativo ou sua reação com o radical livre deixa-o inativo.



Im impureza

$N_{\text{dI}}(j)$  sítio ativo do tipo  $j$  inativo

$N_{\text{dIH}}(j)$  sítio ativo do tipo  $j$  inativo com hidrogênio terminal

Algumas reações com impurezas podem ser reversíveis dependendo do tipo da impureza. Nestes casos, a reação de desorção de impurezas livra o sítio ativo para poder se re-inicializar e iniciar a formação de nova cadeia polimérica.



### *Decomposição Explosiva*

A decomposição térmica de monômeros e polímeros à altas temperaturas pode produzir uma grande variedade de produtos de baixo peso molecular.



### **B.3. Contribuição de Grupos Cinéticos**

A técnica para aplicação de contribuição de grupos cinéticos é simples, porém a sua tradução e generalização para algoritmo computacional exige grandes cuidados uma vez que deve-se passar a trabalhar com várias matrizes de dados.

A técnica consiste em dividir o equacionamento dos balanços de massa e energia e os momentos dos polímeros em pequenos pedaços de forma que cada reação de polimerização tenha seu efeito analisado e calculado individualmente e posteriormente somado ao efeito global nos momentos do polímero.

Para uma reação de transferência de cadeia para o monômero, por exemplo, teremos contribuições individuais da transferência no consumo de reagentes e nos momentos do polímero vivo e morto:

- efeito no consumo de reagentes

$$\frac{dM_k}{dt} = -kfm_{ik} M_k Y_0 \quad \text{B.37}$$

- efeito nos momentos do polímero vivo

$$\frac{dY_i}{dt} = kfm_{ik} M_k (Y_0 - Y_i) \quad \text{B.38}$$

- efeito nos momentos do polímero morto

$$\frac{dQ_i}{dt} = kfm_{ik} M_k Y_i \quad \text{B.39}$$

O efeito global nos balanços e nos momentos é obtido fazendo a somatória dos efeitos individuais de cada reação presente no mecanismo de polimerização.

$$\frac{dX}{dt} = \sum \text{das contribuições de cada reação de polimerização} \quad \text{B.40}$$

onde X pode ser a concentração de reagentes, produção total de polímero, momento do polímero vivo ou morto, etc.

Uma vez que foram generalizadas, estas equações serão válidas para qualquer polímero sendo produzido.

Na Tabela B.1 estão relacionadas as reações químicas que podem ocorrer durante a polimerização via coordenação ou via radicais livres. O trabalho realizado durante este projeto foi o de identificar as reações, analisar e equacionar as influências de cada reação nas concentrações e nos momentos do polímero, e de produzir um algoritmo capaz de gerir e resolver o sistema de equações formado.

Tabela B.1. Contribuição de Grupos Cinéticos

Reação	Contribuição
<b>Influência nos Monômeros e Comonômeros</b>	
Formação por Reação com Iniciador	$\frac{dM_k}{dt} = -ki.M_k.I$
Iniciação	$\frac{dM_k}{dt} = -ki.M_k.N_0$
Iniciação via Combinação de Monômeros	$\frac{dM_k}{dt} = -kcm.M_k^3$
Iniciação Térmica	$\frac{dM_k}{dt} = -ktrh.M_k^3$
Propagação	$\frac{dM_k}{dt} = -kp_{ik}.M_k.Y_0$
Transferência de Cadeia para o Monômero/Comonômero	$\frac{dM_k}{dt} = -kfm_{ik}.M_k.Y_0$
Re-Iniciação	$\frac{dM_k}{dt} = -kh_i.M_k.N_H$
Decomposição Explosiva	$\frac{dM_k}{dt} = -kdc_{m_k}.M_k$
<b>Influência no Iniciador</b>	
Formação de Radicais Livres	$\frac{dI}{dt} = -kd.I$
Formação via Reação com Iniciador	$\frac{dI}{dt} = -kd.I.M_k$
Decomposição de Sítios/Radicais	$\frac{dI}{dt} = -kr_1.R_0.I + kr_2.R_0.I$

**Influência no Controlador**

Transferência de Cadeia para o Controlador

$$\frac{dX}{dt} = -kh_i . X . Y_0$$

**Influência no Cocatalisador**

Transferência de Cadeia para o Cocatalisador

$$\frac{dC}{dt} = -kfr_i . C . Y_0$$

Re-Iniciação

$$\frac{dC}{dt} = -khr . C . N_H$$

**Influência no Solvente**

Transferência de Cadeia para o Solvente

$$\frac{dS}{dt} = -ktr_i . S . Y_0$$

**Influência nas Impurezas**

Adsorção no Monômero

$$\frac{dIm}{dt} = -kd_1 . Im . Y_0$$

Adsorção nos Sítios Potenciais

$$\frac{dIm}{dt} = -kd_1 . Im . N_0$$

Adsorção nos Sítios Terminados em H

$$\frac{dIm}{dt} = -kd_1 . Im . N_H$$

Desorção dos Sítios Terminados em H

$$\frac{dIm}{dt} = ka . Nd_{IH}$$

Desorção dos Sítios Potenciais

$$\frac{dIm}{dt} = ka . Nd_1$$

**Influência em Sítios Ativos Terminados com Hidrogênio**

Terminação para Controlador

$$\frac{dN_H}{dt} = kh_i . X . Y_0$$

Terminação Espontânea

$$\frac{dN_H}{dt} = kfs . Y_0$$

Re-Iniciação

$$\frac{dN_H}{dt} = -kh_i . M_i . N_H - khr . X . N_H$$

Desativação

$$\frac{dN_H}{dt} = -kds . N_H$$

Adsorção de Impurezas

$$\frac{dN_H}{dt} = -kd_1 . Im . N_H$$

Desorção de Impurezas

$$\frac{dN_H}{dt} = ka . Nd_{IH}$$

### Influência nos Sítios Ativos/Radicais Não Iniciados

Formação por Coordenação

$$\frac{dR_0}{dt} = kf \cdot N^*$$

Formação de Radicais Livres

$$\frac{dR_0}{dt} = 2 \cdot kd \cdot I$$

Iniciação

$$\frac{dR_0}{dt} = -ki \cdot M_k \cdot R_0$$

Desativação

$$\frac{dR_0}{dt} = -kds \cdot R_0$$

Adsorção de Impurezas

$$\frac{dR_0}{dt} = -kd_1 \cdot Im \cdot R_0$$

Desorção de Impurezas

$$\frac{dR_0}{dt} = ka \cdot Nd_1$$

Formação via Reação com Iniciador

$$\frac{dR_0}{dt} = 2 \cdot kd \cdot M_k \cdot I$$

Desativação por Iniciador

$$\frac{dR_0}{dt} = -kr \cdot I \cdot R_0$$

Transferência de Cadeia para o Solvente

$$\frac{dR_0}{dt} = ktr \cdot S_k \cdot Y_0$$

Transferência de Cadeia para o Iniciador

$$\frac{dR_0}{dt} = -kfi \cdot I \cdot Y_0$$

### Influência em Sítios Envenenados

Adsorção de Impurezas

$$\frac{dNd_1}{dt} = kd_1 \cdot Im \cdot N_0$$

Desorção de Impurezas

$$\frac{dNd_1}{dt} = -ka \cdot Nd_1$$

### Influência em Sítios Ativos Envenenados Terminados em Hidrogênio

Adsorção de Impurezas

$$\frac{dNd_{III}}{dt} = kd_1 \cdot Im \cdot Y_0 + kd_1 \cdot Im \cdot N_H$$

Desorção de Impurezas

$$\frac{dNd_{III}}{dt} = -ka \cdot Nd_{III}$$

### Influência nos Sítios Ativos Potenciais

Formação

$$\frac{dN^*}{dt} = -kf \cdot N^* + F_{in}^*$$

### Influência nos Sítios Ativos Desativados

Desativação de Sítios	$\frac{dNd}{dt} = kds.Y_0$
Desativação de Sítios Inicializados	$\frac{dNd}{dt} = kds.R_0$
Desativação de Sítios Terminados com Hidrogênio	$\frac{dNd}{dt} = kds.R_H$
Desativação por Reação com Iniciador	$\frac{dNd}{dt} = kr.R_0.I$

### Influência nos Momentos dos Polímeros Vivos

Iniciação Tradicional	$\frac{dY_i}{dt} = ki_k M_k R_0$
Iniciação por Decomposição Térmica	$\frac{dY_i}{dt} = 2.ktrh_k M_k^3$
Iniciação por Combinação com Monômero	$\frac{dY_i}{dt} = kcm_k M_k^3$
Propagação	$\frac{dY_0}{dt} = 0$
	$\frac{dY_1}{dt} = kp_{ik} M_k Y_0$
	$\frac{dY_2}{dt} = kp_{ik} M_k (2.Y_1 + Y_0)$
	$\frac{dY_3}{dt} = kp_{ik} M_k (3.Y_2 + 3.Y_1 + Y_0)$
Transferência de Cadeia para o Monômero/Comonômero	$\frac{dY_i}{dt} = kfm_{ik} M_k (Y_0 - Y_i)$
Transferência de Cadeia para o Controlador	$\frac{dY_i}{dt} = kfr_k X (Y_0 - Y_i)$
Transferência de Cadeia para o Solvente	$\frac{dY_i}{dt} = -ktr_k S_k Y_i$
Transferência de Cadeia para o Iniciador	$\frac{dY_i}{dt} = -kf_k I_k Y_i$
Transferência Espontânea	$\frac{dY_i}{dt} = -kfs.Y_i$
Terminação por Desproporcionamento	$\frac{dY_i}{dt} = -kt_1 Y_0 Y_i$

Terminação por Combinação

$$\frac{dY_i}{dt} = -kt_2 \cdot Y_0 \cdot Y_i$$

Transferência de Cadeia para o Polímero

$$\frac{dY_0}{dt} = 0$$

$$\frac{dY_1}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_4 - Y_3 \cdot Q_1)$$

Transferência de Cadeia para o Polímero com Formação de Ramificação Longa

$$\frac{dY_0}{dt} = 0$$

$$\frac{dY_1}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = ktr_3 \cdot (Y_0 \cdot Q_4 - Y_3 \cdot Q_1)$$

Terminação via  $\beta$ -cissão para Radicais Internos

$$\frac{dY_0}{dt} = 0$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_\beta \cdot (0.5 Y_0 \cdot Q_2 - Y_1 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_\beta \cdot (0.333 Y_0 \cdot Q_3 - Y_2 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = k_\beta \cdot (0.25 Y_0 \cdot Q_4 - Y_3 \cdot Q_1)$$

Reação com Dupla-Ligação Terminal

$$\frac{dY_i}{dt} = kdb_{ij} \cdot (Y_0 \cdot Q_{i+1} - Y_i \cdot Q_i)$$

Re-Iniciação para Monômero

$$\frac{dY_i}{dt} = kh_k \cdot N_H \cdot M_k$$

Re-Iniciação para o Cocatalisador

$$\frac{dY_i}{dt} = khr \cdot N_H \cdot C$$

Re-Iniciação para o Modificador

$$\frac{dY_i}{dt} = khm \cdot N_H \cdot Mo$$

Desativação

$$\frac{dY_i}{dt} = -kds \cdot Y_i$$

Adsorção de Impurezas

$$\frac{dY_i}{dt} = -kd_I \cdot Im \cdot Y_i$$

## Influência nos Momentos dos Polímeros Mortos

Propagação

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0$$

Transferência de Cadeia para o Monômero/Comonômero

$$\frac{dQ_i}{dt} = kfm_{ik} \cdot M_k \cdot Y_i$$

Transferência de Cadeia para o Controlador

$$\frac{dQ_i}{dt} = kfr_k \cdot X \cdot Y_i$$

Transferência de Cadeia para o Solvente

$$\frac{dQ_i}{dt} = ktr_k \cdot S_k \cdot Y_i$$

Transferência de Cadeia para o Iniciador

$$\frac{dQ_i}{dt} = kfi_k \cdot I_k \cdot Y_i$$

Transferência Espontânea

$$\frac{dQ_i}{dt} = kfs \cdot Y_i$$

Terminação por Desproporcionamento

$$\frac{dQ_i}{dt} = kt_1 \cdot Y_0 \cdot Y_i$$

Terminação por Combinação

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0.5 kt_2 \cdot Y_0 \cdot Y_0$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = kt_2 \cdot Y_0 \cdot Y_1$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = kt_2 \cdot (Y_0 \cdot Y_2 - Y_1^2)$$

$$\frac{dQ_3}{dt} = kt_2 \cdot (Y_0 \cdot Y_3 - 3 \cdot Y_1 \cdot Y_2)$$

Transferência de Cadeia para o Polímero

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_3 + Y_2 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dQ_3}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_4 + Y_3 \cdot Q_1)$$

Transferência de Cadeia para o Polímero com Formação de Ramificação Longa

$$\frac{dQ_0}{dt} = 0$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_3 + Y_2 \cdot Q_1)$$

$$\frac{dQ_3}{dt} = ktr_3 \cdot (-Y_0 \cdot Q_4 + Y_3 \cdot Q_1)$$

Terminação via $\beta$ -cissão para Radicais Internos	$\frac{dQ_0}{dt} = 0$
	$\frac{dQ_1}{dt} = k_\beta \cdot (-0.5 Y_0 \cdot Q_2 + Y_1 \cdot Q_1)$
	$\frac{dQ_2}{dt} = k_\beta \cdot (-0.667 Y_0 \cdot Q_3 + Y_2 \cdot Q_1)$
	$\frac{dQ_3}{dt} = k_\beta \cdot (-0.75 Y_0 \cdot Q_4 + Y_3 \cdot Q_1)$
Reação com Dupla-Ligação Terminal	$\frac{dQ_i}{dt} = -kdb_{kj} \cdot Q_{i+1} \cdot Y_0$
Desativação	$\frac{dQ_i}{dt} = kds \cdot Y_i$
Adsorção de Impurezas	$\frac{dQ_i}{dt} = kd_i \cdot Im \cdot Y_i$

Para um polímero sendo produzido via um mecanismo cinético que envolva iniciação de radicais, propagação e terminação por desproporcionamento, por exemplo, teremos que a equação para o momento-zero do polímero vivo será dado pela somatória das contribuições da iniciação de radicais, propagação e terminação no momento-zero.

Utilizando a tabela B.1 teremos:

- efeito da iniciação

$$\frac{dY_0}{dt} = 2 \cdot ki \cdot I \quad \text{B.37}$$

- efeito da propagação

$$\frac{dY_0}{dt} = 0 \quad \text{B.38}$$

- efeito da terminação por desproporcionamento

$$\frac{dY_0}{dt} = -kt_1 \cdot Y_0^2 \quad \text{B.39}$$

❖ Portanto a equação para o momento-zero será dado por:

$$\frac{dY_0}{dt} = 2.k_i.I - kt_1.Y_0^2 \quad \text{B.40}$$

O mesmo procedimento pode ser efetuados para todos os outros momentos do polímero e para a concentração de reagentes e outras espécies presentes na polimerização.

#### B.4. Algoritmo de Resolução

Analisando as equações obtidas para as influências individuais de cada reação pode-se observar que os momentos dos polímeros (vivo e morto) podem ser traduzidos por uma fórmula geral da forma:

$$\frac{dM}{dt} = k.X.Y.Y.Q \quad \text{B.41}$$

k	constante cinética
M	momento ou concentração
Q	momento do polímero morto
X	concentração de monômero, solvente, agente de transferência de cadeia, impureza ou iniciador
Y	momento do polímero vivo

Porém, esta forma geral deve ser estendida para uma reação individual: X, Y e Q podem ser usados ou não; k sempre é usado (para todas as reações), porém deve ser estendida para a lei de Arrhenius e o efeito dos monômeros terminais deve ser levado em consideração.

Para cada reação foram criados vários vetores que controlam se cada termo deve ou não ser usado para aquela reação.

Os momentos dos polímeros vivos e mortos foram estendidos para levar em consideração o efeito do monômero terminal, multiplicando-o pela fração de cada monômero terminal.

Desta forma, a fórmula geral resolvida pelo algoritmo é dada por:

$$\frac{dM}{dt} = \left[ k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \right] \left[ V_e^X \cdot X \right] \left[ V_e^{Y1} \cdot Y \cdot F_{mt} \right] \left[ V_e^{Y2} \cdot Y \cdot F_{mt} \right] \left[ V_e^Q \cdot Q \cdot F_{mt} \right] \quad \text{B.42}$$

$k_0$	constante cinética
$E_a$	energia de ativação
$F_{mt}$	fração de monômero terminal
$R$	constante dos gases
$T$	temperatura
$V_e$	vetor de existência do termo

A solução em função do tempo é obtida integrando-se o conjunto de equações resultantes (concentrações e momentos dos polímeros).



## **C.1. Introdução**

Durante a execução deste projeto observou-se a necessidade do desenvolvimento de um software visual que pudesse controlar a entrada e saída de dados do modelo fenomenológico desenvolvido para o reator de leito fluidizado e para caracterizar o desenvolvimento do polímero produzido. O software se mostrou essencial para gerar a grande quantidade de dados utilizados para as análises paramétricas e estudo de aplicações das redes neurais na indústria de polimerização.

O software desenvolvido recebeu o nome de MWD em referência ao termo *molecular weight distribution*. O software aborda o desenvolvimento da cadeia polimérica simulando o ambiente de um reator de polimerização. Três tipos de reatores foram implementados no software: reator de leito fluidizado, reator batelada e reator tubular, todos operando isotérmica ou adiabaticamente. A cinética utilizada no software segue a lei de Arrhenius e considera 35 tipos diferentes de reações de polimerização, podendo ser generalizada para todo tipo de polímero que é formado via radicais livres e coordenação.

Os resultados das simulações realizadas pelo software são apresentados na forma de gráficos e tabelas. Gráficos comparativos podem ser dispostos. Gráficos e Tabelas podem ser exportados para outras planilhas de cálculo e para software de apresentação multimídia. Os arquivos são compatíveis com o MS-Access, tendo portanto grande compatibilidade com os mais diversos software de apresentação e análise estatísticas.

## **C.2. Desenvolvimento da Interface Gráfica**

O software visual (interface gráfica) foi desenvolvido em linguagem Visual Basic, devido a sua proximidade com o Fortran, linguagem na qual foram escritos os códigos de resolução matemática dos reatores de polimerização.

Deve ser ressaltado que o trabalho necessário para a construção de sistemas de softwares visuais é bem maior do que para a construção de softwares de execução simples em DOS. Muitos aspectos devem ser pensados, como a melhor forma de apresentação visual, como o programa deve seguir em suas etapas, o código de todos os componentes e botões, a interface de interação com o usuário na entrada e saída de dados, com construção de tabelas e gráficos e a alocação das muitas variáveis utilizadas. Em geral, um programa visual tem mais de 5 vezes mais código (linhas de programação) do que um programa executável simples. Para dar uma noção de grandeza, a subrotina em Fortran para a resolução do reator de leito fluidizado possui aproximadamente 8000 linhas de código, enquanto que o software visual possui mais de 60000 linhas de código.

### **Divisão e Segmentação do Software**

A simulação do desenvolvimento do polímero e do comportamento do reator foi dividida em 4 etapas básicas, que devem ser seguida a fim de se assegurar a correta simulação do processo de polimerização. A passagem de um passo para o passo seguinte depende do fornecimento das informações essenciais para a simulação e são controladas através de um código de conferência de dados e detecção de erros (Figura C.1).

As etapas básicas são:

*Definição dos Componentes e Propriedades Físicas*

*Definição da Cinética de Polimerização*

*Cálculo da Simulação*

*Análise dos Resultados*

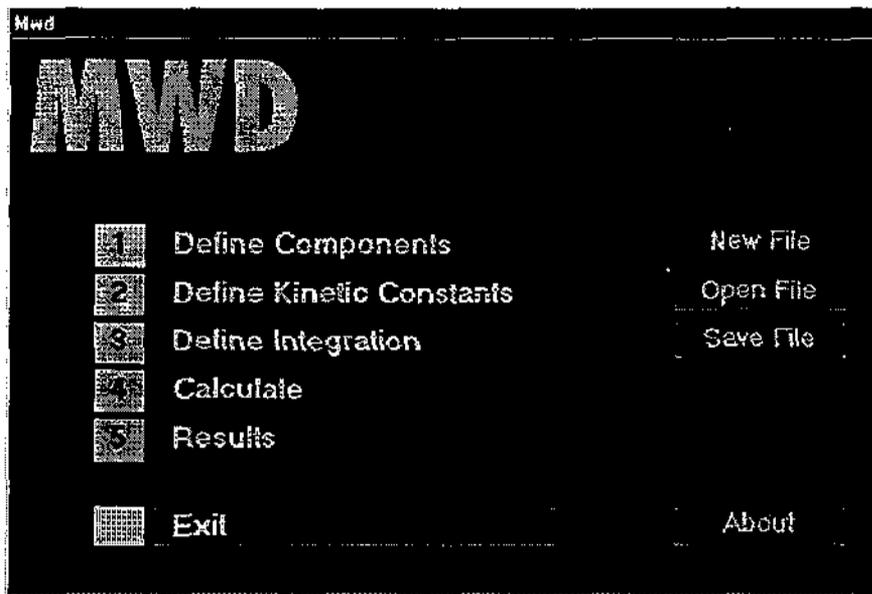


Figura C.1. Passos para Simulação do Desenvolvimento de Polímeros

## Definição dos Componentes e Característica do Reator

A definição dos componentes foi dividida em 7 seções: reagentes, catalisador, propriedades físicas, reator, polímero, pré-polimerização e reator de pré-polimerização.

### REAGENTES

Sete classes de compostos são considerados:

*Monômeros, Solventes, Agentes de Transferência de Cadeia, Iniciadores, Cocatalisadores, Impurezas e Inertes.*

Estes compostos foram implementados no algoritmo de contribuição de grupos cinéticos para a caracterização do desenvolvimento do polímero. É possível escolher até 5 Monômeros, 3 Solventes, 3 Agentes de Transferência de Cadeia, 3 Iniciadores, 3 Cocatalisadores, 3 Impurezas e 1 Inerte (Figura C.2). Estes compostos são posteriormente transformados em um vetor de concentrações do reator e enviados à subrotina de cálculo do reator.

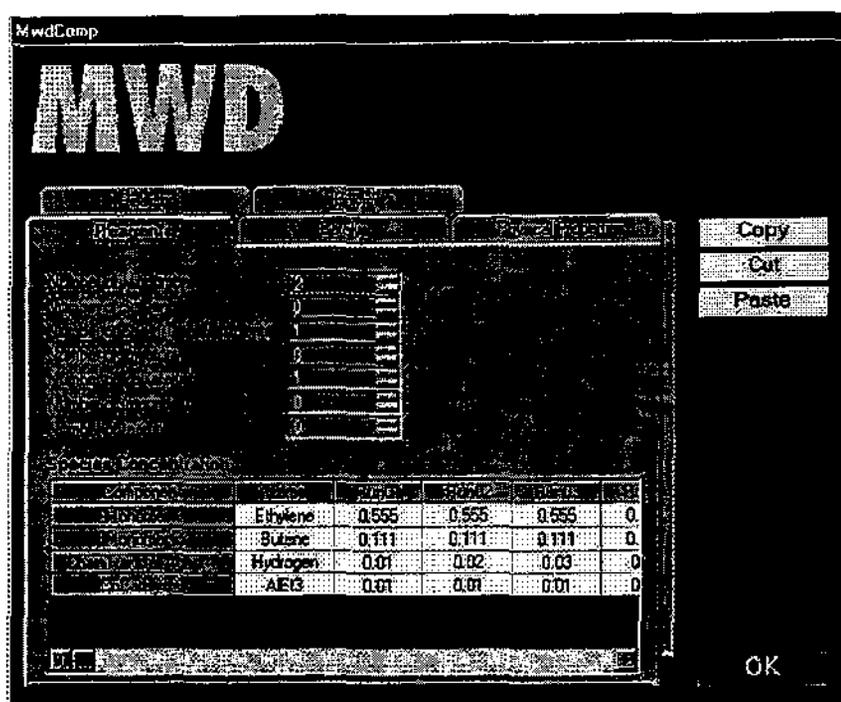


Figura C.2. Definição dos Reagentes

O software possibilita fazer até 50 séries de corridas diferentes por arquivo de dados, de forma a poder colher uma grande quantidade de dados para a realização de análises paramétricas, onde tanto as concentrações de reagentes, quanto os parâmetros de construção dos reatores podem ser modificadas.

## CATALISADOR

O software foi desenvolvido para realizar dois tipos principais de processos de polimerização: polimerização por coordenação e polimerização por radicais livres (Figura C.3).

A simulação de polimerização pede informações como: número de sítios ativos presente no catalisador, quantidade de catalisador alimentado ao reator, diâmetro do catalisador, densidade do catalisador, porosidade do catalisador, moles de sítios ativos por grama de catalisador e a distribuição dos tipos de sítios ativos no catalisador (em %). Com estas informações é possível uma melhor caracterização do polímero sendo produzido, a

quantificação da eficiência do catalisador, grau de utilização dos sítios ativos, predição do tamanho da partícula polimérica e sua distribuição no interior do reator.

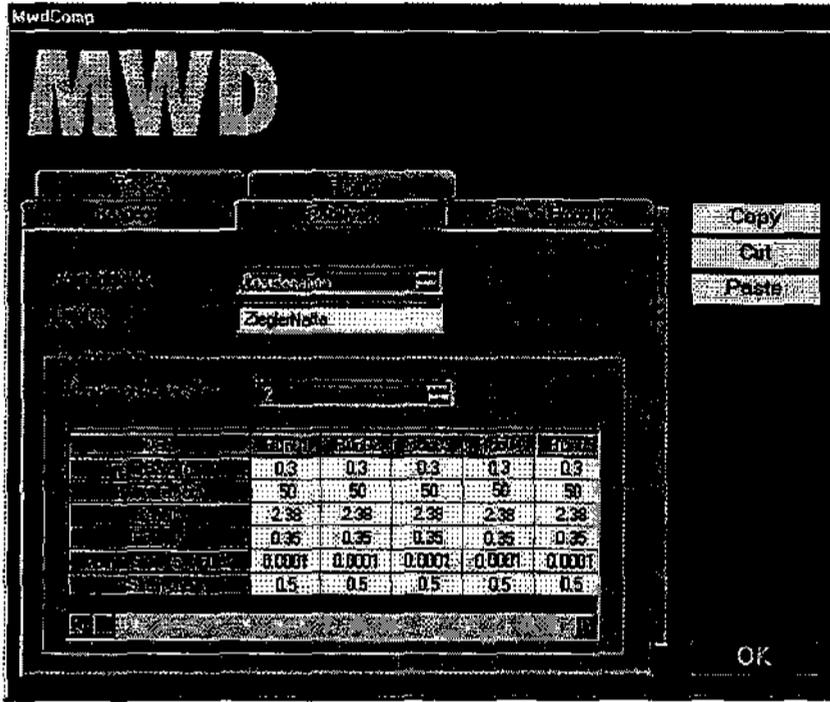


Figura C.3. Definição das Características do Catalisador

## PROPRIEDADES FÍSICAS

Várias propriedades físicas dos reagentes são necessárias para o cálculo do crescimento do polímero, propriedades como: pesos moleculares, capacidade calorífica, densidade e parâmetros de difusão. Estas informações entram em várias etapas da resolução do modelo matemático, como na determinação dos coeficientes de transferência de massa e energia entre as fases bolha, emulsão e particulada (no reator de leito fluidizado), além da quantificação da quantidade de polímero produzida no reator.

## REATOR E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

O software foi desenvolvido de forma a poder testar e analisar vários parâmetros operacionais dos reatores de leito fluidizado, batelada e tubular. Podem ser definidos e estudados parâmetros de construção como altura e diâmetro do reator; e também vários parâmetros de operação como porosidade do meio reacional (no caso de reator fluidizado), espaço não utilizado do reator (*voidage*), temperatura e pressão do meio reacional, tempo de residência e velocidade superficiais (para reatores contínuos em fase gasosa) (Figura C.4).

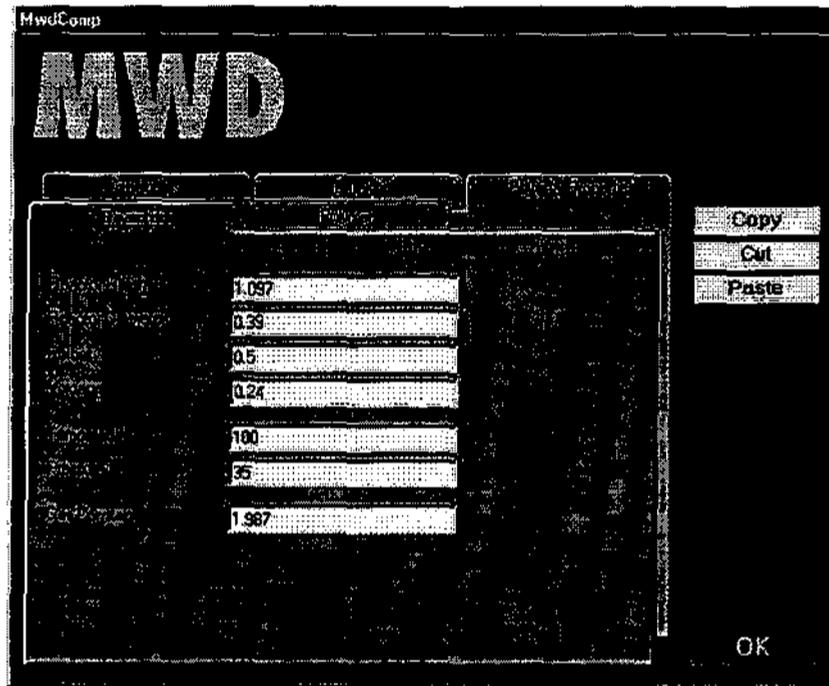


Figura C.4. Definição do Reator e Condições Operacionais

No caso de um pré-polimerizador ser utilizado no sistema de polimerização, então os mesmos parâmetros podem ser ajustados para o pré-polimerizador.

## CORRELAÇÕES PARA AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO POLÍMERO

As características do polímero são calculadas de duas formas no algoritmo de resolução do modelo matemático: a partir de correlações conhecidas ou via modelagem

molecular (quando a estrutura do polímero for conhecida e houver disponibilidade de dados confiáveis para a predição das propriedades do polímero).

No caso do uso das correlações, então os coeficientes das correlações devem ser fornecidas ao programa (Figura C.5). No caso de estimativa via modelagem molecular então a estrutura dos monômeros ou do polímero a ser formada deve ser selecionado a partir de um banco de dados construído em paralelo ao software. A forma de cálculo das propriedades via modelagem molecular é apresentada no Capítulo 6.

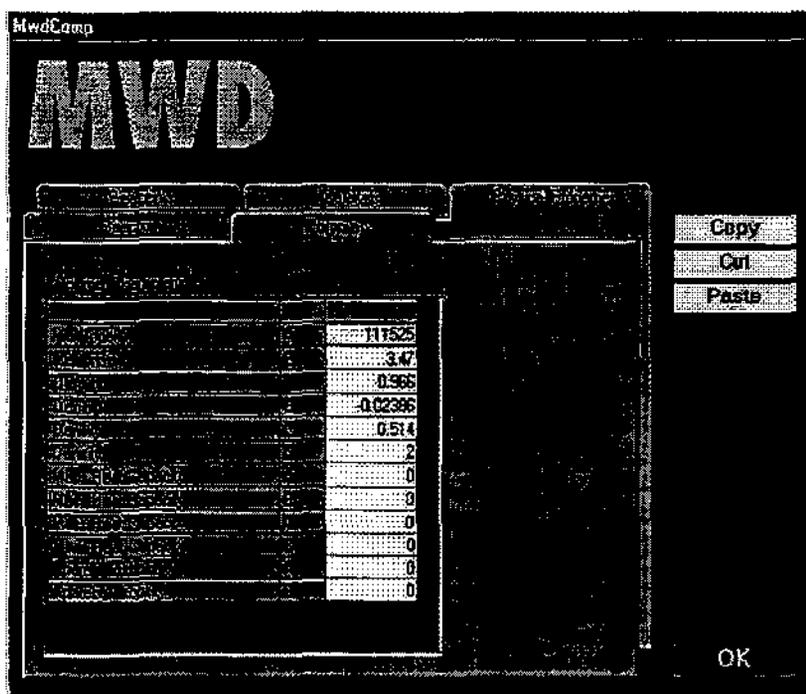


Figura C.5. Definição das Correlações para o Polímero

As correlações empregadas foram obtidas em literatura aberta e são apresentadas a seguir.

*Índice de Fluidex*

$$MI = \left( \frac{A}{M_w} \right)^B \quad C.1$$

$M_w$  peso molecular médio ponderal  
 $A, B$  coeficientes dependentes do polímero

*Densidade*

$$\rho = A + B.(M_D)^C \quad \text{C.2}$$

A,B,C coeficientes dependentes do polímero  
 D número correspondente do monômero responsável pela variação na densidade do polímero

*Capacidade Calorífica*

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad \text{C.3}$$

A-D coeficientes dependentes do polímero

*Viscosidade Aparente*

$$\eta = A.(M_w)^B \quad \text{C.4}$$

A,B coeficientes dependentes do polímero

**Definição das Constantes Cinéticas e Balanço de Energia**

O software usa o algoritmo desenvolvido usando a contribuição de grupos cinéticos, apresentado no Capítulo 4. Todas as constantes cinéticas são representadas pela Lei de Arrhenius.

$$K = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{T.R}\right) \quad \text{C.5}$$

$k_0$  pseudoconstante cinética ou fator pré exponencial  
 $E_a$  Energia de Ativação  
 $T$  Temperatura  
 $R$  Constante dos Gases

Para facilitar a entrada das constantes cinéticas, elas foram agrupadas de acordo com a classe de reação (formação, iniciação, propagação, transferência de cadeia, terminação, absorção e desorção de impurezas, deativação e re-iniciação) (Figura C.6).

Classe de Reação	Constante Cinética	Tipo de Sítio
Formação	0.0021	Site 1
Iniciação	0.0021	Site 1
Propagação	0.008	Site 1
Transferência de cadeia	0.024	Site 1
Terminação	0	Site 1
Absorção de impurezas	0	Site 1
Desorção de impurezas	0.0001	Site 1
Deativação	0	Site 1
Re-iniciação	0	Site 1

Figura C.6. Definição das Constantes Cinéticas

As planilhas pedem informações divididas pelo monômero terminal, constante cinética, energia de ativação e tipo do sítio ativo (ou radical).

## BALANÇO DE ENERGIA

O balanço de energia no sistema é controlado pelo calor de reação. Para sistemas isotérmicos não há necessidade de entrada de nenhuma informação adicional sobre o balanço de energia, apenas o calor de reação e parâmetros de troca térmica entre as fases no interior do reator (bolha, emulsão e partículas). Para sistemas adiabáticos, informações sobre a camisa térmica: temperatura na parede, coeficiente de transferência de calor da parede, área de troca térmica na parede do reator também são necessários (Figura C.7).

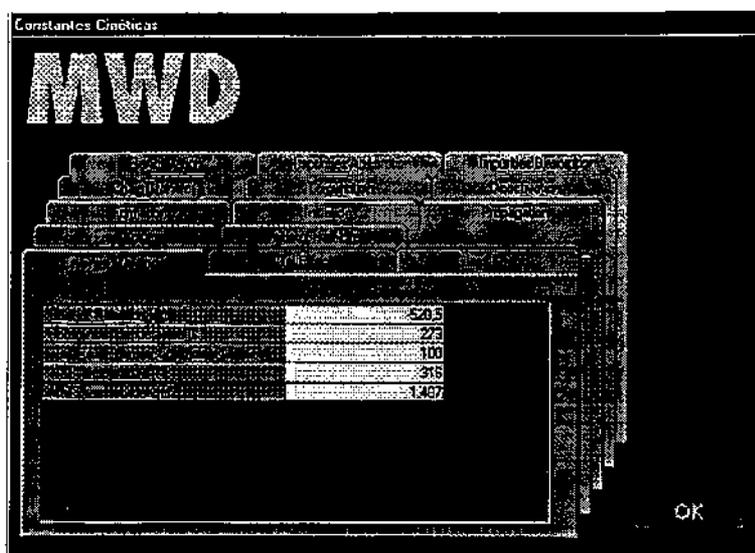


Figura C.7. Definição do Balanço de Energia

## EFEITO VÍTREO

Em vários sistemas de polimerização o efeito vítreo pode se apresentar nos casos em que a viscosidade do meio se torne extremamente alta e a temperatura esteja próxima à temperatura de transição vítrea do polímero. Uma revisão bibliográfica foi realizada e 5 correlações para o efeito vítreo foram encontradas e implementadas no software (Tabela C.1) (Figura C.8) (Ross & Laurence, 1976; Marten & Hamielec, 1979).

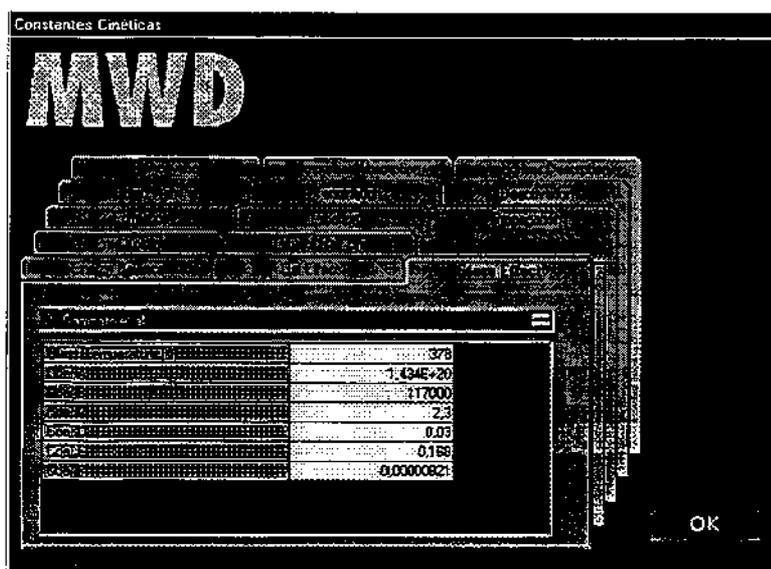


Figura C.8. Definição da Correlação para Efeito Vítreo

Tabela C.1. Correlações para efeito vítreo implementadas no software

Modelo Simplificado	
	$kp = kp_0 \cdot \exp(-A \cdot \phi_p)$ <p>Válido para <math>\phi_p &gt; \phi_{p\_CRIT}</math></p>
Correlação de Sampath et al.	
	$kp = \frac{kp_0}{1 + \frac{Y_0 \cdot kp_0}{\alpha \cdot k_{\theta p}}}$ $k_{\theta p} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT}\right)$ $\alpha = \exp\left[\frac{C \cdot (1 - \phi p)}{\beta + D \cdot (1 - \phi p)}\right]$ $\beta = E + F \cdot (T - T_{gp})^2$
Correlação de Marten & Hamielec (1979)	
	$kp = kp_0 \cdot \exp\left[-A \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}}\right)\right]$
Correlação de Ross & Laurence (1976)	
	$kp = kp_0 \cdot A \cdot \exp(-B Vf)$ <p>Válido para <math>Vf &lt; Vf_{CRIT}</math></p>
Correlação de Smoluchowski	
	$kp = kp_0 \cdot \left[\frac{\alpha \cdot \beta \cdot A}{kp_0 + \alpha \cdot \beta \cdot A}\right]$ $\alpha = 4 \cdot \pi \cdot 6 \cdot 10^{23}$ $\beta = B \cdot \exp\left[-C \cdot \left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}}\right)\right]$ <p>Válido para <math>Vf &lt; Vf_{CRIT}</math></p>

A, B, C, D, E, F	constantes do modelo
R	constante dos gases
T	temperatura
$V_f$	volume livre
$V_{f,CRIT}$	volume livre crítico
$\phi_{p,CRIT}$	fração mássica de polímero crítica

## EFEITO GEL

Assim como o efeito vítreo, vários sistemas de polimerização apresentam efeito gel que ocorre quando a taxa de terminação e transferência de cadeias passam a ser controladas pela difusão dos monômeros e cadeias poliméricas no interior do reator. O software foi implementado com 8 tipos de equações para quantificar o efeito gel na polimerização (Tabela C.2) e que foram obtidos na literatura especializada (Hui & Hamielec, 1968; Ross & Laurence, 1976; Vrentas & Duda, 1977a,b; Marten & Hamielec, 1979; Zielinski & Duda, 1992).

Tabela C.2. Correlações para efeito gel implementadas no software

Modelo Simplificado	
	$kt = kt_0 \cdot \exp(-A \cdot \phi_p)$ <p>Válida para <math>\phi_p &lt; \phi_{p,CRIT}</math></p>
Correlação de Sampath et al.	
	$kt = \frac{kt_0}{1 + \frac{Y_0 \cdot kt_0}{\alpha \cdot k_{\theta t}}}$ $k_{\theta t} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT}\right)$ $\alpha = \exp\left[\frac{C \cdot (1 - \phi_p)}{\beta + D \cdot (1 - \phi_p)}\right]$ $\beta = E + F \cdot (T - T_{gp})^2$

	Válida para $V_f < V_{f_{CRIT}}$
Correlação de Marten & Hamielec (1979)	
	$kt = kt_0 \left( \frac{Mw_{crit}}{Mw} \right)^B \cdot \exp \left[ -A \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_{crit}}} \right) \right]$
Correlação de Ross & Laurence (1976)	
	$V_f \geq V_{f_{CRIT}}$ $kt = kt_0 gt_1$ $gt_1 = A \cdot \exp[BV_f + C(T - D)]$ $V_f < V_{f_{CRIT}}$ $kt = kt_0 gt_2$ $gt_2 = E \cdot \exp(FV_f)$
Correlação de Ross & Laurence Combinada (1976)	
	$kt = kt_0 gt$ $gt = 0,5 \cdot (gt_1 + gt_2) \cdot \tanh[150 \cdot (V_f - V_{f_{CRIT}})] + gt_1 + gt_2$
Correlação de Hui & Hamielec (1968)	
	$kt = kt_0 \cdot \exp \left\{ -2 \cdot [(A + BT)\phi_p + (C + DT)\phi_p^2 + (E + FT)\phi_p^3] \right\}$
Correlação de Sacks et al. (1965)	
	$kt = kt_0 \cdot (A + B \cdot \phi_m + C \cdot \phi_m^2 + D \cdot \phi_m^3)^E$ Válida para $\phi_m < \phi_{m_{crit}}$
Correlação de Vrentas-Duda (1977)	
	$kt = kt_0 \cdot \left\{ \exp \left[ -A \cdot \frac{(B \cdot w_m + C \cdot D \cdot w_p)}{V_f} \right] \right\}^E$ A – overlap factor B – Volume Livre Crítico para o Monômero D – Volume Livre Crítico para o Polímero C – Jump Factor Relativo do Monômero para Polímero E – Jump Factor Relativo do Monômero Controlador

$w_i$ – Fração Mássica	
A, B, C, D, E, F	constantes do modelo
k	constante de terminação
R	constante dos gases
T	temperatura
$T_g$	temperatura vítrea
$V_f$	volume livre
$V_{f,CRIT}$	volume livre crítico
$\phi_{p,CRIT}$	fração mássica de polímero crítica

### VOLUME LIVRE

O volume livre é necessário no cálculo das correlações de efeito gel e efeito vítreo. O volume livre é o volume em um líquido que não é ocupado por moléculas. Conforme a mistura polimérica se aproxima do ponto de transição vítrea, o volume livre decresce até um volume livre mínimo no qual todo movimento macromolecular cessa.

Duas formas de cálculo foram implementadas no programa para o cálculo do volume livre (Tabela C.3).

Tabela C.3. Correlações para volume livre implementadas no software

Via frações volumétricas	
	$V_f = A + B(T - C)\phi_m + D(T - E)\phi_s + F(T - G)\phi_p$ <p> <math>C = T_{gm}</math>  <math>E = T_{gs}</math>  <math>G = T_{gp}</math> </p>
Modelo de Vrentas-Duda	
	$V_f = A(B - C - T)w_m + D(E - F + T)w_p$ <p> <math>C = T_{gm}</math>  <math>F = T_{gp}</math> </p>

A, B, C, D, E, F, G	constantes do modelo
T	temperatura
$V_f$	volume livre
$w_m$	fração mássica de monômero
$w_p$	fração mássica de polímero
$\phi_p$	fração molar de polímero
$\phi_m$	fração molar de monômero
$\phi_s$	fração molar de solvente

## Cálculo

Uma vez que as informações necessárias para a realização das simulações são dadas para o programa, então os cálculos e resolução do sistema reacional podem ser feitos (Figura C.9). Neste momento o software visual envia os dados necessários para a subrotina que contém o algoritmo de resolução dos reatores (e que foi discutido no Capítulo 3). Esta subrotina é desenvolvida em Fortran, devido a sua grande versatilidade e rapidez na solução de problemas matemáticos complexos e foi compilada de forma a se tornar uma DLL (biblioteca de subrotina executáveis). Após a resolução do sistema matemático formado pelas equações do modelo do reator, a subrotina do modelo retorna os resultados de volta para a interface gráfica.

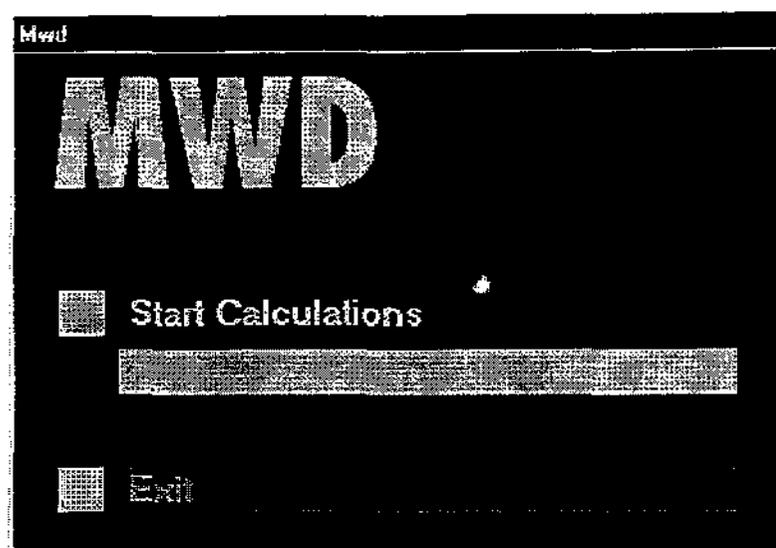


Figura C.9. Cálculo do Desenvolvimento do Polímero

## Resultados

A seção de resultados pode ser acessada, através do menu inicial (para exibição de resultados previamente simulados) ou pelo menu do módulo de simulação (para exibição de resultados que acabaram de ser simulados). É possível visualizar os resultados através de gráficos, tabela de dados para cada corrida e também através de uma tabela comparativa que é utilizada para comparação em estudos paramétricos.

## GRÁFICOS

Os gráficos podem apresentar uma corrida específica ou apresentar comparações entre duas ou mais corridas. O programa permite comparar até 5 corridas num mesmo gráfico (Figura C.10 e C.11).

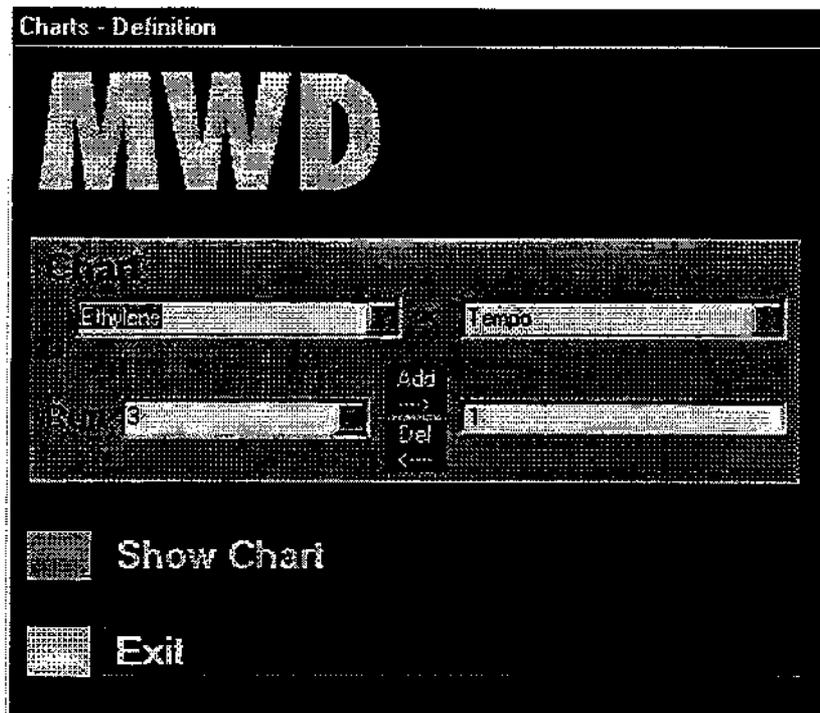


Figura C.10. Definição do Gráfico

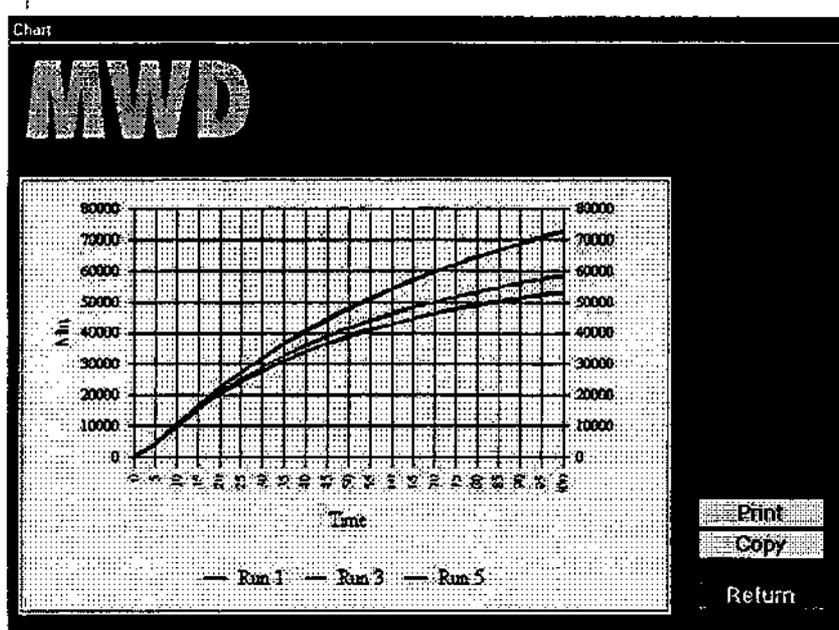


Figura C.11. Gráfico Comparativo

O programa permite imprimir o gráfico ou copiá-lo para a área de transferência do Windows.

## TABELA DE DADOS

A tabela de dados permite o acompanhamento da simulação visualizando os resultados numéricos em função do tempo de polimerização (Figura C.12).

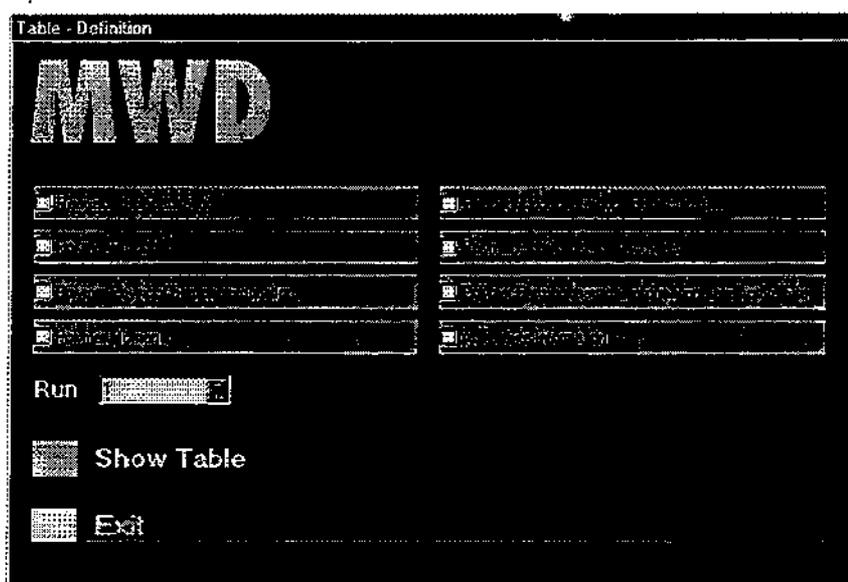


Figura C.12. Definição da Tabela de Resultados

### C.3. Considerações sobre o Software Visual

O software visual se mostrou extremamente útil durante a realização deste projeto de pesquisa, permitindo o estudo de uma grande quantidade de variações nos parâmetros do reator e nas condições operacionais, permitindo a produção de um trabalho de melhor qualidade. O software foi todo escrito em inglês de forma a poder fazer uma divulgação mais eficiente do trabalho realizado em âmbito internacional. O desenvolvimento da interface em inglês, mais um trabalho (ainda que pequeno) de divulgação através da internet permitiu que mais de uma centena de laboratórios ao redor do mundo pudessem conhecer o software e conseqüentemente voltar uma atenção maior ao que se está produzindo de resultados neste projeto de pesquisa.

Os resultados obtidos com o software estão apresentados nos Capítulos 3, 4 e 5 desta tese.

## CÁLCULOS AUXILIARES

## D.1. Caracterização da Molécula

Número de Ramificações Curtas por 1000 Carbonos

$$\frac{SCB}{1000C} = \frac{500[SCB]}{Q_1}$$

SCB - ramificações curtas  
 $Q_1$  - momento 1 dos polímeros mortos

Número de Ramificações Longas por 1000 Carbonos

$$\frac{LCB}{1000C} = \frac{500[LCB]}{Q_1}$$

LCB - ramificações longas

Distribuição Instantânea

$$\tau = \frac{k_{td}(k_p M Y_0)}{(k_p M)^2} + \frac{k_f X \cdot X}{k_p M}$$

$$\beta = \frac{k_{tc}(k_p M Y_0)}{(k_p M)^2}$$

$$M_n^{inst} = \frac{MW_m}{\left(\tau + \frac{\beta}{2}\right)}$$

$$M_w^{inst} = \frac{MW_m \cdot (2\tau + 3\beta)}{(\tau + \beta)^2}$$

$k_p$  - taxa de propagação

$k_f$	taxa de transferência para X
M	concentração de monômero
$MW_m$	peso molecular médio dos monômeros
$Y_0$	momento zero do polímero vivo
$\tau$	parâmetro $\tau$ da distribuição de Flory
$\beta$	parâmetro $\beta$ da distribuição de Flory

Distribuição Molecular

$$W(r, t) = (\tau + \beta) \left[ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r - 1) \right] \frac{r}{(1 + \tau + \beta)^r}$$

$\tau$	comprimento de cadeia
$t$	tempo

Distribuição de Flory Acumulada

$$\bar{r}_N = \frac{\int_0^t R_p W(t) V(t) dt}{\int_0^t \left( \frac{1}{r_n} \right) R_p W(t) V(t) dt}$$

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^t r_w R_p W(t) V(t) dt}{\int_0^t R_p W(t) V(t) dt}$$

$$R_p W(t) = \sum_i R_{p_i} MW_i$$

## D.2. Mecanismo Cinético

Razão de Terminação

$$\gamma = \frac{k_{td}}{k_{td} + k_{tc}}$$

$k_w$	taxa de terminação por combinação
$k_{td}$	taxa de terminação por desproporcionamento
$\gamma$	razão de terminação

### Eficiência do Iniciador

$$f = f_0 \cdot \exp\left[-C\left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{Vf_{crit}}\right)\right]$$

$C$	constante
$f$	eficiência do iniciador
$Vf$	volume livre
$Vf_{crit}$	volume livre crítico



## BIBLIOGRAFIA

- Askadskii, A.A. *Chemical Yearbook IV*. Eds. R.A.Pethrick & G.E. Zaikov. Harwood Acad. Publ., London. 1987.
- Bicerano, J. *Computational Modeling of Polymers*. Marcel Dekker Inc., New York. 1992.
- Boenig, H.V. *Polyolefins*, Elsevier, Amsterdam. 1966.
- Bondi, A., van der Waals and Radii. *J. Phys. Chem.*, **68**: 441-451. 1964.
- Bondi, A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York, 1968.
- Broadhurst, T.E. & Becker, H.A., Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particles. *A.I.Ch.E.J.*, **21**: 238-247, 1975.
- Brooks, B.W. Kinetic Behaviour and Product Formation in Polymerization Reactors Operating at High Viscosity. *Chem.Eng.Sci.*, **40**(8): 1419-1423, 1985.
- Brule, D., Iffly, J.M. and Le, J., Process and device for the gas phase polymerization of alpha-olefins. US.Patent 5241023. 1993.
- Bueche, F. *Physical Properties of Polymers*, Ed Wiley, New York. 1962.
- Bulsari, A.B., *Neural Networks for Chemical Engineers*, Ed. Elsevier Science, New York. 1995.
- Bukul, D.B., Nasif, N. & Daly, J.G., On the use of effective diameters in the countercurrent backmixing model for fluid bed reactors. *Chem.Eng.Sci.*, **42**: 1510-1513, 1974.
- Busse, W.F. Mechanical Structures in Polymer Melts. I. Measurements of Melt Strength and Elasticity. *J. Polymer Sci.*, **5**: 1219. 1967a.
- Busse, W.F. Mechanical Structures in Polymer Melts. II. Roles of Entanglements in Viscosity and Elastic Turbulence. *J. Polymer Sci.*, **5**: 1261. 1967b.
- Cassidy, P.E.; Johnson, J.M. & Locke, C.E. Relation of Glass Transition Temperature to Adhesive Strength. *J.Adhesion*, **4**: 183-191. 1972.
- Chinh, K.Y. & Dumain, A., Process and Apparatus for the Gas Phase Polymerization of Olefins in a Fluidized Bed Reactor. Eur.Patent Appl. EP351068 A1. 1990.
- Choi, K.Y. & Ray, W.H., The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalyzed gas phase olefin polymerization. *Chem.Eng.Sci.*, **40**: 2261-2279, 1985.

- Chung, J.S. & Hsu, J.C. A Kinetic Analysis on the Gas-Phase Polymerization of Ethylene over Polymer Supported  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  Catalyst. *Polymer*, **43**, 1307-1311, 2002.
- Cowie, J.M.G. & Toporowski, P.M. *Eur.Polym.J.*, **4**: 621. 1968.
- Davidson, J.F. The two-phase theory of fluidization: Successes and Opportunities. *AIChE Symposium Series*, **87(281)**: 1-12, 1992.
- Davidson, J.F. & Harrison, D., *Fluidized Particles*. Cambridge University Press, New York. 1963.
- Debye, P. *Math. Vorlesungen Univ., Gottingen*, **6**: 19. 1914.
- deCarvalho, A.B.; Gloor, P.E. & Hamielec, A.E., A Kinetic Mathematical Model for Heterogeneous Ziegler-Natta Copolymerization. *Polymer*, **30**: 280, 1989.
- Dechellis, M.L., Griffin, J.R. & Muhle, M.E. Process for Polymerizing Monomers in Fluidized Beds. Canadian Patent 2161448, 1994.
- Dechellis, M.L. & Griffin, J.R. Process for Polymerizing Monomers in Fluidized Beds. Canadian Patent 2161419, 1994.
- Dechellis, M.L. & Griffin, J.R. Process for Polymerizing Monomers in Fluidized Beds. Patente WO 94/25495. 1999.
- Dumain, A. & Raufast, C., Process for gas phase polymerization of olefins in a fluidized bed reactor. US Patent 4882400. 1989.
- Dunkel, M. Calculation of Intermolecular Forces in Organic Compounds. *Z.Physik.Chem.*, **A138**: 42-54. 1928.
- Eiermann, K. Bestimmung der Warmel Eitfähigkeit des Amorphen und es Kristallinen Anteils von Polyäthylen. *Kolloid-Z.*, **180**: 163. 1962.
- Eiermann, K. Modellmassige Deutung der Warmel Eitfähigkeit von Hochpolymeren. III. Teilkristalline Hochpolymere. *Kolloid-Z.*, **201**: 3. 1965.
- Fedors, .R.F. Method for Estimating both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids. *Polymer Eng.Sci.*, **14**: 147-154. 1974.
- Fenimore, C.P. & Martin, F.J. Flamability of Polymers. *Combustion and Flame*, **10**: 135. 1966.
- Fernandes, F.A.N. *Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Produção de Polímeros..* Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas - SP. 1999.

- Fernandes, F.A.N.; Lona Batista, L.M.F., Reactor Modeling and Physical-Chemical Properties Characterization in Polyethylene Fluidized-Bed Reactor. *ACS Fuel Division Preprint*, 43(3): 621-625. 1998.
- Fernandes, F.A.N. and Lona Batista, L.M.F., Fluidized bed reactor and physical-chemical properties modeling for polyethylene production. *Comp.Chem.Eng.*, 23, S803-S806. 1999.
- Flory, F.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ.Press, Cornell, 1978.
- Floyd, S.; Choi, K.Y.; Taylor, T.W. & Ray, W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts III. Polymer Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects. *J. Appl. Polym.Sci.*, 32: 2935, 1986a.
- Floyd, S.; Hutchinson, R.A. & Ray, W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts V. Gas-Liquid Mass Transfer Limitations in Liquid Slurry Reactors. *J.Appl.Polym.Sci.*, 32: 5451, 1986b.
- Floyd, S.; Heiskanen, T.; Taylor, T.W.; Mann, G.E. & Ray, W.H., Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysts VI. Effect of Particle Heat and Mass Transfer on Polymerization Behaviour and Polymer Properties. *J.-Appl.Polym.Sci.*, 33: 1021, 1987.
- Ford, T.F. Viscosity-concentration and Fluidity-Concentration Relationships for Suspensions of Spherical Particles in Newtonian Liquids. *J.Phys.Chem.*, 64: 1168-1174. 1960.
- Galvan, R. & Tirrell, M., Molecular Weight Distribution Predictions for Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization using a Two-Site Model. *Chem.Eng.Sci.*, 41(9): 2385-2393. 1986.
- Gao, J. M.A.Sc.Thesis, Dept of Chemical Eng., Univ. Waterloo, Waterloo, 1992.
- Gee, D.R. & Melia, T.P. Effects of Ionizing Radiation on Thermal Properties of Linear High Polymers: V. Ethylene/Isotactic Propylene Block Copolymer. *Makromol.Chem.*, 133: 273. 1970.
- Geldart, D., Baeyens, J., Pope, J.D. & Van De Wijer, P., Segregation in beds of large particles at high velocities. *Powder Tech.*, 30: 195-205. 1981.
- Ghasem, N.M. Effect of Polymer Growth Rate and Diffusion Resistance on the Behavior of Industrial Polyethylene Fluidized Bed Reactor. *Chem.Eng.Technol.*, 24, 1049-1057, 2001.
- Gibilaro, L.G. & Rowe, P.N., Model for a segregating gas fluidized bed. *Chem Eng. Sci.*, 29: 1403-1412. 1974.
- Gladstone, J.H. & Dale, T.P. *Trans.Roy.Soc. (London)*, A148: 887. 1858.

- Glicksmann, L.K., Lord, W.K. & Sakagami, M., Bubble properties in large-particle fluidized beds. *Chem.Eng.Sci.*, **26**: 1955-1957, 1987.
- Goeke, G.L.; Wagner, B.E. and Karol, F.J., Process for the preparation of high density ethylene polymers in fluid bed reactor. US.Patent 4383095. 1983.
- Grace, J.R., Contacting modes and behaviour classification of gas-solid and other two-phase suspensions. *Can.J.Chem.Engng.*, **64**: 353-363, 1986.
- Griffin, J.R., Dechellis, M.L. & Muhle, M.E. Process for Polymerizing Monomers in Fluidized Beds. Canadian Patent 2198144, 1996.
- Gruneisen, E. *Handbuch der Physik*, Vol. 10. Ed. Springer, Berlin. 1926.
- Guggenheim, E.A., The Principle of Corresponding States. *J.Chem.Phys.*, **13**: 253-261. 1945.
- Hatzantonis, H., Yiannoulakis, H., Yiagopoulos, A. & Kiparissides, C., Recent developments in modeling gas-phase catalyzed olefin polymerization fluidized-bed reactors: The effect of bubble size variation on the reactor's performance. *Chem. Eng. Sci.*, **55**: 3237-3259. 2000.
- Hartmann, R., Dorschner, O. and Gross, H.W., Process and apparatus for the separating out of coarse and/or heavy particles from a variable particle size and/or variable particle weight mixture of granular solids maintained in a vortex state. US.Patent 3931134. 1976.
- Hayes, R.A. The Relationship between Glass Temperature Molar Cohesion, and Polymer Structure. *J.Appl.Polym.Sci.*, **5**: 318-321. 1961.
- Hildebrand, J.H., Solubility. *J.Am.Chem.Soc.*, **38**: 1452-1473. 1916.
- Hoftyzer, P.J. & Van Krevelen, D.W. *International Symposium on Macromolecules (IUPAC)*, Leyden. 1970.
- Hoy, K.L., *J.Paint Techn.*, **42**: 76. 1970.
- Hui, A.W. & Hamielec, A.E., Polymer Reactors and Molecular Weight Distribution: Part V – Free-Radical Polymerization in a Transient Stirred Tank Reactor Train. *J. Pol. Sci.*, **C25**: 167. 1968.
- Huthinson, R.A. & Ray, W.H., Polymerization of Olefins Through Heterogeneous Catalysis VIII. Monomer Sorption Effects. *J.Appl.Polym.Sci.*, **41**: 51, 1990.
- Hutchinson, R.A., Chen, C.M. & Ray, W.H., Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. X: Modeling of particle growth and morphology. *J.Appl.Polymer Sci.*, **44**: 1389-1414. 1992.

- Huggins, M.L., The Viscosity of Dilute Solutions of Long Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**: 2716-2718. 1942.
- Jenkins III, J.M., Jones, R.L. & Jones, T.M., Fluidized bed reaction systems. US.Patent 4543399. 1985.
- Johnson, M.F.; Evans, W.W. & Jordan, T., Viscosities of Concentrated Polymer Solutions. II. Polyisobutylene. *J. Coll. Sci.*, **7**: 498-510. 1952.
- Kardos, A. Thermal Conductivity of Liquids. *Forsch. Geb. Ingenieurw.*, **5B**: 14. 1934.
- Kissin, Y.V. *Isopecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer-Verlag, New York, 1987.
- Kittilsen, P., Svendsen, H. & McKenna, T.F. Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. IV. Convection Effects in Gas Phase Processes. *J. Appl. Pol. Sci.*, **56**, 3997-4005, 2001.
- Kraemer, E.O., Molecular Weights of Celluloses and Celluloses Derivatives. *Ind. Eng. Chem.*, **30**: 1200-1203. 1938.
- Kunii, D. & Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*. Wiley, New York, 1969.
- Kunii, D. & Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Butterworth-Heinemann, 223-226. 1991.
- Looyenga, H. Dielectric Constants of Homogeneous Mixtures. *Molecular Phys.*, **9**: 501. 1965.
- Lorentz, H.A. *Wied. Ann. Phys.*, **9**: 641. 1880.
- Lorenz, L.V. *Wied. Ann. Phys.*, **11**: 70. 1880.
- Lynch, D.T. & Wanke, S.E., Reactor design and operation for gas-phase ethylene polymerization using Ziegler-Natta catalyst. *Can. J. Chem. Engng.*, **69**: 332-339. 1991.
- Marten, F.L. & Hamielec, A.E., *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **104**: 43. 1979.
- McAuley, K.B., MacGregor, J.F. & Hamielec, A.E., A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization. *A.I.Ch.E.J.*, **36**(6): 837-850, 1990.
- McAuley, K.B., Talbot, J.P. & Harris, T.J., A comparison of two-phase and well-mixed models for fluidized-bed polyethylene reactors. *Chem. Eng. Sci.*, **49**(13): 2035-2045, 1994.
- McKenna, T.F.; Dupuy, J. & Spitz, R. Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. III. Modeling of Intraparticle Mass Transfer Resistance. *J. Appl. Pol. Sci.*, **63**: 315-322. 1997.
- Michaels, A.S. & Bixler, H.J. Solubility of Gases in Polyethylene [and Rubbery Polymers] *J. Polymer Sci.*, **50**: 393-412. 1961.
- Miller, A.R., Fluidized Bed Reactor. U.S.Patent 4003712. 1977.

- Mori, S. & Wen, C.Y., Estimation of bubble parameters in gaseous fluidized beds. *A.I.Ch.E.J.*, **21**: 109-115, 1975.
- Mumford, S.A. & Phillips, J.W.C., The Evaluation and Interpretation of Parachors. *J.Chem.Soc.*, **130**: 2112-2132. 1929.
- Nernst, W. & Lindemann, F.A. *Z.Elektrochemie*, **17**: 817. 1911.
- Nielsen, L.E., Cross-Linking – Effects on Physical Properties of Polymers. *J.Macromol.Sci. Part C3*, 69-104: 1969.
- Nienow, A.W., Rowe, P.N. & Chung, Y.L., Mixing/segregation behaviour of a dense powder with two sizes of a lighter one in a gas fluidized bed. *Powder Tech.*, **20**. 1978.
- Onogi, S. & Asada, T. Rheo-Optical Studies of High Polymers. *Rheology*, Vol. I, 127-147. 1966.
- Pezzin, G. & Glico, N. *J.Appl.Polymer Sci.*, **10**: 1. 1970.
- Pham, D.T., An introduction to Artificial Neural Networks. In: *Neural Networks for Chemical Engineers*. Elsevier, New York, pp. 1-19. 1995.
- Platz, G.M., Method and apparatus for gas phase polymerization of olefins in vertically stacked reactors. US Patent 5143705. 1992.
- Pohl, R.W. Definition of the Loschmidt. *Einführung in die Optik*, Berlin. 1943.
- Poirot, E.E., Sagar, V.R. & Jackson, S.K., Gas phase polymerization process. US.Patent 5712353. 1998.
- Porter, D. *Interaction Modelling of Polymer Properties*. Marcel Dekker Ed. 1995.
- Quayle, O.R. *Chem.Soc.*, **125**: 439. 1953.
- Roger, D., Laszlo, H. & Pierre, M., Process for dry polymerization of olefins. US Patent 3922322. 1975.
- Rogers, C.E. *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*. Fox et al. Eds. 1965.
- Rogers, C.E. *Polymer Permeability*, J.Comyn. Eds. 1985.
- Rosen, S.L. *Fundamental Principles of Polymeric Materials*. John Wiley & Sons Inc., New York. 1993.
- Ross, R.T. & Laurence, R.L., Gel Effect and Free Volume in the Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. *AICHE Symp. Ser.*, **72**: 74-79. 1976.
- Rowe, P.N., Nienow, A.W. & Agbim, A.J., Role of particle size and density difference in segregation in gas fluidized beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **50**: 310-323. 1972.
- Rudin, A. & Strathdee, G.B. *J.Paint Techn.*, **46**: 33. 1974.

- Sacks, M.E.; Lee, S.II & Biesenberger, J.A., Effect of Temperature Variations on Molecular Weight Distribution: Batch, Chain Addition Polymerizations. *Chem. Eng. Sci.*, **28**: 241-257. 1973.
- Sakiadis, B.C. & Coates, J. *A.I.Ch.E.J.*, **1**: 275. 1955.
- Sakiadis, B.C. & Coates, J. *A.I.Ch.E.J.*, **2**: 88. 1956.
- Satoh, S. *J.Sci.Research Inst. (Tokyo)*, **43**: 79. 1948.
- Sciazko, M. & Bandrowski, J., High-pressure segregation of solids with a wide particle size distribution when fluidized with a gas. *Chem.Eng.J.*, **60**: 89-95. 1995.
- Shaw, R., Heat Capacities of Liquids. Estimation of Heat Capacity at Constant Pressure and 25°C, using Additivity Rules. *J.Chem.Eng. Data*, **14**: 461-465. 1969.
- Slonimskii, G.L.; Askadskii, A.A. & Kitaigorodskii, A.I. *Visokomolekulairnie Soedinenia*, **12**: 494. 1970.
- Small, P.A. *J.Appl.Chem.*, **3**: 71. 1953.
- Sugden, S. *The Parachor and Valency*, Ed. Routledge, London. 1930.
- Tabor, D. *Proc.Roy.Soc. (London)*, **A221**: 163. 1972.
- Tobolsky, A.V. *Properties and Structure of Polymers*. Ed. Wiley, New York, 1960.
- Trieschmann, H.G.; Ambil, K.H.; Rau, W. & Wisseroth, K. Method of Removing Heat from Polymerization Reactions of Monomers in the Gas Phase. U.S.Patent 4012573. 1977.
- Tsaptsinos, D., Back-propagation and its Variations. In: *Neural Networks for Chemical Engineers*. Elsevier, New York, pp. 34-98. 1995.
- Van Amerongen, G.J. *J. Polymer Sci.*, **5**: 307. 1950.
- Van Amerongen, G.J. *Rubber Chem.Technol.*, **37**: 1065. 1964.
- Van Krevelen, D.W. *Fuel*, **44**: 236. 1965.
- Van Krevelen, D.W. *J.Appl. Polym. Sci.*, **31**: 269-292. 1977.
- Van Krevelen, D.W. *Properties of Polymers*. Elsevier Ed. 1990.
- Van Krevelen, D.W. & Hoftyzer, P.J. *J.Appl.Polymer Sci.*, **11**: 1409. 1967.
- Van Krevelen, D.W. & Hoftyzer, P.J. *Angew. Makromol.Chem.*, **52**: 101. 1976.
- Villiermaux, J. & Blavier, L. Free Radical Polymerization Engineering I. A new Method of Modeling Free Radical Homogeneous Polymerization Reactions. *Chem.Eng.Sci.*, **39**(1): 87-99, 1984
- Vrentas, J.S. & Duda, J.L., Diffusion in Polymer – Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory. *J. Pol. Sci.*, **15**: 403-416. 1977a.

- Vrentas, J.S. & Duda, J.L., Diffusion in Polymer – Solvent Systems. II. A Predictive Theory for the Dependence of Diffusion Coefficients of Temperature, Concentration, and Molecular Weight. *J. Pol. Sci.*, **15**: 417-439. 1977b.
- Voeks, J.F., *J.Polymer Sci.*, **A2**: 5319. 1964.
- Vogel, A., Physical Properties and Chemical Constitution. Part XXIII. Miscellaneous Compounds. Investigation of the so-called co-ordinate or Dative Link in Ester of Oxy-Acids and in Nitro-Parafins by Molecular Refractivity Determinations. Atomic, Structural and Group Parachors and Refractivities. *J. Chem. Soc.*, 1833-1855. 1948.
- Xie, T.; McAuley, K.B.; James, C.C.H. & Bacon, D.W. Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. *Ind.Eng.Chem.Res.*, **33**: 449-479, 1994.
- Wagner, B.E.; Goeke, G.L. & Karol, F.J., Process for the preparation of high density ethylene polymers in fluid bed reactor. U.S.Patent 4303771, 1985.
- Wolff, E.H.P. & Bos, A.N.R., Modeling of polymer molecular weight distributions in free-radical polymerization reactions. Application to the case of polystyrene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**: 1163-1170. 1997.
- Wonders, A.G.; Moore, G.E.; Ford, R.R.; Daily, J.D.; Dooley, K.A. & Garcia, J.J., Suppression of Fines in a Fluid Bed Polyethylene Process. US Patent 5969061. 1999.
- Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*, Ed. Marcel Dekker, New York. 1982.
- Wu, S.Y. and Baeyens, J., Segregation by size difference in gas fluidized beds. *Powder Tech.*, **98**: 139-150. 1998.
- Wunderlich, B., Study of the Change in Specific Heat of Monomeric and Polymeric Glasses during the Glass Transition. *J.Phys.Chem.*, **64**: 1052-1056. 1960.
- Wunderlich, B. & Jones, L.D., Heat Capacities of Solid Polymers. *J.Macromol.Sci.Phys.*, **B3**: 67-79. 1969.
- Zacca, J.J. & Debling, J.A., Particle Population Overheating Phenomena in Olefin Polymerization Reactors. *Chem.Eng.Sci.*, **56**, 4029-4042, 2001.
- Zanota, A., Nova Tendência de Mercado: Polietilenos de Alta Fluidez. Nota Técnica, Brasilplat. 1997.
- Zabisky, R.C.M.; Chan, W.M.; Gloor, P.E. & Hamielec, A.E. A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure tubular reactors: a review and update. *Polymer*, **33**(11): 2243-2262, 1992.

- Zielinski, J.M. & Duda, J.L., Predicting Polymer/Solvent Diffusion Coefficients using Free-Volume Theory. *AIChE J.*, **38**: 405-415.
- Zoller, P.; Starkweather, H. & Jones, G. *J.Polym.Sci.Phys.*, **20**: 1453. 1982.
- Zoller, P.; Starkweather, H. & Jones, G. *J.Polym.Sci.Phys.*, **27**: 993. 1989.

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE