

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO
DE ESTIRENO: MODELAGEM CINÉTICA E
TERMODINÂMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ana Sueli de Paiva Nazareth Almeida

Porto Alegre
2004

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO
DE ESTIRENO: MODELAGEM CINÉTICA E
TERMODINÂMICA**

Ana Sueli de Paiva Nazareth Almeida

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre em Engenharia.

Orientador:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Co-Orientadora:

Prof^ª. Dra. Keiko Wada


Porto Alegre

2004

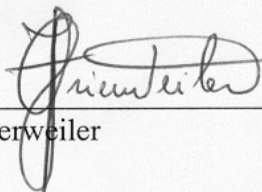
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Simulação de Reatores de Polimerização de Estireno: Modelagem Cinética e Termodinâmica*, elaborada por Ana Sueli de Paiva Nazareth Almeida, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

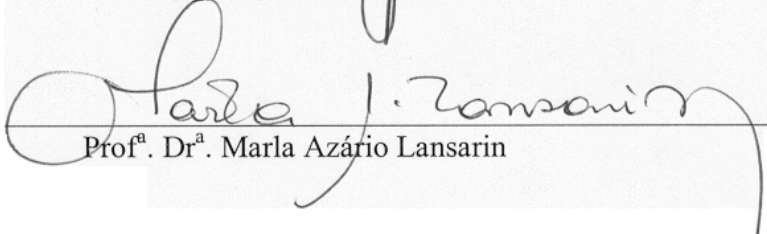
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza



Dr. Jorge Otávio Trierweiler



Prof.ª Dr.ª Marla Azário Lansarin

... “ Como podemos compreender qual é a origem de ‘tudo’?

Se assumirmos que ‘algo’ criou ‘tudo’, caímos em uma regressão infinita;
quem criou o ‘algo’ que criou o ‘tudo’?

Como podemos entender o que existia antes de ‘tudo’ existir?

Se dissermos que ‘nada’ existia antes de ‘tudo’, estamos assumindo a existência
de ‘nada’, o que implicitamente assume a existência de um ‘tudo’ que lhe é
contrário.

Nada já é muito, como na história de Alice nos País das Maravilhas, em que o Rei
Vermelho pergunta a Alice:

– O que você está vendo?

E Alice responde:

– Nada.

O Rei, impressionadíssimo, comenta:

– Mas que ótimos olhos você tem!”

Marcelo Gleiser

A Dança do Universo – Dos Mitos de Criação ao Big-Bang

AGRADECIMENTOS

Para quem de fato foi a força motriz para que tal projeto se concretizasse, Sérgio de Oliveira Machado, o qual me orgulho de ser aprendiz, gostaria de dar o meu primeiro e mais especial agradecimento.

Ao Argimiro, agradeço pela oportunidade, dedicação e orientação.

Ao Fernando, pela paciência, dedicação, incentivo e carinho. Aos meus Pais, Mário Rui e Nelly, por me darem o mais essencial, amor (e pela torcida).

A todo pessoal da Innova, que de alguma forma torceram por mim, em especial ao Emílio e ao Cauduro.

Agradeço à Alessandra Schimdt e ao Alexandre Martins, pela ajuda, em diferentes momentos, mas muito valiosa.

Agradeço também ao Diretor Industrial da Innova, José Alberto Larpin, por ter acreditado e investido em meu desenvolvimento.

Dedicatória:

*À minha amada Mãe,
que esteve presente em minha defesa e hoje está com os anjos
mas sempre estará presente em meu coração.*

RESUMO

Nesse trabalho, é proposto um modelo fenomenológico para a polimerização de estireno em solução, validado com dados de uma planta industrial. Um modelo matemático para a polimerização do estireno via radicais livres é desenvolvido para prever o comportamento estacionário e dinâmico do processo contínuo de produção de poliestireno. O modelo inclui a cinética de polimerização, em dois reatores CSTR auto-refrigerados em série, o equilíbrio líquido-vapor na seção de reação e as propriedades do produto final. Os resultados obtidos através do modelo desenvolvido são utilizados para determinar quais são os efeitos da composição de alimentação, temperatura e concentração do iniciador na conversão do monômero, massas molares, polidispersão, formação de dímeros e trímeros, densidade, viscosidade, índice de fluidez, propriedades térmicas e tensão de ruptura. Para o equilíbrio líquido-vapor, um modelo termodinâmico também foi desenvolvido para reatores auto-refrigerados, que usam o calor de evaporação para remover o calor gerado por reações químicas fortemente exotérmicas, e modelado através de uma equação cúbica de estado e uma regra de mistura aplicada ao equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões para soluções poliméricas através do emprego de um único parâmetro de interação. O modelo desenvolvido pode ser utilizado para avaliação de estruturas de controle, simulação e otimização do processo de polimerização do estireno.

ABSTRACT

In this work, a phenomenological model for styrene polymerization in solution, validated with data from an industrial plant, is developed. A mathematical model for the free radical polymerization of styrene is developed to predict the steady and dynamic behavior of the continuous process. The model takes into account the polymerization kinetics, the liquid-vapor equilibrium in the reaction medium and the final product properties in two auto-refrigerated CSTR in series. The simulated results obtained by the model are used to evaluate how the feed compositions, temperature, and initiator concentration affect the conversion and average molecular weight, polydispersion, the formation of styrene dimer and trimer, density, viscosity, melt flow index, thermal properties, and tensile strength. For the vapor-liquid equilibrium, a thermodynamic model is also developed for auto-refrigerated reactors, which use the vaporization heat to remove the reaction heat from the exothermic reactions, and fitted by a cubic equation of state and the mixing rule applied to low pressure vapor-liquid equilibrium of polymer solutions by employing only one interaction parameter. The developed model can be used to evaluate control structures, process simulations, and optimization of styrene polymerization.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	11
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 – História.....	14
2.2 – Cinética e Modelagem	16
2.3 – Termodinâmica	21
3 – MODELO CINÉTICO DE POLIMERIZAÇÃO	27
3.1 – Mecanismo de Polimerização	27
3.1.1 – Iniciação radicalar.....	27
3.1.1.1 Decomposição térmica de iniciadores	28
3.1.1.2 Iniciação Térmica	30
3.1.2 – Propagação.....	34
3.1.3 – Terminação.....	36
3.1.4 – Transferência de Cadeia.....	37
3.1.5 – Formação de Dímeros e Trímeros.....	38
3.2 – Modelo cinético proposto.....	40
3.2.1 – Mecanismos de reação.....	41
3.2.2 – Efeitos da conversão.....	44
3.2.3 – Balanços de massa das espécies	46
3.2.4 – Momentos de ordem k do polímero.....	48
3.2.5 – Radicais livres	54
3.3 – Constantes das taxas de reação.....	57
4.0 – MODELAGEM DO PROCESSO	61
4.1 – Processos Industriais.....	61
4.1.1 – Tipos de Processos.....	62
4.1.2 – Reatores	62

4.1.3 – Condições Reacionais.....	64
4.1.4 – Descrição do Processo em estudo.....	64
4.2 – Modelo Matemático do Processo.....	67
4.2.1 – Balanço de Massa.....	69
4.2.2 – Balanço de Energia.....	74
4.3 – Propriedades do Polímero.....	76
4.3.1 – Conversão.....	76
4.3.2 – Massa Específica.....	76
4.3.3 – Massas Molares.....	77
4.3.4 – Viscosidade.....	77
4.3.5 – Índice de Fluidez, Propriedades Térmicas e Tensão de Ruptura.....	78
5.0 – MODELO TERMODINÂMICO.....	81
5.1 – Controle térmico do reator.....	81
5.2 – Teoria do Equilíbrio Líquido-Vapor.....	83
5.3 – Equação de Estado.....	87
5.3.1 – Polímero Puro.....	88
5.3.2 – Solventes.....	89
5.3.3 – Regra de Mistura.....	90
5.4 – Pressão de Vapor.....	91
5.5 – Equações para o Modelo Termodinâmico.....	92
5.6 – Parâmetros de Interação.....	95
5.7 – Seção de Desvolatilização.....	99
5.7.1 – Equilíbrio Líquido-Vapor na Seção de Desvolatilização.....	99
6.0 – PARÂMETROS DO MODELO.....	103
6.1 – Análise de Sensibilidade.....	103
6.1.1 – Conjunto de Parâmetros Cinéticos Encontrados na Literatura.....	104
6.1.2 – Influência dos Parâmetros Cinéticos nas Variáveis de Resposta.....	109
6.2 – Ajuste dos Parâmetros.....	115
7.0 – SIMULAÇÕES E RESULTADOS.....	121
7.1 – Implementação do Modelo.....	121
7.2 – Resultados das Simulações.....	122
7.2.1 – Massas Molares.....	125

7.2.2 – Conversão	129
7.2.3 – Condições Operacionais	130
7.2.4 – Propriedades Poliméricas	141
7.3 – Simulação Dinâmica do Processo	148
7.3.1 – Transições.....	149
7.3.2 – Efeito do peróxido	156
7.3.3 – Efeito do volume reacional.....	159
8.0 – CONCLUSÕES	161
NOMENCLATURA	165
REFERÊNCIAS	170
APÊNDICE A – REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE.....	175
APÊNDICE B – TROCA TÉRMICA DA CAMISA DOS REATORES	185

1 – INTRODUÇÃO

O uso da simulação tem se estabelecido em muitos setores da engenharia. As aplicações de simuladores na Engenharia Química, em especial na indústria química, traduz-se na modelagem de processos incluindo a pesquisa e desenvolvimento, exigindo um entendimento crescente dos fenômenos físicos e químicos, na busca da otimização dos processos, segurança, novas condições de operação, novos produtos, aumentos de capacidade de produção, qualidade e rentabilidade.

O processo de interesse neste trabalho de pesquisa é o de polimerização em massa do estireno para a produção de poliestireno industrial, conhecido como GPPS (General Purpose Polystyrene) ou poliestireno cristal, cuja principal característica é ser transparente como o vidro. O poliestireno cristal é produzido comercialmente em diversas configurações reacionais, geralmente reatores contínuos tipos tanques agitados (CSTR) em série, para garantir flexibilidade.

Um simulador para o processo pode ser utilizado para definir as condições mais apropriadas de operação e deve ser composto por um modelo representativo e uma interface amigável. As aplicações de um simulador de processo de polimerização podem ser:

- Desenvolvimento de processo, buscando o conhecimento do próprio processo e das condições operacionais que geram os melhores resultados, como também as condições mais seguras de operação, evitando-se chegar em condições limites de segurança e de equipamento;
- Desenvolvimento de produto, buscando inovações ou melhorias das propriedades do polímero produzido, utilizando o modelo como uma “planta piloto”, sem que haja necessidade de interferir no processo real.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo matemático que descreva os principais fenômenos físicos, químicos e termodinâmicos que ocorrem

na produção via radicais livres de poliestireno cristal em dois reatores CSTR auto-refrigerados em série. O modelo desenvolvido foi ajustado e validado com dados reais de uma unidade industrial com capacidade de produção de 70.000 t/ano e servirá como base para simulações computacionais do processo, descrevendo o comportamento dos reatores, as propriedades do polímero produzido e avaliando a influência das variáveis de processo na qualidade final do produto.

As metas para atender o objetivo deste trabalho são:

1 – Desenvolvimento e implementação de um modelo matemático para a cinética de polimerização do estireno, levando em consideração a iniciação térmica e a iniciação química via iniciador bifuncional, incluindo a cinética de transferência de cadeia para sub-produtos, a cinética de formação de oligômeros. Também deverão ser consideradas as terminações de cadeia via transferência para o solvente e agente de transferência de cadeia, bem como o efeito da conversão (efeito gel) para as reações de terminação por combinação;

2 – Desenvolvimento e implementação de um modelo termodinâmico capaz de descrever o equilíbrio líquido-vapor em reatores auto-refrigerados, que utilizam o calor de evaporação para remover o calor gerado por reações químicas fortemente exotérmicas.

Esta dissertação encontra-se dividida em seis partes principais.

No Capítulo 2 encontra-se a revisão bibliográfica com um breve histórico da origem e desenvolvimento do poliestireno, onde se faz um levantamento dos trabalhos anteriormente desenvolvidos nas áreas de modelagem, simulação, cinética e termodinâmica para sistemas de polimerização via radicais livres de polímeros, em especial de poliestireno.

No Capítulo 3 é apresentado o modelo cinético, detalhando todas as reações e mecanismos considerados no modelo. A técnica dos momentos e suas considerações são aplicadas e explicadas.

No Capítulo 4 é apresentada a modelagem do processo, com considerações de processo e produto, incluindo os principais processos de polimerização, as condições operacionais de produção em solução do poliestireno, os aditivos utilizados para complementar as propriedades finais do poliestireno cristal, bem

como o modelo matemático do processo e correlações das propriedades poliméricas.

O modelo termodinâmico encontra-se no Capítulo 5. A base teórica e o equacionamento para correlações de equilíbrio líquido-vapor para sistemas poliméricos, através do uso de uma equação de estado e regras de misturas, são apresentados.

O Capítulo 6 contém uma análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos frente a duas variáveis de resposta (conversão e massa molar média), e a metodologia de ajuste de parâmetros. O modelo cinético é validado e apresentado seus resultados para algumas simulações.

No Capítulo 7 é apresentada a maneira como os modelos foram implementados e acoplados, e realizadas simulações apresentando os resultados obtidos comparando-os com dados da planta.

Finalmente, no Capítulo 8 são sumarizadas as conclusões obtidas neste trabalho e são oferecidas sugestões para a sua continuidade.

Este trabalho de pesquisa foi desenvolvido no LASIM – Laboratório de Simulação, fazendo parte de uma linha de pesquisa que já desenvolveu muitos trabalhos na área de modelagem de sistemas de polimerização, e conta com o apoio da INNOVA S. A., indústria situada no Pólo Petroquímico de Triunfo, produtora de estireno, poliestireno cristal (GPPS) e poliestireno alto impacto (HIPS).

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As reações de polimerização tem sido estudadas extensivamente, tanto na teoria como experimentalmente. É feita a seguir uma apresentação sobre os aspectos ligados à cinética e à termodinâmica da polimerização do estireno.

2.1 – História

O poliestireno é comercializado com sucesso nos Estados Unidos há 66 anos, originado pela simples polimerização do monômero de estireno (Moore, 1989).

A descoberta do monômero de estireno é creditada à Newman que, em meados de 1786, isolou o estireno através da destilação do 'líquido âmbar', uma resina sólida obtida a partir de uma família de árvores ou arbustos nativos do Extremo Oriente e Califórnia (Warner, 1952). O líquido âmbar exala um odor de baunilha e era utilizado na medicina e na perfumaria. Ele contém ácido cinâmico, que é facilmente descarboxilado para obtenção de estireno. A primeira polimerização do estireno é creditada à E. Simon, em 1839 (Moore, 1989). Este pesquisador chamou de estírol o composto sólido obtido após a destilação com vapor obtido a partir da resina gomosa.

Durante os anos intermediários entre a descoberta e a comercialização, o estireno era encontrado como impureza em diversos processos químicos e era preparado em pequenas quantidades por um número diverso de rotas. Não foi antes do craqueamento do etilbenzeno e do desenvolvimento de inibidores de polimerização eficientes, contudo, que o estireno, e conseqüentemente o poliestireno, tornaram-se uma realidade comercial.

Foi somente em 1938 que o poliestireno foi comercializado com sucesso em escala industrial (Moore, 1989). Porém, devido à alta exotermicidade da reação de polimerização do estireno, causa de uma reatividade sem controle aparente, o desenvolvimento de inibidores de polimerização foram necessários para prevenir perdas durante a destilação do estireno a partir do etilbenzeno e permitir a estocagem do estireno de forma segura e evitando a formação de polímero.

Uma vez que foram desenvolvidos inibidores eficazes, a facilidade de polimerização permitiu a comercialização simples e rápida. O primeiro processo de comercialização foi o de polimerização em massa, ou polimerização *bulk*, através do chamado processo “tambor”. Neste processo, tambores de 10 galões (37,7 litros) eram preenchidos com monômero e aquecidos progressivamente à altas temperaturas em um banho líquido por diversos dias – polimerização térmica em batelada até cerca de 99% de conversão (Amos, 1974). A resina era então removida do tambor metálico, triturada e empacotada. Este processo único, embora com intenso trabalho manual, usava equipamentos simples e possuía a facilidade de ser expandido em termos de capacidade.

Globalmente, as plantas atuais de poliestireno utilizam-se de processos bem mais sofisticados. A maior parte do poliestireno cristal, ou *general purpose polystyrene* – *GPPS*, é produzido em solução (ou, dependendo da quantidade de solvente, também em massa), em processos contínuos, constituindo-se de um ou mais reatores (usualmente em série), seguido por uma etapa de remoção de voláteis a altas temperaturas e sob vácuo. O polímero fundido é então resfriado e peletizado.

Polímeros estirênicos possuem propriedades únicas que os fazem interessantes para uma ampla faixa de produtos. Uma das características mais importantes do poliestireno cristal é a de possuir a aparência de sólido vítreo em temperaturas abaixo de 100°C. Acima desta temperatura, chamada de temperatura de transição vítrea, as cadeias poliméricas (a nível molecular) adquirem uma liberdade rotacional que permite uma mobilidade de segmentos das cadeias, o que quer dizer que o polímero está suficientemente fluido para ser facilmente moldado, podendo ser utilizado em milhares de aplicações.

É devido ao interesse comercial do poliestireno, sua facilidade de polimerização e à sua estrutura linear relativamente simples, que os polímeros estirênicos são um dos sistemas poliméricos mais investigados no mundo.

2.2 – Cinética e Modelagem

Prior e Coco (1970), apresentam em seu artigo um retrospecto cronológico do desenvolvimento das teorias cinéticas de polimerização do estireno. A auto-iniciação térmica do estireno, levou diversos cientistas a estudos deste fenômeno.

Quem primeiro apresentou a base da iniciação térmica, foi Flory (1937), que sugeriu que esta polimerização é iniciada pela combinação de duas moléculas de estireno para produzir um diradical. Contudo, cálculos estatísticos de outros cientistas, indicaram que estes diradicais ciclicizam muito rapidamente para iniciar a polimerização.

Um mecanismo para esta reação foi proposto por Frank Mayo (1961). A primeira etapa deste mecanismo é a reação de dimerização de Diels Alder e, em uma etapa subsequente, o diradical formado reage com uma terceira molécula de estireno, produzindo dois tipos de radicais, responsáveis pela iniciação da polimerização, propagação e terminação. Mayo (1961) sugeriu este mecanismo por observar que a taxa de polimerização é de ordem $5/2$ no monômero, o que implica em uma iniciação de terceira ordem. Além disto este autor conseguiu isolar um dos dois radicais de iniciação de soluções de estireno aquecidas por longos períodos na presença de diversos inibidores. Prior e Coco (1970) também fizeram previsões sobre o mecanismo térmico, contudo os resultados obtidos levaram a uma confirmação do mecanismo de Mayo (1961).

Quando se fala em cinética de polimerização do estireno, não há como não fazer referência ao modelo cinético de iniciação térmica proposto por Hui e Hamielec (1972). Neste artigo, os autores fizeram um estudo experimental da polimerização térmica do estireno, em uma faixa de temperatura de 100 a 200°C e uma faixa de conversão de 0 a 100%. Até então, nenhum estudo havia sido realizado nestes intervalos de temperatura e conversão. Dados experimentais de

massas molares médias, distribuição de massa molar e conversão, foram usados nos modelos com reação de segunda e terceira ordem. O modelo de terceira ordem apresentou resultados satisfatórios para conversão e massa molar média. Determinaram, então, as constantes cinéticas para cada etapa de reação, considerando que todas as constantes são independentes do comprimento da cadeia, mas variam com a conversão. As constantes obtidas por eles para o efeito gel são as utilizadas até hoje na maioria dos estudos de polimerização do estireno.

A partir da década de 80, com o aumento do interesse por parte das indústrias na aplicação de iniciadores multifuncionais para reações via radical livre, novos estudos sobre o comportamento cinético foram publicados, pois a natureza da polimerização via radical livre é tal que altas taxas de polimerização e altas massas molares não podem ser, freqüentemente, obtidos simultaneamente. As vantagens práticas do uso destes iniciadores multifuncionais são, a princípio, a redução do tempo de polimerização e o aumento da faixa de controlabilidade da massa molar, sem necessidade de maiores modificações no equipamento reacional.

Kim e Choi (1988) apresentaram um modelo cinético detalhado para a polimerização do estireno com iniciadores assimétricos diperóxido-ésteres bifuncionais e observaram a formação de massa molar mais elevada do que com o uso de iniciadores monofuncionais, bem como maior conversão. Observaram também que o efeito destes iniciadores bifuncionais foi mais pronunciado a altas temperaturas de reações e baixas concentrações de iniciador. Estes iniciadores quando utilizados em concentrações relativamente altas geram um perfil de conversão e um número médio de comprimento de cadeia similares aos resultados obtidos com uma mistura de iniciadores monofuncionais.

Villalobos *et al.* (1991), desenvolveram um modelo para a cinética de polimerização do estireno onde a modelagem da etapa de propagação controlada pela difusão (a altas conversões), foi baseada na teoria do volume livre. Três tipos de iniciadores bifuncionais foram estudados e comparados com um monofuncional, concluindo que a distribuição de massas molares, com iniciadores bifuncionais, é controlada pela taxa de polimerização. A cinética de decomposição dos dois grupos peróxidos dos iniciadores bifuncionais foi considerada, incluindo-se a mudança na

energia de ativação para a homólise do segundo grupo peróxido, que ocorre somente após a homólise do primeiro grupo.

Cavin *et al.* (2000) apresentaram um modelo difusivo semi-empírico detalhado para polimerização em massa de estireno via radical livre com um iniciador bifuncional simétrico, em processo batelada. As simulações foram realizadas para temperaturas entre 80 e 110 °C e, por isso, fazem algumas considerações: a iniciação térmica e a transferência de cadeia são desconsideradas; é considerada apenas a terminação por combinação; a constante da taxa de terminação é idêntica para todas espécies macrorradicais; o efeito gel é representado através de um modelo difusivo empírico. No entanto, discrepâncias aparecem para altas conversões, altas temperaturas e baixas concentrações de iniciador.

Em muitos processos industriais contínuos de polimerização, mais de um reator é freqüentemente utilizado. Normalmente, em processos em massa ou com baixos percentuais de solvente, um CSTR é utilizado para pré-polimerizar o monômero até uma conversão de aproximadamente 30 a 40%, e a reação é completada em um segundo reator, este especialmente projetado para altas conversões. Muitos autores estudaram os efeitos da dinâmica dos reatores, com o objetivo de melhorar o controle da reação.

Kim e Choi (1989) investigaram o processo dinâmico de dois CSTRs em série para a polimerização via radical livre de estireno em solução com uma mistura binária de iniciadores monofuncionais. Para uma ampla faixa de composições de alimentação de iniciador, ambos reatores apresentaram comportamentos não-lineares em estados estacionários e transientes. Quando o tempo de residência é usado como um parâmetro de bifurcação, o segundo reator pode ter mais do que cinco estados estacionários. O efeito de outras variáveis do reator, como a concentração total de iniciador, a temperatura do fluido refrigerante, e o volume na dinâmica do reator é ilustrado para mostrar a complexidade do processo dinâmico do sistema de dois reatores. É também ilustrado que certos distúrbios do processo (por exemplo, composição da alimentação do iniciador, concentração do iniciador e a vazão de alimentação) introduzidos no primeiro reator podem conduzir o segundo reator, que estava estável até antes do distúrbio do processo, para um estado estacionário instável.

Freitas Filho *et al.* (1994), também estudaram a generalidade da multiplicidade dos cinco estados estacionários de um reator CSTR genérico. O modelo cinético apresentado segue o mecanismo cinético clássico de reação via radical livre para homopolimerização. O modelo do reator é formado por três equações diferenciais ordinárias onde as variáveis de estado são temperatura, conversão e concentração do iniciador. Algumas condições de processo existentes simultaneamente podem estar relacionadas com a existência de multiplicidade de estados estacionários: forte efeito gel, restrições termodinâmicas, reações heterogêneas, iniciação de primeira ordem espontânea, fluxos complexos nos reatores, etc.

Russo e Bequette (1998) analisaram a multiplicidade de estado estacionário que pode ser utilizada para o estudo da operabilidade de um CSTR encamisado para polimerização de estireno, baseada na teoria da bifurcação (singularidade). O processo global de multiplicidade é caracterizado em termos do número de *Damkohler* (relacionado com a decomposição do iniciador) e do calor de reação adimensional. Os efeitos do valor do calor de reação adimensional, do coeficiente global de transferência de calor, da temperatura de alimentação da camisa de resfriamento e dos limites físicos no fluxo da camisa de resfriamento são considerados na análise da multiplicidade de estados estacionários. Quanto ao modelo cinético, são consideradas as etapas de decomposição do iniciador, iniciação da cadeia, propagação e terminação por combinação e desproporcionamento. A etapa de iniciação térmica e o efeito gel são desconsiderados, pois consideram alta fração de solvente (benzeno). As propriedades físicas da mistura reacional são consideradas constantes e o controle de temperatura é realizado pelo fluido refrigerante da camisa.

Özkan e Alpbaz (1998) aplicaram controle preditivo generalizado para a variável temperatura em uma polimerização de estireno via radical livre em solução, processo em um reator batelada com camisa para troca térmica. Apresentam um modelo matemático para um reator de polimerização de estireno, onde o modelo cinético considera somente as etapas de iniciação por peróxido, propagação e terminação, com um modelo do reator de polimerização em batelada com camisa de resfriamento no qual são feitas as seguintes considerações: mistura perfeita, capacidade calorífica média dos constituintes do sistema independente da

composição e da temperatura, os calores de iniciação e terminação negligenciáveis, a temperatura de entrada da água de resfriamento constante, diminuição do volume através do aumento da densidade negligenciável, mudança na viscosidade não tem efeito sobre a cinética da reação, e calor específico do vaso menor que o da mistura reacional. Os parâmetros do modelo cinético foram determinados a partir de dados experimentais de reação e dados de literatura.

Chen (2000) apresentou um modelo matemático para prever o desempenho em estado estacionário do processo contínuo em massa de polimerização do estireno com iniciação por peróxido. O modelo inclui a cinética de polimerização, os reatores, os pré-aquecedores da seção de desvolatilização, o equilíbrio líquido-vapor na seção de desvolatilização e as propriedades do produto final, tanto para uma unidade de poliestireno cristal, como para uma unidade de poliestireno de alto impacto. Para o modelo cinético, considera a iniciação térmica proposta por Hui e Hamielec (1972) e iniciadores mono e bifuncionais. Também inclui na cinética a formação de oligômeros. O modelo desenvolvido foi utilizado para determinar quais são os efeitos da composição de alimentação, temperatura, tipo de iniciador, e concentração do iniciador na conversão do monômero, massa molar, formação dos dímeros e trímeros, densidade, viscosidade, índice de fluidez, propriedades térmicas e tensão de ruptura. As equações algébricas não-lineares foram resolvidas pelo método de Newton-Raphson para obter o valor em fração mássica de estireno no reator.

Outra variável importante para caracterização do polímero final, é a distribuição de massas molares. Brooks (1985), através de um modelo cinético simplificado, que não leva em consideração a iniciação térmica, estudou o efeito da conversão sobre a cinética, com o objetivo de prever a distribuição de massas molares. Verificou que com o aumento na distribuição de massas molares ocorre um aumento da viscosidade da solução.

Giuping *et al.* (1999) estudaram a distribuição de massas molares na polimerização do estireno em um reator batelada, obtendo um modelo cujos parâmetros foram obtidos através de dados experimentais. Concluíram que a constante da taxa de terminação é função da massa molar, que os radicais terminam 100% por combinação (em temperatura abaixo de 100°C) e que a iniciação térmica pode ser desconsiderada mesmo quando a temperatura de

reação é alta. No entanto, o modelo desenvolvido não apresentou bons resultados para cadeias poliméricas de alta massa molar.

McCoy e Madras (2001) apresentam um modelo matemático para a distribuição de massas molares onde consideram as reações de polimerização e despolimerização. Em seu artigo, o tratamento para a despolimerização é matemático, tratando genericamente o tipo de solução polimérica. Demonstram que as teorias de reação envolvendo reações poliméricas podem ser descritas por modelos cinéticos de distribuição discretos ou contínuos. As expressões de momentos obtidas pelas duas formulações são idênticas, assumindo que o número de moléculas poliméricas na distribuição é infinita. No entanto, apenas os modelos discretos para polimerizações irreversíveis ou despolimerização podem ser resolvidos para distribuições iniciais monodispersas, enquanto que o modelo contínuo reversível pode ser facilmente resolvido quando a condição inicial é polidispersa.

Poliestireno com ultra alta massa molar, acima de 400 mil, somente pode ser obtido com polimerização catalisada por complexos de metais de terras raras. Ling *et al.* (2001), apresentam a modelagem cinética de sistemas altamente viscosos de polimerização em massa do estireno através da simulação pelo método de Monte Carlo. Este é mais um processo de polimerização de poliestireno, no entanto não é muito difundido e comercialmente utilizado.

2.3 – Termodinâmica

É muito instrutivo acompanhar o desenvolvimento das teorias das soluções poliméricas. Foi na Sociedade Faraday de Discussões Gerais em 1936 (Tompa, 1956), que foi sugerido pela primeira vez que misturas de moléculas de diferentes tamanhos não teriam uma energia livre de mistura ideal, mesmo se o calor de mistura fosse zero, ou seja, que a entropia de mistura de moléculas de diferentes tamanhos não seria zero.

No início da década de 40, Flory e Huggins publicavam seus estudos sobre o comportamento termodinâmico de soluções com compostos de cadeias longas.

As teorias desenvolvidas, independentemente, ainda hoje são utilizadas como referência na termodinâmica de soluções poliméricas.

Huggins em abril de 1941 (Huggins, 1941a) desenvolveu expressões para as atividades dos componentes de uma solução binária, para o caso idealizado de uma solução diluída com moléculas de cadeias longas, compostas por “submoléculas” aleatoriamente orientadas, similares em natureza e tamanho às moléculas do solvente. Considerou que essas “submoléculas” correspondem à uma fração do número de moles das cadeias moleculares do soluto, ou a um segmento da cadeia polimérica.

Em julho de 1941, Huggins (1941b) publicou um artigo com um tratamento mais quantitativo e detalhado para as propriedades de soluções com compostos de cadeias longas, no qual demonstra que desvios da Lei de Raoult para tais soluções se devem à entropia da mistura, ou seja, ao efeito do calor de mistura, dependente da forma e tamanho dos compostos de cadeias longas. Seus resultados mostram que, quanto maior o tamanho das cadeias, maiores são os desvios nas atividades em relação à Lei de Raoult.

Flory (1941), partindo dos resultados obtidos por Huggins e outros pesquisadores, estudou o comportamento de soluções poliméricas concentradas, demonstrando experimentalmente que a pressão parcial do solvente em soluções concentradas com polímero é praticamente independente da massa molar.

Flory (1942) apresentou resultados quantitativos do comportamento peculiar de soluções concentradas de polímero, baseado no modelo de que as macromoléculas foram idealizadas como um látice, onde determina o formato do diagrama da energia livre molar versus composição, isto é, o desvio comparado com as entropias “ideais”, a independência virtual da pressão parcial da massa molar do polímero, com exceção para soluções diluídas, e a forte assimetria do diagrama de solubilidade versus temperatura.

Em seu livro, publicado em 1953, Flory (1953) trata o comportamento das soluções poliméricas. No capítulo XIII, descreve o equilíbrio de fases em sistemas poliméricos, e passa a considerar a dependência da distribuição das espécies no polímero, considerando o potencial químico para explicar a miscibilidade do polímero conforme a concentração da solução. Introduce também o comportamento

de soluções ternárias, constituídas de um polímero e dois solventes, e as interações polímero-solventes e polímero-polímero.

A partir de 1952 novas teorias começaram a ser desenvolvidas. O principal fator nas novas teorias foi o reconhecimento da não similaridade nos volumes livres do polímero e do solvente como um resultado da grande diferença de tamanho entre eles.

Parte das teorias desenvolvidas até então começaram a ser questionadas, surgindo uma modificação na teoria de Flory-Huggins, baseada no modelo de soluções “regulares” de pequenas moléculas, o modelo látice, onde o mais importante é assumir que não há alteração de volume na mistura (Flory, 1953). O termo de entropia foi considerado com uma pequena correção negativa, correspondendo à idéia de que um pequeno aumento nas interações polímero-polímero e solvente-solvente são substituídas pela interação polímero-solvente. O volume total numa mistura muda e é acompanhado por um ΔH negativo (exotérmico) e uma contribuição negativa à ΔS .

Bonner (1975) sentindo a necessidade de mais informações a respeito das interações polímero-solvente, ocasionada em parte pela crescente produção de polímeros, se propôs a analisar as técnicas experimentais utilizadas para obtenção de dados e as teorias usadas para analisar e correlacionar os dados obtidos. Utilizou-se de experimentos de simulações computacionais, através da técnica Monte Carlo (tipo dinâmica molecular) para o modelo látice de uma solução polimérica. As simulações de propriedades de misturas com cadeias moleculares facilitou o progresso da teoria de soluções poliméricas.

Bonner (1975) compilou em seu artigo, diversos dados de equilíbrio líquido-vapor, tanto para soluções diluídas quanto para soluções concentradas de polímero. No entanto, haviam poucos dados para soluções concentradas e os dados para soluções diluídas foram obtidos a baixas pressões e num intervalo limitado de temperaturas.

Métodos numéricos para cálculos de propriedades poliméricas passaram a ser desenvolvidos, como o proposto por Secchi *et al.* (1989), baseado no modelo de Flory-Huggins, empregado para descrever vários sistemas não-solvente/solvente/polímero.

Para processos industriais de produção de polímeros os dados de equilíbrio líquido-vapor (VLE) são muito importantes. Para projetos e operações apropriadas do processo de remoção de solventes, uma descrição quantitativa do VLE de soluções poliméricas passa a ser requerida. Para atender esta demanda, muitas equações de estado (EOS) e modelos de coeficiente de atividade têm sido propostos nas últimas duas décadas. A maior parte das EOS para soluções poliméricas são derivadas a partir de mecanismos estatísticos e possuem alguma base teórica, mas são também muito complicadas e não muito precisas.

Zhong e Masuoka (1996) propuseram uma nova regra de mistura para a equação de estado de van der Waals, particularmente adequada para sistemas fortemente assimétricos. A nova regra de mistura foi aplicada para equações de estado de Peng Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor para soluções poliméricas. Esta nova regra de mistura é simples, com um único parâmetro ajustável, independente da temperatura e apresentou bons resultados para 10 soluções poliméricas, inclusive para o poliestireno.

Há duas formas de se obter o comportamento VLE de sistemas polímero mais solvente, que são através de dados experimentais ou através de correlações termodinâmicas. Estudos experimentais com sistemas ternários, um polímero e dois solventes voláteis, são muito difíceis. Tanbonliong e Prausnitz (1997) obtiveram dados de equilíbrio líquido-vapor para sete sistemas polímero-solventes, através de método experimental, usando uma modificação do método clássico de gravimetria-adsorção, e dados experimentais para diversos sistemas com poliestireno, avaliando a solubilidade de diversos solventes nos polímeros. No entanto, os resultados obtidos são limitados pela baixa temperatura de trabalho.

Com o objetivo de testar a capacidade das EOS cúbicas para correlacionar a solubilidade de gases em polímero fundido, Zhong e Masuoka (1997) através da equação de PR, comparam as regras de mistura de van der Waals com a regra de mistura proposta pelos autores em trabalho anterior (Zhong e Masuoka, 1996), com a qual verificaram que, para altas pressões, as regras de misturas de van der Waals não mostraram resultados satisfatórios, e a nova regra de mistura gerou resultados satisfatórios. Comprovaram que uma combinação linear para a/b é melhor do que para b para sistemas fortemente assimétricos, como os sistemas

gás-polímero, onde a (energia) e b (co-volume) são parâmetros da EOS. Estes estudos são importantes para as seções de desvolatilização de processos industriais. No trabalho, 17 sistemas foram testados, incluindo também o poliestireno em presença de N_2 e CO_2 .

Tochigi *et al.* (1998), aplicaram os modelos de contribuição de grupos, como ASOG-FV, PRASOG-FV, UNIFAC-FV e entrópico-FV em conjunto com a regra de mistura para a equação cúbica de estado de Peng-Robinson, proposta pelos autores, estendida para soluções poliméricas, com objetivo de prever as atividades dos solventes. As atividades dos solventes foram previstas para nove sistemas binários, incluindo poliestireno, e o ASOG-FV apresentou os melhores resultados, com desvios na ordem de 8%.

Louli e Tassius (2000) utilizaram a equação cúbica de estado de Peng-Robinson, através da determinação experimental dos parâmetros a (energia) e b (co-volume) para polímeros, aplicada para correlações de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões para várias soluções poliméricas através do emprego de um parâmetro de interação em três regras de mistura: Van der Waals, Zhong e Masuoka e Huron-Vidal de primeira ordem, com união da equação cúbica de estado e do modelo de Flory-Huggins. Os parâmetros a e b são determinados através do ajuste dos dados PVT do polímero puro e assumindo que a/MW e b/MW são independentes de MW (massa molar média). Aplicam então os dados de correlação de VLE para uma grande variedade de sistemas de polímero-solvente. Os melhores resultados são obtidos com a regra de mistura ZM (Zhong e Masuoka). Analisaram a possibilidade do uso do parâmetro de interação obtido a partir dos dados de VLE para extrapolações, devido à grande importância no caso de projeto de processos com um número limitado de dados experimentais disponíveis. Resultados satisfatórios são obtidos para extrapolações no que diz respeito à temperatura. As mesmas observações são válidas para MW , quando valores elevados são considerados (>10000), onde o MW não afeta significativamente o VLE.

Bogdanic e Vidal (2000), apresentam em seu artigo um estudo sobre o recente desenvolvimento de associar a não idealidade da mistura solvente-polímero com os parâmetros de interação segmento-polimérico com o solvente, antes de associar com os parâmetros de interação polímero-solvente ou com parâmetros de

interação de grupos funcionais. A principal limitação é o fato de não considerar o efeito de volume livre.

Diversos estudos tem sido publicados com o uso de EOS aplicadas a polímeros usando o modelo SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), ou *Perturbed-Chain SAFT*. Este modelo tem se mostrado particularmente adequado para a descrição de sistemas poliméricos, e para qualquer tipo de molécula com formatos não-esféricos. Tumakaka *et al.* (2002), apresentam a aplicação deste modelo para soluções poliméricas, inclusive para o poliestireno, obtendo bons resultados para misturas binárias e ternárias de homopolímeros, solventes e gases.

3 – MODELO CINÉTICO DE POLIMERIZAÇÃO

A polimerização do estireno é uma reação em cadeia que ocorre com a formação de polímeros transparentes, de alta claridade e excelentes propriedades físicas e elétricas.

A reação de polimerização em massa do estireno pode ser manipulada por iniciadores, temperatura de reação e tempo de residência. Estireno puro polimeriza até em temperatura ambiente, apesar de muito lentamente. Em altas temperaturas a velocidade de polimerização aumenta e, para temperaturas maiores que 100°C, a iniciação térmica deve ser considerada (Cavin *et al.*, 1999).

3.1 – Mecanismo de Polimerização

Do ponto de vista de um único radical, a seqüência de eventos pela qual o monômero de estireno se converte em um polímero de alta massa molar pode ser dividida em quatro etapas distintas: formação dos radicais de iniciação, iniciação das cadeias, propagação e terminação das cadeias.

3.1.1 – Iniciação radicalar

O estireno promove espontaneamente a polimerização simplesmente por aquecimento do monômero. A polimerização também pode ser induzida por adição ao monômero de um iniciador radicalar, pois a natureza da polimerização via radical livre é tal que altas taxas de polimerização e altas massas molares não podem ser obtidos simultaneamente. A estrutura química do monômero determina

o intervalo da constante da taxa de propagação, o que proporciona dificuldades em controlar a reação de propagação e, portanto, a regularidade das cadeias do polímero formado. Além disso, como as cadeias em crescimento são radicais livres, altas taxas de terminação ocorrem, restringindo a possibilidade de elevar a taxa de polimerização, se, simultaneamente, é necessário obter produtos de altas massas molares (Villalobos *et al.*, 1991).

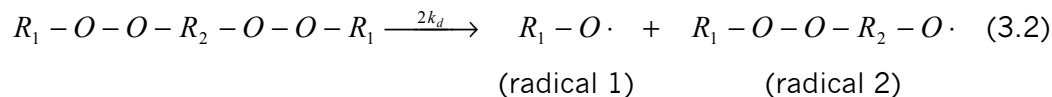
3.1.1.1 Decomposição térmica de iniciadores

A taxa de iniciação é estabelecida pela cinética de decomposição do iniciador, que depende da estrutura do iniciador e de sua eficiência. Esta eficiência de iniciação depende da natureza do iniciador e do monômero (Villalobos *et al.*, 1991).

A estrutura química de iniciadores bifuncionais simétricos é dada pela expressão (3.1):



O grupo peróxido em um diperóxido pode ser levado à ruptura homolítica da ligação O-O através do aumento de energia do sistema, obtido através de temperatura, radiação, ou outro meio. A equação (3.2) descreve a primeira homólise de uma molécula diperóxido:



A segunda homólise da molécula do diperóxido, radical 2, é considerada ocorrer somente após a homólise do primeiro radical (Villalobos *et al.*, 1991). Villalobos *et al.* (1991) propuseram um modelo que leva em consideração a alteração na energia de ativação da homólise do segundo grupo. A homólise do radical 2 presente nos polímeros dormentess causa a reiniciação de cadeia.

Quando uma molécula diperóxido é utilizada como iniciador em polimerizações via radicais livres, a seguinte simbologia é utilizada:



onde I é o iniciador, o qual produz dois radicais, e k_d é a constante de velocidade da dissociação catalítica.

A formação de espécies diradicais, através da decomposição simultânea de dois grupos peróxidos em uma molécula diperoxido ou a decomposição do grupo peróxido no radical $R\cdot$, formado na equação (3.3), em um sistema de polimerização durante o tempo de meia vida do radical antes da terminação, é desconsiderada. Conforme Villalobos *et al.* (1991), a probabilidade disto ocorrer, baseada na constante da taxa de decomposição dos iniciadores bifuncionais, é em média apenas 1 em 5 milhões de moléculas capazes de formar espécies diradical durante o tempo de polimerização.

A segunda parte da iniciação envolve a adição de um radical na primeira molécula de monômero para produzir a iniciação da cadeia, espécie P_1 :



onde M representa uma molécula de monômero e k_i é a constante de velocidade da etapa de iniciação.

O iniciador / utilizado neste trabalho é o 1,1-di(t-butilperóxido)ciclo-hexano, que se decompõem homoliticamente como demonstra a Figura 3.1.

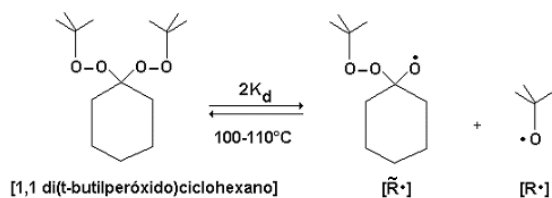


Figura 3.1 - Decomposição homolítica do 1,1-di(t-butilperóxido) ciclo-hexano

A velocidade da homólise térmica, r_d , de um iniciador é dada por:

$$r_d = 2k_d I \quad (3.6)$$

onde I é a concentração de iniciadores.

A homólise do iniciador é a velocidade de determinada etapa na seqüência de iniciação. A velocidade de iniciação, quando a reação com o radical peróxido é considerada instantânea, é então dada por:

$$r_i = 2fk_d I \quad (3.7)$$

Onde f corresponde à eficiência do iniciador. O valor de f é usualmente menor do que a unidade devido à reação residual.

3.1.1.2 Iniciação Térmica

Monômeros de estireno podem gerar suficientes radicais livres durante o aquecimento de forma que alta conversão e polímero de alta massa molar possam ser obtidos sem iniciadores químicos.

Uma reação de Diels-Alder, Figura 3.2, entre duas moléculas de monômeros fornece radicais livres para a reação de polimerização (Pryor e Lasswell, 1975).

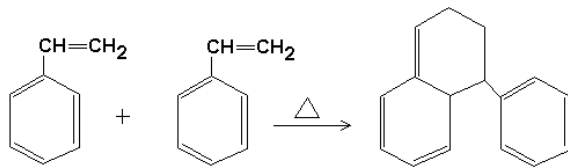


Figura 3.2 – Reação de Diels-Alder.

Essa dimerização produz dois estereoisômeros de 1-feniltetralina (AH): 1-feniltetralina axial e 1-feniltetralina equatorial, mostrados na Figura 3.3.

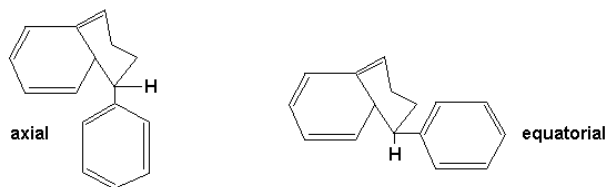


Figura 3.3 – Estereoisômeros de 1-feniltetralina.

Apenas o isômero axial é capaz de reagir com outro monômero de estireno para produzir os dois mono-radicais que são responsáveis pela iniciação térmica de propagação da cadeia (Moore, 1989), cuja reação é mostrada na Figura 3.4.

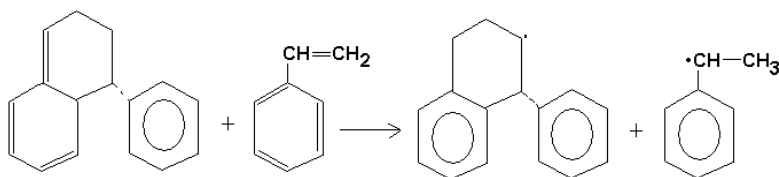


Figura 3.4 – Reação de formação dos radicais com isômero axial.

Esta reação é possível devido à configuração do isômero axial e a instabilidade da dupla alílica do átomo terciário de hidrogênio presente no 1-feniltetralina.

A reação de formação do dímero de Diels-Alder requer ordem três (em relação ao monômero) na cinética de iniciação. A velocidade de iniciação r_{dm} é:

$$r_{dm} = k_{dm} M^3 \quad (3.8)$$

onde k_{dm} é a constante de velocidade de formação do radical livre e M é a concentração de monômero.

Uma interpretação da reação de iniciação espontânea de ordem três é baseada em um exame dos dímeros de estireno. Mayo (1961) e Muller (1964) obtiveram frações de dímeros os quais consistem principalmente de 1-feniltetralina. Mais tarde, Stein e Mosthaf (1968) descobriram que 1,2-difenilciclobutano é o componente majoritário na mistura de dímeros, com apenas uma pequena quantidade de 1-feniltetralina. Os resultados podem ser integrados em um

grande esquema o qual descreve para ambos, a reação de iniciação térmica, Figura 3.6, e os produtos diméricos, Figura 3.5, quando o estireno é aquecido à cerca de 100 a 150°C.

As quantidades relativas de cada produto ainda estão sob questionamentos e partes destes estudos podem ser encontrados na literatura (Pryor e Lasswell, 1975).

Um dos estudos mais importantes para determinação da cinética da iniciação térmica é o proposto por Hui e Hamielec (1972), citado por diversos autores na literatura. Hui e Hamielec (1972) estudaram um modelo cinético de segunda e de terceira ordem para polimerização térmica de estireno, sendo que o de terceira ordem se adequou melhor aos dados experimentais.

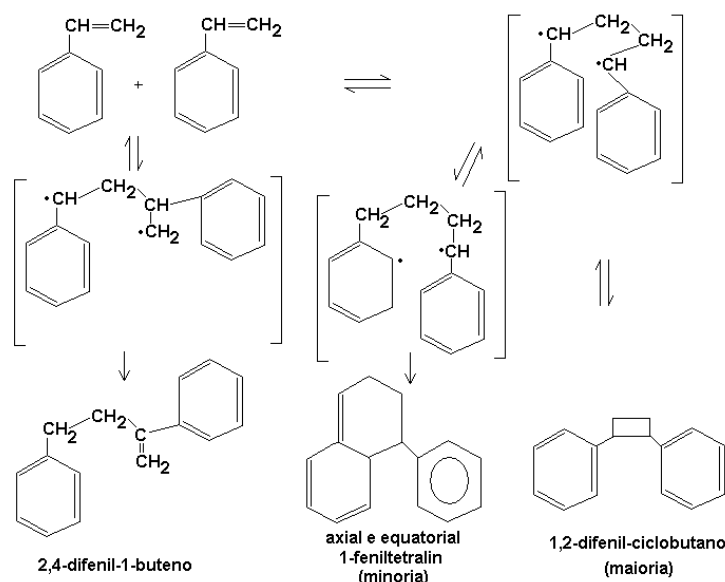


Figura 3.5: Esquema proposto de formação de dímeros.

A seqüência de reações da iniciação térmica do estireno é apresentada na Figura 3.6 a seguir, onde se encontram todas as etapas da iniciação térmica através da reação de Diels-Alder.

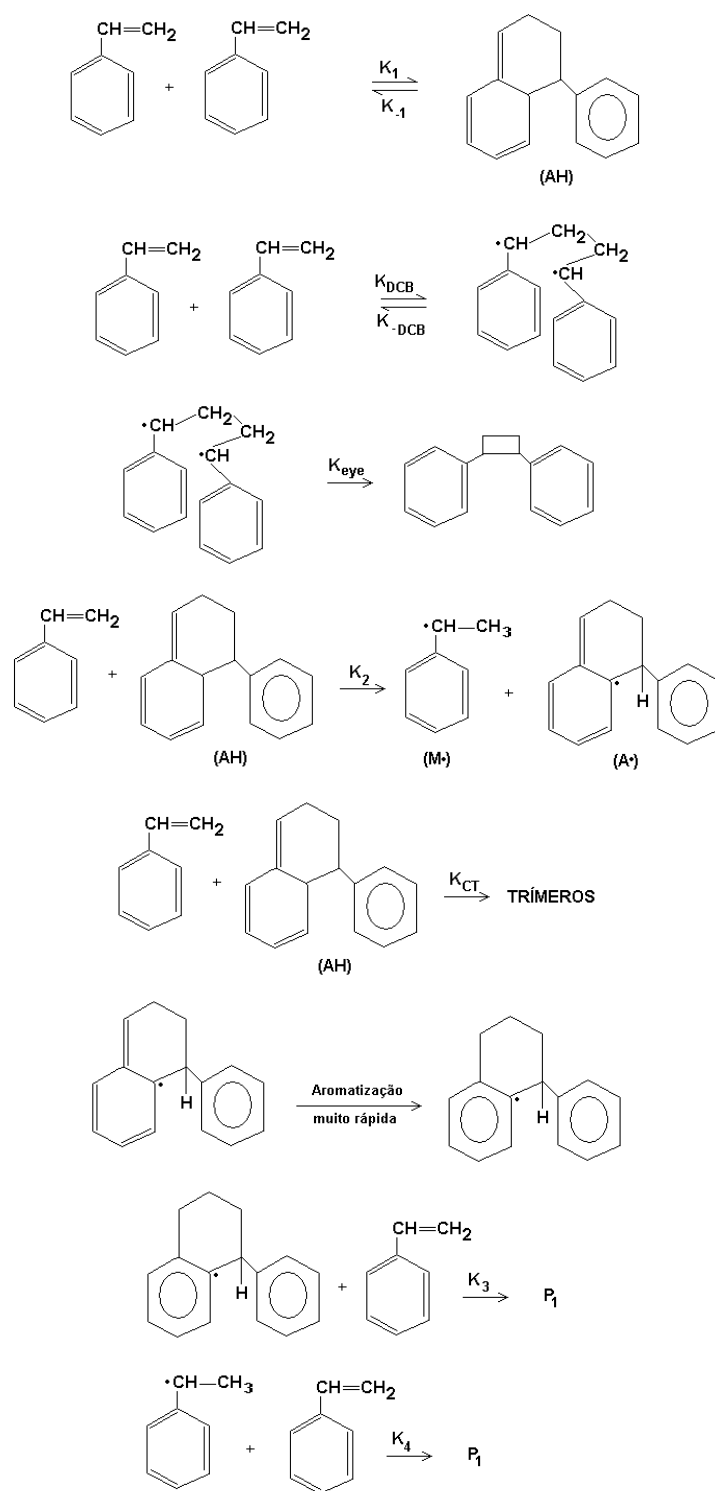


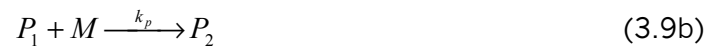
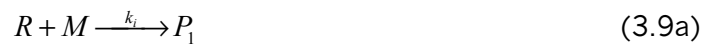
Figura 3.6: Etapas da cinética de iniciação térmica (Hui e Hamielec, 1972).

3.1.2 – Propagação

A propagação consiste no crescimento de P_1 através de adições sucessivas de um grande número de moléculas de monômero.

Cada adição cria um novo radical que possui a mesma identidade que o anterior, exceto pelo fato de estar aumentado por uma unidade monomérica.

As adições sucessivas podem ser representadas por:



Ou em termos gerais:



onde k_p é a constante de velocidade para a propagação.

A taxa de propagação é, portanto, a velocidade de polimerização e a soma das muitas etapas de propagação individual.

Desde que as constantes para todas as etapas de polimerização sejam as mesmas, pode-se expressar a taxa de polimerização por:

$$r_p = k_p M \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (3.10)$$

onde M é a concentração de monômero e $\sum P_i$ é a concentração total de todas as cadeias radicalares.

O mecanismo de reação pode ser representado pela Figura 3.7, onde existem dois pontos de agregação possível:

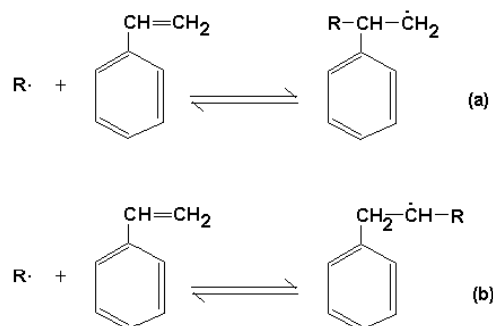


Figura 3.7: Pontos de agregação para iniciação da cadeia polimérica.

Se cada adição sucessiva de moléculas de monômero para a propagação do radical ocorre da mesma maneira como na equação (a), o polímero produto final terá o arranjo das unidades de monômero representado pela Figura 3.8.

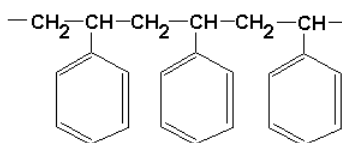


Figura 3.8: Arranjo cabeça-cauda.

Uma inversão desse modo de adição através da adição da cadeia de polímero propagando-se alternativamente via equação (a) e (b) irá direcionar para uma estrutura de polímero com substituintes do tipo 1,2 em um ou mais locais na cadeia polimérica final, conforme mostrado na Figura 3.9.

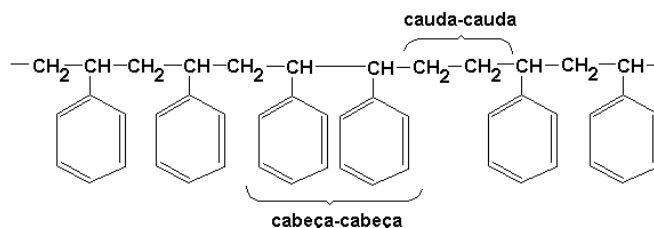


Figura 3.9: Estrutura de polímero com substituintes do tipo 1,2.

O substituinte 1,2 é um termo genérico para arranjo cabeça-cabeça ou arranjo cauda-cauda. Este modo de adição é preferido sobre a adição em átomo de

carbono benzílico quando o radical benzílico é estabilizado por ressonância, conforme mostrado na Figura 3.10.

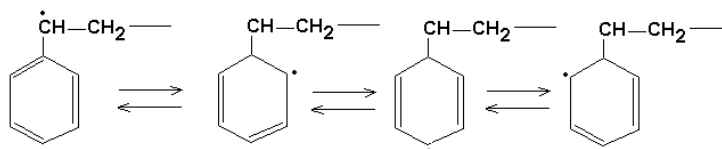


Figura 3.10: Estabilização do anel benzílico por ressonância.

A maior estabilidade do radical benzílico é responsável pelo arranjo regular cabeça-cauda das unidades monoméricas ao longo da cadeia; estatisticamente, contudo, poucas ligações cabeça-cabeça (ou cauda-cauda) são esperadas.

3.1.3 – Terminação

Um requisito básico para a produção de longas cadeias é a alta reatividade da iniciação e dos radicais livres no polímero.

Visto que estes radicais são neutros, nenhum par de radicais pode reagir entre si extremamente rápido; na maioria dos casos requer-se pouca ou nenhuma energia de ativação.

Dois mecanismos têm sido propostos para a destruição mútua de radicais: terminação por combinação, Figura 3.11, ou por desproporcionamento, Figura 3.12.

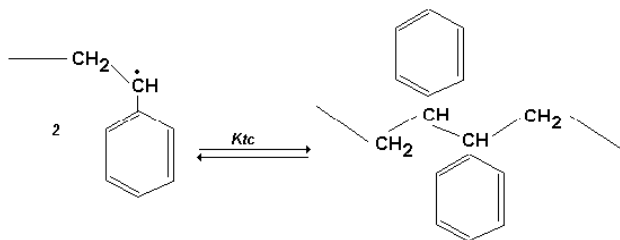


Figura 3.11: Terminação por combinação ou acoplamento.

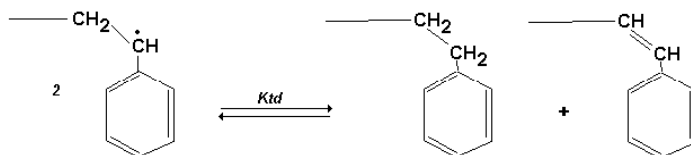


Figura 3.12: Terminação por desproporcionamento.

No caso específico de dois radicais de poliestireno, com temperaturas acima de 80°C, a terminação ocorre quase que exclusivamente por combinação (Moore, 1989).

Além disso, a temperaturas acima de 80°C, modelagens cinéticas têm mostrado que dados de massa molar são melhor obtidos pelo uso da combinação ao invés do desproporcionamento como modo principal de terminação, apesar de não estar provado que esse fenômeno ocorra exclusivamente. Não se tem boas evidências que suportem um resultado significativo da reação de desproporcionamento para terminação do poliestireno.

A reação de terminação é controlada pela difusividade desde o início da reação para qualquer temperatura abaixo de 150°C (Hui e Hamielec, 1972). Em termos da cinética global de polimerização, a elevação contínua de viscosidade do meio de reação (ao longo da polimerização) pode causar um decréscimo nas constantes aparentes de velocidade de terminação, k_{tc} e k_{td} . Este efeito é conhecido como efeito gel ou efeito *Trommsdorff*, que será tratado mais adiante, sendo menos óbvio para o poliestireno do que para o polimetilmetacrilato (Moore, 1989), porque a massa molar do poliestireno é primeiramente controlado pela transferência de cadeia para os dímeros de Diels-Alder e para o solvente (Pryor e Coco, 1970).

3.1.4 – Transferência de Cadeia

Como em todas as polimerizações radicalares, algumas reações de transferência de cadeia ocorrem na polimerização do estireno.

A transferência de cadeia é uma reação do radical livre do polímero em propagação (polímero vivo, P_n) com outro composto Ag , resultando em um

polímero inativo (polímero morto, D_n), onde o fragmento Ag^* atua como novo iniciador:



Na polimerização do estireno, o agente de transferência de cadeia pode ser o solvente, o monômero, o iniciador, o polímero, ou um agente químico adicionado. A transferência para o monômero é freqüentemente desconsiderada, por possuir uma constante de transferência muito baixa, $k_{tr}/k_p \approx 1 \times 10^{-5}$, (Moore, 1989). Contudo, transferência para dímeros da reação de Diels-Alder, possui valores altos. Esta é uma característica inerente da polimerização do estireno puro, como já comentado, e a reação de transferência de cadeia do 1-feniltetralina possui a constante de transferência alta, $k_{tr}/k_p \approx 113$ a 80°C (Moore, 1989).

Transferência do polímero vivo para o solvente pode ser extensivo para solventes halogenados, como tetraclore ($k_{tr}/k_p \approx 1,81 \times 10^{-2}$ a 100°C). O etilbenzeno, por exemplo, possui uma constante de transferência baixa, $k_{tr}/k_p \approx 1,4 \times 10^{-4}$ a 100°C (Moore, 1989). Por esta razão, o solvente deve ser cuidadosamente escolhido. A maioria dos solventes utilizados em processos comerciais são hidrocarbonetos aromáticos ou alifáticos, com constantes de transferências relativamente baixas.

O aspecto mais importante das reações de transferência de cadeia na polimerização industrial do estireno é a de permitir melhor controle da massa molar e da distribuição de massas molares, através do uso de um agente adequado. As mercaptanas são os agentes mais utilizados para o poliestireno.

3.1.5 – Formação de Dímeros e Trímeros

Poliestireno comercial freqüentemente contém pequenas quantidades de 2,4-difenil-1-buteno e 1,2-difenilciclobutano (Moore, 1989). O polímero final também contém quantidades significativas de diversos trímeros, incluindo 1-fenil-4(feniletil)tetralin, formado a partir de reação de rearranjo radicalar do axial 1-fenitetralin com monômero de estireno, demonstrado na Figura 3.13. Em uma

reação típica iniciada termicamente, poliestireno comercial contém 1,0% em massa total de dímeros e 1,0% em massa total de trímeros (Moore, 1989).

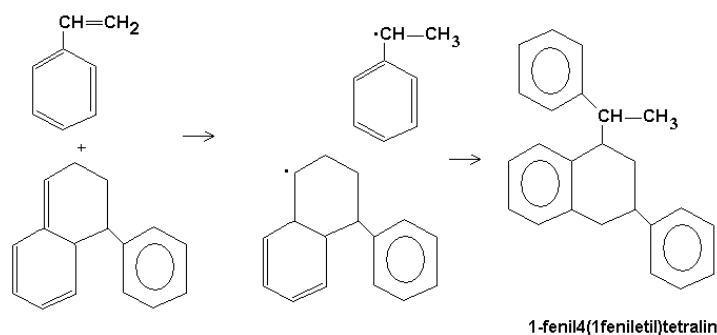


Figura 3.13: Esquema para formação de trímeros.

Os produtos principais formados são *cis*- e *trans*-1,2-difenil-ciclobutano como dímeros e os 4 estereoisômeros do 1-fenil-4-feniletiletetralin como trímeros, mostrados na Figura 3.14. Os dois oligômeros lineares e insaturados são formados também como resultados do agente modificador de cadeia de um polímero radicalar em crescimento ou através da decomposição térmica do polímero.

Algumas considerações podem ser feitas em relação às duas classes de oligômeros: aqueles que possuem estrutura cíclica (oligômeros cíclicos) e aqueles que possuem estrutura linear (oligômeros lineares).

Oligômeros Cíclicos:

- *cis e trans difenil ciclobutano, 1-fenil-4-feniletiletetralin:* são formados durante a reação de polimerização, especialmente quando se usa iniciação térmica ao contrário de iniciação por peróxido. A reação de degradação, que reabilita monômero estireno, é favorecida a altas temperaturas e pode ocorrer nas unidades de devolatilização e, no caso de altas temperaturas, durante a transformação (por exemplo, extrusão).

- *fenil tetralin:* é relativamente estável em condições normais; de qualquer forma, sua concentração é geralmente muito reduzida.

Oligômeros Lineares:

- *difenil 1 buteno, 2,4,6 tri fenil-1-hexeno:* são formados pela

degradação térmica das cadeias poliméricas, e suas concentrações geralmente elevam-se com temperatura.

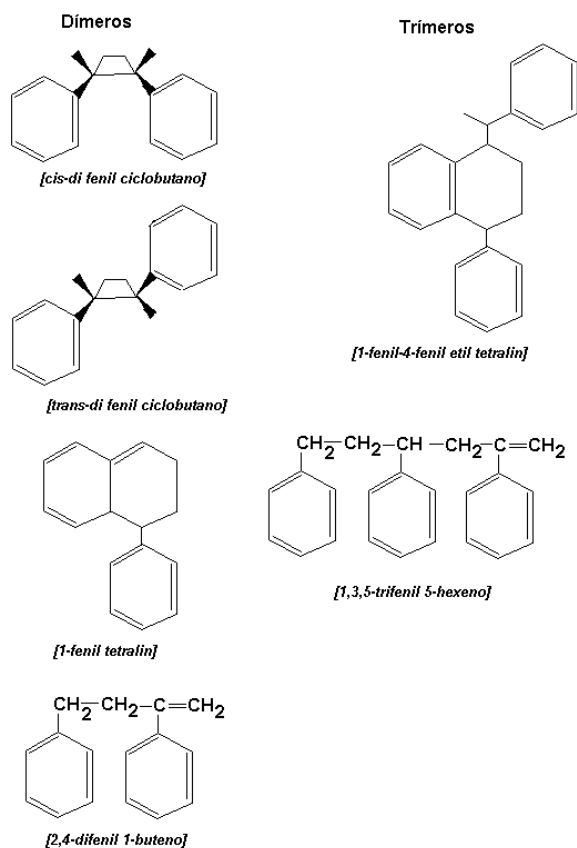


Figura 3.14: Principais espécies formadas durante o processo de iniciação térmica.

3.2 – Modelo cinético proposto

Para a proposição do modelo cinético, algumas considerações iniciais são feitas:

- Os radicais primários são considerados indistinguíveis nas suas atividades para a polimerização do estireno;

- b. A estabilidade térmica dos grupos peróxidos não decompostos nos polímeros dormentess é independente do comprimento da cadeia desses polímeros;
- c. Para os radicais de polímero vivo com grupos peróxidos não decompostos considera-se ter as mesmas constantes cinéticas que os radicais de polímero vivo sem os grupos peróxidos não decompostos;
- d. A terminação da cadeia ocorre exclusivamente por combinação. A terminação por desproporcionamento é pouco significativa na polimerização do estireno;
- e. Para a polimerização do poliestireno cristal, a transferência de cadeia ocorre principalmente para o 1-feniltetralina (AH);
- f. Todas as constantes cinéticas são independentes do comprimento da cadeia.

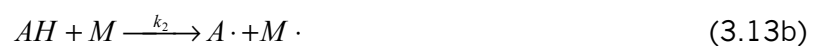
3.2.1 – Mecanismos de reação

A partir das considerações acima, os mecanismos de reação propostos para a polimerização em solução do estireno com iniciadores bifuncionais são mostrados a seguir:

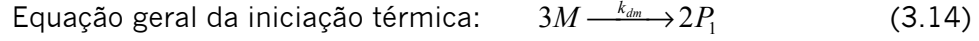
- a. Iniciação por peróxido (iniciador bifuncional):



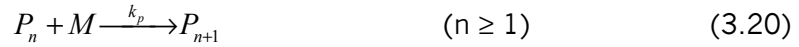
- b. Iniciação térmica:



c. Iniciação da cadeia polimérica:



d. Propagação:



e. Transferência para o monômero:



f. Transferência para o AH:



g. Transferência para o solvente:



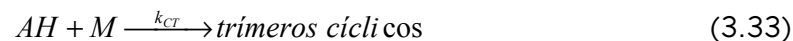
h. Transferência para o agente de transferência de cadeia:



i. Terminação por combinação:



j. Formação de oligômeros (iniciação térmica):



(dímeros = cis e trans 1,2 difenilciclobutano)

onde $A\cdot$ é a concentração de radical do 1-feniltetralina durante a etapa intermediária da iniciação térmica; Ag é a concentração do agente de transferência de cadeia; Ag^* é a concentração do radical do agente de transferência de cadeia; AH é a concentração do 1-feniltetralina; D_n é o polímero morto de tamanho n sem nenhum grupo peróxido não-dissociado; \tilde{D}_n é o polímero dormente de tamanho n com um grupo peróxido não-dissociado; \hat{D}_n é o polímero dormente de tamanho n com dois grupos peróxidos não-dissociados; $M\cdot$ é a concentração de radical fenil durante a etapa intermediária da iniciação térmica; P_n é o polímero vivo de tamanho n sem nenhum grupo peróxido não-dissociado; \tilde{P}_n é o polímero vivo de tamanho n com um grupo peróxido não-dissociado; $R\cdot$ é o radical primário sem nenhum grupo peróxido não-dissociado (Radical 1); $\tilde{R}\cdot$ é o

radical primário com um grupo peróxido não-dissociado (Radical 2); e S é a concentração do solvente.

3.2.2 – Efeitos da conversão

O aumento da conversão durante a polimerização pode levar ao efeito gel e à transferência de cadeia para sub-produtos.

a. Efeito Gel

O efeito gel (ou *Trommsdorff*) deve ser levado em consideração para reações de polimerização via radicais livres a altas conversões, onde as reações de terminação, envolvendo radicais poliméricos (polímeros vivos), tornam-se controladas pela difusão e a constante efetiva da taxa de terminação decresce consideravelmente com o aumento da conversão do monômero. A correlação sugerida por Hui e Hamielec (1972) para o efeito gel nas reações de polimerização em massa do estireno é dada por:

$$k_{tc} = (k_{tc})_o \exp [-2 (A_1 X + A_2 X^2 + A_3 X^3)] \quad (3.35)$$

onde

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3} T (K) \quad (3.35a)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2} T (K) \quad (3.35b)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3} T (K) \quad (3.35c)$$

X é a conversão

$(k_{tc})_o$ é a constante cinética sem o efeito gel

b. Transferência de cadeia para subprodutos

A transferência de cadeia para subprodutos, como para o AH na iniciação térmica, deve ser considerada para se obter uma constante efetiva de transferência para o monômero. A importância da transferência de cadeia para subprodutos foi estudada por Pryor e Coco (1970). Em seus estudos, relatam que o grau de

polimerização a baixas conversões de reações auto-iniciadas é muito maior do que o valor obtido em altas conversões. Para explicar este comportamento anômalo, sugeriu-se que a transferência para o monômero controla a terminação da cadeia nos processos a baixa conversão. Contudo, quando a concentração de AH aumenta para o valor de estado estacionário, a transferência para o AH torna-se mais importante para a terminação da cadeia.

Assim, uma grande parcela da constante de transferência de cadeia para o estireno deve-se em realidade ao resultado da transferência de cadeia para AH:

$$\left(\frac{k_{trm}}{k_p}\right)_{aparente} = \left(\frac{k_{trm}}{k_p}\right)_{real} + \frac{k_{trAH} AH}{k_p M} \quad (3.36)$$

Porém, como as constantes cinéticas das reações dadas pelas equações (3.13a) e (3.13b) não são conhecidas, uma alternativa ao uso da equação (3.36) é a sua forma empírica obtida por Hui e Hamielec (1972). Estes autores realizaram um estudo experimental no qual consideraram que todas as constantes são independentes do comprimento da cadeia, mas podem variar com a conversão, e propõem a equação (3.36) como:

$$\left(\frac{k_{trm}}{k_p}\right)_{aparente} = \left(\frac{k_{trm}}{k_p}\right)_{real} + B_1 X \quad (3.37)$$

onde

$$B_1 = -1,013 \times 10^{-3} \log\left(\frac{473,12 - T}{202,5}\right) \quad \text{para } T < 473K \quad (3.37a)$$

$$B_1 = \frac{0,01E_1}{1 + 2E_1}; \quad E_1 = 0,9755 \exp\left(-12180\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{473}\right)\right) \quad \text{para } T \geq 473K \quad (3.37b)$$

Neste estudo experimental, Hui e Hamielec (1972) também consideram que a etapa de propagação sofre influência da conversão e que uma equação similar à (3.35) pode ser usada para se obter a variação da constante cinética (k_p) com a

conversão. No entanto, Chen (2000) em sua modelagem não considera o efeito da conversão na etapa de propagação das cadeias poliméricas. Da mesma forma, neste trabalho o efeito só é considerado para as reações de terminação.

3.2.3 – Balanços de massa das espécies

Realizando o balanço das espécies presentes em um reator batelada, têm-se as seguintes expressões:

$$\text{Iniciador:} \quad \frac{1}{V} \frac{d I V}{dt} = -2k_d I \quad (3.38)$$

$$\text{Radical 1:} \quad \frac{1}{V} \frac{d R \cdot V}{dt} = -k_i R \cdot M + 2fk_d I + fk_{d1} \left(\sum_{n=2}^{\infty} \tilde{D}_n + 2 \sum_{n=2}^{\infty} \hat{D}_n \right) \quad (3.39)$$

$$\text{Radical 2:} \quad \frac{1}{V} \frac{d \tilde{R} \cdot V}{dt} = -k_i \tilde{R} \cdot M + 2fk_d I \quad (3.40)$$

Radical agente transferência:

$$\frac{1}{V} \frac{d Ag^* V}{dt} = -k_{iX} Ag^* M + k_{trX} Ag \left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \right) \quad (3.41)$$

Monômero:

$$\frac{1}{V} \frac{d M V}{dt} = -k_i M (R \cdot + \tilde{R} \cdot) - k_p M \left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \right) - 2k_{dm} M^3 - k_{trm} M \left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \right) - k_{iX} Ag^* M - k_{CT} M - k_{DCB} M^2 \quad (3.41)$$

$$\text{Agente de transferência:} \quad \frac{1}{V} \frac{d Ag V}{dt} = -k_{trX} Ag \left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \right) \quad (3.42)$$

$$\text{Solvente:} \quad \frac{1}{V} \frac{d S V}{dt} = -k_{trS} S \left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \right) \quad (3.43)$$

$$1\text{-Feniltetralina: } \frac{1}{V} \frac{d AH.V}{dt} = -k_{trAH} AH \left(\sum_{n=1}^{\infty} P_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \right) - k_{CT} M + \alpha k_{DCB} M^2 \quad (3.44)$$

onde α é a fração da taxa de formação de dímeros que resulta no 1-feniltetralina.

Polímero vivo com radical 1:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d P_n.V}{dt} = & \left\{ 2k_{dm} M^3 + k_i R \cdot M + k_{trm} M \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{trS} S \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + \right. \\ & \left. k_{trAH} AH \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{iX} M Ag^* \right\} \delta(n-1) + k_p M (P_{n-1} - P_n) - k_{trm} M P_n - k_{trAH} AHP_n - \\ & k_{trS} S P_n - k_{trX} Ag P_n - k_{ic} P_n \sum_{m=1}^{\infty} P_m - k_{ic} P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + f k_{d1} \sum_{m=2}^{\infty} \tilde{D}_m \quad (n, m \geq 1) \quad (3.45) \end{aligned}$$

Polímero vivo com radical 2:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d \tilde{P}_n.V}{dt} = & k_i \tilde{R} \cdot M \delta(n-1) + k_p M (\tilde{P}_{n-1} - \tilde{P}_n) - k_{trm} M \tilde{P}_n - k_{trAH} AH \tilde{P}_n - k_{trS} S \tilde{P}_n - k_{trX} Ag \tilde{P}_n - \\ & k_{ic} \tilde{P}_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m - k_{ic} \tilde{P}_n \sum_{m=1}^{\infty} P_m + 2 f k_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} \hat{D}_n \quad (n, m \geq 1) \quad (3.46) \end{aligned}$$

onde a função $\delta(x)$ de Kronecker é definida como:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= 1 & \text{se } x &= 0 \\ \delta(x) &= 0 & \text{se } x &\neq 0 \end{aligned}$$

Polímero morto com radical 1:

$$\frac{1}{V} \frac{d D_n.V}{dt} = k_{trm} M P_n + k_{trAH} AHP_n + \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + \frac{1}{4} k_{ic} [(-1)^n + 1] P_{n/2}^2 + k_{trS} S P_n + k_{trX} Ag P_n \quad (n \geq 2) \quad (3.47)$$

Polímero dormente com radical 2:

$$\frac{1}{V} \frac{d \tilde{D}_n.V}{dt} = k_{trm} M \tilde{P}_n + k_{trAH} AH \tilde{P}_n + k_{ic} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{P}_m P_{n-m} - k_{d1} \tilde{D}_n + k_{trS} S \tilde{P}_n + k_{trX} Ag \tilde{P}_n \quad (n \geq 2) \quad (3.48)$$

Polímero dormente com radicais dois radicais 2:

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{D}_n V}{dt} = \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{P}_m \tilde{P}_{n-m} + \frac{1}{4} k_{ic} [(-1)^n + 1] \tilde{P}_{n/2}^2 - 2k_{d1} \hat{D}_n \quad (n \geq 2) \quad (3.49)$$

Os principais sub produtos durante a iniciação térmica são cis- e trans-1,2-difenilciclobutano (DCB) e trímeros cíclicos (CT). Até 97% de conversão no intervalo de temperatura de 100-180°C, as equações das taxas de formação de dímeros e trímeros, obtidas por Rintelen *et al.* (1983), são:

$$\text{Dímeros:} \quad \frac{1}{V} \frac{dDCB \cdot V}{dt} = k_{DCB} M^2 \quad (3.50)$$

$$\text{Trímeros:} \quad \frac{1}{V} \frac{dCT \cdot V}{dt} = k'_{CT} AH M \approx k'_{CT} M^2$$

em baixa concentração de estireno (3.51a)

Rintelen *et al.* (1983), aproxima a equação (3.51a) pela forma:

$$\frac{1}{V} \frac{dCT \cdot V}{dt} \approx k_{CT} M \quad \text{em alta concentração de estireno} \quad (3.51b)$$

3.2.4 – Momentos de ordem k do polímero

Um método bem estabelecido para soluções de uma gama de equações de balanços de massa acoplados é o uso do método dos momentos. O momento k para a distribuição do comprimento de cadeia para as espécies de polímeros mortos (inativos), polímeros dormentess e polímeros em crescimento (ativos ou vivos) são definidos como:

$$\text{Polímero vivo:} \quad v_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad \tilde{v}_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{P}_n \quad (3.52)$$

Polímero morto/ dormente:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n \quad \tilde{\mu}_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{D}_n \quad \hat{\mu}_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \hat{D}_n \quad (3.53)$$

Aplicando-se a técnica dos momentos para o polímero vivo obtém-se as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \frac{dv_o}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{dP_n V}{dt} = & \left\{ 2k_{dm}M^3 + k_iR \cdot M + k_{trm}M \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{trS}S \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + \right. \\ & \left. k_{trAH}AH \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{iX}MAG^* \right\} \sum_{n=1}^{\infty} \delta(n-1) + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} (P_{n-1} - P_n) - k_{trm}M \sum_{n=1}^{\infty} P_n - k_{trAH}AH \sum_{n=1}^{\infty} P_n - \\ & k_{trS}S \sum_{n=1}^{\infty} P_n - k_{trX}Ag \sum_{n=1}^{\infty} P_n - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \sum_{m=1}^{\infty} P_m - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + fk_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} \tilde{D}_n \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} \frac{dv_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1}{V} \frac{dP_n V}{dt} = & \left\{ 2k_{dm}M^3 + k_iR \cdot M + k_{trm}M \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{trS}S \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + \right. \\ & \left. k_{trAH}AH \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{iX}MAG^* \right\} \sum_{n=1}^{\infty} n \delta(n-1) + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} n(P_{n-1} - P_n) - k_{trm}M \sum_{n=1}^{\infty} nP_n - k_{trAH}AH \sum_{n=1}^{\infty} nP_n - \\ & k_{trS}S \sum_{n=1}^{\infty} nP_n - k_{trX}Ag \sum_{n=1}^{\infty} nP_n - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} nP_n \sum_{m=1}^{\infty} P_m - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} nP_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + fk_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} n\tilde{D}_n \end{aligned} \quad (3.55)$$

$$\begin{aligned} \frac{dv_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{1}{V} \frac{dP_n V}{dt} = & \left\{ 2k_{dm}M^3 + k_iR \cdot M + k_{trm}M \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{trS}S \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + \right. \\ & \left. k_{trAH}AH \sum_{m=1}^{\infty} (P_m + \tilde{P}_m) + k_{iX}MAG^* \right\} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \delta(n-1) + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_{n-1} - P_n) - k_{trm}M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n - k_{trAH}AH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n - \\ & k_{trS}S \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n - k_{trX}Ag \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n \sum_{m=1}^{\infty} P_m - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + fk_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \tilde{D}_n \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{v}_o}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{d\tilde{P}_n V}{dt} = & k_i\tilde{R} \cdot M \sum_{n=1}^{\infty} \delta(n-1) + k_pM \sum_{n=1}^{\infty} (\tilde{P}_{n-1} - \tilde{P}_n) - k_{trm}M \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n - k_{trAH}AH \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n - \\ & k_{trS}S \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n - k_{trX}Ag \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + fk_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} \tilde{D}_n \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{V}_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1}{V} \frac{d\tilde{P}_n V}{dt} = k_i \tilde{R} \cdot M \sum_{n=1}^{\infty} n \delta(n-1) + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} n (\tilde{P}_{n-1} - \tilde{P}_n) - k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n - k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n - \\ k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n - k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + f k_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} n \tilde{D}_n \end{aligned} \quad (3.58)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{V}_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{1}{V} \frac{d\tilde{P}_n V}{dt} = k_i \tilde{R} \cdot M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \delta(n-1) + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (\tilde{P}_{n-1} - \tilde{P}_n) - k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n - k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n - \\ k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n - k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m - k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{P}_m + f k_{d1} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \tilde{D}_n \end{aligned} \quad (3.59)$$

Para o polímero morto / dormente, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_o}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{dD_n V}{dt} = k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} P_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} + \frac{1}{4} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n + 1] P_n^2 + \\ k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} P_n + k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} P_n + k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} P_n \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1}{V} \frac{dD_n V}{dt} = k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} n P_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n P_m P_{n-m} + \frac{1}{4} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n + 1] n P_n^2 + \\ k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} n P_n + k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} n P_n + k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} n P_n \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{1}{V} \frac{dD_n V}{dt} = k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 P_m P_{n-m} + \frac{1}{4} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n + 1] n^2 P_n^2 + \\ k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n + k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n + k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n \end{aligned} \quad (3.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_o}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{d\tilde{D}_n V}{dt} = k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n + k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{P}_m P_{n-m} - k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{D}_n + k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n + \\ k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n + k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{P}_n \end{aligned} \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1}{V} \frac{d\tilde{D}_n \cdot V}{dt} = k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n + k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n \tilde{P}_m P_{n-m} - k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{D}_n + k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n + \\ k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n + k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} n \tilde{P}_n \end{aligned} \quad (3.64)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{1}{V} \frac{d\tilde{D}_n \cdot V}{dt} = k_{trm} M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n + k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 \tilde{P}_m P_{n-m} - k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{D}_n + k_{trAH} AH \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n + \\ k_{trS} S \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n + k_{trX} Ag \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \tilde{P}_n \end{aligned} \quad (3.65)$$

$$\frac{d\hat{\mu}_o}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{d\hat{D}_n \cdot V}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{P}_m \tilde{P}_{n-m} + \frac{1}{4} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n + 1] \tilde{P}_{n/2}^2 - 2k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} \hat{D}_n \quad (3.66)$$

$$\frac{d\hat{\mu}_1}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{1}{V} \frac{d\hat{D}_n \cdot V}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n \tilde{P}_m \tilde{P}_{n-m} + \frac{1}{4} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n + 1] n \tilde{P}_{n/2}^2 - 2k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n \hat{D}_n \quad (3.67)$$

$$\frac{d\hat{\mu}_2}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{1}{V} \frac{d\hat{D}_n \cdot V}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 \tilde{P}_m \tilde{P}_{n-m} + \frac{1}{4} k_{tc} \sum_{n=1}^{\infty} [(-1)^n + 1] n^2 \tilde{P}_{n/2}^2 - 2k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \hat{D}_n \quad (3.68)$$

Utilizando as seguintes relações (Secchi, 1999):

$$\sum_{n=1}^{\infty} (P_{n-1} - P_n) = 0 \quad (3.69)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n (P_{n-1} - P_n) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) P_n - \sum_{n=1}^{\infty} n P_n = \sum_{n=1}^{\infty} P_n = \nu_0 \quad (3.70)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_{n-1} - P_n) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^2 P_n - \sum_{n=1}^{\infty} n^2 P_n = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n = 2\nu_1 + \nu_0 \quad (3.71)$$

Os momentos de convolução da soma (Secchi, 1999; Biesenberger, 1993):

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^k P_m P_{n-m} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k P_m P_n \quad (3.72)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^k \tilde{P}_m P_{n-m} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k \tilde{P}_m P_n \quad (3.73)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} = v_o^2 ; \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{P}_m P_{n-m} = v_o \tilde{v}_o \quad (3.74)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n P_m P_{n-m} = 2 v_1 v_o ; \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n \tilde{P}_m P_{n-m} = v_1 \tilde{v}_o + \tilde{v}_1 v_o \quad (3.75)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 P_m P_{n-m} = 2 (v_o v_2 + v_1^2) ; \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 \tilde{P}_m P_{n-m} = v_o \tilde{v}_2 + 2 v_1 \tilde{v}_1 + \tilde{v}_o v_2 \quad (3.76)$$

E a hipótese de cadeias longas (Secchi, 1999):

$$\frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} P_m P_{n-m} \gg \frac{k_{tc}}{4} [(-1)^n + 1] P_{n/2}^2 \quad (3.77)$$

Obtém-se o seguinte modelo cinético para o caso em estudo:

$$\text{Onde} \quad c_1 = k_p M + k_{trm} M \quad (3.78a)$$

$$c_2 = k_{trm} M + k_{trS} S + k_{trAH} AH \quad (3.78b)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dIV}{dt} = -2k_d I \quad (3.79)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dR \cdot V}{dt} = -k_i R \cdot M + 2fk_d I + fk_{d1} (\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o) \quad (3.80)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{R} \cdot V}{dt} = -k_i \tilde{R} \cdot M + 2fk_d I \quad (3.81)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dAg^* V}{dt} = -k_{ix} Ag^* M + k_{trX} Ag(v_o + \tilde{v}_o) \quad (3.82)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dM V}{dt} = -k_t M (R \cdot + \tilde{R} \cdot) - 2k_{dm} M^3 - c_1 (v_o + \tilde{v}_o) - k_{ix} Ag^* M - k_{CT} M - k_{DCB} M^2 \quad (3.83)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d Ag.V}{dt} = -k_{rx} Ag(v_o + \tilde{v}_o) \quad (3.84)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d S.V}{dt} = -k_{rs} S(v_o + \tilde{v}_o) \quad (3.85)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d AH.V}{dt} = -k_{rAH} AH(v_o + \tilde{v}_o) - k_{CT} M + \alpha k_{DCB} M^2 \quad (3.86)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d DCB.V}{dt} = k_{DCB} M^2 \quad (3.87)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d CT.V}{dt} = k_{CT} M \quad (3.88)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d v_o.V}{dt} = 2k_{dm} M^3 + k_i R \cdot M + k_{ix} M Ag^* + c_2 \tilde{v}_o - k_{rx} Ag v_o - k_{tc} v_o^2 - k_{tc} v_o \tilde{v}_o + f k_{d1} \tilde{\mu}_o \quad (3.89)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d v_1.V}{dt} = & 2k_{dm} M^3 + k_i R \cdot M + c_2 (v_o + \tilde{v}_o) + k_{ix} M Ag^* + k_p M v_o - c_2 v_1 - k_{rx} Ag v_1 - k_{tc} v_o v_1 - \\ & k_{tc} v_1 \tilde{v}_o + f k_{d1} \tilde{\mu}_1 \end{aligned} \quad (3.90)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d v_2.V}{dt} = & 2k_{dm} M^3 + k_i R \cdot M + c_2 (v_o + \tilde{v}_o) + k_{ix} M Ag^* + k_p M (2v_1 + v_o) - c_2 v_2 - k_{rx} Ag v_2 - \\ & k_{tc} v_2 v_o - k_{tc} v_2 \tilde{v}_o + f k_{d1} \tilde{\mu}_2 \end{aligned} \quad (3.91)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d \tilde{v}_o.V}{dt} = k_i \tilde{R} \cdot M - k_{rx} Ag \tilde{v}_o - c_2 \tilde{v}_o - k_{tc} \tilde{v}_o^2 - k_{tc} v_o \tilde{v}_o + 2 f k_{d1} \hat{\mu}_o \quad (3.92)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d \tilde{v}_1.V}{dt} = k_i \tilde{R} \cdot M + k_p M \tilde{v}_o - c_2 \tilde{v}_1 - k_{rx} Ag \tilde{v}_1 - k_{tc} \tilde{v}_o \tilde{v}_1 - k_{tc} v_1 \tilde{v}_o + 2 f k_{d1} \hat{\mu}_1 \quad (3.93)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d \tilde{v}_2.V}{dt} = k_i \tilde{R} \cdot M + k_p M (2\tilde{v}_1 + \tilde{v}_o) - c_2 \tilde{v}_2 - k_{rx} Ag \tilde{v}_2 - k_{tc} \tilde{v}_2 \tilde{v}_o - k_{tc} v_2 \tilde{v}_o + 2 f k_{d1} \hat{\mu}_2 \quad (3.94)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_o V}{dt} = c_2 v_o + k_{trX} Ag v_o + \frac{1}{2} k_{tc} v_o^2 \quad (3.95)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_1 V}{dt} = c_2 v_1 + k_{trX} Ag v_1 + k_{tc} v_1 v_o \quad (3.96)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_2 V}{dt} = c_2 v_2 + k_{trX} Ag v_2 + k_{tc} (v_o v_2 + v_1^2) \quad (3.97)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{\mu}_o V}{dt} = c_2 \tilde{v}_o + k_{trX} Ag \tilde{v}_o + k_{tc} v_o \tilde{v}_o - k_{d1} \tilde{\mu}_o \quad (3.98)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{\mu}_1 V}{dt} = c_2 \tilde{v}_1 + k_{trX} Ag \tilde{v}_1 + k_{tc} (v_o \tilde{v}_1 + \tilde{v}_o v_1) - k_{d1} \tilde{\mu}_1 \quad (3.99)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{\mu}_2 V}{dt} = c_2 \tilde{v}_2 + k_{trX} Ag \tilde{v}_2 + k_{tc} (v_o \tilde{v}_2 + 2v_1 \tilde{v}_1 + \tilde{v}_o v_2) - k_{d1} \tilde{\mu}_2 \quad (3.100)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{\mu}_o V}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \tilde{v}_o^2 - 2k_{d1} \hat{\mu}_o \quad (3.101)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{\mu}_1 V}{dt} = k_{tc} \tilde{v}_1 \tilde{v}_o - 2k_{d1} \hat{\mu}_1 \quad (3.102)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{\mu}_2 V}{dt} = k_{tc} (\tilde{v}_o \tilde{v}_2 + \tilde{v}_1^2) - 2k_{d1} \hat{\mu}_2 \quad (3.103)$$

3.2.5 – Radicais livres

As reações dos radicais livres são tão rápidas que é possível dizer que eles estão em um estado “quasi-estacionário”. Assim, o termo de acúmulo é igual a zero.

Utilizando a aproximação QSSA (quasi-steady-state) para o radical livre do iniciador (Secchi, 1999):

$$\frac{1}{V} \frac{dR \cdot V}{dt} \cong 0 = -k_i R \cdot M + 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o) \quad (3.104)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{R} \cdot V}{dt} \cong 0 = -k_i \tilde{R} \cdot M + 2fk_d I \quad (3.105)$$

A mesma definição pode ser aplicada para o radical livre do agente modificador de cadeia (Cavalcanti, 1995):

$$\frac{1}{V} \frac{dAg^* \cdot V}{dt} \cong 0 = -k_{iX} Ag^* M + k_{rx} Ag(v_o + \tilde{v}_o) \quad (3.106)$$

Obtendo-se, então, o modelo cinético final:

$$\frac{1}{V} \frac{dI \cdot V}{dt} = -2k_d I \quad (3.107)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dM \cdot V}{dt} = & -4fk_d I - fk_{d1}(\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o) - 2k_{dm} M^3 - c_1(v_o + \tilde{v}_o) - k_{rx} Ag(v_o + \tilde{v}_o) - \\ & k_{CT} M - k_{DCB} M^2 \end{aligned} \quad (3.108)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dAg \cdot V}{dt} = -k_{rx} Ag(v_o + \tilde{v}_o) \quad (3.109)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dS \cdot V}{dt} = -k_{rs} S(v_o + \tilde{v}_o) \quad (3.110)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dAH \cdot V}{dt} = -k_{rAH} AH(v_o + \tilde{v}_o) - k_{CT} M + \alpha k_{DCB} M^2 \quad (3.111)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dDCB \cdot V}{dt} = k_{DCB} M^2 \quad (3.112)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dCT.V}{dt} = k_{CT}M \quad (3.113)$$

$$\frac{1}{V} \frac{dv_o V}{dt} = 2k_{dm}M^3 + 2fk_d I + fk_{d1}(2\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o) + k_{trX}M Ag \tilde{v}_o + c_2 \tilde{v}_o - k_{tc}v_o^2 - k_{tc}v_o \tilde{v}_o \quad (3.114)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dv_1 V}{dt} = & 2k_{dm}M^3 + 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o + \tilde{\mu}_1) + c_2(v_o + \tilde{v}_o) + k_{trX} Ag(v_o + \tilde{v}_o) + k_p M v_o - \\ & c_2 v_1 - k_{trX} Ag v_1 - k_{tc}v_o v_1 - k_{tc}v_1 \tilde{v}_o \end{aligned} \quad (3.115)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dv_2 V}{dt} = & 2k_{dm}M^3 + 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o + \tilde{\mu}_2) + c_2(v_o + \tilde{v}_o) + k_{trX} Ag(v_o + \tilde{v}_o) + k_p M(2v_1 + v_o) - \\ & c_2 v_2 - k_{trX} Ag v_2 - k_{tc}v_2 v_o - k_{tc}v_2 \tilde{v}_o \end{aligned} \quad (3.116)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{v}_o V}{dt} = 2fk_d I - k_{trX} Ag \tilde{v}_o - c_2 \tilde{v}_o - k_{tc} \tilde{v}_o^2 - k_{tc}v_o \tilde{v}_o + 2fk_{d1} \hat{\mu}_o \quad (3.117)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{v}_1 V}{dt} = 2fk_d I + k_p M \tilde{v}_o - c_2 \tilde{v}_1 - k_{trX} Ag \tilde{v}_1 - k_{tc} \tilde{v}_o \tilde{v}_1 - k_{tc}v_1 \tilde{v}_o + 2fk_{d1} \hat{\mu}_1 \quad (3.118)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{v}_2 V}{dt} = 2fk_d I + k_p M(2\tilde{v}_1 + \tilde{v}_o) - c_2 \tilde{v}_2 - k_{trX} Ag \tilde{v}_2 - k_{tc} \tilde{v}_o \tilde{v}_2 - k_{tc}v_2 \tilde{v}_o + 2fk_{d1} \hat{\mu}_2 \quad (3.119)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_o V}{dt} = c_2 v_o + k_{trX} Ag v_o + \frac{1}{2} k_{tc} v_o^2 \quad (3.120)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_1 V}{dt} = c_2 v_1 + k_{trX} Ag v_1 + k_{tc} v_1 v_o \quad (3.121)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\mu_2 V}{dt} = c_2 v_2 + k_{trX} Ag v_2 + k_{tc}(v_o v_2 + v_1^2) \quad (3.122)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{\mu}_o V}{dt} = c_2 \tilde{v}_o + k_{trX} Ag \tilde{v}_o + k_{tc}v_o \tilde{v}_o - k_{d1} \tilde{\mu}_o \quad (3.123)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{\mu}_1 V}{dt} = c_2 \tilde{v}_1 + k_{rx} Ag \tilde{v}_1 + k_{ic} (v_o \tilde{v}_1 + \tilde{v}_o v_1) - k_{d1} \tilde{\mu}_1 \quad (3.124)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\tilde{\mu}_2 V}{dt} = c_2 \tilde{v}_2 + k_{rx} Ag \tilde{v}_2 + k_{ic} (v_o \tilde{v}_2 + 2v_1 \tilde{v}_1 + \tilde{v}_o v_2) - k_{d1} \tilde{\mu}_2 \quad (3.125)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{\mu}_o V}{dt} = \frac{1}{2} k_{ic} \tilde{v}_o^2 - 2k_{d1} \hat{\mu}_o \quad (3.126)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{\mu}_1 V}{dt} = k_{ic} \tilde{v}_1 \tilde{v}_o - 2k_{d1} \hat{\mu}_1 \quad (3.127)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\hat{\mu}_2 V}{dt} = k_{ic} (\tilde{v}_o \tilde{v}_2 + \tilde{v}_1^2) - 2k_{d1} \hat{\mu}_2 \quad (3.128)$$

3.3 – Constantes das taxas de reação

As constantes cinéticas encontradas na literatura para o modelo cinético proposto são apresentados na Tabela 3.3.1.

Tabela 3.3.1: Parâmetros cinéticos encontrados na literatura
[$k = A \exp(Ea/T)$; T = Kelvin].

k	A	Ea	unid	Referência	obs
<i>Iniciador: 1,1-Bis(tert-butyl peróxido) ciclohexano (Luperox 331) f=0,7</i>					
	$2,115 \times 10^{16}$	-17947,700	s^{-1}	Villalobos <i>et al.</i> (1991)	
k_d	$6,330 \times 10^{15}$	-17408,000	s^{-1}	Elf Atochem	fornecedor
	$3,470 \times 10^{15}$	-17128,000	s^{-1}	Akzo	fornecedor
k_{d1}	$1,817 \times 10^{19}$	-21361,480	s^{-1}	Villalobos <i>et al.</i> (1991)	
	$8,036 \times 10^3$	-2650,000	$kg \ m^{-3} \ s^{-1}$	Estenoz <i>et al.</i> (1996)	
k_i	$1,009 \times 10^5$	-3553,095	$kg \ m^{-3} \ s^{-1}$	Kim e Choi (1998)	
	$1,008 \times 10^4$	-3554,000	$kg \ m^{-3} \ s^{-1}$	Cavin <i>et al.</i> (1999)	

Continuação da Tabela 3.3.1: Parâmetros cinéticos encontrados na literatura

k	A	Ea	Unid	Referência	obs
k_P	$9,806 \times 10^4$	-3557,021	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Billalobos <i>et al.</i> (1991)	
	$1,009 \times 10^5$	-3557,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Hui e Hamielec (1972)	
	$1,009 \times 10^5$	-3557,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Cabral <i>et al.</i> (2003)	
	$9,179 \times 10^3$	-2600,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Estenoz <i>et al.</i> (1996)*	Ajustado
	$1,009 \times 10^5$	-3553,095	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1991)	
	$9,044 \times 10^4$	-3537,997	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Freitas Filho <i>et al.</i> (1994)	
	$1,009 \times 10^5$	-3537,997	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Özkan <i>et al.</i> (1998)	
	$1,018 \times 10^5$	-3557,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Russo e Bequete (1998)	
	$1,009 \times 10^5$	-3553,095	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1998)	
	$1,008 \times 10^4$	-3554,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Cavin <i>et al.</i> (1999)	
	$6,346 \times 10^3$	-2600,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Peng (1990)	
	$6,913 \times 10^4$	-3524,176	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Moore (1989)	
k_{trm}	$5,038 \times 10^{18}$	-18904,831	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Billalobos <i>et al.</i> (1991)	
	$2,218 \times 10^4$	-6377,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Hui e Hamielec (1972)	
	$1,446 \times 10^2$	-844,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Cabral <i>et al.</i> (2003)	
	$7,499 \times 10^4$	-6435,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Estenoz <i>et al.</i> (1996)*	Ajustado
	$2,365 \times 10^3$	-5173,629	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1991)	
	$3,110 \times 10^3$	-5631,605	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1998)	
	$2,466 \times 10^3$	f(T,X)	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Peng (1990)	Ver obs ⁽¹⁾
	$1,632 \times 10^5$	-7156,603	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Moore (1998)	
k_{dm}	$2,019 \times 10^1$	-13810,015	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Billalobos <i>et al.</i> (1991)	
	$2,019 \times 10^1$	-13810,000	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Hui e Hamielec (1972)	
	$1,835 \times 10^1$	-14842,000	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Cabral <i>et al.</i> (2003)	
	$1,936 \times 10^2$	-15000,000	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Estenoz <i>et al.</i> (1996)*	Ajustado
	$2,019 \times 10^1$	-13809,763	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1991)	
	$2,019 \times 10^1$	-13809,763	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1998)	
	$2,120 \times 10^2$	-15005,000	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Peng (1990)	
	$2,019 \times 10^1$	-13856,146	$(\text{kg m}^{-3})^2 \text{s}^{-1}$	Moore (1989)	

Continuação da Tabela 3.3.1: Parâmetros cinéticos encontrados na literatura

k	A	Ea	Unid	Referência	obs
k_{tc}	$1,600 \times 10^7$	-844,001	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Villalobos <i>et al.</i> (1991)	
	$1,205 \times 10^7$	-844,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Hui e Hamielec (1972)	
	$1,205 \times 10^7$	-844,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Cabral <i>et al.</i> (2003)	
	$1,594 \times 10^7$	-843,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Estenez <i>et al.</i> (1996)	
	$1,210 \times 10^7$	-845,496	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1991)	
	$1,335 \times 10^7$	-1074,484	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Freitas Filho <i>et al.</i> (1994)	
	$1,205 \times 10^7$	-845,496	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Özkan <i>et al.</i> (1998)	
	$1,200 \times 10^7$	-843,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Russo e Bequete (1998)	
	$1,210 \times 10^7$	-845,496	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Kim e Choi (1998)	
	$1,205 \times 10^7$	-846,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Cavin <i>et al.</i> (1999)	
	$1,205 \times 10^7$	-844,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Peng (1990)	
	$1,248 \times 10^7$	-1214,818	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Moore (1989)	
k_{trS}	$1,968 \times 10^4$	-6302,622	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Moore (1998)	
k_{trX}	$4,263 \times 10^8$	-4304,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$		fornecedor
	$4,625 \times 10^{14}$	-3524,176	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Moore (1989)	=13kp
k_{CT}	$1,266 \times 10^5$	-11078,000	s^{-1}	Rintelen <i>et al.</i> (1983)	Chen (2000)
k_{DCB}	$7,965 \times 10^1$	-3524,176	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Moore (1989)	= $1,2 \times 10^{-4}$ kp
	$7,600 \times 10^4$	-14087,000	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Rintelen <i>et al.</i> (1983)	Chen (2000)

Obs⁽¹⁾: $E_a = f(T, X) = [-3504/T - 4000X(1/T - 1/373) - 1996/373]$, Peng (1990) – considerando a transferência para oligômeros implicitamente, através da constante de transferência para o monômero como uma função da temperatura e conversão.

Pela Tabela 3.3.1 observa-se que algumas constantes cinéticas apresentam uma variabilidade significativa comparando-as em diversas referências, como é o caso da constante de propagação e a constante de transferência ao monômero. Outras constantes como a constante de iniciação térmica e a constante de transferência de cadeia são praticamente as mesmas para as diversas referências.

Há outras constantes que estão sendo consideradas no modelo cinético proposto que não são facilmente encontradas na literatura, como são os casos da

constante de transferência para o solvente e para o agente de transferência de cadeia.

A seleção e ajuste das constantes cinéticas utilizadas no modelo proposto são discutidos no capítulo 6.

4.0 – MODELAGEM DO PROCESSO

Como para a maioria dos materiais poliméricos, considerações de processo e produto estão intimamente relacionadas. As escolhas e evoluções dos processos e das possíveis condições de operações influenciam fortemente na qualidade, custo e tipos de produtos que são produzidos.

4.1 – Processos Industriais

O poliestireno pode ser produzido por mecanismos de radicais livres, aniônico, catiônico e Ziegler-Natta. No entanto apenas os processo via radicais livres possui interesse comercial.

A polimerização aniônica do estireno é limitada para a produção de estreitas faixas de distribuição de massas molares em quantidades laboratoriais. Estes polímeros são usados para a calibração de instrumentos e estudos teóricos das propriedades em função da massa molar. A polimerização catiônica, por sua vez, é utilizada apenas para a polimerização de estireno de baixas massas molares para vernizes e colas.

Todas as resinas comerciais para moldagem e extrusão possuem massas molares médias entre 100.000 e 400.000 e polidispersão (massa molar média ponderal/massa molar média numeral) entre 2 e 4 (Moore, 1989). Este intervalo de massas molares pode ser produzido por polimerizações via radicais livres a taxas econômicas de produção.

4.1.1 – Tipos de Processos

O poliestireno obtido via radicais livres pode ser produzido por processos em massa, em solução, em suspensão ou em emulsão.

O processo em emulsão não é atrativo devido seus altos custos de recuperação, exceto para a produção de polímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

O processo em suspensão ainda é importante para a produção de poliestireno, apesar de estar perdendo campo para o processo em solução. O processo em suspensão é utilizado quase que exclusivamente para produzir poliestireno expandido, porque um agente de expansão pode ser introduzido durante a polimerização, o teor de monômero residual requerido não é tão baixo, e as partículas esféricas obtidas na suspensão podem ser usadas diretamente no produto. Este tipo de polimerização é sempre em batelada.

A diferença entre o processo em massa e o em solução é muito tênue. A diferença efetiva entre estes dois processos é de que o processo em massa não possui nenhum solvente presente na reação, ao passo que o processo em solução requer uma quantidade de solvente na reação. Moore (1989) considera que a forma de diferenciar os dois tipos de processo é considerar que todos os processos no qual o monômero e o solvente são reciclados são considerados processos em solução. Como a polimerização em massa do poliestireno possui uma pequena quantidade de etilbenzeno presente no monômero de estireno proveniente do processo de produção do estireno, e uma corrente de reciclo torna-se necessária para recuperá-lo, isto efetivamente converte qualquer processo contínuo em massa em um processo em solução.

4.1.2 – Reatores

As principais características que distinguem os vários processos em massa e/ou solução são as formas de transferência de calor, o grau de mistura axial e grau de mistura radial. A remoção de calor pode ser feita através da adição de uma alimentação fria, superfícies de troca térmica e resfriamento por evaporação. Um

reator pode ser projetado utilizando um, dois ou os três tipos de remoção de calor. O grau de mistura axial pode variar de zero, em um reator tubular com fluxo empistonado (PFR) a infinito em um reator perfeitamente agitado (CSTR). O grau de mistura radial também pode variar de efetivamente zero, em uma tubulação de grande diâmetro, a infinito, em um reator de mistura perfeita. A Figura 4.1 apresenta diferentes tipos de reatores em função da mistura obtida (Moore, 1989).

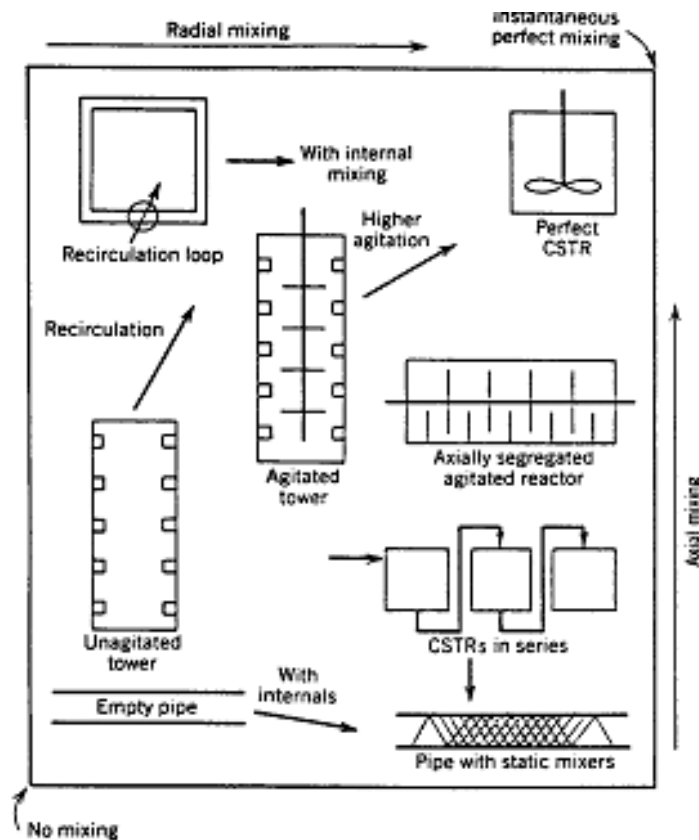


Figura 4.1.:Tipos de reatores de poliestireno em função da mistura axial e radial (Moore,1989).

O reator CSTR em seu ponto de bolha, primeiramente investigado pela Union Carbide (Moore, 1989), é um dos três tipos principais de reator de polimerização do poliestireno em uso comercial. Pode ser agitado por um impelidor tipo turbina, tipo âncora ou tipo helicoidal, listados na ordem de aumento de capacidade de mistura a altas viscosidades. Estes reatores normalmente operam 50 a 70% cheios, permitindo espaço para espuma e retirada de vapor. Reatores de tanque agitado geralmente operam no seu ponto de bolha

porque uma camisa de troca térmica não é suficiente para remover o calor de reação.

4.1.3 – Condições Reacionais

Em processos em massa com iniciação térmica, a conversão do estireno à poliestireno é controlada apenas pela temperatura de reação e o tempo de residência (Chen, 2000). As condições reacionais para o processo em massa do poliestireno são fixadas inicialmente em função da massa molar desejada para o produto, e o tempo de residência do reator, ou de uma série de reatores, para a taxa de produção desejada. Para uma concentração fixa de solvente, a temperatura de reação e a taxa de produção decrescem com o aumento da massa molar média. O intervalo normal de temperaturas de reação é 120 a 180°C, para reação térmica (Moore, 1989). Quando um iniciador químico é utilizado, este intervalo de temperatura pode descer até cerca de 90°C. Iniciadores peróxidos são frequentemente utilizados nos processos de poliestireno para elevar a produção e melhorar as propriedades do polímero (massa molar).

A quantidade de solvente utilizada, geralmente etilbenzeno, pode variar de 2% até 30% (Moore, 1989). As principais funções do solvente são o controle de viscosidade do meio reacional e atuar como um agente de transferência de cadeia, ajustando a relação entre a massa molar média e a taxa de produção para valores dentro da capacidade de transferência de calor do reator. Um agente de transferência de cadeia mais eficiente pode ser utilizado para ajustar a relação entre a massa molar e a taxa de produção, sem decréscimo de conversão e elevando a vaporização na seção de desvolatilização (etapa posterior à reação, onde ocorre a remoção de monômero não reagido).

4.1.4 – Descrição do Processo em estudo

O processo de produção de poliestireno em estudo consiste de dois reatores tipo CSTR em série, seguido por uma seção de desvolatilização, na qual o monômero não reagido é recuperado e reciclado.

Devido à facilidade com que o estireno se auto-inicia termicamente, é necessário o uso de um inibidor de polimerização durante a fabricação e estocagem é requerido. O TBC (t-butilcatecol) entre 12 e 50 ppm é o inibidor mais comumente utilizado comercialmente (Moore, 1989). Ele torna-se efetivo na presença do oxigênio e pode causar amarelamento no monômero e no polímero. Se o inibidor não é removido antes da polimerização, este atua como se fosse um retardante, o que segundo Moore (1989), pode ser um problema mais sério do que a inibição porque perde-se conversão. Traços de metais, como ferro ou cobre, e traços de compostos sulfúricos e ácidos e bases orgânicos podem causar este efeito de retardação. O mecanismo e a causa do retardo ainda são obscuros, mas freqüentemente causam problemas nas taxas de produção em plantas comerciais (Moore, 1989).

Portanto, antes da seção de reação, a corrente de alimentação de estireno passa por uma coluna de adsorção para a retirada do inibidor de polimerização. Mesmo após a remoção, resíduos do inibidor ainda podem interagir com estearato de zinco (aditivo), promovendo cor indesejada no produto final (Chen, 2000).

A principal matéria prima para o poliestireno cristal é o estireno, com ou sem a presença de um óleo mineral. Para algumas aplicações pode ser útil elevar a massa molar para melhorar as propriedades mecânicas e a de resistência química. Por outro lado, a elevação da massa molar tem efeito direto sobre o escoamento e processabilidade. Uma maneira de garantir um balanço correto entre processabilidade e propriedades mecânicas é adicionar um óleo mineral na formulação do poliestireno. O óleo atua como lubrificante interno, através do melhoramento da taxa de escoamento do polímero na temperatura de processamento.

Mantendo-se constantes os outros parâmetros estruturais, o óleo diminui a viscosidade do polímero fundido em todo o intervalo mensurável das tensões de cisalhamento. A função do óleo é de trazer certa plasticidade em altas temperaturas de modo que a taxa de fusão das partículas de polímero, quando se friccionam uma contra a outra, na primeira etapa de processamento, é aumentada e a deformabilidade do polímero fundido resultante eleva-se.

O segundo efeito do óleo mineral é sua ação sobre as propriedades térmicas, o que é particularmente importante para o poliestireno cristal. A maneira

possível de reduzir a resistência térmica é a presença de espécies de baixa massa molar, como compostos voláteis, oligômeros e óleo mineral. Sendo adicionado na mistura reacional, a fração de baixa volatilidade do óleo deve ser baixa o suficiente para evitar perdas durante a desvolatilização. O óleo mineral adequado é baseado em uma mistura de alcanos de cadeias lineares (ou ramificadas) e ciclo alcanos, contendo de 15 a 40 unidades de carbono.

Os aditivos típicos são o estearato de zinco (um agente desmoldante) e um corante, blue dye. O estearato de zinco é considerado um dos agentes desmoldantes mais efetivos. A cadeia orgânica do estearato possui alta compatibilidade com polímeros estirênicos e é fixada no interior do polímero, enquanto que o componente inorgânico, possuindo alta polaridade, é “empurrado” para a superfície entre o polímero e a superfície metálica do molde, reduzindo a adesão entre o item final e o molde. O blue dye é um pó injetado durante o processo. Os produtos de poliestireno cristal com o corante azul são geralmente mais atrativos aos consumidores, do que os coloridos ou os incolores (Chen, 2000).

A desvolatilização é uma etapa necessária antes da granulação (peletização) do polímero. É o processo de remoção de voláteis da corrente proveniente da seção de reação, colocando o polímero na sua forma de uso. O total de voláteis no granulo é controlado pelo equilíbrio líquido-vapor e a eficiência do equipamento. Um evaporador *flash* é o mais simples e provavelmente o mais amplamente utilizado na desvolatilização. Este processo utiliza-se de uma superfície de transferência de calor para aquecer a corrente proveniente da seção de reação da temperatura de reação final (150-180°C) para temperaturas nas quais o polímero fundido desvolatilizado possa ser bombeado (220-260°C). Os desvolatilizadores operam a pressão reduzida, geralmente abaixo de 4 kPa (30 mmHg) (Moore, 1989). O critério para um ou dois desvolatilizadores é o conteúdo de sólidos existente proveniente da seção de reação. Um único desvolatilizador é adequado se o conteúdo de sólidos proveniente da reação é de 80% ou maior. Dois desvolatilizadores em série são geralmente necessários se o conteúdo de sólidos é de 70% ou menor (Chen, 2000). No caso em estudo, a seção de desvolatilização consiste de dois vasos flashes em série.

A Figura 4.2 exemplifica o processo de produção de poliestireno.

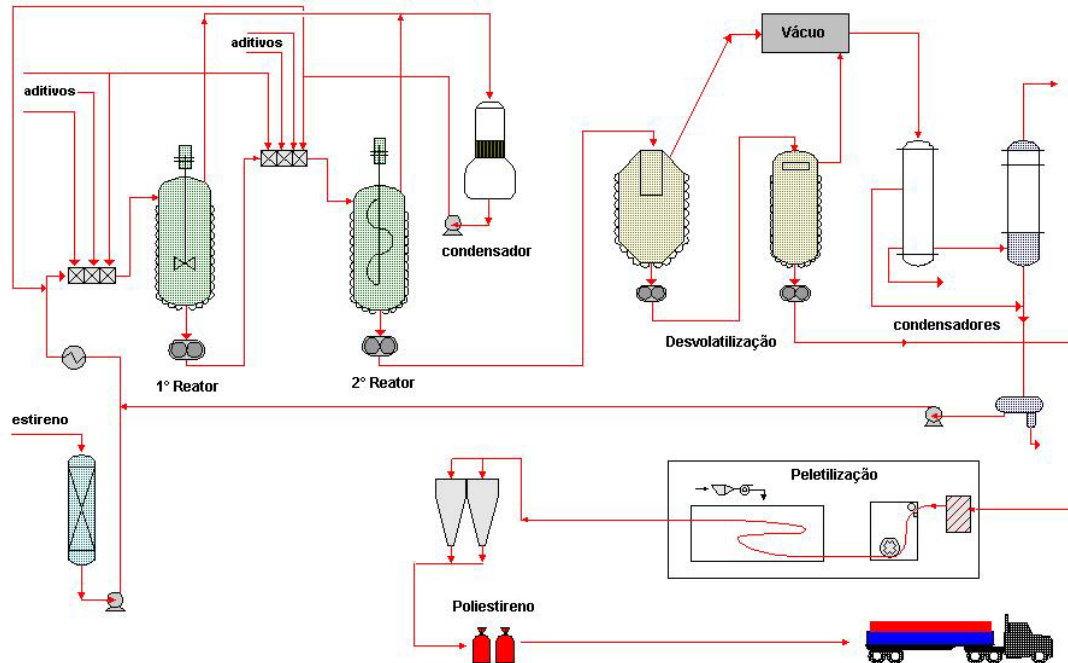


Figura 4.2: Fluxograma simplificado de uma unidade de produção de poliestireno.

4.2 – Modelo Matemático do Processo

O modelo matemático proposto é para um reator CSTR auto-refrigerado. Reatores químicos auto-refrigerados são conhecidos como reatores com refrigeração por evaporação. O vapor removido da fase líquida é condensado em um trocador e retornado ao reator. O condensador opera a menor pressão do que o reator de forma a manter um gradiente de pressão para permitir que o vapor do reator vá para o condensador. Muitos processos de polimerização industriais utilizam reatores auto-refrigerados.

Estes reatores usam o calor latente de vaporização para remover o calor gerado por reações químicas fortemente exotérmicas. A modelagem de reatores auto-refrigerados pode fornecer um melhor entendimento do comportamento dinâmico sob condições operacionais típicas, pode ser utilizada para a otimização

do processo, aumento de sua capacidade e permite evitar as condições operacionais que possam levar à situações de riscos e 'runways' ou mesmo explosões.

Neste trabalho as seguintes hipóteses são consideradas:

- O reator é de mistura perfeita;
- Os calores das reações de iniciação e terminação são negligenciáveis quando comparados ao calor da reação de propagação;
- As constantes cinéticas são independentes do tamanho da cadeia polimérica;
- As reações são irreversíveis e ocorrem somente na fase líquida;
- O reator não opera em equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e a fase vapor. Desta forma, o reator é modelado como dois vasos flash em série, como mostrado na Figura 4.3.

No vaso Flash I, a corrente de alimentação é flasheada, parte sendo misturado à corrente de vapor proveniente do vaso Flash II, F_v^{II} , formando a corrente F_v^I . No Flash II ocorre a reação de polimerização na fase líquida, e a fase vapor encontra-se em equilíbrio termodinâmico.

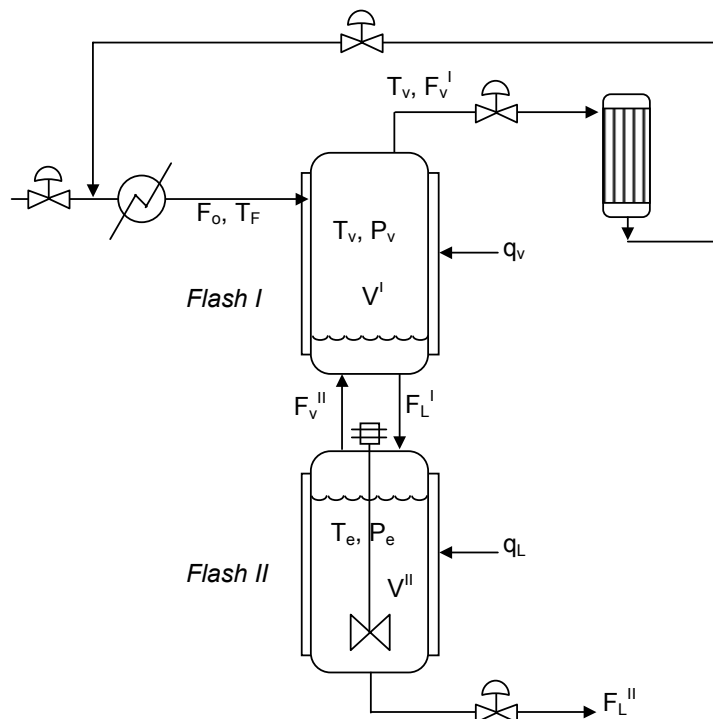


Figura 4.3: Sistema de modelagem do reator CSTR.

4.2.1 – Balanço de Massa

Considera-se, para o modelo, que o volume total do sistema é constante, mas o volume de cada flash é variável:

$$V_T = V^I + V^{II} = V_{reator} \quad (4.1)$$

a) Balanço de Massa Global:

Flash I

Para o vaso Flash I considera-se que ambas as fases estão em estado quase-estacionário, resultando em:

$$F_o + F_V^{II} - F_L^I - F_V^I = 0 \quad (4.2)$$

Flash II

Para o vaso Flash II considera-se que a fase vapor possui dinâmica negligenciável, e que as reações químicas ocorrem somente na fase líquida. Deste modo, tem-se:

$$\frac{dm_L^{II}}{dt} = F_L^I - F_L^{II} - F_V^{II} \quad (4.3)$$

$$\text{onde: } m_L^{II} = \rho_L^{II} V_L^{II} \quad (4.4)$$

b) Balanço de Massa para o Iniciador

Considera-se a presença de iniciador somente no Flash II:

$$F_o x_I^o = F_L^I x_I^I \quad (4.5)$$

$$\frac{dm_L^II x_I^II}{dt} = F_o x_I^o - F_L^II x_I^II + r_i V^II \quad (4.6)$$

Considerando que o iniciador não é vaporizado:

$$F_V^II y_I^II = 0 \quad (4.7)$$

$$r_i = -2k_d I \quad (4.8)$$

c) Balanço de Massa para o Monômero

Flash I

$$F_o x_M^o + F_V^II y_M^II - F_L^I x_M^I - F_V^I y_M^I = 0 \quad (4.9)$$

Flash II

$$\frac{dm_L^II x_M^II}{dt} = F_L^I x_M^I - F_V^II y_M^II - F_L^II x_M^II + r_M V_L^II \quad (4.10)$$

onde

$$r_M = -4fk_d I - fk_{d1}(\tilde{\mu}_o + 2\hat{\mu}_o) - 2k_{dm} M^3 - c_1(v_o + \tilde{v}_o) - k_{rx} Ag(v_o + \tilde{v}_o) - k_{CT} M - k_{DCB} M^2 \quad (4.11)$$

d) Balanço de Massa para o Solvente

Flash I

$$F_o x_S^o + F_V^II y_S^II - F_L^I x_S^I - F_V^I y_S^I = 0 \quad (4.12)$$

Flash II

$$\frac{dm_L^II x_S^II}{dt} = F_L^I x_S^I - F_V^II y_S^II - F_L^II x_S^II + r_S V_L^II \quad (4.13)$$

onde

$$r_S = -k_{rS} S(v_o + \tilde{v}_o) \quad (4.14)$$

e) Balanço de Massa para o Agente de Transferência

Considera-se a presença de agente de transferência de cadeia somente no Flash II:

$$F_o x_{Ag}^o = F_L^I x_{Ag}^I \quad (4.15)$$

$$\frac{dm_L^II x_{Ag}^II}{dt} = F_o x_{Ag}^o - F_L^II x_{Ag}^II + r_{Ag} V_L^II \quad (4.16)$$

onde

$$r_{Ag} = -k_{rX} Ag(v_o + \tilde{v}_o) \quad (4.17)$$

Considerando que o agente de transferência não é vaporizado:

$$F_V^II y_{Ag}^II = 0 \quad (4.18)$$

f) Balanço de Massa para o 1-feniltetralina (AH)

Considera-se a presença de 1-feniltetralina somente no Flash II:

$$F_o x_{AH}^o = F_L^I x_{AH}^I \quad (4.19)$$

$$\frac{dm_L^II x_{AH}^II}{dt} = F_o x_{AH}^o - F_L^II x_{AH}^II + r_{AH} V_L^II \quad (4.20)$$

onde

$$r_{AH} = -k_{vAH} AH(v_o + \tilde{v}_o) - k_{CT} M + \alpha k_{DCB} M^2 \quad (4.21)$$

Considerando que o agente de transferência não é vaporizado:

$$F_V^{II} y_{Ag}^{II} = 0 \quad (4.22)$$

g) Balanço de Massa para os Dímeros e Trímeros

Considera-se a presença de dímeros e trímeros somente no Flash II:

$$F_o x_{DCB}^o = F_L^I x_{DCB}^I \quad (4.23)$$

$$F_o x_{CT}^o = F_L^I x_{CT}^I \quad (4.24)$$

$$\frac{dm_L^{II} x_{DCB}^{II}}{dt} = F_o x_{DCB}^o - F_L^{II} x_{DCB}^{II} + r_{DCB} V_L^{II} \quad (4.25)$$

$$\frac{dm_L^{II} x_{CT}^{II}}{dt} = F_o x_{CT}^o - F_L^{II} x_{CT}^{II} + r_{CT} V_L^{II} \quad (4.26)$$

onde

$$r_{DCB} = k_{DCB} M^2 \quad (4.27)$$

$$r_{CT} = k_{CT} M \quad (4.28)$$

Considera-se que os dímeros e trímeros não são vaporizados:

$$F_V^{II} y_{DCB}^{II} = 0 \quad (4.29)$$

$$F_V^II y_{CT}^II = 0 \quad (4.30)$$

A concentração de dímeros e trímeros é normalmente relacionada como uma razão entre o total de dímeros/trímeros formados com o total de poliestireno produzido. A concentração em partes por milhão (ppm) de dímeros e trímeros é então escrita para o poliestireno cristal com iniciador bifuncional como:

$$w_{DCB} = \frac{DCB}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \hat{\mu}_0 + \nu_0 + \tilde{\nu}_0} \times 10^6 \quad (4.31)$$

$$w_{CT} = \frac{CT}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \hat{\mu}_0 + \nu_0 + \tilde{\nu}_0} \times 10^6 \quad (4.32)$$

h) Balanço de Massa para os Polímeros Mortos / Dormentess

Considera-se a presença de polímero morto / dormente somente no Flash

II:

$$F_o x_{D_n}^o = F_L^I x_{D_n}^I \quad (4.33)$$

$$F_o x_{\tilde{D}_n}^o = F_L^I x_{\tilde{D}_n}^I \quad (4.34)$$

$$F_o x_{D_n}^o = F_L^I x_{D_n}^I \quad (4.35)$$

$$\frac{dm_L^II x_{D_n}^II}{dt} = F_o x_{D_n}^o - F_L^II x_{D_n}^II + r_{D_n} V_L^II \quad (4.36)$$

$$\frac{dm_L^II x_{\tilde{D}_n}^II}{dt} = F_o x_{\tilde{D}_n}^o - F_L^II x_{\tilde{D}_n}^II + r_{\tilde{D}_n} V_L^II \quad (4.37)$$

$$\frac{dm_L^II x_{\hat{D}_n}^II}{dt} = F_o x_{\hat{D}_n}^o - F_L^II x_{\hat{D}_n}^II + r_{\hat{D}_n} V_L^II \quad (4.38)$$

onde

$$r_{D_n} = c_2 V_o + k_{rx} Ag V_o + \frac{1}{2} k_{tc} V_o^2 \quad (4.39)$$

$$r_{\tilde{D}_n} = c_2 \tilde{V}_o + k_{rx} Ag \tilde{V}_o + k_{tc} V_o \tilde{V}_o - k_{d1} \tilde{M}_o \quad (4.40)$$

$$r_{\hat{D}_n} = \frac{1}{2} k_{tc} \tilde{V}_o^2 - 2k_{d1} \hat{M}_o \quad (4.41)$$

Considerando que os polímeros mortos não são vaporizados:

$$F_V'' y_{D_n}'' = 0 \quad (4.42)$$

$$F_V'' y_{\tilde{D}_n}'' = 0 \quad (4.43)$$

$$F_V'' y_{\hat{D}_n}'' = 0 \quad (4.44)$$

Expressões similares às equações (4.33) – (4.44), com as correspondentes taxas de reação apresentados na seção 3.2.5, existem para os balanços dos polímeros vivos e momentos de primeira e segunda ordem.

4.2.2 – Balanço de Energia

Um CSTR com evaporação não é um reator cheio e opera usualmente sob vácuo. Na operação procura-se manter o reator operando isotermicamente usando óleo térmico e uma corrente de alimentação com menor temperatura. O resfriamento por evaporação remove cerca de 70% do calor da reação, enquanto que a alimentação a menor temperatura remove os restantes 30% (Chen, 2000).

As serpentinas externas dos reatores providenciam aquecimento e resfriamento durante partidas e paradas. Durante operação normal, as serpentinas externas são mantidas na temperatura de reação e não contribuem na remoção de

calor. Para o reator CSTR auto-refrigerado, a equação de balanço de energia para o Flash I (adiabático) é considerada em estado quasi-estacionário sendo dada por:

$$F_o h_o + F_V^II H^II - F_L^I h^I - F_V^I H^I = 0 \quad (4.45)$$

Para o Flash II (não adiabático), tem-se o seguinte balanço de energia:

$$\frac{dm_L^II h^II}{dt} = F_L^I h^I - F_L^II h^II - F_V^II H^II + (-\Delta H_r) r_p V_L^II - q \quad (4.46)$$

onde h^I , H^I , h^II , H^II , são as entalpias de líquido e vapor dos Flashes I e II, respectivamente, h_o é a entalpia da alimentação, q é o calor trocado com o óleo térmico e ΔH_r é o calor da reação de propagação à taxa r_p .

A taxa de evaporação do estireno e etilbenzeno também pode ser aproximadamente calculada a partir da taxa de remoção de calor e pelo calor latente de vaporização (Chen, 2000):

$$F_V^II = \frac{q_{evaporação}}{\Delta H_v + c_p (T_{evaporação} - T_{refluxo})} \quad (4.47)$$

Na Tabela 4.2.1, encontram-se as propriedades físicas necessárias para o balanço de energia.

Tabela 4.2.1: Propriedades físicas encontradas na literatura

$c_p = 1.884 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (estireno)	Chen (2000)
$\Delta H_r = -6,7 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$	Chen (2000)
$\Delta H_r = -7,12 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$	Manual Operação EniChem (2000)
$\Delta H_v = 3,56 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ @ 14,7 psia (estireno)	Chen (2000)
$\Delta H_v = 3,35 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ @ 14,7 psia (etilbenzeno)	Chen (2000)

4.3 – Propriedades do Polímero

A resina produzida em um processo industrial de polimerização é especificada a partir de determinadas propriedades que caracterizam o polímero em termos de qualidade e aplicação final. As principais propriedades avaliadas para o poliestireno cristal são o índice de fluidez, a massa molar média, e a propriedade térmica chamada temperatura Vicat. As propriedades mecânicas, como a tensão de ruptura, são conhecidas, mas por tratar-se de um material muito frágil esta propriedade é pouco utilizada para caracterizar o poliestireno cristal. Outras propriedades, não especificamente do produto final, mas do polímero em processamento são de vital importância para o processamento, controle e otimização do processo de produção, como a conversão, densidade e viscosidade.

4.3.1 – Conversão

Por definição, a conversão do estireno no reator é:

$$X = \frac{-r_M V_L}{F_L'' x_M'' - r_M V_L} \quad (4.48)$$

4.3.2 – Massa Específica

A massa específica de um fluido polimérico varia com a conversão no reator. A massa específica de uma mistura reacional de estireno/poliestireno é estimada pela correlação obtida por Wallis *et al.* (1975):

$$\rho_L'' = 845 - (T - 353) + [200 + (T - 353)]X \quad (\text{kg m}^{-3}) \quad (4.49)$$

com T em K.

4.3.3 – Massas Molares

A distribuição e a massa molar média podem ser calculadas através dos momentos dos radicais e do polímero. A massa molar média em número e a massa molar média em massa para o poliestireno cristal, considerando iniciadores bifuncionais, são definidos como:

$$\bar{M}_n = M_M \frac{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \nu_1 + \tilde{\nu}_1}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \hat{\mu}_0 + \nu_0 + \tilde{\nu}_0} \quad (4.50)$$

$$\bar{M}_w = M_M \frac{\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \hat{\mu}_2 + \nu_2 + \tilde{\nu}_2}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \nu_1 + \tilde{\nu}_1} \quad (4.51)$$

onde M_M é a massa molar do monômero.

A polidispersão da distribuição de massas molares é dada por:

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (4.52)$$

4.3.4 – Viscosidade

A viscosidade da mistura reacional é estimada através da correlação de viscosidade de cisalhamento zero (zero-shear), desenvolvida por Mendelson (Chen, 2000) para concentrações de 40 a 100% de poliestireno em etilbenzeno, a temperaturas elevadas (60-200°C):

$$\mu = 3,31 \times 10^{-15} X^{10,7} \bar{M}_w^{3,4} \exp \left[\left(\frac{E_a}{R_g} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{473} \right) \right], \quad (Pa s) \quad (4.53)$$

com

$$E_a = 2300 \exp(2,4X) \quad (4.54)$$

com T em K, R_g em $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

4.3.5 – Índice de Fluidez, Propriedades Térmicas e Tensão de Ruptura

As propriedades térmicas, reológicas e mecânicas do poliestireno sólido são também dependentes dos teores de monômero residual, dímeros, trímeros, oligômeros (solúveis em metanol), óleo mineral, ou massa molar média do polímero no produto final. Solúveis em metanol são espécies de baixa massa molar contendo cerca de 15 a 20 unidades de monômero de estireno. O índice de fluidez, MFI (Melt Flow Index), temperatura Vicat (temperatura de amolecimento), temperatura HDT (Heat Distortion Temperature) e tensão de ruptura TS (Tensile Strength), no poliestireno cristal são estimados com as correlações sugeridas por Wooden *et al.* (1986).

$$\ln(MFI) = 23,29 - 3,27 \ln\left(\frac{\bar{M}_w}{1000}\right) - 0,877 \ln\left(\frac{\bar{M}_n}{1000}\right) + 0,233(100w_{oleo}) + 0,562w_M \quad (4.55)$$

$$Vicat = (195 - 5,71(100w_{oleo}) - 16,3w_M - 2,8w_{CT}) / 1,8 \quad (^\circ C) \quad (4.56)$$

$$HDT = (173,2 - 4,74(100w_{oleo}) - 15,8w_M - 1,77w_{CT}) / 1,8 \quad (^\circ C) \quad (4.57)$$

$$TS = 1213650 - \frac{21895000}{(\bar{M}_n/1000)} - 43210(100w_{oleo}), \quad (MPa) \quad (4.58)$$

Onde w_{oleo} , w_M , w_{CT} são as frações mássicas de óleo mineral, monômero e trímeros no produto final.

Nas correlações acima, pode-se verificar que quanto maior a massa molar média do polímero, menor será a fluidez do polímero fundido. E quanto maior a concentração de óleo mineral no produto, geralmente se verifica redução da

propriedades térmicas (Vicat e HDT), redução da tensão de ruptura e elevação do índice de fluidez. Também se verifica que quanto menor o estireno residual no produto final, maiores serão as propriedades térmicas do polímero.

5.0 – MODELO TERMODINÂMICO

Como descrito no capítulo 4, este trabalho considera que o reator não opera em equilíbrio termodinâmico e foi modelado, conforme Figura 4.3, como um sistema de separação reativo com dois estágios de equilíbrio.

A fase líquida no fundo, onde ocorre a polimerização, foi suposta em seu ponto de bolha. O calor da reação é removido na forma de calor latente de vaporização, pela corrente da fase vapor, que se encontra em equilíbrio termodinâmico no vaso de Flash II.

Nestas condições, foi desenvolvido um modelo termodinâmico baseado no trabalho de Louli e Tassios (2000), que utilizou a equação cúbica de estado de Peng-Robinson, com valores experimentais dos parâmetros a (energia) e b (co-volume) para polímeros, para estimação das propriedades termodinâmicas do sistema. A equação é aplicada para correlações de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões para várias soluções poliméricas através do emprego de um parâmetro de interação com a regra de mistura de Zhong e Masuoka (1996) de primeira ordem.

5.1 – Controle térmico do reator

A temperatura do reator é controlada através da pressão da fase vapor, manipulando a taxa de vaporização pelo estágio de topo.

A troca térmica pela camisa é, em geral, desprezível. Em condições de operação normal, a temperatura da camisa é mantida a, aproximadamente, o mesmo valor do produto, somente para evitar dispersão térmica. Também em condição transiente, a troca térmica através da jaqueta é pobre, devido à pequena área de troca térmica.

Na Figura 5.1, estão representados valores teóricos de pressão do ponto de bolha da mistura polímero-estireno. Mesmo que a condição real seja um pouco diferente, estas curvas são úteis para os casos de variação das condições temperatura-pressão. Como regra prática, considera-se que uma variação de pressão de 15 torr (0,02 bar) significa uma variação de 1°C de temperatura da mistura líquida.

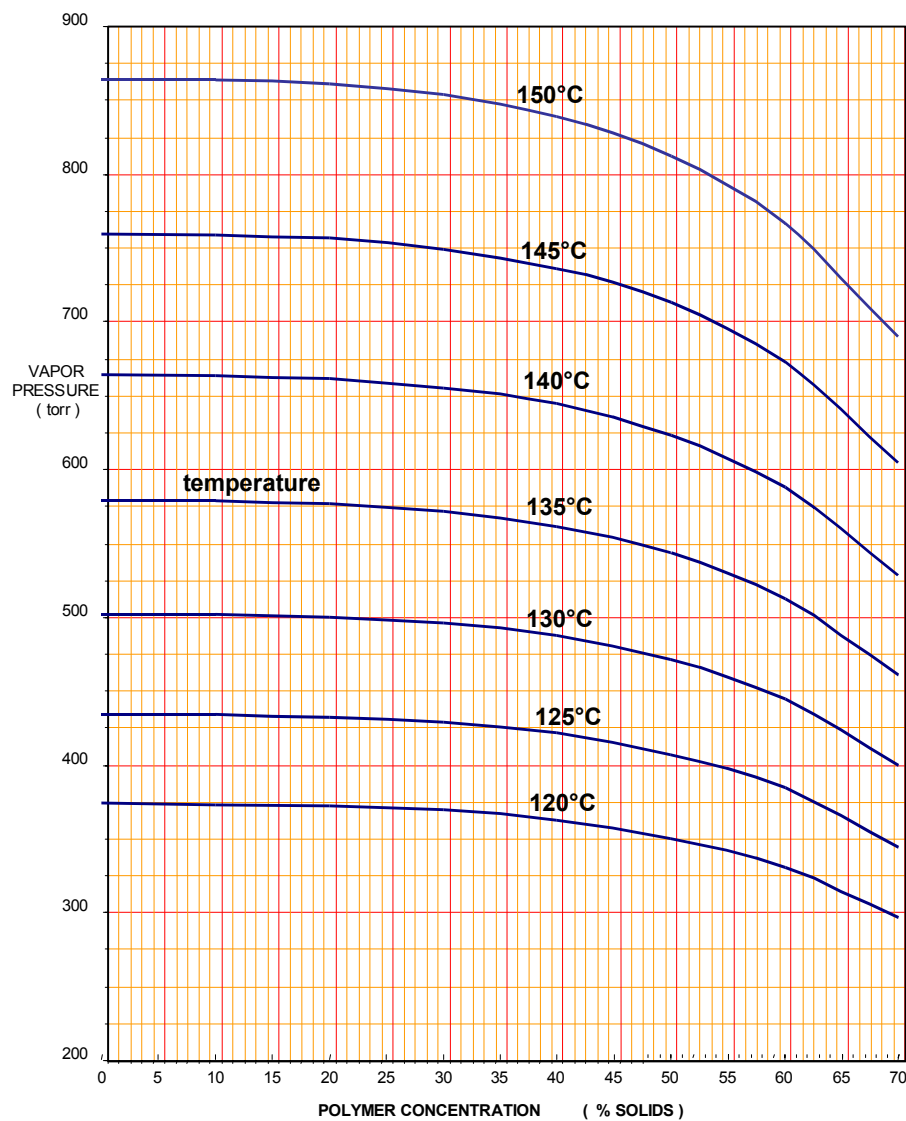


Figura 5.1: Valores teóricos de pressão de vapor da mistura polímero-estireno, de acordo com a equação de Flory-Huggins (Manual Operação EniChem, 2000).

5.2 – Teoria do Equilíbrio Líquido-Vapor

A energia livre de Gibbs é utilizada como critério de espontaneidade de processos:

$$\Delta G < 0 \quad (5.1)$$

E para uma substância em equilíbrio entre duas fases, a uma determinada pressão e temperatura tem-se:

$$\Delta G = 0 \quad (5.2)$$

A variação da energia livre de Gibbs molar em função da pressão e temperatura é dada por:

$$dG = VdP - SdT \quad (5.3)$$

Considerando um sistema aberto, monofásico e constituído de mais de uma espécie química, a equação (5.3) fica,

$$d(nG) = nVdP - nSdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5.4)$$

onde n é o número de mol da espécie i e μ seu potencial químico.

Considerando agora uma solução fluida composta por várias espécies químicas, em um sistema PVT , pode-se escrever

$$nG = \mathbf{G}(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (5.5)$$

A diferenciação total de nG resulta em

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j; j \neq i} dn_i \quad (5.6)$$

As derivadas no somatório são chamadas *propriedades molares parciais* \bar{G}_i , pela definição

$$\bar{G}_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j; j \neq i} \quad (5.7)$$

Implícito na equação (5.4), tem-se para a *Energia de Gibbs*

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j; j \neq i} \quad (5.8)$$

Comparando-se com a equação (5.7), percebe-se que o potencial químico e a energia parcial molar de *Gibbs* são idênticos

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad (5.9)$$

Para estabelecer equilíbrio entre as fases vapor e líquido no reator, tem-se:

$$\mu_i^{\text{vapor}} = \mu_i^{\text{líquido}} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.10)$$

A equação (5.10) é um critério geral de equilíbrio de fases, afirmando que a condição de equilíbrio entre fases, na mesma temperatura e pressão, está satisfeita quando o potencial químico de cada espécie presente no sistema é o mesmo em cada fase.

Uma outra forma do critério geral de equilíbrio, igualmente útil, se deduz facilmente através da equação da fugacidade de um componente em solução, \hat{f}_i , definida pela expressão:

$$d\bar{G}_i = RTd \ln \hat{f}_i = d\mu_i \quad (T \text{ const.}) \quad (5.11)$$

A integração da equação (5.11) resulta em:

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \theta_i \quad (5.12)$$

onde θ_i é uma constante que depende somente da temperatura.

Uma vez que as fases estão na mesma temperatura, a substituição das expressões de μ_i na equação (5.10) leva imediatamente a:

$$\hat{f}_i^{\text{vapor}} = \hat{f}_i^{\text{liquido}} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5.13)$$

A equação (5.13) é de maior utilidade prática na resolução dos problemas de equilíbrio de fases.

A definição de fugacidade (substituição da pressão P de um gás ideal, por uma nova coordenada válida para gases reais, de maneira a tornar as equações com validade universal) para um componente em solução é dada por:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = 1 \quad (5.14)$$

onde o produto $x_i P$ é a pressão parcial p_i do componente i na mistura gasosa.

A equação (5.14) define a fugacidade de modo que ela se aproxime da pressão parcial quando P tende a zero. É o fato da fugacidade permanecer limitada que constitui a principal razão de ter maior utilidade que a energia livre de Gibbs em muitas aplicações (Smith e Van Ness, 1980).

Da expressão que define o coeficiente de fugacidade, definido como a razão entre a fugacidade de uma substância e a sua pressão parcial, para um componente de uma solução, obtém-se as seguintes equações:

$$\text{Fase vapor: } \hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad (5.15)$$

$$\text{Fase líquida: } \hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i P \quad (5.16)$$

A equação (5.13) fica, então:

$$\hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (5.17)$$

As frações molares no líquido e no vapor, y_i e x_i , que são grandezas com realidade física, aparecem agora na equação de equilíbrio, mas não de forma explícita, pois os $\hat{\phi}_i$ são funções da composição. Além disso, os $\hat{\phi}_i$ são funções de T e P . A solução das equações (5.17) requer que se tenha uma equação de estado que represente as propriedades volumétricas das fases líquida e vapor sobre os domínios de temperaturas, de pressões e de composição em que se tem interesse.

Da equação (5.17), a constante de equilíbrio termodinâmico K_i entre as fases líquida e vapor, pode ser definida como:

$$\frac{y_i}{x_i} = K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (5.18)$$

As equações acima são válidas para uma solução líquida cujo comportamento não se afasta muito da idealidade. Considerando o caso mais geral, o critério que deve ser satisfeito para o equilíbrio entre uma fase líquida e uma fase vapor, na mesma T e na mesma P , é dado por:

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^o}{\hat{\phi}_i^v P} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (5.19)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade, conforme a definição de fugacidade para a fase líquida:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^o \quad (5.20)$$

Quando a fugacidade padrão, f_i^o , é dada pela regra de Lewis-Randall, ou seja, igual a fugacidade do líquido puro, f_i , a T e a P do sistema, tem-se:

$$f_i^o = f_i = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \quad (5.21)$$

Desde que a pressão de saturação P_i^{sat} não se afaste significativamente da pressão P do sistema.

Ao todo existem $2n$ variáveis no cálculo de equilíbrio líquido-vapor (VLE), $n-1$ frações molares para a fase líquida, $n-1$ frações molares para a fase gasosa, P e T e tem-se n equações da forma (5.19). Deste modo, é necessário fixar o valor de n variáveis (propriedades) enquanto que os valores das restantes n variáveis (propriedades) são determinados pelas n equações do tipo (5.19). Relativamente à dependência do coeficiente de atividade e do coeficiente de fugacidade em termos de P , T e composição tem-se, conseqüentemente, um problema de VLE.

5.3 – Equação de Estado

Conforme descrito acima, uma equação para o coeficiente de atividade da fase líquida e uma equação para o coeficiente de fugacidade da fase vapor são necessários para a equação (5.19), ou uma Equação de Estado (EOS) é necessária para obtenção dos coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor, $\hat{\phi}_i$, quando se usa a equação (5.18):

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ conste.}) \quad (5.21)$$

$$\text{com } Z_i = \frac{Pv_i}{RT} \text{ e } v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} .$$

Para o caso da equação de Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2Vb - b^2} \quad (5.22)$$

tem-se

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{Px_i} \right) = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln \left(z - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{a}{2bRT\sqrt{2}} \left[\frac{2\sum_j a_{ij}x_j}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[\frac{z + (1+\sqrt{2})\frac{bP}{RT}}{z + (1-\sqrt{2})\frac{bP}{RT}} \right] \quad (5.23)$$

Diversos modelos de coeficiente de atividade têm sido desenvolvidos para soluções poliméricas, os quais são principalmente modificações da equação de Flory-Huggins (por exemplo, Entropic-FV, UNIFAC-FV, etc.) e também várias equações de estados (por exemplo, GC-Flory – group contribution Flory, SAFT – statistical associating fluid theory, etc.) (Louli e Tassios, 2000). Entretanto, nos últimos anos, equações de estado (EOS) têm sido largamente utilizada para o cálculo VLE de soluções poliméricas, devido a permitir uma precisão comparável a outros modelos, e sua simplicidade fazem-nas mais atrativas para aplicações em engenharia.

Portanto, para o cálculo das propriedades termodinâmicas do Flash II (conforme Figura 4.3), considerado em equilíbrio termodinâmico, os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor são obtidos através da equação (5.23) com a utilização da equação de estado de Peng-Robinson, considerando regra de mistura adequada para solução polimérica, conforme descrito a seguir.

5.3.1 – Polímero Puro

A avaliação dos parâmetros de energia (a) e co-volume (b) do polímero puro na equação de estado de Peng Robinson (PR) é realizada através do ajuste dos

dados PVT do polímero puro e considerando que a/\bar{M}_w e b/\bar{M}_w são independentes de \bar{M}_w (Louli e Tassios, 2000). Aplica-se então os dados de correlação de equilíbrio líquido-vapor para o sistema polímero-solvente.

Valores dos parâmetros para o poliestireno são apresentados na Tabela 5.1, incluindo o erro médio absoluto percentual no volume (EMA%).

Tabela 5.1- Parâmetros da equação de PR, com o método proposto por Louli e Tassios (2000)

Polímero – Poliestireno				
Intervalo de T (K)	Intervalo de P (bar)	a/\bar{M}_w (cm ⁶ bar/g.mol)	b/\bar{M}_w (cm ³ /g)	EMA% em V
388,15 – 469,15	0 - 2000	1.315.409	0,9549	2,17

$$EMA\% = \frac{\sum(abs(V_{calc} - V_{exp})/V_{exp}/NP \times 100)}{NP}, \text{ NP: números de pontos experimentais.}$$

5.3.2 – Solventes

Os parâmetros a e b dos solventes são determinados a partir das seguintes equações:

$$a = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r), \text{ m}^6 \text{ kPa kmol}^{-2} \quad (5.24)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}, \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \quad (5.25)$$

onde T_c , em K, e P_c , em kPa, são as temperaturas e pressões críticas dos componentes puros, respectivamente, T_r é a temperatura reduzida (T/T_c) e constante dos gases.

Para compostos não-polares, $\alpha(T_r)$ é relacionada com o fator acêntrico ω

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \quad (5.26)$$

$$m = 0,384401 + 1,52276\varpi - 0,213808\varpi^2 + 0,034616\varpi^3 - 0,001976\varpi^4 \quad (5.27)$$

Embora o estireno seja o monômero, para fins de cálculos termodinâmicos ele será considerado um dos solventes. Dessa forma, podemos considerar o sistema constituído de um polímero e de uma mistura de solventes, sendo eles estireno e etilbenzeno.

Ambos os solventes podem ser considerados não-polares. Por isso, para a determinação dos parâmetros de ambos os solventes, as equações (5.24), (5.25), (5.26) e (5.27) podem ser aplicadas. As constantes referentes ao estireno e etilbenzeno necessárias para os cálculos são (Reid e Praunitz, 1987):

Estireno	Etilbenzeno
$T_c = 617,15 \text{ K}$	$T_c = 647 \text{ K}$
$P_c = 3609 \text{ kPa}$	$P_c = 3990 \text{ kPa}$
$\varpi = 0,302$	$\varpi = 0,257$

5.3.3 – Regra de Mistura

Louli e Tassios (2000) apresentam os resultados do uso de três regras de mistura para diversos sistemas polímero-solvente com o uso da equação de estado de Peng-Robinson. A regra de mistura de ZM (Zhong e Masuoka, 1996) apresentou os melhores resultados, inclusive com o uso de sistemas de poliestireno-benzeno e poliestireno-tolueno, similares ao sistema considerado neste trabalho.

Considerando, então, a regra de mistura ZM (Zhong and Masuoka, 1996), as equações que expressam a mesma para o cálculo do parâmetro de energia de mistura, a_m , e do co-volume da mistura, b_m , são

$$\frac{a_m}{RT} = Q \frac{DD}{1-DD} \quad (5.28)$$

$$b_m = \frac{Q}{1-DD} \quad (5.29)$$

onde

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (5.30)$$

$$DD = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (5.31)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (5.32)$$

que leva em consideração as interações entre os componentes poliestireno, estireno e etilbenzeno, através dos parâmetros de interação binária, k_{ij} .

5.4 – Pressão de Vapor

A pressão de vapor é calculada em função da temperatura, através da equação da pressão de vapor de Wagner, expressa da seguinte forma (Reid e Praunitz, 1987):

$$\ln P_{vr} = \left[\frac{1}{(1-v)} \right] (Av + Bv^{1.5} + Cv^3 + Dv^6) \quad (5.33)$$

sendo

$$v = (1 - T_r); \quad P_{vr} = \frac{P_v}{P_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

onde

estireno	etilbenzeno
A = -7.15981	A = -7.48645
B = 1.78861	B = 1.45488
C = -5.10359	C = -3.37538
D = 1.63749	D = -2.23048

5.5 – Equações para o Modelo Termodinâmico

A corrente de vapor proveniente do Flash II, deve ser acrescida de uma corrente de vapor proveniente do *flasheamento* da corrente de carga, compondo então a corrente total de vapor de saída do reator. Ao mesmo tempo, a corrente líquida resultante do *flasheamento* da corrente de carga corresponde à corrente de alimentação do Flash II, conforme pode ser visto na Figura 4.3.

No caso do Flash I, onde não ocorre reação química, os componentes vaporizados constituem-se apenas dos solventes, ou seja, do estireno e do etilbenzeno. Além dos balanços de massa e energia descritos no capítulo 4, tem-se:

$$\sum_i^c x_i^I = 1 \quad (5.34)$$

$$y_i^I = K_i^I x_i^I \quad (5.35)$$

com

$$K_i^I = \frac{\hat{\phi}_i^{l,I}(T^I, P^I, x^I)}{\hat{\phi}_i^{v,I}(T^I, P^I, y^I)} \quad (5.36)$$

Para o flash II, onde ocorre reação química, tem-se, além dos balanços de massa e energia:

$$\sum_{i=1}^c x_i^{II} = 1 \quad (5.37)$$

$$y_i^H = K_i^H x_i^H \quad (5.38)$$

com

$$K_i^H = \frac{\hat{\phi}_i^{l,H}(T^H, P^H, x_i^H)}{\hat{\phi}_i^{v,H}(T^H, P^H, y_i^H)} \quad (5.39)$$

Para o Flash II a fração vaporizada, φ^H é definida por:

$$\varphi^H = \frac{F_v^H}{F_L^H} \quad \text{ou} \quad \varphi^H = 1 - \frac{F_L^H}{F_L^I} \quad (5.40)$$

A entalpia de vaporização, ΔH_v , é obtida através da equação de Clausius-Clapeyron:

$$\Delta H_v = -R \frac{d(\ln P_v)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (5.41)$$

Esta equação aproximada relaciona o calor latente de vaporização diretamente à curva de pressão de vapor contra a temperatura, não incluindo qualquer dado volumétrico. Especificamente, esta equação mostra que o ΔH_v é o coeficiente angular da curva de $\ln P_v$ contra $1/T$. De acordo com a equação (5.41), significa que o ΔH_v é constante, mas a rigor isto é falso, pois ΔH_v diminui monotonamente com o aumento de T a partir do ponto triplo e até o ponto crítico, onde se torna zero. Porém, os dados experimentais para muitas substâncias mostram que este gráfico é o de uma curva quase retilínea (Smith e Van Ness, 1980) fortalecendo a hipótese de ΔH_v constante. As hipóteses em que a equação de Clausius-Clapeyron está baseada valem aproximadamente apenas nas pressões baixas (Smith e Van Ness, 1980) e, portanto, podem ser aplicadas para o caso em estudo.

Tendo-se a entalpia de vaporização, a seguinte relação entre as entalpias das correntes líquidas e de vapor pode ser utilizada, considerando o comportamento ideal:

$$H = \sum_i y_i H_i = \sum_i y_i (h_i + \Delta H_{vi}) \quad (5.42)$$

$$h = \sum x_i h_i \quad (5.43)$$

A partir das equações (5.42) e (5.43) tem-se:

$$H - h = \sum_i (y_i - x_i) h_i + \sum_i y_i \Delta H_{vi} \quad (5.44)$$

Para o cálculo da entalpia da fase líquida a seguinte relação pode ser utilizada, considerando o comportamento de uma solução ideal:

$$h_i = h_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_{pi} dT \quad (5.45)$$

onde c_{pi} ($\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$) é o calor específico do componente i . Para o estireno e o etilbenzeno c_p é dado por:

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (5.46)$$

com:

estireno

$$A = 21,94806 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$B = 1.204234 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-2}$$

$$C = -3,202702 \times 10^{-3} \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-3}$$

$$D = 3,397707 \times 10^{-6} \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-4}$$

etilbenzeno

$$A = -137,4414 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$B = 2,381475 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-2}$$

$$C = -6,231491 \times 10^{-3} \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-3}$$

$$D = -6,248922 \times 10^{-6} \text{ kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-4}$$

Válidas na faixa de temperatura de 178,15 a 600 K para o estireno e de 242,55 a 600 K para o etilbenzeno.

A resolução do modelo de equilíbrio líquido-vapor no Flash II é obtida através da implementação de um cálculo Flash a T e P constante e no Flash I através de um cálculo Flash adiabático a P constante.

5.6 – Parâmetros de Interação

Os parâmetros de interação binária foram obtidos previamente, a partir de um modelo simplificado, particularmente importante por não utilizar o balanço de energia e o modelo cinético, fazendo uso somente de dados limitados da planta. A composição do estágio de fundo do primeiro reator foi estimada a partir de um balanço de massa global das espécies a partir das composições conhecidas de determinadas correntes da seção de reação. Esta estimativa se fez necessária pela impossibilidade de coleta de determinadas amostras para análises das composições.

A modelagem de cada reator é a mesma, ou seja, um sistema de separação reativo com dois estágios em equilíbrio. A fase líquida no fundo do reator, onde ocorre a polimerização, foi considerada como estando em no seu ponto de bolha. A temperatura do reator é controlada pela manipulação da taxa de vaporização no estágio de topo, onde a corrente de carga é flasheada. A corrente líquida proveniente do estágio de topo, que se encontra a menor temperatura devido ao flasheamento, contribui com o resfriamento da mistura de reação.

Para o cálculo do equilíbrio de fases foi utilizada a equação cúbica de estado de Peng Robinson, descrita anteriormente, com a regra de mistura de Zhong e Masuoka (1996) com a extensão de Louli e Tassios (2000) para obtenção dos parâmetros de energia e co-volume para o polímero.

O parâmetro de interação binária do estireno-etilbenzeno foi estimado através de um modelo de flash adiabático para o estágio de topo fornecendo a temperatura do estágio de topo e, minimizando-se a diferença entre a pressão do reator e a pressão calculada pelo modelo.

Os parâmetros de interação binária do estireno-poliestireno e etilbenzeno-poliestireno foram estimados através do cálculo de pressão de ponto de bolha fornecendo a temperatura de fundo do reator e a composição da fase líquida de saída, também minimizando a diferença entre a pressão do reator e a pressão calculada. A pressão de fundo do reator é obtida através da soma de um diferencial de pressão ΔP , pressão corresponde à coluna líquida, e a pressão de topo.

As Figuras 5.2 e 5.3 apresentam os resultados das pressões calculadas para o topo e o fundo do primeiro e do segundo reator, respectivamente, bem como as pressões parciais do estireno e etilbenzeno nas condições de operação do estágio de topo, correspondente à fase vapor dos reatores.

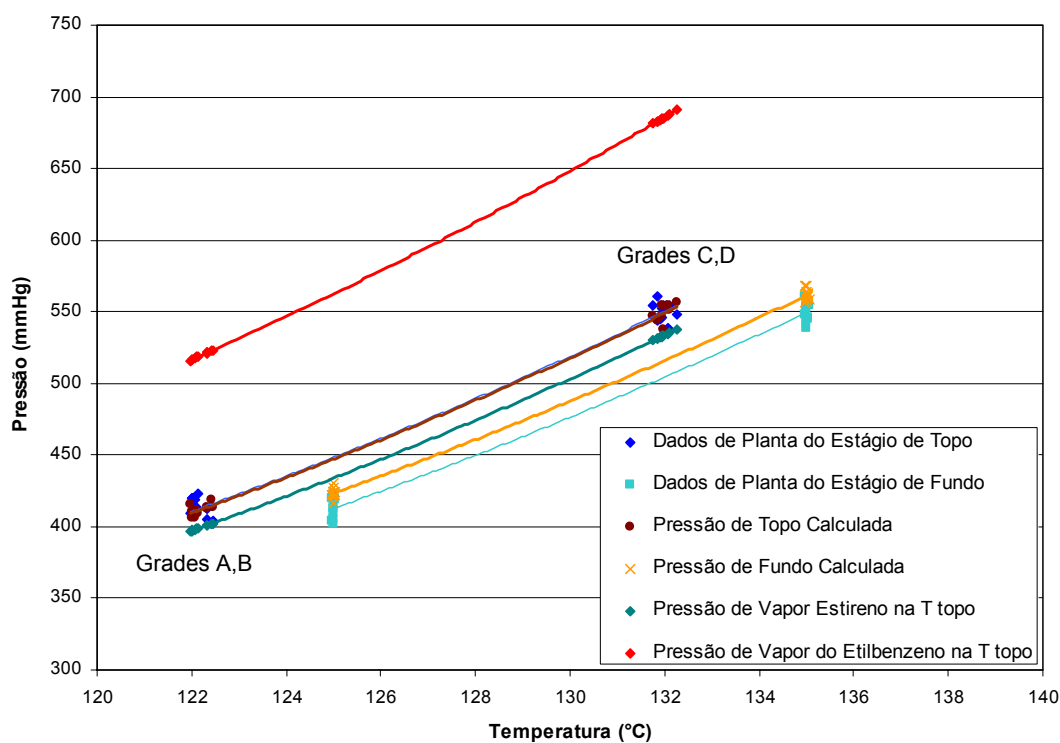


Figura 5.2: Resultados das pressões calculadas para o 1º Reator.

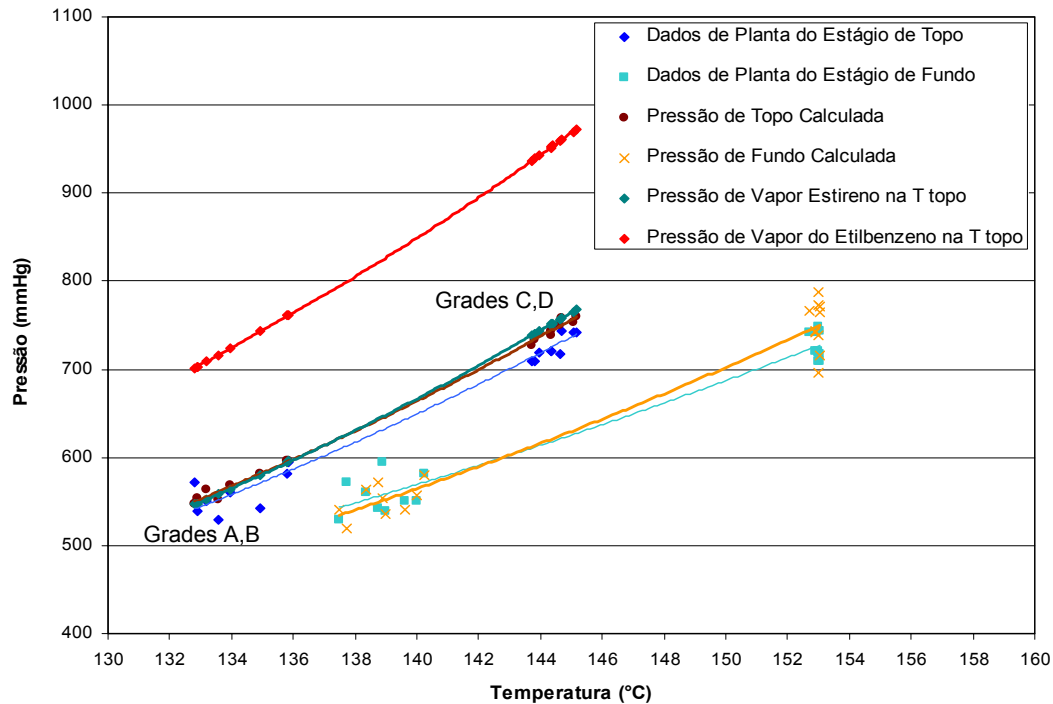


Figura 5.3: Resultados das pressões calculadas para o 2º Reator.

Onde os grades A e B são os de alta massa molar, aproximadamente 280.000 e os grades C e D os de baixa massa molar, de 170.000 a 220.000.

Devido à estreita região de coexistência de fases do sistema, o modelo termodinâmico obtido apresenta uma significativa sensibilidade nos parâmetros de interação. Apesar disso o modelo descreve satisfatoriamente o comportamento do sistema nas condições de operação estudadas como pode ser verificado na Tabela 5.2 dos erros relativos entre as pressões calculadas usando o modelo e as pressões do sistema real.

Os parâmetros binários obtidos são:

$$\text{Estireno-Etilbenzeno} = 0,0728$$

$$\text{Estireno-Poliestireno} = 0,8959$$

$$\text{Etilbenzeno-Poliestireno} = 0,8818$$

Tabela 5.2: Erros relativos (em %) entre as pressões calculadas e do sistema.

Primeiro Reator		Segundo Reator	
Topo	Fundo	Topo	Fundo
2,24	-1,16	-1,57	-0,59
-1,69	-2,80	-4,52	-2,36
-2,36	-4,39	-7,31	-5,50
-1,51	-5,13	-2,22	-1,12
3,28	0,49	4,35	9,22
3,17	-0,42	-0,04	6,97
0,40	-2,68	-2,47	0,50
-0,44	-3,80	-0,56	1,61
-4,24	-5,46	-1,96	0,69
0,63	-0,80	-2,45	-3,41
-2,89	-4,80	-3,12	-9,57
3,05	-1,20	-3,31	-3,14
-1,43	-3,48	-1,91	3,81
-0,50	-2,86	-0,26	7,02
2,79	0,71	-1,54	-0,09
-0,11	-2,83	-4,54	-7,64
-0,32	-3,31	-3,40	-7,74
1,35	-0,61	-2,52	-7,23
0,04	-2,43	-2,60	-4,25

Os parâmetros binários obtidos do poliestireno com os outros componentes são da mesma ordem de grandeza com os obtidos por Louli e Tassios (2000) para o poliestireno com outros solventes aromáticos (benzeno e tolueno).

Outro ponto a ser destacado é que a presença de diferentes tipos de resinas (grades) está bem representada pela dependência dos parâmetros de energia e co-

volume do polímero com a massa molar média como pode ser verificado nas Figura 5.2 e 5.3.

5.7 – Seção de Desvolatilização

A desvolatilização é uma etapa requerida antes da etapa de peletização (granulação) no processo. O total de voláteis nos pellets é controlado pelo equilíbrio líquido-vapor e a eficiência do equipamento. O critério para um único flash ou dois é o conteúdo de sólidos proveniente do último reator. Um único flash é adequado se o teor de sólidos é maior do que 80%. Dois flashes são necessários quando a corrente proveniente do reator contém 70% ou menos de sólidos (Chen, 2000). O efluente proveniente do último reator é uma solução altamente viscosa de poliestireno e necessita ser pré-aquecida até altas temperaturas (230-245°C), adequadas para garantir a remoção do monômero residual e voláteis.

A seção de desvolatilização não foi implementada neste trabalho.

5.7.1 – Equilíbrio Líquido-Vapor na Seção de Desvolatilização

Um desvolatilizador é um vaso separador líquido-vapor sob vácuo. O vapor é o solvente e o monômero não reagido, enquanto que o líquido é o poliestireno desvolatilizado com os voláteis residuais. O equilíbrio líquido-vapor determina a concentração residual limite de componentes voláteis a uma dada temperatura. A atividade dos componentes residuais voláteis remanescentes no polímero que sai do vaso é considerado igual à pressão parcial do mesmo componente no vapor que deixa o desvolatilizador. A pressão parcial é obtida pela Lei de Dalton:

$$p_i = y_i P \quad (5.47)$$

Onde P é a pressão do desvolatilizador.

A atividade de solventes aromáticos em poliestireno é conhecida e bem descrita pela equação de Flory-Huggins, que é freqüentemente mais utilizada para obtenção da pressão de vapor de componentes voláteis com soluções poliméricas.

$$\ln a_i^L = \ln \frac{\hat{f}_i^L}{P_i^o} = \ln \phi_{V,i} + \chi_{ip} \phi_{V,p}^2 + \phi_{V,p} \quad (5.48)$$

ou

$$\frac{\hat{f}_i^L}{P_i^o} = \phi_{V,i} \exp[\phi_{V,p} (1.0 + \chi_{ip} \phi_{V,p})] = a_i \quad (5.49)$$

onde P_i^o é a pressão de vapor do componente i à temperatura do sistema, $\phi_{V,i}$ é a fração volumétrica do componente i e χ_{ip} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.

No caso da desvolatilização, $\phi_{V,p}$ aproxima-se de um, e a equação (5.49) fica:

$$\hat{f}_i^L = P_i^o \phi_{V,i} \exp(1.0 + \chi_{ip}) \quad (5.50)$$

ou, em base de fração mássica, w_i :

$$\hat{f}_i^L = P_i^o \varpi_i \frac{\rho_p}{\rho_i} \exp(1.0 + \chi_{ip}) \quad (5.51)$$

onde ρ_p é a massa específica do polímero.

No equilíbrio, a fugacidade do componente i na fase líquida é igual à fugacidade do mesmo componente na fase vapor. Como equilíbrio se dá à condição de baixa pressão, a fugacidade do componente i na fase vapor é igual à pressão parcial do componente i , ficando:

$$p_i = P_i^o \bar{\omega}_i \frac{\rho_p}{\rho_i} \exp(1.0 + \chi_{ip}) \quad (5.52)$$

Igualando-se a equação (5.52) e a equação (5.47) tem-se:

$$\bar{\omega}_i = \frac{y_i P \rho_i}{P_i^o \rho_p \exp(1.0 + \chi_{ip})} \quad (5.53)$$

Utilizando o conceito de coeficiente de atividade da fração mássica a diluição infinita, Ω_i^∞ , este é obtido em função do parâmetro de interação de Flory-Huggins como:

$$\Omega_i^\infty = \frac{\rho_p}{\rho_i} \exp(1.0 + \chi_{ip}) \quad (5.54)$$

e a expressão de equilíbrio pode ser reescrita como:

$$\bar{\omega}_i = \frac{y_i P}{P_i^o \Omega_i^\infty} \quad (5.55)$$

Para o sistema poliestireno-etilbenzeno, o parâmetro de interação foi determinado como sendo $0,35 \pm 0,01$ por Vrentas *et al.* (Chen, 2000). De acordo com seus estudos, o coeficiente de atividade da fração mássica a diluição infinita é aproximadamente igual a 5,0 e independente da temperatura para o benzeno, tolueno e etilbenzeno. Dados do coeficiente de atividade dos dímeros e trímeros não são disponíveis, assim o Ω_i^∞ utilizado por Chen (2000) para todos os componentes é de aproximadamente 5,0.

Uma modelagem mais rigorosa para a seção de desvolatilização poderia ser obtida pelo uso do mesmo modelo termodinâmico adotado para os reatores.

6.0 – PARÂMETROS DO MODELO

Este capítulo tem como objetivo estimar parâmetros do modelo cinético proposto no Capítulo 3. A representatividade do modelo para a planta real depende de um bom conjunto de parâmetros, para que o erro seja o menor possível. Para tanto, dados de planta são utilizados para uma análise inicial de como o modelo atende às condições operacionais e, a partir de uma análise de sensibilidade ou influência destes parâmetros na conversão e massa molar média, avaliar quais parâmetros devem ser ajustados.

A estimação de parâmetros de um modelo significa encontrar o conjunto de parâmetros que faz com que o modelo reproduza os dados experimentais da melhor maneira possível. O procedimento padrão inclui a seleção dos parâmetros candidatos à estimação, a análise de sensibilidade, a estimação dos parâmetros escolhidos e a análise estatística dos valores estimados.

A estimação de parâmetros propriamente dita é um problema de otimização, onde se quer minimizar a diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor real da planta. Existem diferentes técnicas para a estimação de parâmetros. As mais comuns são a técnica de mínimos quadrados, que procura minimizar os quadrados dos desvios do modelo em relação aos dados reais, e a técnica da máxima verossimilhança, baseada na função densidade de probabilidade.

6.1 – Análise de Sensibilidade

Para avaliação da influência dos parâmetros cinéticos nas propriedades do polímero, conforme modelo cinético desenvolvido, foram realizadas algumas simulações com os seguintes objetivos:

- a. Obter o conjunto de parâmetros encontrados na literatura que melhor representam os dados de planta;
- b. Avaliar a influência dos parâmetros nas variáveis de resposta, massa molar e conversão;
- c. Avaliar a necessidade ou não de ajuste de um ou mais parâmetros, dependendo dos erros obtidos.

6.1.1 – Conjunto de Parâmetros Cinéticos Encontrados na Literatura

Para a obtenção do conjunto de parâmetros cinéticos que melhor representa os dados de planta é necessária uma avaliação das constantes cinéticas presentes na Tabela 3.3.1. Dentre os valores obtidos na literatura verifica-se que as constantes que apresentam maior variabilidade são as constantes cinéticas de propagação e a de transferência ao monômero. Além destas duas constantes, a constante de iniciação térmica também é avaliada devido à sua particularidade na reação de polimerização do estireno.

Com o modelo cinético e o balanço de massa implementados como uma s-function no Matlab, conforme Figura 6.1, foram realizadas simulações para diversas condições de operação de cinco tipos de produtos, mantendo-se constantes as condições de processo (Tabela 6.1.1) e variando as três constantes cinéticas citadas com os conjuntos presentes na Tabela 6.1.2. Com estes resultados foram avaliados os efeitos sobre a conversão do segundo reator e massa molar média final. As demais constantes cinéticas foram mantidas constantes.

Os dados de conversão do 2° reator foram obtidos através de um balanço de massa na unidade. Os dados de conversão do 1° reator foram obtidos através de análise de laboratório, cujo método analítico apresenta erros consideráveis. Os resultados de massa molar são analisados, via GPC, somente no produto final, não sendo possível obter estes resultados na saída de cada reator. Considera-se que na seção de desvolatilização não ocorre reação de polimerização.

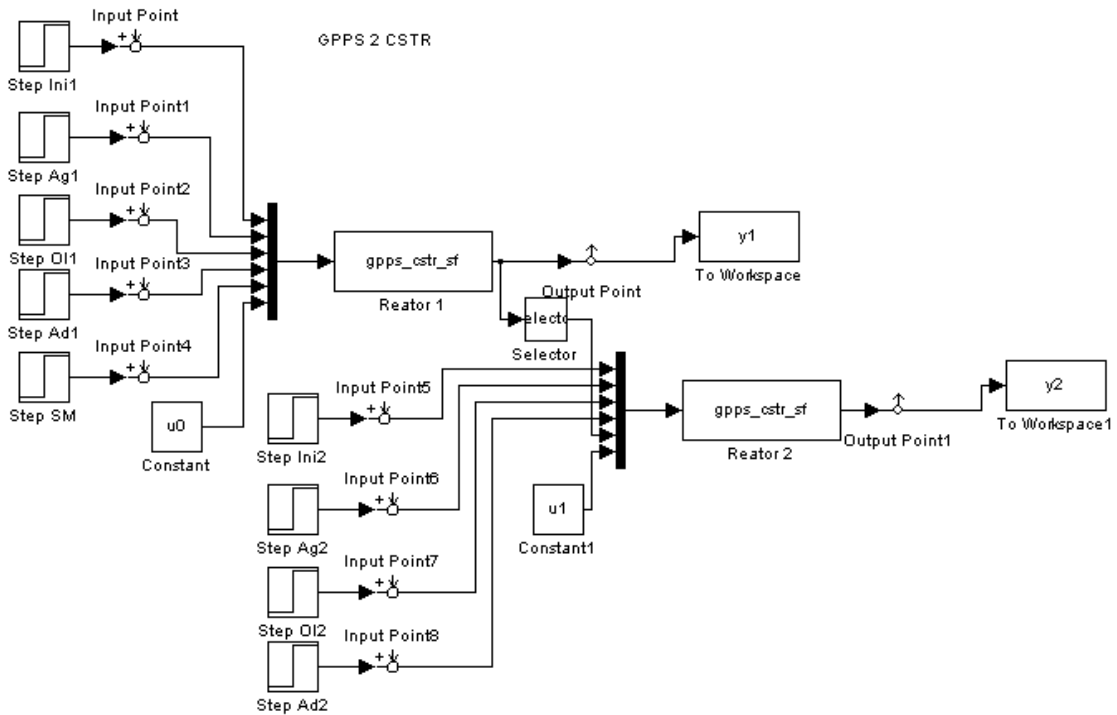


Figura 6.1: Modelo cinético implementado como uma S-function no Matlab.

Tabela 6.1.1: Dados de planta para análise do conjunto de parâmetros.

Produto	X R2	Mwx10 ³	T1	T2	w_M	w_S	V1	V2	Vap R2
A	63,0	267,0	126,5	140,1	0,85	0,15	23,6	17,7	0,32
A	53,1	288,7	126,5	139,9	0,90	0,10	23,5	17,7	0,36
A	60,4	284,0	126,6	141,0	0,89	0,11	26,2	20,2	0,30
B	65,0	296,9	126,6	140,1	0,87	0,13	26,0	18,1	0,34
B	49,3	301,4	127,6	143,2	0,88	0,12	28,4	21,3	0,32
B	52,6	294,0	129,5	142,7	0,92	0,08	28,8	23,6	0,31
C	60,1	242,0	134,6	154,6	0,89	0,11	20,3	14,0	0,29
D	63,5	180,1	134,5	153,1	0,87	0,13	16,4	11,0	0,32
D	61,6	182,6	134,5	154,8	0,88	0,12	19,9	13,0	0,29
D	57,2	182,0	134,6	155,0	0,85	0,15	19,9	13,0	0,29
E	59,2	323,1	124,6	133,2	0,89	0,11	26,5	25,4	0,29
E	60,1	307,9	124,7	132,3	0,87	0,13	26,7	24,9	0,31

Onde XR2 é a conversão (%) na saída do 2° reator; Mw a massa molar média do produto final; T1 e T2 são as temperaturas de reação em °C, no 1° e 2° reator respectivamente; w_M e w_S são as frações mássicas de estireno monômero e solvente na corrente de alimentação, V1 e V2 os volumes de reação em m³, no 1° e 2° reator, respectivamente, e vap R2 a fração vaporizada em relação à carga do 2° reator, em fração mássica. A fração vaporizada no 1° reator foi fixada em 10% em fração mássica da carga do 1° reator, pois não há medida disponível.

Tabela 6.1.2: Conjuntos de parâmetros cinéticos, $k=A \exp(-E_a/T)$.

	k	A	E _a	Unid.	Referência
T01	k_p	1,01x10 ⁵	3557	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
	k_{dm}	2,02x10 ¹	13810	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
	k_{trm}	2,22x10 ⁴	6377	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
T02	k_p	6,35x10 ³	2600	kg m ⁻³ s ⁻¹	Peng, 1990
	k_{dm}	2,02x10 ¹	13810	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
	k_{trm}	2,22x10 ⁴	6377	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
T03	k_p	1,01x10 ⁵	3557	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
	k_{dm}	2,12x10 ²	15005	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Peng, 1990
	k_{trm}	2,22x10 ⁴	6377	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
T04	k_p	1,01x10 ⁵	3557	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
	k_{dm}	2,12x10 ²	15005	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Peng, 1990
	k_{trm}	3,11x10 ³	5632	kg m ⁻³ s ⁻¹	Kim e Choi, 1998
T05	k_p	6,35x10 ³	2600	kg m ⁻³ s ⁻¹	Peng, 1990
	k_{dm}	2,12x10 ²	15005	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Peng, 1990
	k_{trm}	3,11x10 ³	5632	kg m ⁻³ s ⁻¹	Kim e Choi, 1998
T06	k_p	6,35x10 ³	2600	kg m ⁻³ s ⁻¹	Peng, 1990
	k_{dm}	2,02x10 ¹	13810	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Hui e Hamielec, 1972
	k_{trm}	3,11x10 ³	5632	kg m ⁻³ s ⁻¹	Kim e Choi, 1998

Os resultados obtidos nas simulações encontram-se na Tabela 6.1.3.

Tabela 6.1.3: Resultados de conversão no 2° reator e massa molar final e respectivos erros relativos com as simulações realizadas com cada conjunto de parâmetros cinéticos.

Conjunto	T01				T02			
Produto	X	Erro	Mwx10 ³	Erro	X	Erro	Mwx10 ³	Erro
A	70,70	-12,2%	343,3	-28,6%	56,00	11,1%	261,5	2,1%
A	79,45	-49,5%	355,3	-23,1%	64,10	-20,6%	279,7	3,1%
A	69,31	-14,8%	348,5	-22,7%	53,03	12,2%	263,8	7,1%
B	76,41	-17,6%	343,3	-15,6%	60,95	6,2%	267,5	9,9%
B	73,04	-48,2%	333,9	-10,8%	57,24	16,1%	254,5	15,5%
B	80,05	-52,2%	338,5	-15,1%	64,44	-22,5%	263,5	10,4%
C	73,15	-23,5%	367,8	-13,8%	54,98	7,1%	293,7	9,1%
C	70,63	-17,6%	371,2	-20,6%	54,20	9,8%	294,0	4,5%
D	73,28	-15,4%	232,2	-28,9%	59,49	6,3%	170,6	5,3%
D	73,88	-20,0%	228,1	-24,9%	60,01	2,6%	167,0	8,6%
D	71,24	-24,5%	220,6	-21,2%	57,47	-0,4%	159,8	12,2%
E	73,84	-22,9%	270,6	-11,8%	59,76	0,5%	194,7	19,5%
Conjunto	T03				T04			
Produto	X	Erro	Mwx10 ³	Erro	X	Erro	Mwx10 ³	Erro
A	65,80	-4,4%	365,2	-36,8%	65,70	-4,3%	382	-43,0%
A	75,77	-42,6%	372,3	-28,9%	75,70	-42,5%	390	-35,1%
A	63,56	-5,2%	371,0	-30,6%	63,48	-5,1%	390	-37,2%
B	72,11	-11,0%	362,2	-22,0%	72,03	-10,9%	379	-27,6%
B	68,02	-38,0%	353,8	-17,4%	67,94	-37,8%	372	-23,4%
B	76,25	-44,9%	353,6	-20,3%	76,18	-44,8%	372	-26,7%
C	67,47	-13,9%	390,6	-20,9%	67,39	-13,8%	407	-25,9%
C	64,65	-7,6%	396,6	-28,8%	64,57	-7,5%	413	-34,0%
D	69,12	-8,9%	237,4	-31,8%	69,08	-8,8%	249	-38,1%
D	69,78	-13,3%	232,4	-27,3%	69,74	-13,2%	244	-33,3%
D	67,07	-17,2%	225,3	-23,8%	67,03	-17,1%	236	-29,5%
E	69,61	-15,9%	281,2	-16,2%	69,55	-15,8%	297	-22,8%

Tabela 6.1.3 continuação: Resultados de conversão no 2° reator e massa molar final e respectivos erros relativos com as simulações realizadas com cada conjunto de parâmetros cinéticos.

Conjunto	T05				T06				
	Produto	X	Erro	Mwx10 ³	Erro	X	Erro	Mwx10 ³	Erro
A		49,4	21,6%	297	-11,4%	55,86	11,4%	275	-2,9%
A		56,88	-7,0%	317	-9,6%	64,04	-20,5%	296	-2,6%
A		46,00	23,8%	309	-9,0%	52,98	12,3%	279	1,9%
B		53,99	16,9%	303	-2,2%	60,89	6,3%	282	5,0%
B		50,15	-1,7%	290	3,7%	57,18	-16,0%	270	10,5%
B		56,91	-8,2%	299	-1,7%	64,38	-22,4%	281	4,5%
C		47,26	20,2%	331	-2,5%	54,92	7,2%	308	4,8%
C		46,65	22,3%	333	-8,0%	54,15	9,8%	307	0,2%
D		53,77	15,3%	186	-3,1%	59,46	6,4%	181	-0,3%
D		54,34	11,8%	181	0,8%	59,97	2,6%	177	3,1%
D		52,05	9,0%	173	4,8%	57,44	-0,4%	169	7,3%
E		53,86	10,3%	219	9,7%	59,71	0,6%	208	14,1%

Avaliando-se os erros obtidos com os resultados das simulações tem-se (Tabela 6.1.4):

Tabela 6.1.4: Erros e desvios padrões (DP) dos erros dos resultados

	Média erro X	DP erro X	Média erro Mw	DP erro Mw
T01	-26,5%	14,6%	-19,8%	6,2%
T02	-0,3%	12,4%	8,9%	5,1%
T03	-18,6%	14,6%	-25,4%	6,3%
T04	-18,5%	14,6%	-31,4%	6,4%
T05	11,2%	11,3%	-2,4%	6,4%
T06	-0,2%	12,4%	3,8%	5,1%

Classificando os resultados obtidos, presentes na Tabela 6.1.4, na seguinte ordem de avaliação: menor média do erro absoluto em Mw, menor desvio padrão

do erro de Mw, menor média do erro absoluto na conversão e menor desvio padrão do erro na conversão, o conjunto de constantes cinéticas que melhor representam os dados de planta é o conjunto T06:

$$\begin{array}{ll}
 k_p = 6,35 \times 10^3 \exp(-2600/T) & \text{Peng, 1990} \\
 k_{dm} = 2,02 \times 10^1 \exp(-13810/T) & \text{Hui e Hamielec, 1972} \\
 k_{trm} = 3,11 \times 10^3 \exp(-5632/T) & \text{Kim e Choi, 1998}
 \end{array}$$

6.1.2 – Influência dos Parâmetros Cinéticos nas Variáveis de Resposta

Para avaliar a influência destes parâmetros cinéticos nas variáveis de resposta, conversão no 2° reator e massa molar média final, se realizaram simulações elevando-se individualmente em 10% os valores de k_0 das três constantes cinéticas em estudo. As energias de ativação não foram alteradas, e usou-se uma condição de planta fixa, mantendo a temperatura de reação do 1° reator fixa e variando-se a temperatura de reação do 2° reator. As Figuras 6.2 a 6.5 abaixo demonstram os resultados obtidos no primeiro e segundo reator.

Analisando os gráficos pode-se dizer que a influência da constante cinética de propagação é mais intensa tanto sobre a conversão como sobre a massa molar média. Na Tabela 6.1.5 resumem-se os efeitos das constantes cinéticas sobre as variáveis de resposta:

Tabela 6.1.5: Influência das constantes cinéticas.

Aumento de k_i	k_p	k_{trm}	k_{dm}
Conversão	↑↑↑	↔	↑
Massa Molar Média	↑↑↑	↓	↓↓↓

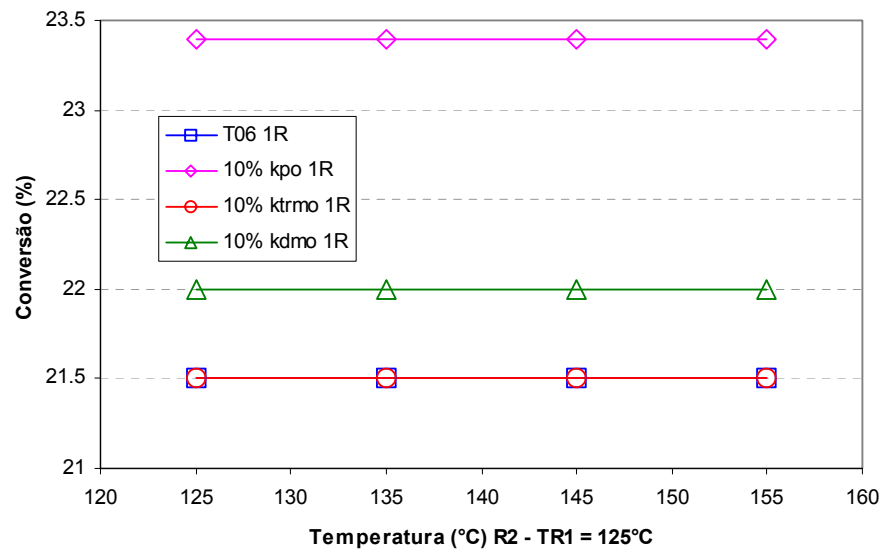


Figura 6.2: Influência das constantes cinéticas na conversão do 1º reator.

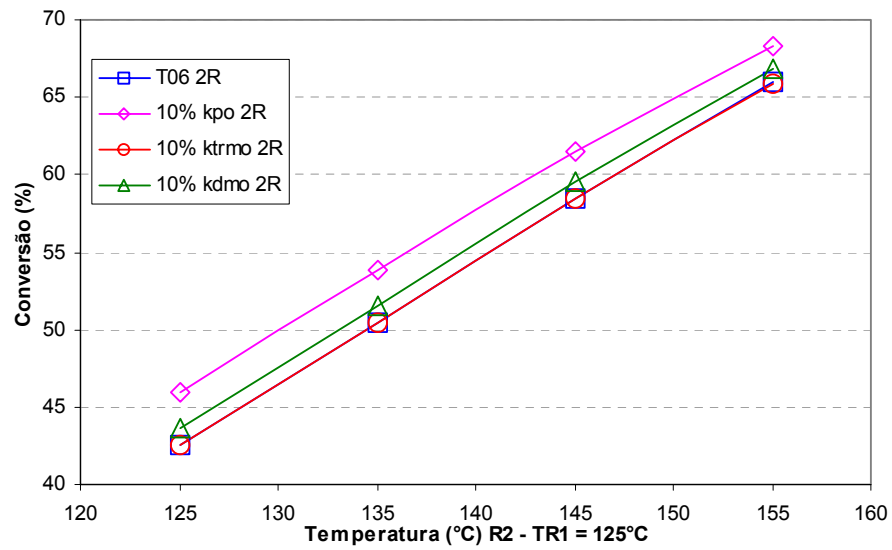


Figura 6.3: Influência das constantes cinéticas na conversão do 2º reator.

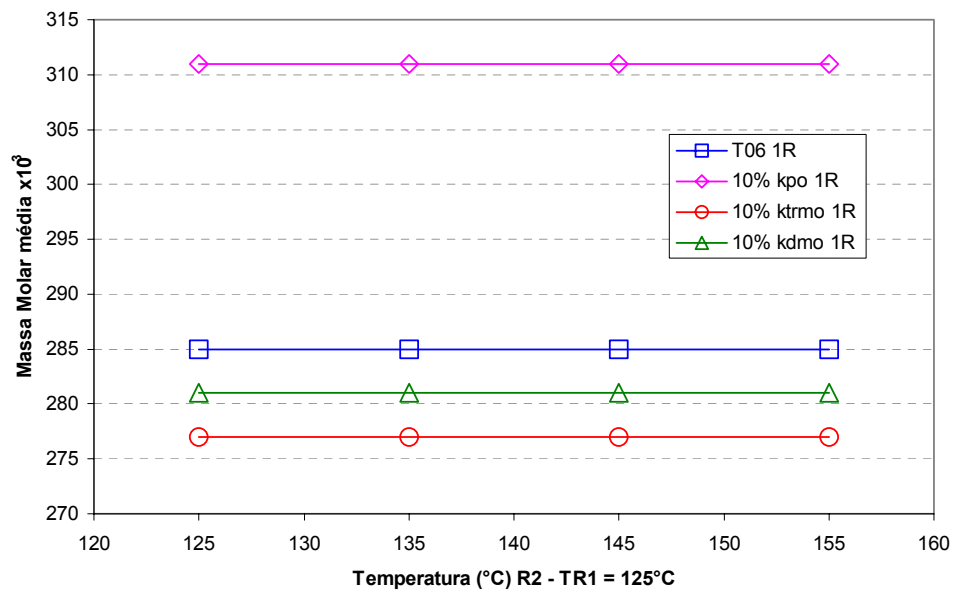


Figura 6.4: Influência das constantes cinéticas na massa molar médio do 1º reator.

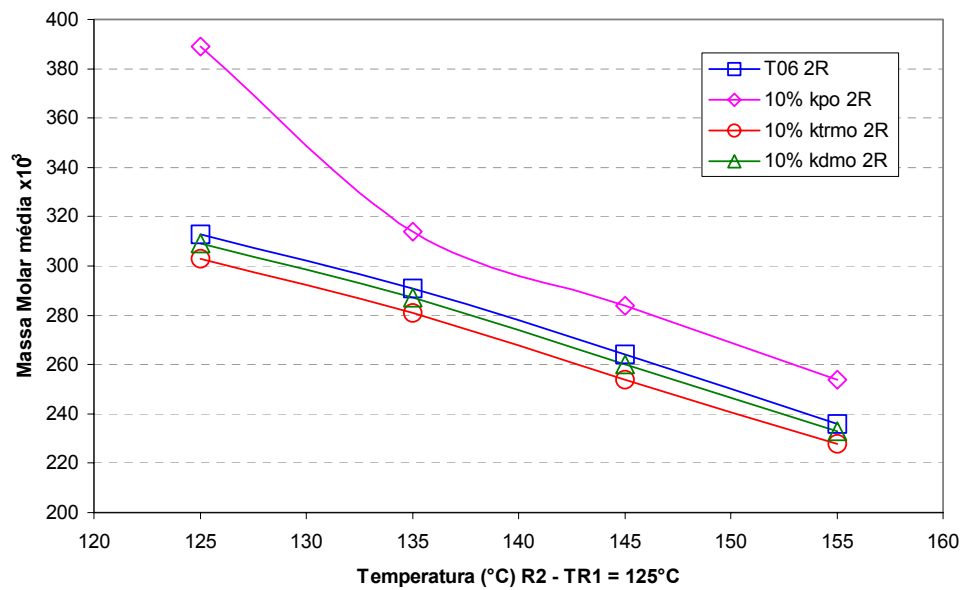


Figura 6.5: Influência das constantes cinéticas na massa molar média do 2º reator.

Uma análise do comportamento descrito na Tabela 6.1.5 pode ser observada nos gráficos das Figuras 6.6 a 6.11, onde o efeito da variação de mais ou menos 10% em cada constante cinética sobre a conversão e a massa molar de cada reator é avaliado. Os gráficos foram obtidos para uma mesma condição de operação para a resina A, mantendo-se constantes as temperaturas em 130°C para o 1° reator e 140°C para o 2° reator.

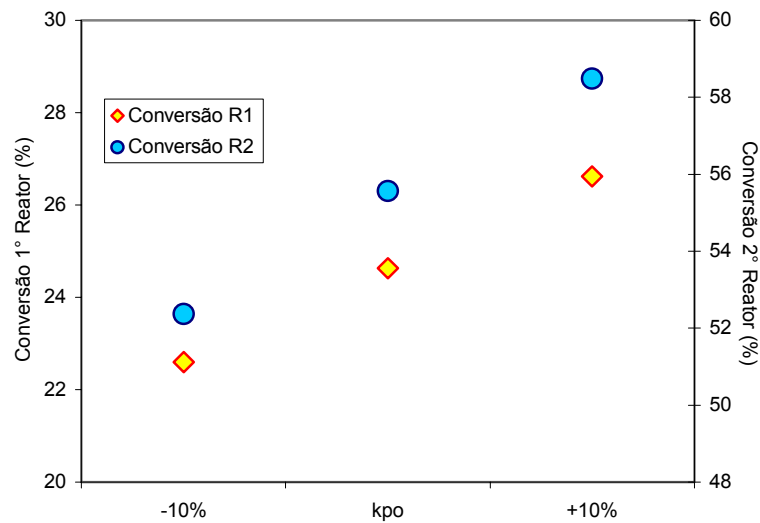


Figura 6.6: Influência na conversão da variação de $\pm 10\%$ em k_{po} .

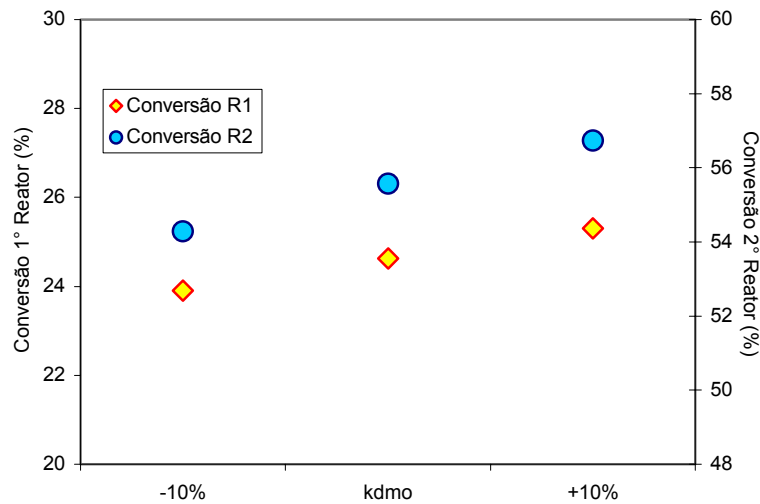


Figura 6.7: Influência na conversão da variação de $\pm 10\%$ em k_{dmo} .

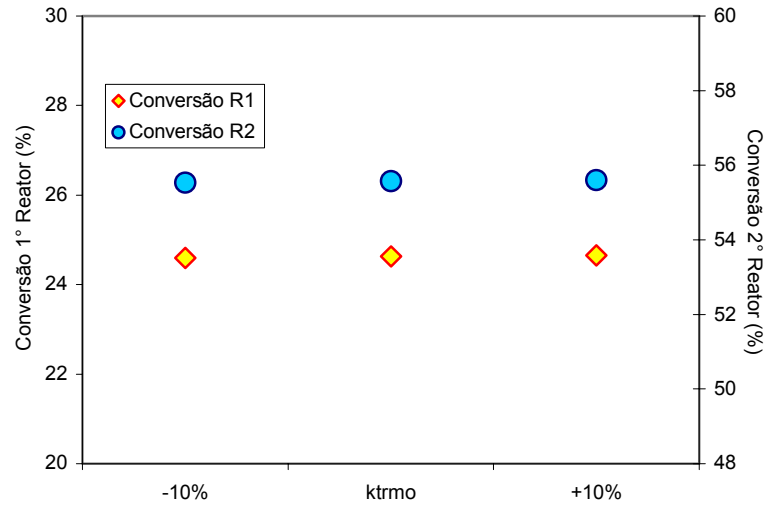


Figura 6.8: Influência na conversão da variação de $\pm 10\%$ em k_{trmo} .

Forte influência na conversão para as variações na constante cinética de propagação é observada na Figura 6.6, moderada influência para a constante cinética de iniciação térmica na Figura 6.7, e nenhuma influência na conversão para a constante cinética de transferência ao monômero na Figura 6.8.

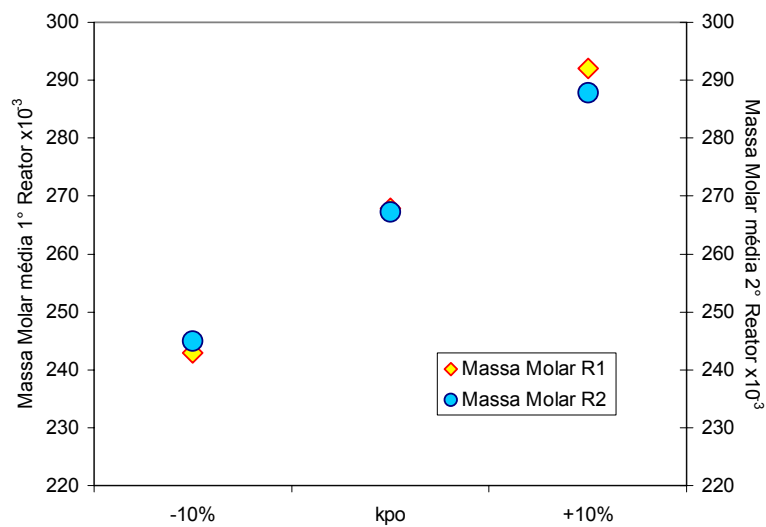


Figura 6.9: Influência na massa molar da variação de $\pm 10\%$ em k_{po} .

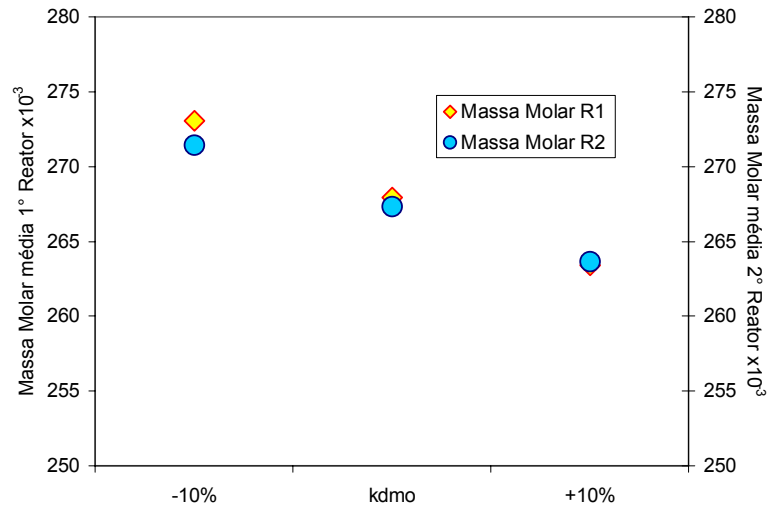


Figura 6.10: Influência na massa molar da variação de $\pm 10\%$ em k_{dmo} .

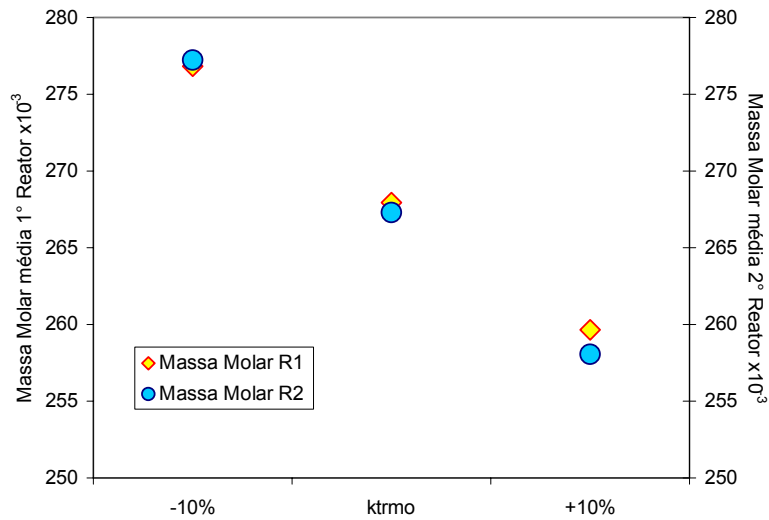


Figura 6.11: Influência na massa molar da variação de $\pm 10\%$ em k_{trmo} .

Para a massa molar, a constante de propagação k_{po} apresenta uma influência direta na massa molar, ou seja, aumento na constante significa aumento da massa molar em ambos reatores, e redução de k_{po} implica em redução da massa molar, como pode ser visto na Figura 6.9. O comportamento inverso é observado para as duas outras constantes em avaliação, sendo que k_{dmo} apresenta menor influência sobre M_w do que k_{trm} , verificado nas Figuras 6.10 e 6.11.

6.2 – Ajuste dos Parâmetros

O ajuste de parâmetros tem como objetivo permitir que o modelo desenvolvido reproduza os dados experimentais da melhor maneira possível. O ajuste ou estimação de parâmetros de um modelo é um problema de otimização, onde se quer minimizar a diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor real da planta. Existem diferentes técnicas de estimação de parâmetros. Dentre as mais comuns encontra-se a técnica de mínimos quadrados, que procura minimizar os quadrados dos desvios do modelo em relação aos dados reais, utilizada neste trabalho para a estimação do parâmetro cinético de propagação.

A escolha de um único parâmetro, mais especificamente, da constante cinética de propagação foi feita através da análise de sensibilidade dos parâmetros, descrita anteriormente, e da análise dos erros obtidos.

As saídas utilizadas na função objetivo foram a massa molar média e a conversão do 2º reator. A equação 6.1 apresenta a forma geral da função objetivo utilizada, com a técnica de mínimos quadrados.

$$S(k_{po}) = \frac{1}{N} \sum_i^N \left[\left(1 - \frac{MwR2_{i,calc}}{MwR2_{i,exp}} \right)^2 + \left(1 - \frac{X R2_{i,calc}}{X R2_{i,exp}} \right)^2 \right] \quad (6.1)$$

Na função objetivo $S(k_{po})$, N é o número total de experimentos utilizados para a estimação da constante de propagação.

Uma segunda base de dados coletada da planta, diferente daquela apresentada na Tabela 6.1.1, foi utilizada para a estimação do parâmetro. A necessidade de duas bases de dados é função das diferentes informações a serem avaliadas pelo modelo. Na primeira base de dados, amostras das saídas dos reatores foram coletadas e analisadas para obtenção da composição. Esta primeira base de dados é composta, portanto, por dados pontuais, o que inclui vazões e propriedades pontuais. A segunda base de dados foi coletada com objetivo de

minimizar erros de medição e de análises, sendo composta pelas médias horárias de 24 horas de operação.

A constante de propagação foi estimada utilizando-se a segunda base de dados com exceção dos experimentos correspondentes à resina E, devido a particularidades de processo durante a produção deste produto. O número de experimentos utilizados foi de 12, sendo 3 para cada uma das resinas (no Capítulo 7 estes dados experimentais são apresentados em detalhe).

A constante cinética de propagação foi estimada através da minimização da função objetivo via técnica de otimização direta (busca monovariável) utilizando-se somente o modelo cinético.

O resultado da otimização do parâmetro ajustado foi de:

$$S(k_{po}) = 0,0369$$

$$k_{po} = 6,994 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Os resultados das simulações feitas para a otimização do parâmetro cinético de propagação, bem como os erros relativos, encontram-se na Tabela 6.2.1.

Tabela 6.2.1: Resultados simulações do 2º reator para a estimacão do k_{po} .

Produto	Mw exp	Mwx10 ⁻³	Erro	X exp	X	Erro
A	273,76	286,83	-4,77%	64,6	65,63	-1,59%
A	282,56	293,49	-3,87%	66,1	64,04	3,12%
A	279,49	286,79	-2,61%	63,7	63,86	-0,25%
B	276,83	281,09	-1,54%	64,1	63,02	1,68%
B	281,33	279,61	0,61%	65,5	64,23	1,94%
B	281,67	284,82	-1,12%	67,3	64,73	3,82%
C	239,15	227,63	4,82%	66,0	61,94	6,15%
C	230,04	233,97	-1,71%	65,1	63,04	3,16%
C	227,74	234,02	-2,76%	65,9	63,08	4,28%
D	181,31	188,94	-4,21%	66,1	63,5	3,93%
D	184,42	188,93	-2,45%	67,0	65,74	1,88%
D	179,22	177,90	0,74%	66,6	64,12	3,72%

Com a primeira base de dados (Tabela 6.1.1) os resultados calculados de dímeros e trímeros na saída de cada reator foram comparados com os resultados experimentais. Os resultados analíticos de composição das correntes de saídas dos reatores apresentaram erros muitos elevados em relação aos resultados obtidos pelo modelo cinético. Ajustes nas constantes cinéticas de formação de dímeros e trímeros foram testados com o método de tentativa e erro, com objetivo de minimizar os erros, priorizando obter valores calculados com menor erro para a corrente de saída do 2º reator. Os ajustes foram:

$$k_{DCBo \text{ ajustado}} = 4x \ k_{DCBo}$$

$$k_{CTo \text{ ajustado}} = 0,9x \ k_{CTo}$$

Os resultados das simulações para as concentrações de dímeros e trímeros, bem como os erros relativos antes e depois dos ajustes dos parâmetros, encontram-se nas Tabelas 6.2.2 para os dímeros e nas Tabelas 6.2.3 para os trímeros. Cabe ressaltar que os resultados analíticos das concentrações de dímeros e trímeros nas correntes de saída dos reatores devem ser considerados como ordem de grandeza, uma vez que as análises apresentam erros elevados.

Pelo balanço de massa teórico fornecido pela tecnóloga (Manual de Operação EniChem, 2000), os valores de referência da concentração em massa para os dímeros na saída do 1º reator são de 0,001057 e 0,000506 kg.kg⁻¹, e na saída do 2º reator de 0,001580 e 0,007410 kg.kg⁻¹ para as resinas E e C respectivamente. Para os trímeros, na saída do 1º reator os valores são de 0,004959 e 0,003194 kg.kg⁻¹, e na saída do 2º reator de 0,007410 e 0,005388 kg.kg⁻¹ para as resinas E e C, respectivamente.

Tabela 6.2.2: Resultados simulações das concentrações dímeros.

Dímeros	Antes do Ajuste		Após Ajuste	
Saída R1 Exp	Saída R1	Erro	Saída R1	Erro
0,0027	0,0002	91,25%	0,0009	65,03%
0,0015	0,0002	83,34%	0,0010	33,40%
0,0009	0,0002	75,56%	0,0009	2,31%
0,0010	0,0003	72,42%	0,0011	-10,00%
0,0013	0,0002	81,10%	0,0010	24,44%
0,0023	0,0002	90,00%	0,0009	60,02%
0,0026	0,0003	89,23%	0,0011	57,69%
0,0190	0,0002	98,94%	0,0008	95,77%
0,0026	0,0002	92,18%	0,0008	68,74%
0,0041	0,0003	91,69%	0,0014	65,85%
0,0045	0,0003	92,24%	0,0014	68,89%
0,0034	0,0003	90,26%	0,0013	61,76%
0,0022	0,0003	84,56%	0,0014	36,36%
	Média/DP erro = 87,1/7,4%		Média/DP erro = 48,5/29,6%	
Saída R2 Exp	Saída R2	Erro	Saída R2	Erro
0,0026	0,0006	76,56%	0,0024	7,69%
0,0016	0,0006	62,14%	0,0024	-50,00%
0,0009	0,0006	31,69%	0,0025	-177,78%
0,0015	0,0007	55,13%	0,0027	-80,00%
0,0008	0,0006	23,37%	0,0024	-200,00%
0,0026	0,0007	74,37%	0,0027	-3,85%
0,0028	0,0007	76,29%	0,0027	3,57%
0,0027	0,0005	81,67%	0,0020	25,93%
0,0015	0,0005	66,62%	0,0020	-33,33%
0,0032	0,0009	71,02%	0,0037	-15,63%
0,0040	0,0010	75,96%	0,0038	5,00%
0,0030	0,0010	67,58%	0,0039	-30,00%
0,0021	0,0010	54,18%	0,0038	-80,95%
	Média/DP erro = 68,8/17,8%		Média/DP erro = -48,4/70,5%	

DP = Desvio Padrão

Tabela 6.2.3: Resultados simulações das concentrações de trimeros.

Trimeros	Antes do Ajuste		Após Ajuste	
Saída R1 Exp	Saída R1	Erro	Saída R1	Erro
0,0032	0,0019	40,63%	0,0017	46,88%
0,0033	0,0019	42,42%	0,0017	48,48%
0,0033	0,0016	51,52%	0,0015	54,55%
0,0027	0,0020	25,93%	0,0018	33,33%
0,0010	0,0020	-100,00%	0,0018	-80,00%
0,0020	0,0017	15,00%	0,0016	20,00%
0,0021	0,0020	4,76%	0,0018	14,29%
0,0011	0,0016	-45,45%	0,0014	-27,27%
0,0016	0,0016	0,00%	0,0015	6,25%
0,0046	0,0024	47,83%	0,0022	52,17%
0,0039	0,0024	38,46%	0,0022	43,59%
0,0031	0,0024	22,58%	0,0021	32,26%
0,0036	0,0023	36,11%	0,0021	41,67%
	Média/DP erro = 13,8/43,0%		Média/DP erro = 22,0/38,2%	
Saída R2 Exp	Saída R2	Erro	Saída R2	Erro
0,0031	0,0054	-74,19%	0,0049	-58,06%
0,0037	0,0053	-43,24%	0,0047	-27,03%
0,0042	0,0050	-19,05%	0,0045	-7,14%
0,0054	0,0055	-1,85%	0,0050	7,41%
0,0007	0,0055	-685,71%	0,0049	-600,00%
0,0025	0,0055	-120,00%	0,0049	-96,00%
0,0041	0,0056	-36,59%	0,0050	-21,95%
0,0021	0,0044	-109,52%	0,0040	-90,48%
0,0013	0,0046	-253,85%	0,0041	-215,38%
0,0064	0,0071	-10,94%	0,0064	0,00%
0,0046	0,0075	-63,04%	0,0067	-45,65%
0,0040	0,0076	-90,00%	0,0068	-70,00%
0,0043	0,0073	-69,77%	0,0066	-53,49%
	Média/DP erro = -121,4/181,6%		Média/DP erro = -98,3/161,4%	

Com os ajustes dos parâmetros descritos acima, as constantes cinéticas utilizadas no modelo de simulação da polimerização de poliestireno desenvolvido neste trabalho encontram-se na Tabela 6.2.4.

Tabela 6.2.4: Parâmetros cinéticos utilizados no modelo de simulação
 $k = A \exp(Ea/T)$; T em graus Kelvin.

k	A	Ea	unid	Referência	Obs
<i>Iniciador: 1,1-Bis(tert-butyl peróxido) ciclohexano (Luperox 331) f=0,7</i>					
k_d	$2,115 \times 10^{16}$	-17947,700	s ⁻¹	Villalobos <i>et al.</i> (1991)	
k_{dl}	$1,817 \times 10^{19}$	-21361,480	s ⁻¹	Villalobos <i>et al.</i> (1991)	
k_p	$6,994 \times 10^3$	-2600,000	kg m ⁻³ s ⁻¹	Peng (1990)	Ajustado
k_{dm}	$2,019 \times 10^1$	-13810,000	(kg m ⁻³) ² s ⁻¹	Hui e Hamielec (1972)	
k_{trm}	$3,110 \times 10^3$	-5631,605	kg m ⁻³ s ⁻¹	Kim e Choi (1998)	
k_{tc}	$1,205 \times 10^7$	-844,000	kg m ⁻³ s ⁻¹	Hui e Hamielec (1972)	
k_{trS}	$1,968 \times 10^4$	-6302,622	kg m ⁻³ s ⁻¹	Moore (1998)	
k_{trX}	$4,263 \times 10^8$	-4304,000	kg m ⁻³ s ⁻¹	fornecedor	
k_{CT}	$1,139 \times 10^5$	-11078,000	s ⁻¹	Chen (2000)	Ajustado
k_{DCB}	$3,040 \times 10^5$	-14087,000	kg m ⁻³ s ⁻¹	Chen (2000)	Ajustado

7.0 – SIMULAÇÕES E RESULTADOS

Este capítulo tem como objetivo mostrar como foi implementado e resolvido o modelo proposto para o processo e como este modelo simula as condições operacionais dos reatores, bem como as propriedades do polímero produzido. Os resultados obtidos são comparados com os dados de planta e discutidos, de forma a validar o modelo obtido.

7.1 – Implementação do Modelo

O modelo desenvolvido é formado por um conjunto de equações diferenciais ordinárias não-lineares, oriundas dos balanços de massa e energia, e dos modelos cinético e termodinâmico, descritas nos capítulos anteriores.

O modelo foi implementado no *software* Matlab[®] como uma s-function. O uso do Matlab possibilita uma boa manipulação numérica dos dados, com facilidade para o uso de matrizes e vetores, além de possuir diversas ferramentas para otimização, estimação dos parâmetros, implementação de estruturas de controle e visualização dos resultados.

Através de uma interface gráfica apresentada na Figura 7.1, o usuário do simulador informa os dados de entrada, que são basicamente as vazões das correntes de alimentação dos reatores. As demais variáveis são informadas através de um arquivo de inicialização, onde as entradas das variáveis de processo são declaradas, como temperaturas, algumas composições das correntes de aditivos, volumes dos reatores, bem como os parâmetros cinéticos e demais constantes. Na Figura 7.1 observa-se também a implementação dos controladores PID para controle de temperatura dos reatores em função da taxa de vaporização. Na planta industrial este controle é feito com um sistema em cascata com a pressão do

reator, mas como as dinâmicas da temperatura e da pressão são similares, decidiu-se eliminar o controle interno de pressão.

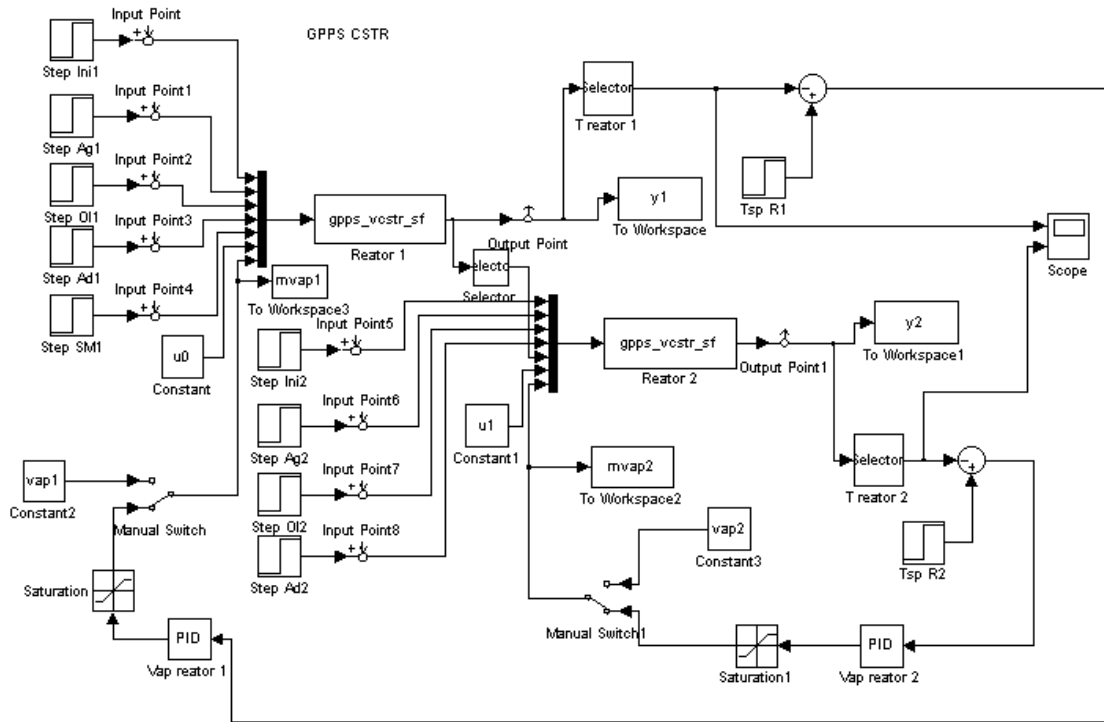


Figura 7.1: Modelo completo implementado como uma s-function no Matlab.

7.2 – Resultados das Simulações

O modelo implementado foi alimentado com diferentes condições operacionais para os cinco tipos diferentes de resinas e os resultados obtidos, tanto os operacionais como os das propriedades físicas, foram comparados com dados de planta.

Os produtos de poliestireno cristal podem ser classificados em 3 tipos comercialmente comuns, que são os produtos chamados *high-heat*, grades de alta massa molar, similares aos tipos B e E, *medium-flow*, grades de média massa molar, similar ao tipo A, e os *high-flow*, grades de baixa massa molar, similares aos tipos C e D. Um produto de alta massa molar, *high-heat*, é comumente utilizado em extrusão ou processos para espumados, e é assim denominado devido suas

propriedades térmicas elevadas. Os produtos de *medium-flow* e *high-flow* são principalmente usados para moldagens por injeção. A maioria dos produtores de poliestireno cristal fabricam resinas em cada um destes três tipos de produtos.

Conforme classifica Chen (2000) o padrão do grade *high-heat* é a produção de um polímero com índice de fluidez, MFI (melt flow index), muito baixo, em um intervalo de 1,5 a 2,5 (g/10min.). A massa molar média é esperada ser próxima a 300.000, enquanto que a massa molar média numeral deve ser maior do que 100.000. Normalmente estes grades não utilizam óleo mineral (o que confere elevadas propriedades térmicas).

O objetivo de um grade de *medium-flow* é a produção de um polímero com uma elevação no índice de fluidez para o intervalo de 6 a 8,5 g/10min. Para esta elevação no MFI, a adição de óleo mineral é necessária, e no caso, a solução de alimentação é de 97,25% em estireno e 2,75% em óleo mineral (Chen, 2000). Para o grade de *high-flow*, o interesse é produzir um polímero com um alto índice de fluidez, no intervalo de 12 a 16,5 (g/10min.). A solução de alimentação contém 96,2% de estireno e 3,8% de óleo mineral (Chen, 2000).

As resinas aqui estudadas possuem faixas de MFI um pouco diferentes das abordadas por Chen (2000), mas seguem as mesmas tendências de classificação dos produtos conforme aplicação e mercado.

Os dados de planta utilizados para a validação do modelo completo formam um conjunto de 22 experimentos, obtidos através de médias horárias de 24 horas de operação, correspondendo à segunda base de dados citada no Capítulo 6.

Do mesmo modo que os dados constantes na Tabela 6.1.1, os dados de conversão do 2º reator para esta segunda base de dados também foram obtidos através de um balanço de massa na unidade e, neste caso, as vazões de vaporização em cada reator são obtidas pelo modelo termodinâmico implementado. A Tabela 7.1.1 apresenta os principais dados de planta utilizados para validação do modelo. Os demais dados de planta utilizados serão discutidos à medida que os resultados forem sendo comparados e discutidos.

Foi considerado no modelo, além das constantes descritas nos Capítulos 4 e 5, que o coeficiente global de troca térmica é de $5,41 \text{ kJ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, obtido via balanço de energia, e área de troca térmica de $11,32 \text{ m}^2$, para os dois reatores.

A carga ou taxa de alimentação varia no intervalo de 100 a 160 t/d de capacidade, para mostrar que o modelo implementado é capaz de predizer as condições operacionais e as propriedades poliméricas em todas as faixas de operação, tanto por tipo de produto, quanto para diferentes taxas de produção.

Tabela 7.2.1: Dados de planta para validação do modelo.

Produto	Carga	T1	T2	w_M	w_S	V1	V2
A	130	132,000	144,017	0,899	0,101	24,864	22,103
A	130	132,001	144,112	0,889	0,111	24,867	22,111
A	160	132,000	141,985	0,905	0,095	29,125	26,821
A	160	132,001	143,040	0,891	0,109	29,121	26,803
A	150	132,001	141,767	0,886	0,114	27,482	24,790
B	125	132,000	143,121	0,880	0,120	23,223	21,438
B	125	132,000	143,972	0,881	0,119	23,224	21,427
B	150	132,000	143,013	0,885	0,115	27,486	24,795
B	140	132,000	141,979	0,887	0,113	27,281	24,440
C	130	134,999	153,552	0,887	0,113	20,283	14,714
C	150	135,003	153,336	0,889	0,111	21,915	17,731
C	130	135,000	154,982	0,883	0,117	20,277	14,723
C	130	135,000	154,979	0,883	0,117	20,283	14,723
D	140	134,999	155,005	0,890	0,110	20,931	15,723
D	140	135,001	155,824	0,895	0,105	20,936	16,398
D	160	134,998	155,932	0,896	0,104	21,895	18,386
D	150	135,165	153,945	0,898	0,102	21,594	16,745
D	130	135,001	155,995	0,876	0,124	20,285	15,736
E	110	124,998	136,188	0,892	0,108	23,598	24,456
E	120	125,001	135,339	0,890	0,110	23,236	24,115
E	110	126,001	135,991	0,885	0,115	23,883	26,137
E	100	125,999	135,709	0,867	0,133	24,205	25,093

Onde a carga é a capacidade de produção em t/d, T1 e T2 são as temperaturas de reação em °C, no 1° e 2° reator, respectivamente; w_M e w_S são

as frações mássicas de estireno monômero e solvente na corrente de alimentação e V1 e V2 os volumes de reação em m^3 , no 1° e 2° reator, respectivamente.

Os principais resultados avaliados nas simulações para o poliestireno cristal são a massa molar média e a conversão. Além destes, serão avaliadas determinadas condições de operação, como vazão total de reciclo, vazões de vapor de cada reator e as composições dessas correntes, e avaliadas também as propriedades finais do polímero, bem como algumas propriedades do meio reacional como densidade e viscosidade.

7.2.1 – Massas Molares

Na Figura 7.2, os resultados de massa molar média simuladas são comparadas com os dados experimentais. Na Tabela 7.2.2, encontram-se os erros relativos dos resultados simulados em relação aos resultados experimentais.

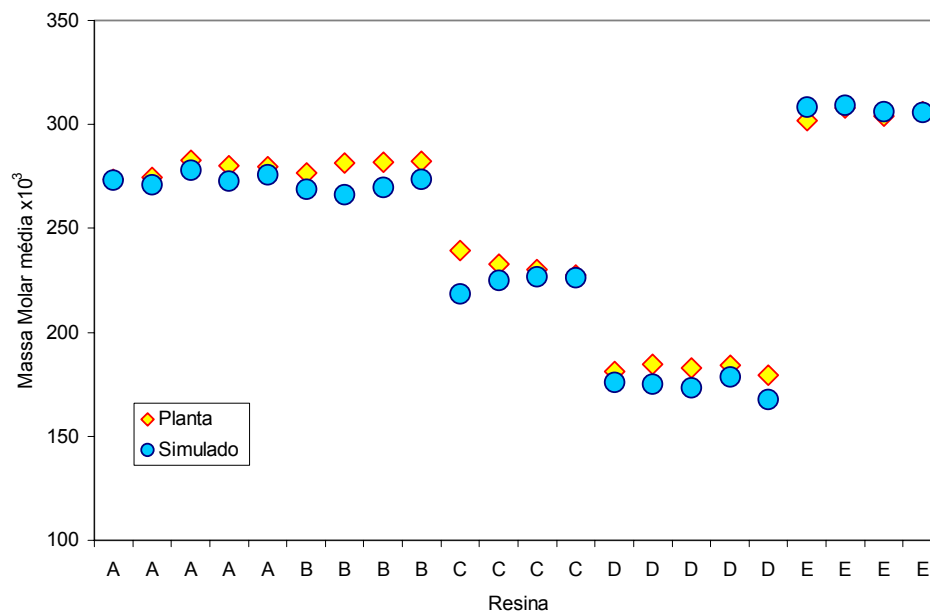


Figura 7.2: Resultados simulados para massa molar média em massa no 2º reator.

Tabela 7.2.2.: Erros relativos dos resultados para massa molar média final.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	0,17	1,36	1,62	2,65	1,36	2,94	5,29	4,23	2,97	9,69	3,30
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	1,36	0,54	3,05	5,08	5,28	3,16	6,50	-2,04	-0,41	-0,78	0,16

Os resultados de massas molares obtidos pelo modelo implementado apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Apesar dos erros relativos baixos, algumas observações são feitas:

- Em geral, os resultados simulados ficaram um pouco baixos quando comparados aos dados de planta. Exceção feita para a resina E, que não foi utilizada para o ajuste da constante de propagação. O fato do parâmetro de propagação ter sido ajustado somente com o modelo cinético demonstra que o acoplamento do modelo termodinâmico afeta a cinética das reações.
- Verifica-se que para os resultados correspondentes a resina B, ficaram pouco abaixo do esperado. Estes resultados deveriam ser semelhantes aos da resina A, pois as condições de temperaturas e volumes reacionais são os mesmos, e a diferença reside no fato da resina A conter óleo mineral na sua formulação.
- Deve-se ressaltar, contudo, que os erros experimentais de laboratório para determinação das massas molares via GPC é de aproximadamente 10%.

Em função das características da polimerização do poliestireno, principalmente devido à iniciação térmica, quanto menor a temperatura, maior a massa molar. As condições industriais de operação, quando da polimerização com reatores em série, apresentam elevação de temperatura de reação do 1° para o 2° reator, e pode-se dizer que o primeiro reator é responsável pela produção das cadeias de alta massa molar e o segundo reator pela produção das cadeias de menor massa molar. Na Figura 7.3, verifica-se que os valores de massa molares médias ponderais obtidas no primeiro reator são sempre maiores do que as massas molares médias na saída do 2° reator, caracterizando que o modelo implementado representa bem o efeito da variação da massa molar com a temperatura. A redução da massa molar final no 2° reator também depende de

outros fatores, mas não desprezíveis, como tempo de residência e adição de agente de transferência de cadeia em cada reator.

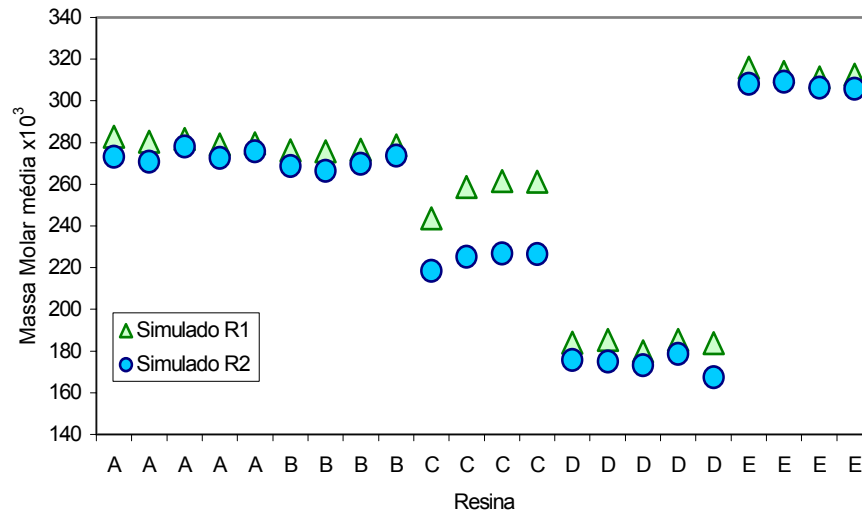


Figura 7.3: Resultados simulados para massa molar média ponderal nos reatores.

O mesmo comportamento é observado para os resultados simulados da massa molar média numeral para o 1° e 2° reator, conforme Figura 7.4.

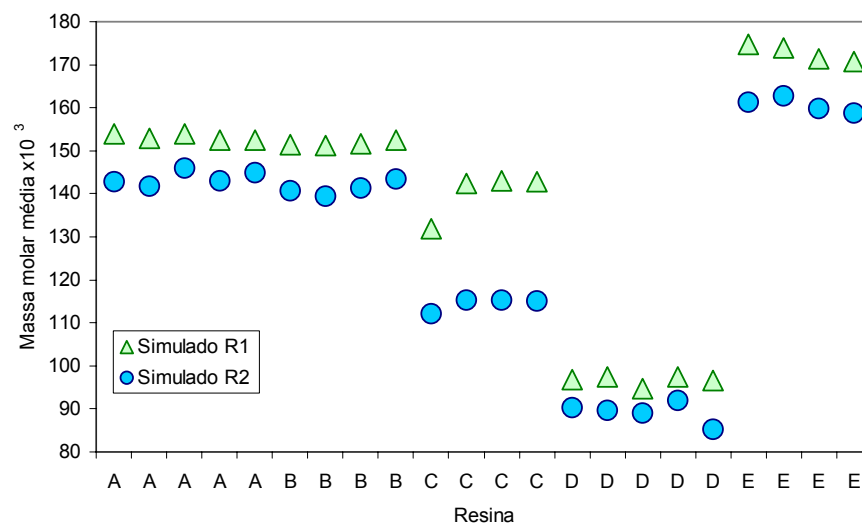


Figura 7.4: Resultados simulados para massa molar média numeral nos reatores.

Para a massa molar média numeral não há dados experimentais. No entanto, a tecnóloga da unidade em estudo apresenta faixas da polidispersão (PD) para cada resina (Manual de Operação EniChem, 2000), conforme Tabela 7.2.3 e os resultados obtidos pelo modelo são apresentados na Figura 7.5.

Tabela 7.2.3.: Referência dos valores de Polidispersão por Resina

Resina	PD
A	1,8 a 2,2
B	1,8 a 2,1
C	1,6 a 1,9
D	1,6 a 1,8
E	1,8 a 2,1

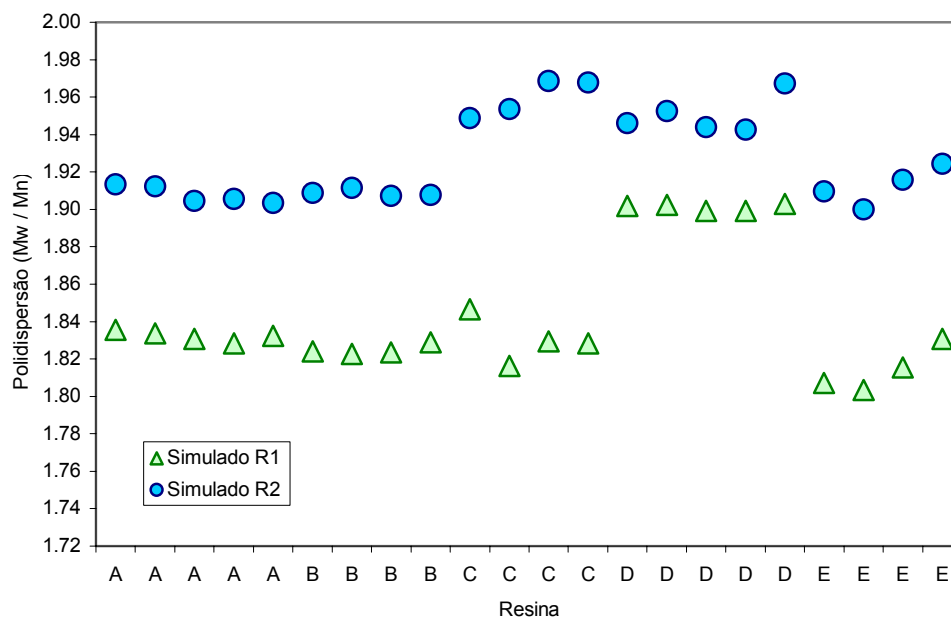


Figura 7.5: Resultados simulados para polidispersão.

Os resultados obtidos para a polidispersão final (2° reator) encontram-se dentro dos intervalos de referência para as resinas de alta massa molar, A, B e E. No entanto, para as resinas de *high flow* B e C, os resultados obtidos estão acima dos valores de referência.

7.2.2 – Conversão

Na Figura 7.6, os resultados de conversão simulados para o 2º reator são comparados com os dados experimentais, e são apresentados os resultados para a conversão no 1º reator. Na Tabela 7.2.4, encontram-se os erros relativos dos resultados simulados em relação aos resultados experimentais.

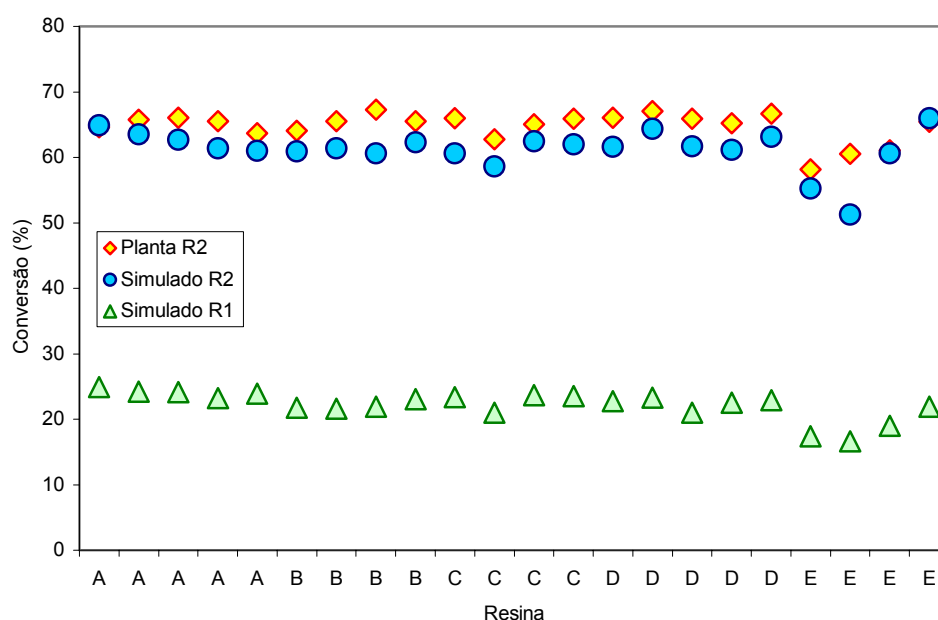


Figura 7.6: Resultados simulados para conversão nos reatores.

Tabela 7.2.4.: Erros relativos dos resultados para conversão final.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	-0,55	3,39	5,08	6,35	4,23	4,87	6,32	9,93	4,92	8,15	6,67
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	4,05	5,91	6,73	3,94	6,39	6,25	5,29	5,01	15,29	0,74	-0,79

Os resultados de conversão obtidos pelo modelo implementado apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Apesar dos baixos erros relativos, os mesmos elevaram-se quando comparados aos erros obtidos quando da estimação do parâmetro de propagação (vide Tabela 6.2.1). A

redução da conversão obtida pelo simulador deve-se ao fato de que para o modelo cinético as vazões de vaporização dos reatores foram estimadas considerando-se uma evaporação de 10% em relação à alimentação do 1° reator e a evaporação no 2° reator obtida pela diferença entre a corrente total de vaporização e a vaporização do 1° reator. Com o acoplamento do modelo termodinâmico, estas vazões são calculadas em função das condições operacionais de cada reator, ou seja, a evaporação no 1° reator é menor do que os 10% estimados e por consequência maior para o 2° reator do que os valores inicialmente considerados, resultando na redução da conversão final, calculada conforme equação 4.48. Pela mesma razão, uma redução nos valores das massas molares médias finais também foi observada, conforme descrito na seção 7.2.1. Cabe ressaltar que os resultados experimentais possuem erros elevados, provavelmente da mesma ordem de grandeza dos erros obtidos pelo modelo, uma vez que os resultados experimentais são obtidos através de um balanço global em massa da unidade, incorporando diversos erros de medições.

7.2.3 – Condições Operacionais

Prever os comportamentos operacionais de cada reator é útil para estudos de novas condições operacionais e desenvolvimentos de novos produtos, avaliando-se a capacidade, segurança e restrições operacionais não só dos reatores propriamente ditos, como de bombas, tubulações e condensadores da seção de reação.

Como já descrito no Capítulo 5, os reatores não operam em equilíbrio termodinâmico, o que é evidenciado pelas temperaturas de fundo e fase líquida, serem sempre maiores que as temperaturas de topo, fase vapor. Nas Figuras 7.7 e 7.8 os resultados das temperaturas de topo e fundo simuladas de cada reator são apresentados, e nas Tabelas 7.2.5 e 7.2.6 encontram-se os erros relativos dos resultados simulados em relação aos resultados experimentais. As temperaturas de fundo apresentam erros zeros entre os resultados simulados e os resultados de planta, pois estas são controladas pelos controladores PID atuando nas taxas de vaporização, cujos set points são os mesmos da planta industrial.

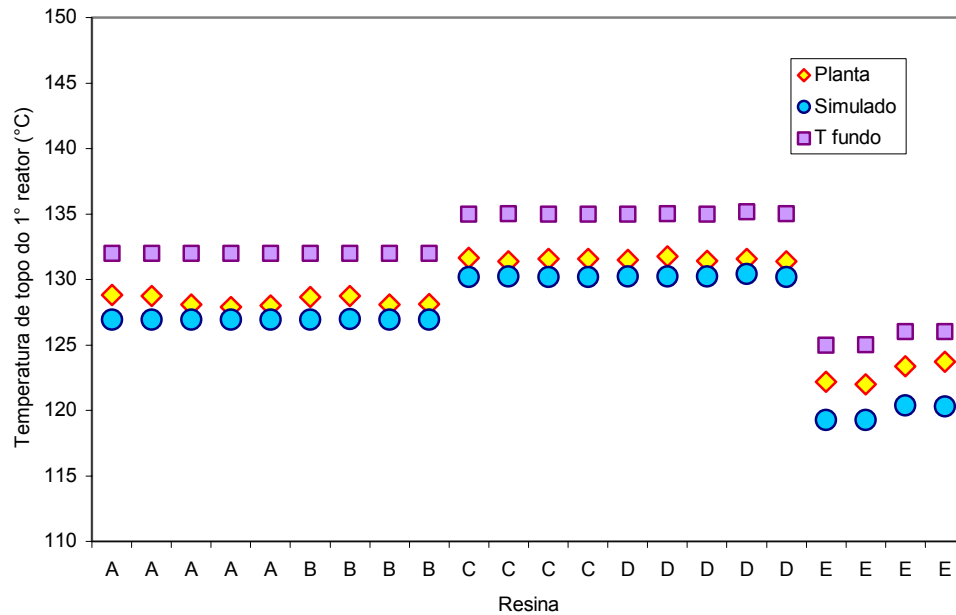


Figura 7.7: Resultados simulados para a temperatura de topo do 1º reator.

Tabela 7.2.5.: Erros relativos dos resultados para temperatura de topo do 1º reator.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	1,45	1,41	0,88	0,74	0,85	1,33	1,37	0,89	0,93	1,09	0,85
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	1,04	1,03	0,98	1,18	0,89	0,88	0,91	2,40	2,23	2,45	2,76

Em função do equilíbrio termodinâmico, erros relativos na temperatura de topo estão correlacionados aos erros obtidos nos resultados das simulações das pressões de topo, apresentados a seguir. Para o 2º reator a queda acentuada da temperatura de topo deve-se ao fato da vazão de evaporação ser significativamente mais elevada em relação à carga do que para o 1º reator (Figura 7.8).

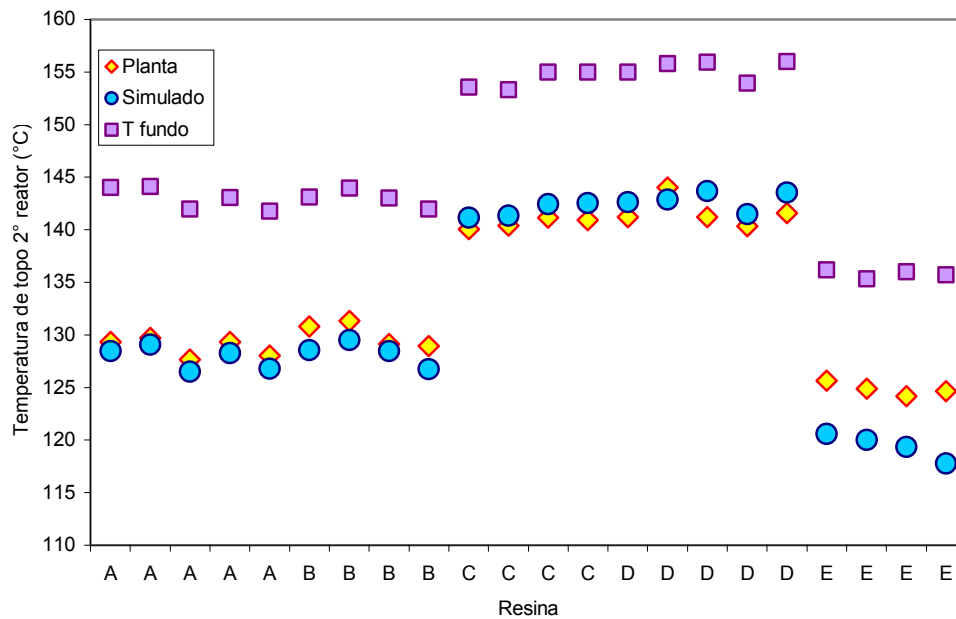


Figura 7.8: Resultados simulados para a temperatura de topo do 2° reator.

Tabela 7.2.6.: Erros relativos dos resultados para temperatura de topo do 2° reator.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	0,64	0,47	0,90	0,84	0,97	1,73	1,38	0,55	1,71	-0,81	-0,66
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	-0,92	-1,16	-1,04	0,81	-1,75	-0,81	-1,39	4,04	3,91	3,85	5,52

Nas Figuras 7.9 e 7.10, os resultados das pressões de topo de cada reator são apresentados, e nas Tabelas 7.2.7 e 7.2.8 encontram-se os erros relativos dos resultados simulados em relação aos resultados experimentais.

Os resultados simulados para a pressão do 1° reator apresentaram boa concordância com todos os experimentos, com um maior desvio para a resina E também ocorrido na temperatura. Para o 2° reator, os resultados simulados apresentaram boa concordância para as resinas C e D, de baixa massa molares, embora os resultados simulados de temperatura de topo terem apresentado boa concordância também para as resinas A e B.

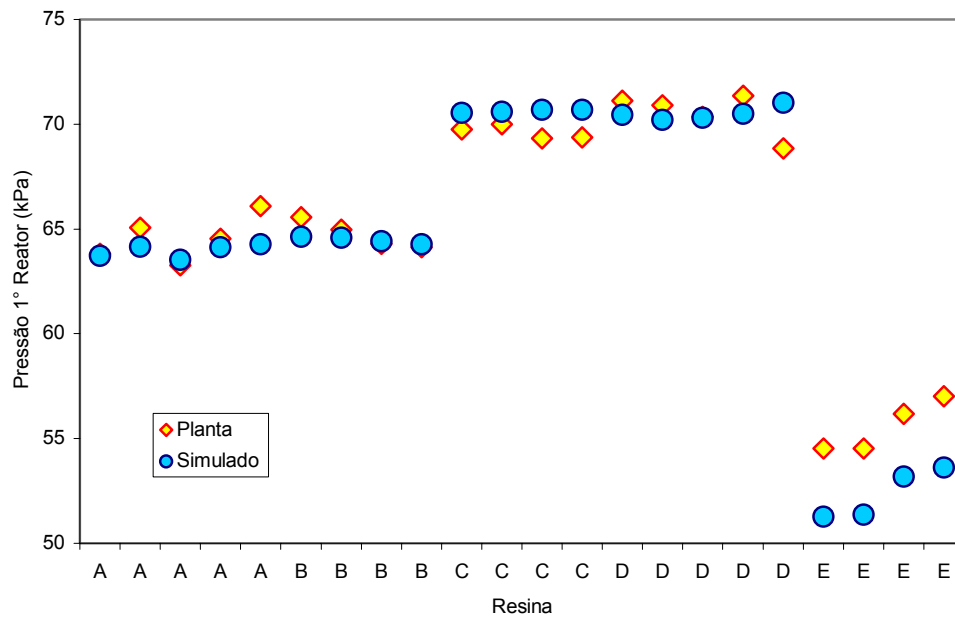


Figura 7.9: Resultados simulados para a pressão do 1° reator.

Tabela 7.2.7.: Erros relativos dos resultados para a pressão do 1° reator.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	0,15	1,40	-0,43	0,62	2,73	1,44	0,58	-0,20	-0,24	-1,13	-0,86
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	-1,98	-1,91	0,95	0,97	0,06	1,22	-3,16	5,98	5,81	5,34	5,95

Os resultados obtidos para a resina E, apresentaram erros mais elevados tanto para as pressões do 1° reator e principalmente para o 2° reator. Para o 2° reator, a causa deste erro elevado é a mesma que foi levada em consideração quando da retirada dos experimentos relacionados a esta resina na estimação da constante cinética de propagação. Esta resina, por apresentar elevada massa molar, e por conseguinte alta viscosidade, opera com o 2° reator de forma não adiabática, ou seja, para as demais resinas a temperatura da camisa do reator opera a mesma temperatura que a mistura reacional e no caso da resina E, a camisa opera com temperatura menor do que a mistura reacional.

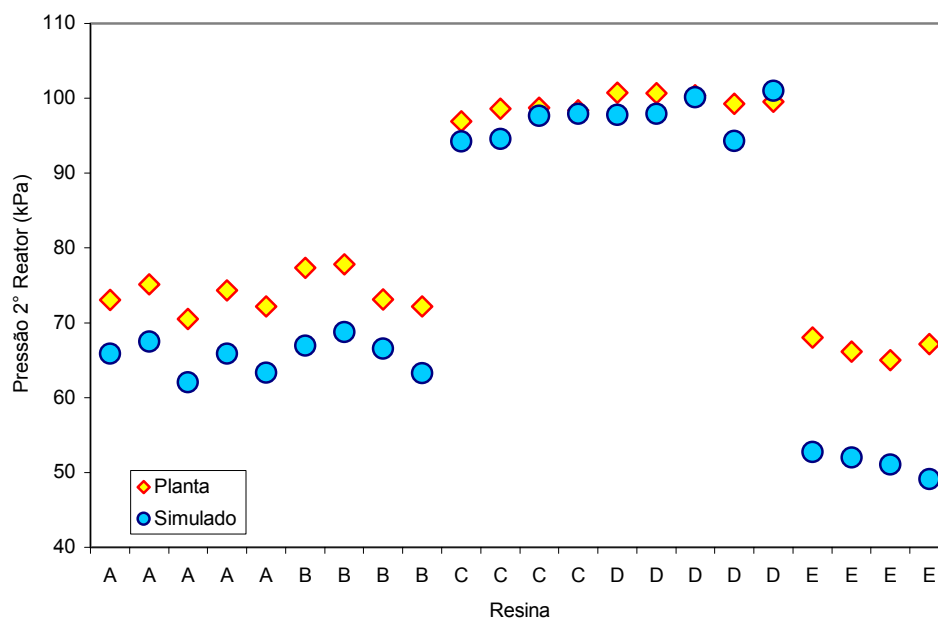


Figura 7.10: Resultados simulados para a pressão do 2º reator.

Tabela 7.2.8.: Erros relativos dos resultados para a pressão do 2º reator.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	9,83	10,16	12,01	11,41	12,29	13,40	11,62	8,98	12,32	2,77	4,06
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	1,08	0,44	2,92	2,68	0,32	5,00	-1,44	22,44	21,39	21,41	26,80

A implementação do modelo termodinâmico permitiu que as correntes fossem bem caracterizadas, tanto em relação às vazões de vapor quanto em relação à composição. Nas Figuras 7.11 e 7.12 e Tabelas 7.2.9 e 7.2.10, os resultados das simulações são apresentados. Para comparação com dados de planta, apenas a soma das vazões de vapor nos reatores pode ser comparada. Cabe ressaltar que entre a evaporação dos reatores e a medição de vazão das correntes, há o condensador que pode influenciar na medição total de vazão. A Tabela 7.2.9 apresenta os erros relativos referentes à vazão total de vapor e a vazão medida na planta.

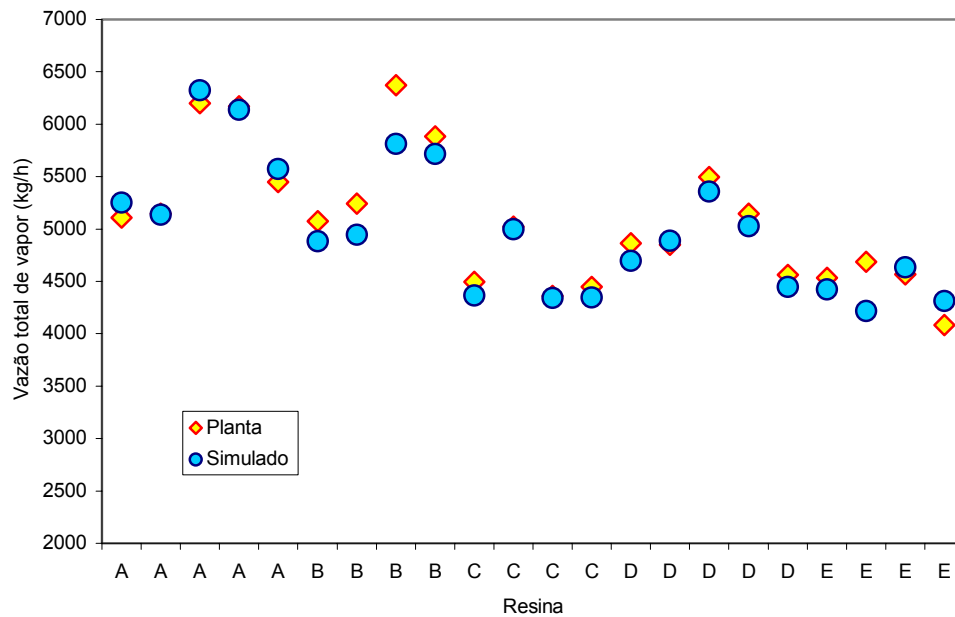


Figura 7.11: Resultados simulados para a vazão total de vapor dos reatores.

Tabela 7.2.9.: Erros relativos dos resultados para a vazão total de vapor.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	-2,82	0,16	-1,97	0,55	-2,27	3,80	5,65	8,84	2,83	2,87	0,49
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	0,47	2,26	3,40	-0,70	2,49	2,31	2,55	2,43	10,05	-1,45	-5,62

Os resultados obtidos para a evaporação nos reatores apresentaram erro muito baixo, considerando-se que os dados experimentais também contêm erros talvez da mesma ordem de grandeza. A Figura 7.12 apresenta as vazões de vapor em cada reator e na Tabela 7.2.10 o percentual evaporado em relação à carga total de cada reator. Para o primeiro reator a carga de alimentação considera as correntes de estireno mais as duas correntes de reciclo, conforme fluxograma da Figura 4.2, e para o segundo reator a carga considera a corrente de saída do 1° reator. As correntes dos aditivos - peróxido, agente de transferência de cadeia, óleo mineral e a de solução de estearato de zinco - não são consideradas no cálculo.

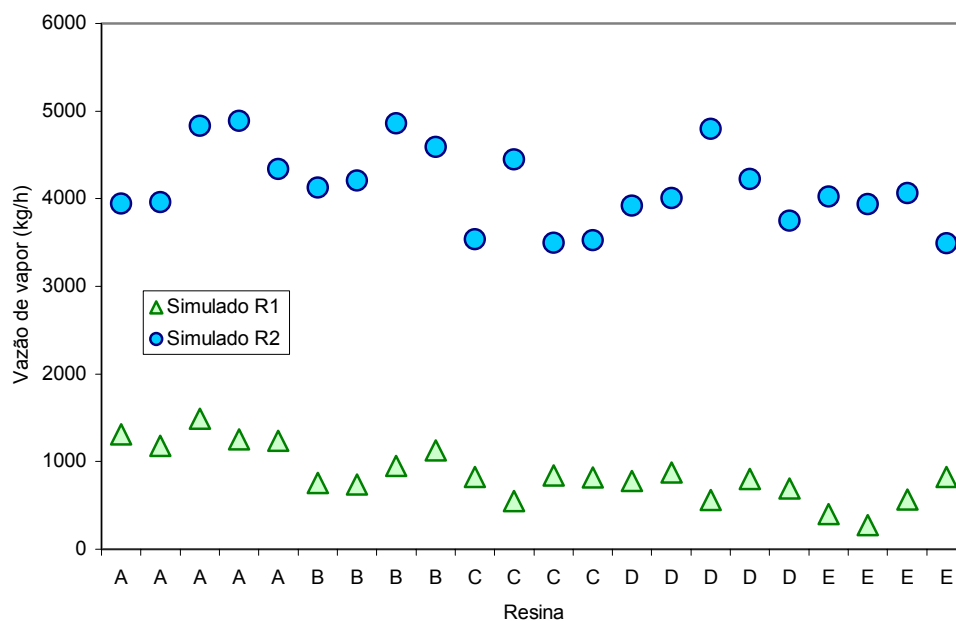


Figura 7.12: Resultados simulados para a vazão de vapor de cada reator.

Tabela 7.2.10.: Percentual de vaporização em relação a carga para cada reator.

Resina	Vap R1	Vap R2	Resina	Vap R1	Vap R2
A	10,2%	34,0%	C	7,0%	31,3%
A	9,1%	33,7%	C	6,8%	31,2%
A	9,4%	33,8%	D	5,9%	31,6%
A	7,9%	33,5%	D	6,7%	32,8%
A	8,6%	32,9%	D	3,7%	33,0%
B	5,8%	33,7%	D	5,7%	31,8%
B	5,6%	33,9%	D	5,6%	32,2%
B	6,1%	33,3%	E	3,3%	33,8%
B	7,6%	33,7%	E	2,2%	31,9%
C	6,7%	30,8%	E	4,8%	36,2%
C	3,8%	31,5%	E	8,1%	37,2%

Os resultados simulados das composições, em estireno e solvente, das correntes de topo dos reatores se encontram na Tabela 7.2.11. O reciclo 1 é composto somente pelo reciclo proveniente da seção de reação, obtido através de um balanço de massa com as duas correntes de vapor simuladas. O reciclo 2 é composto pelo reciclo proveniente da reação somado ao reciclo da seção de desvolatilização, sendo nesta corrente onde são realizadas as análises de composição. É esperada uma maior concentração de estireno na corrente de reciclo global, pois o solvente, sendo mais volátil, deve concentrar-se na evaporação da seção de reação.

Tabela 7.2.11.: Resultados simulados das composições das correntes de vapor.

Composição simulada (%)				% Reciclo 1		% Reciclo 2	
ySM R1	yS R1	ySM R2	yS R2	estireno	solvente	estireno	solvente
78,5	21,5	81,6	18,4	80,84	19,16	84,16	15,84
76,6	23,4	79,7	20,3	78,96	21,02	82,35	17,65
79,6	20,5	82,7	17,3	81,94	18,03	84,88	15,12
76,9	23,2	79,9	20,1	79,29	20,69	82,54	17,46
76,0	24,0	79,1	20,9	78,42	21,56	81,79	18,21
74,7	25,3	77,5	22,5	77,10	22,88	81,00	19,00
74,9	25,1	77,7	22,3	77,26	22,72	81,08	18,92
75,6	24,4	78,5	21,5	77,99	21,98	81,65	18,35
76,1	23,9	79,1	20,9	78,49	21,49	82,07	17,93
75,9	24,1	78,3	21,7	77,86	22,12	81,29	18,71
76,0	24,0	78,4	21,6	78,17	21,81	81,95	18,05
75,2	24,8	77,6	22,4	77,14	22,84	80,85	19,15
75,2	24,8	77,6	22,4	77,12	22,86	80,74	19,26
76,4	23,6	78,8	21,2	78,39	21,59	81,88	18,12
77,4	22,6	79,9	20,1	79,44	20,54	82,59	17,41
77,3	22,7	79,8	20,2	79,50	20,48	82,92	17,08
77,8	22,2	80,3	19,7	79,92	20,06	83,34	16,66
73,9	26,1	76,2	23,8	75,82	24,16	79,48	20,52
76,8	23,2	79,7	20,3	79,44	20,54	83,59	16,41
76,4	23,6	79,1	20,9	78,92	21,06	82,89	17,11
75,7	24,3	78,9	21,1	78,47	21,51	82,28	17,72
72,9	27,1	76,2	23,8	75,56	24,42	78,78	21,22

O modelo implementado também calcula a quantidade de calor retirada da reação através do calor latente de vaporização. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 7.13 a seguir.

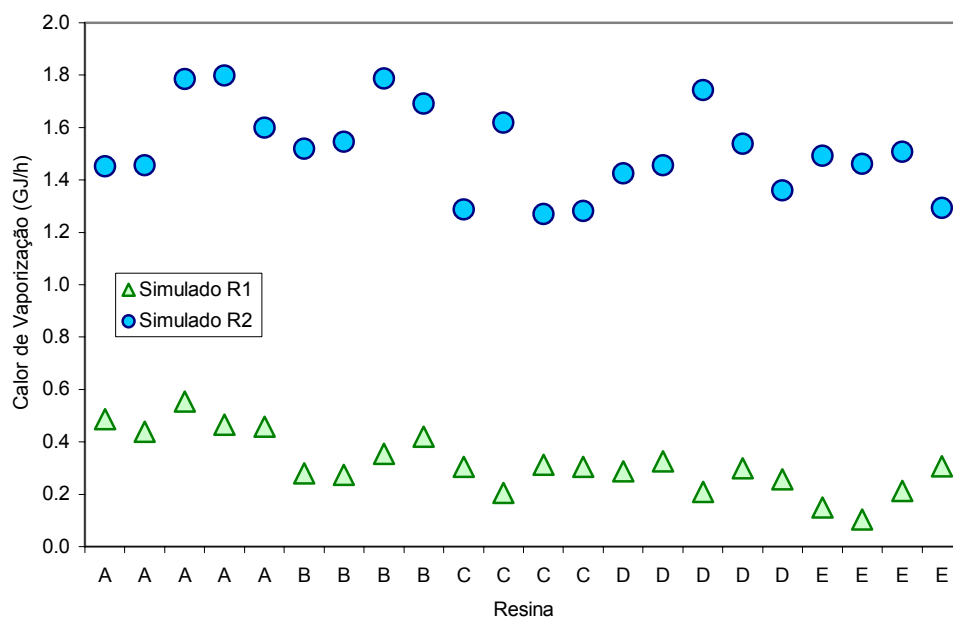


Figura 7.13: Resultados simulados para o calor de vaporização dos reatores.

Algumas propriedades da mistura reacional, como viscosidade, massa específica e calor específico (c_p) foram calculados e os resultados estão apresentados nas Figuras 7.14 a 7.16. Dados de planta não são disponíveis, mas dados de referências obtidos pelo balanço de massa teórico fornecido pela tecnologia (Manual Operação EniChem, 2000) são apresentados na Tabela 7.2.12.

Tabela 7.2.12.: Resultados de referência para propriedades da mistura reacional.

	Resina C		Resina E	
	1° Reator	2° Reator	1° Reator	2° Reator
Massa específica (kg m^{-3})	862	926	901	926
c_p ($\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2,18	2,22	2,14	2,14
Viscosidade (kPa.s)	1000	80000	2000	300000

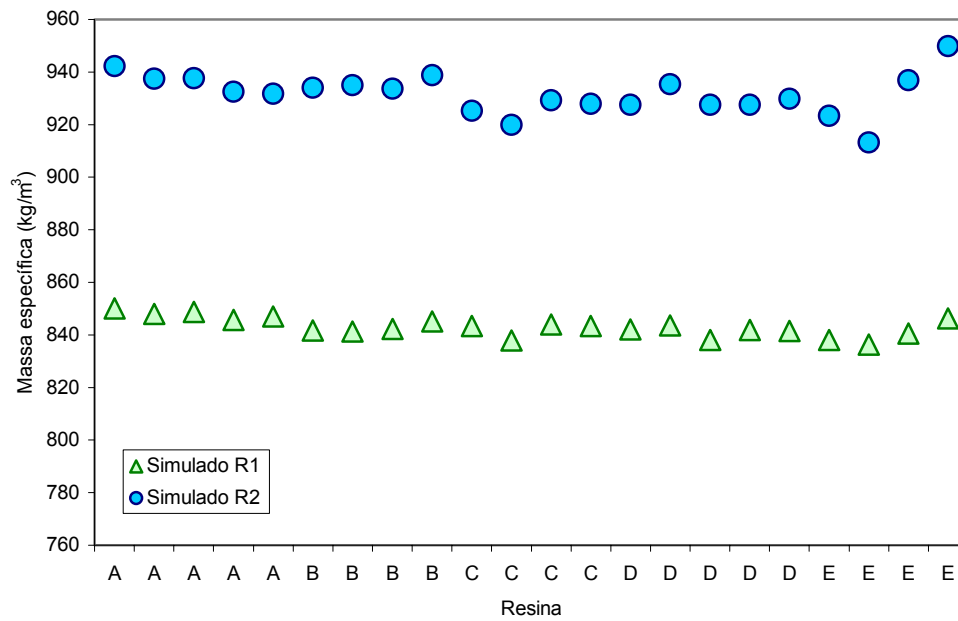


Figura 7.14: Resultados simulados para massa específica nos reatores.

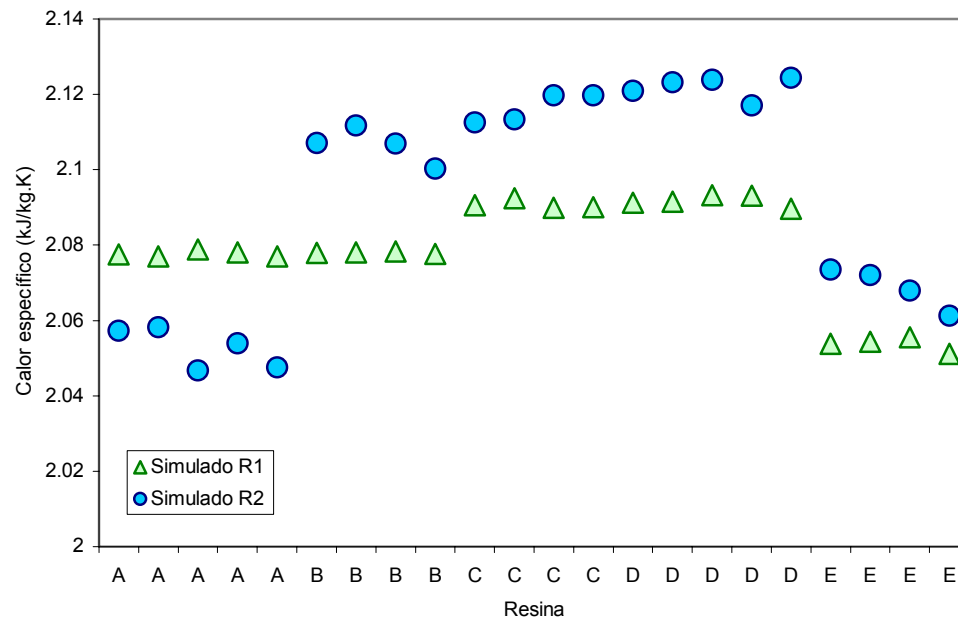


Figura 7.15: Resultados simulados para calor específico nos reatores.

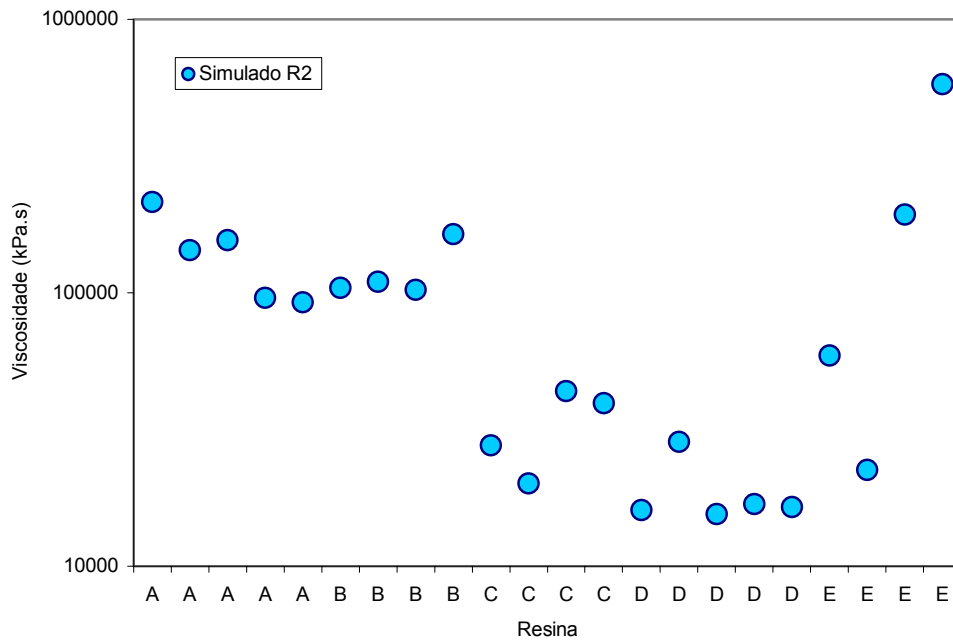


Figura 7.16: Resultados simulados para viscosidade no 2º reator.

A correlação de viscosidade dada pela equação (4.53) só pode ser utilizada para o cálculo no 2º reator, pois a faixa de validade é para conversões entre 40 e 100%. Os baixos valores obtidos para os dois primeiros resultados referentes à resina E deve-se ao fato da conversão para estes dois experimentos estarem abaixo dos 60%.

O modelo implementado também possui como variáveis de respostas as composições das correntes de fundo dos reatores. Alguns dados interessantes relacionados às composições de fundo obtidos por simulação são:

- O peróxido é praticamente todo consumido no primeiro reator (concentrações mássicas de saída variam entre 2 e 5 ppm, para alimentação de 90 a 100 ppm);
- O agente de transferência de cadeia também apresenta concentrações de saída baixas, em torno de 0,5 ppm para o 1º reator e 0,15 ppm para o 2º reator, para alimentação de 90 a 250 ppm, dependendo do tipo de resina e reator;
- A concentração mássica de solvente na saída do 1º reator encontra-se na faixa de 8 a 12%, e para o 2º reator na faixa entre 3 e 5%;

- Para as resinas que recebem óleo mineral na formulação, a concentração mássica na saída do 2° reator se encontra entre 2,4 e 2,6%;

7.2.4 – Propriedades Poliméricas

As correlações para as propriedades finais do polímero, índice de fluidez (MFI), temperatura de amolecimento Vicat, temperatura HDT e tensão de ruptura TS nas equações 4.55, 4.56, 4.57 e 4.58, são correlações desenvolvidas para a corrente final, ou seja, para o polímero proveniente da seção da desvolatilização. A modelagem desta seção não foi implementada no modelo, desta forma as concentrações para o polímero final foram estimadas considerando uma perda constante de 25% de óleo mineral, dímeros e trímeros na desvolatilização e a de estireno monômero residual e voláteis totais com concentração final no polímero constante em 100 ppm. Esta estimativa não representa efetivamente o comportamento termodinâmico na desvolatilização, uma vez que as concentrações finais são função do tipo de resina, ou seja, perdas maiores de óleo mineral, dímeros e trímeros ocorrem para as resinas de baixa massa molar comparadas com as resinas de alta massa molar. Além de não levar em consideração o comportamento termodinâmico, particularidades de processo permitem a separação, em um condensador, dos dímeros e trímeros que não são retirados na desvolatilização. Essa corrente, conforme o tipo de resina, é reincorporada totalmente, parcialmente ou totalmente descartada do processo. No caso da produção das resinas *high heat* B e E, esta corrente é totalmente descartada do processo. Para a resina A de *medium flow*, é parcialmente descartada e totalmente reciclada ao processo para as resinas C e D de mais baixa massa molar.

Mesmo com as particularidades descritas acima, as correlações apresentaram relativa concordância com dados de planta ou de referência. Outro fator que deve ser levado em consideração é o erro relativo das análises de laboratório, principalmente para MFI. Um estudo da repetibilidade e reprodutibilidade das propriedades analisadas em laboratório é apresentado no Apêndice A. Para o HDT e TS não são realizadas análises para controle de processo

e valores de referências obtidos da literatura são apresentados nas Tabelas 7.2.20 e 7.2.21.

Os resultados obtidos para MFI simulados se encontram na Figura 7.17 e os erros relativos apresentados na Tabela 7.2.13, obtendo-se uma razoável concordância com os dados experimentais, com erros maiores para a resina D.

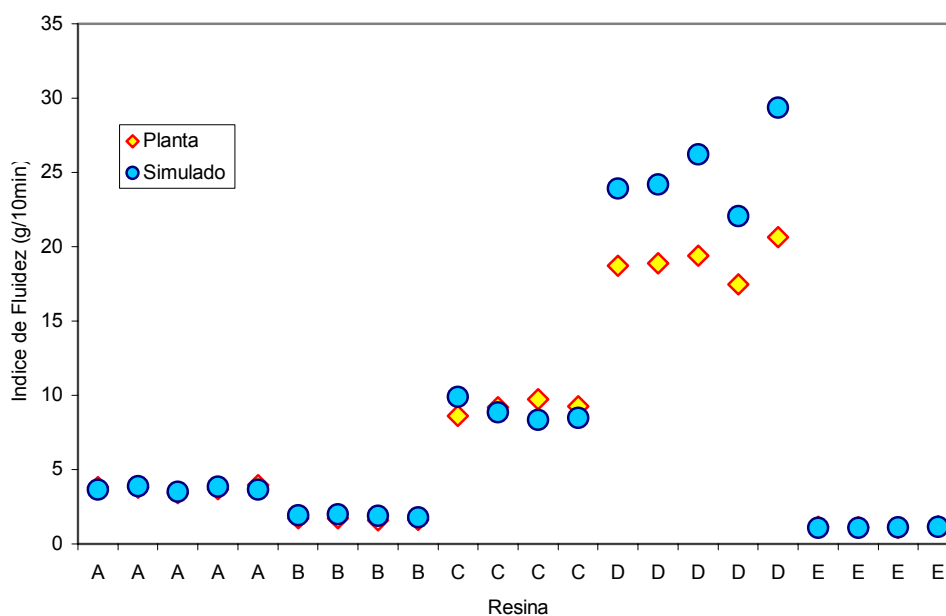


Figura 7.17: Resultados simulados para índice de fluidez.

Tabela 7.2.13.: Erros relativos dos resultados para índice de fluidez.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	3,72	-2,63	-3,56	-4,63	7,59	-13,04	-17,03	-20,11	-10,85	-15,28	3,94
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	14,27	8,42	-27,77	-28,02	-35,24	-26,26	-42,32	3,44	4,23	-4,06	3,96

A correlação usada não leva em consideração o teor de dímeros e trímeros no produto final, o que certamente influencia o índice de fluidez. Outro fator que não está sendo levado em consideração é a composição de óleo, pelos fatores já citados do flasheamento na desvolatilização e da particularidade do processo de

recuperação parcial da corrente de dímeros e trímeros (que contém um percentual de óleo mineral) não é constante por resina. Na Tabela 7.2.14, pode-se observar a influência deste segundo fator quando comparado o teor de óleo mineral estimado pelo modelo e o teor de óleo mineral analisado no produto final. Os dados de planta são mais baixos do que os simulados para a resina A e mais altos para as resinas C e D.

Tabela 7.2.14.: Percentual de óleo mineral no produto final.

Resina	% simulado	% analisado	Resina	% simulado	% analisado
A	3.03	2.86	C	3.15	3.67
A	3.11	2.70	C	3.18	3.25
A	3.18	3.01	D	3.16	3.44
A	3.20	3.12	D	3.13	3.68
A	3.20	2.51	D	3.31	3.68
B	0.00	0.00	D	3.09	3.40
B	0.00	0.00	D	3.15	3.52
B	0.00	0.00	E	0.00	0.00
B	0.00	0.00	E	0.00	0.00
C	3.24	4.17	E	0.00	0.00
C	3.28	4.00	E	0.00	0.00

Na Tabela 7.2.15, os resultados de um estudo de repetibilidade e reprodutibilidade para a análise de MFI (Apêndice A), indicam que quanto maior as faixas de índice de fluidez, maiores são as variações absolutas dos resultados (menor repetitividade e reprodutibilidade).

Tabela 7.2.15.: Estudo de repetibilidade e reprodutibilidade para MFI.

Produto	Faixa de MFI	Repe	Repro
A	2,5 – 5,0	0,2	0,4
B	1,7 – 2,5	0,1	0,3
C	7,3 – 13,5	0,6	0,7
D	16,5 – 25,0	1,0	1,0
E	1,3 – 1,7	0,1	0,3

Os resultados obtidos para temperatura Vicat simulados se encontram na Figura 7.18 e os erros relativos apresentados na Tabela 7.2.16.

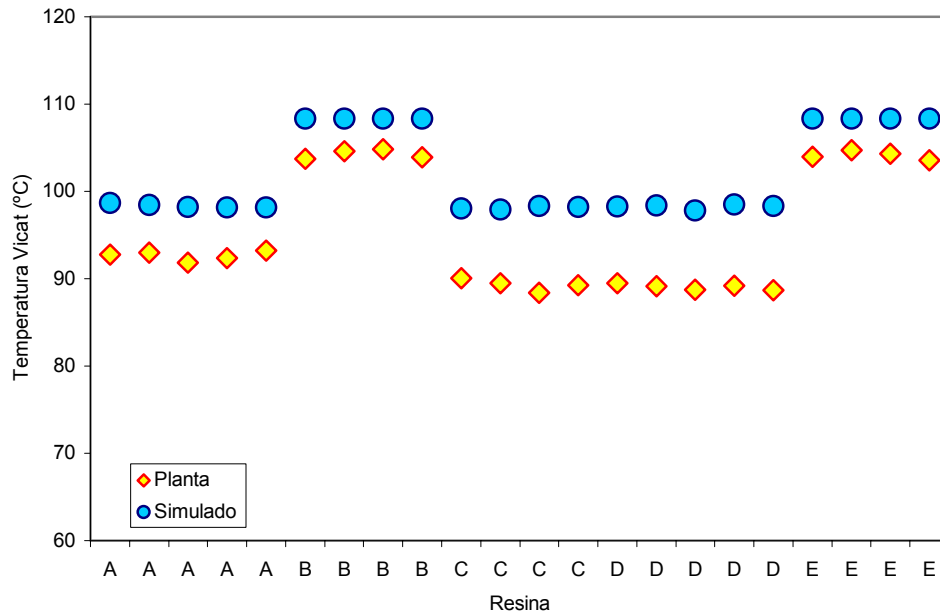


Figura 7.18: Resultados simulados para temperatura Vicat.

Tabela 7.2.16.: Erros relativos dos resultados para temperatura Vicat.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	-6,44	-5,87	-6,98	-6,26	-5,34	-4,41	-3,53	-3,34	-4,27	-8,85	-9,44
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	-11,26	-10,05	-9,83	-10,39	-10,22	-10,43	-10,90	-4,18	-3,43	-3,87	-4,60

A correlação proposta na equação (4.56) não leva em consideração a massa molar do polímero. Uma correlação desenvolvida pelo setor de Desenvolvimento e Pesquisa da Innova S.A., descrita na equação (7.1) ajustada neste trabalho, leva em consideração a massa molar média e o teor de óleo mineral no produto final, e apresentou melhores resultados para a temperatura Vicat, como pode ser avaliado na Figura 7.19 e na Tabela 7.2.17.

$$Vicat = 104 - 365,88 w_{\text{óleo}} - 0,00114 \frac{Mw}{1000} \quad (7.1)$$

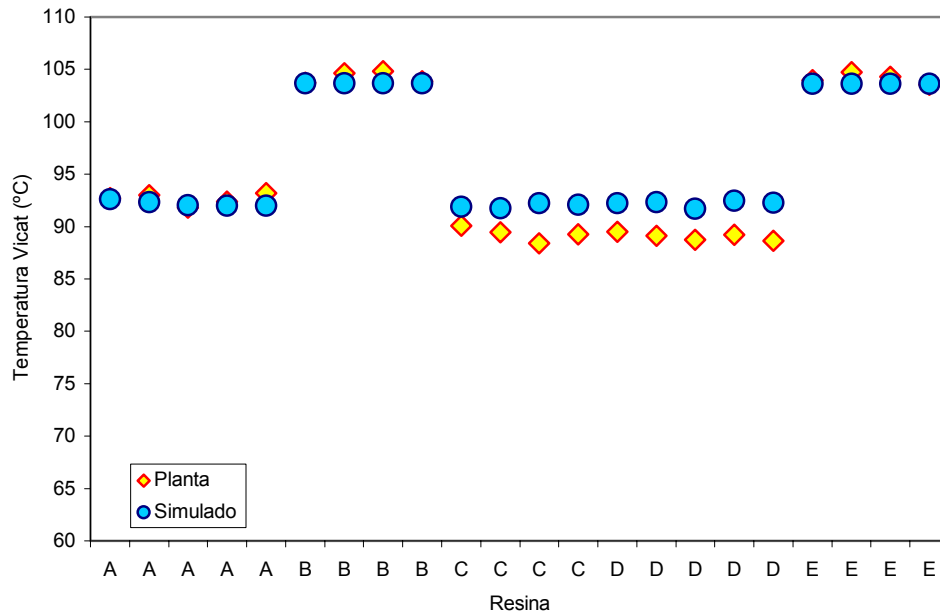


Figura 7.19: Resultados simulados para temperatura Vicat [equação 7.1].

Tabela 7.2.17.: Erros relativos dos resultados para Vicat [equação 7.1].

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	0,14	0,73	-0,26	0,42	1,31	0,05	0,89	1,08	0,19	-2,03	-2,55
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	-4,34	-3,18	-3,08	-3,60	-3,31	-3,69	-4,09	0,31	1,04	0,61	-0,09

Para avaliar a influência do % de óleo mineral no produto final para as propriedades poliméricas, utilizaram-se os resultados experimentais que constam na Tabela 7.2.14 na correlação para a temperatura Vicat da equação (7.1), os erros observados para as resinas C e D são reduzidos e para a resina A são aumentados, conforme demonstrado na Figura 7.20 e Tabela 7.2.18.

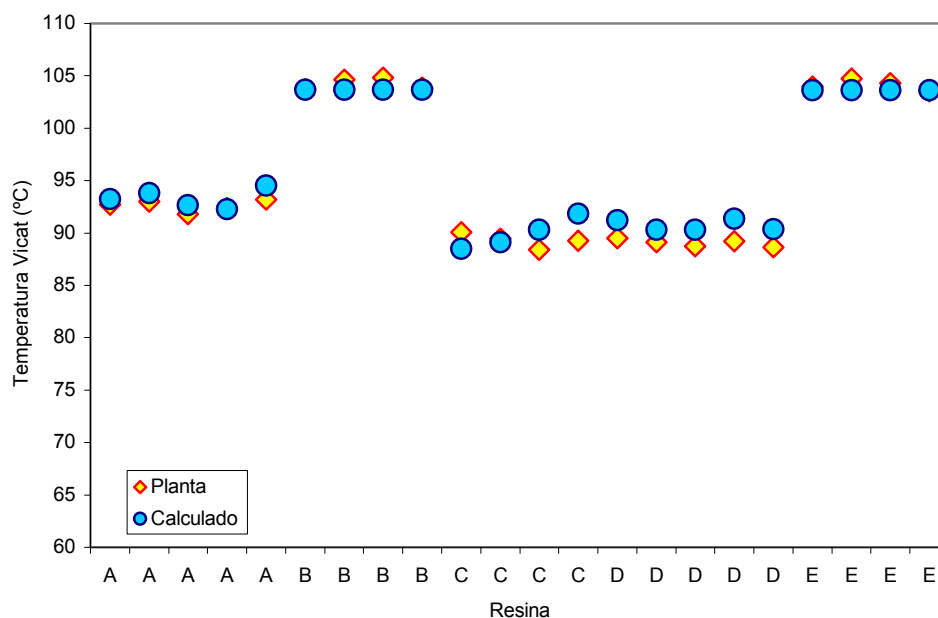


Figura 7.20: Resultados calculados para temperatura Vicat [equação 7.1] com os resultados experimentais para % de óleo mineral no polímero final.

Tabela 7.2.18.: Erros relativos dos resultados para Vicat [equação 7.1] e resultados experimentais para % de óleo mineral no polímero final.

Resina	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C
Erro %	-0,53	-0,88	-0,92	0,10	-1,14	0,05	0,89	1,08	0,19	1,72	0,40
Resina	C	C	D	D	D	D	D	E	E	E	E
Erro %	-2,17	-2,89	-1,94	-1,34	-1,78	-2,42	-1,90	0,31	1,04	0,61	-0,09

Para a temperatura de distorção térmica, a correlação apresentada na equação (4.57) também não leva em consideração a massa molar do polímero. Dados de literatura (Chen, 2000) são apresentados na Tabela 7.2.19, conforme o tipo de resina. Os resultados para HDT obtidos pelo modelo estão na Figura 7.21.

Tabela 7.2.19.: Referências da literatura (Chen, 2000) para temperatura HDT.

Resinas <i>high-heat</i>	96°C
Resinas <i>medium-flow</i>	89°C
Resinas <i>high-flow</i>	86°C

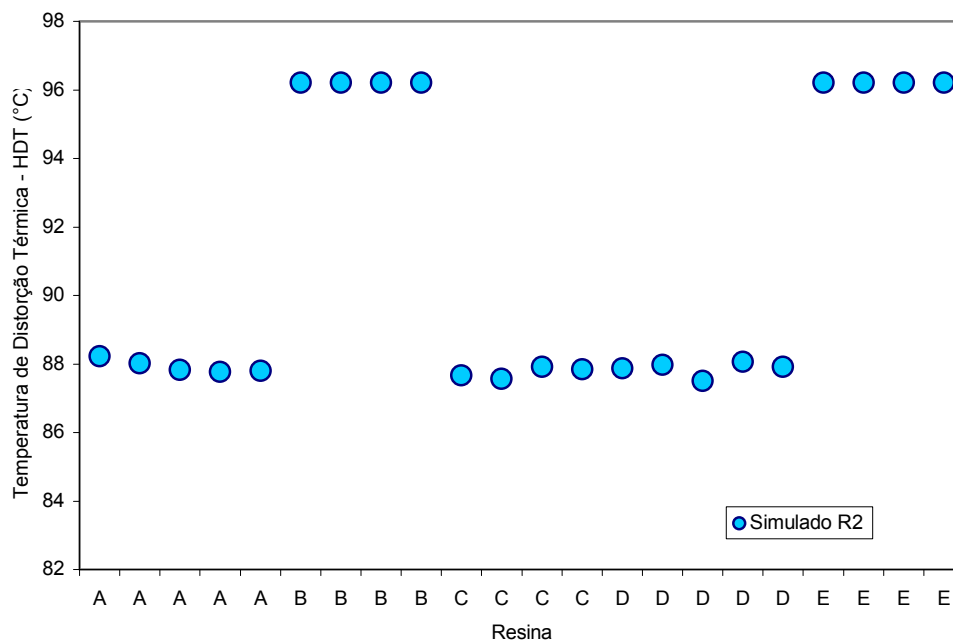


Figura 7.21: Resultados simulados para temperatura HDT no polímero final.

Para as resinas *high-heat*, B e E, e *medium-flow* A, os resultados estão em concordância com os dados de literatura. Para as resinas *high-flow*, as temperaturas HDT simuladas encontram-se superiores à temperatura de referência.

Para a tensão de ruptura, a tecnóloga da unidade em estudo apresenta faixas para TS de cada resina (Manual de Operação EniChem, 2000), conforme Tabela 7.2.20 e os resultados obtidos pelo modelo são apresentados na Figura 7.22.

Tabela 7.2.20.: Referência dos valores de Tensão de Ruptura por Resina

Resina	<i>Tensile Strength</i> -TS (MPa)
A	35 a 45
B	44 a 50
C	36 a 42
D	35 a 41
E	44 a 50

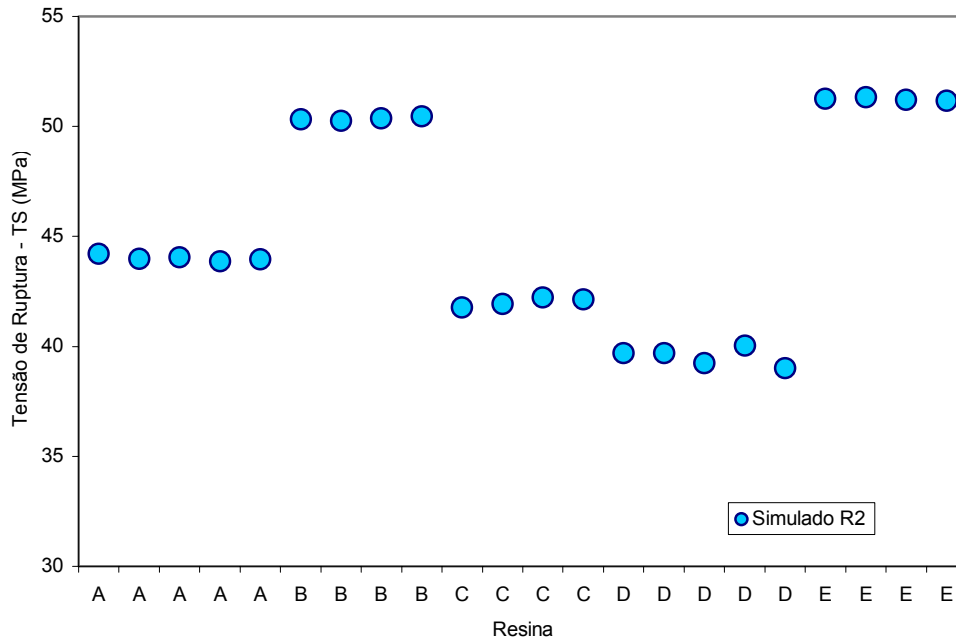


Figura 7.22: Resultados simulados para tensão de ruptura do polímero final.

Os resultados de tensão de ruptura obtidos pela correlação da equação (4.58) apresentaram relativa concordância com os dados de literatura.

7.3 – Simulação Dinâmica do Processo

Os resultados simulados obtidos para diferentes estados estacionários com distintos tipos de resina e diversas capacidades de operação apresentaram boa concordância com os dados de planta. No entanto, durante a troca de produção de um tipo de resina para outro, chamada de transição, o processo passa a operar em estado transiente. Além das transições, a simulação dinâmica permite avaliar o efeito das diversas variáveis de processo sobre as propriedades poliméricas e sobre as condições de operação, como por exemplo, avaliar o efeito do peróxido ou o efeito da temperatura de alimentação no 1º reator.

Simular estas condições permite estudos de otimização das transições e das condições de operação, possibilitando ganhos de produtividade com

melhoramento das condições de operação, através da redução dos tempos de transição, com conseqüente redução da geração de produto de transição e possibilidade de conhecer os limites operacionais da seção de reação.

7.3.1 – Transições

A simulação de dois tipos de transições que efetivamente ocorrem foram realizadas. A primeira delas consiste na transição da resina A para a resina B e vice-versa e a segunda transição é da resina C para D e vice-versa.

A diferença entre a resina A, *medium-flow*, para a resina B, *high-heat*, é a presença do óleo mineral na composição da resina A. Desta forma, a transição de um tipo de resina a outra consiste na adição ou remoção, de forma degrau, de óleo mineral. A principal variável para acompanhar o fim da transição é o índice de fluidez. Na Figura 7.23 são apresentados os dados de planta de uma transição da resina B para a resina A a 150 t.d^{-1} (ambos valores foram obtidos através da interpolação de médias horárias).

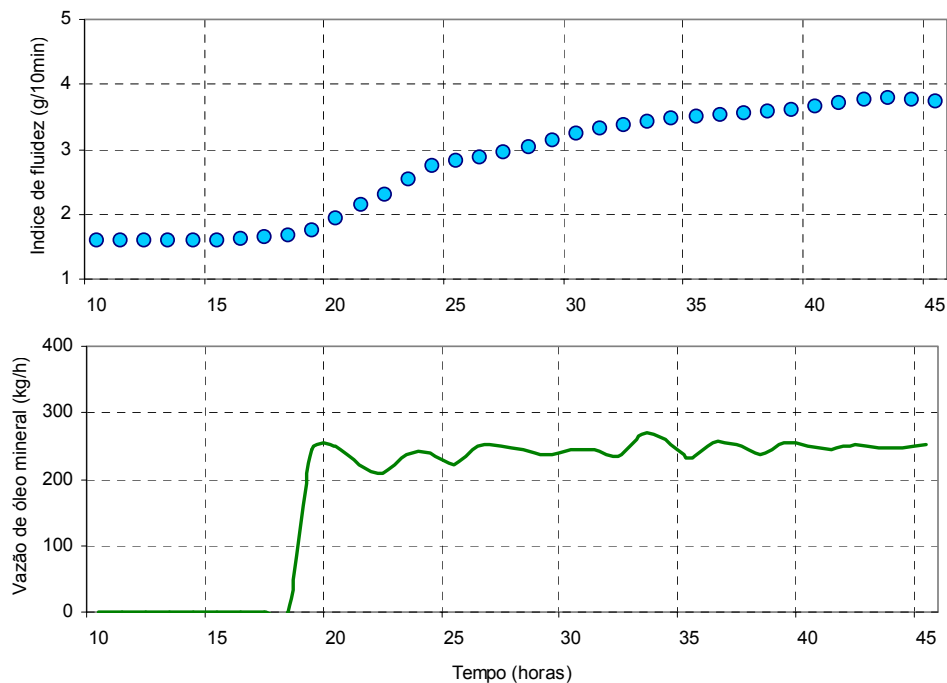


Figura 7.23: Resultados experimentais da transição Resina B para A a 150 t/d .

Na Figura 7.24 é apresentado o resultado da simulação dinâmica para a mesma transição. Não avaliando as demais condições operacionais, verifica-se que o comportamento global da transição é representado pela simulação. Os resultados da simulação atingiram o valor final do índice de fluidez mais rápido do que os dados experimentais.

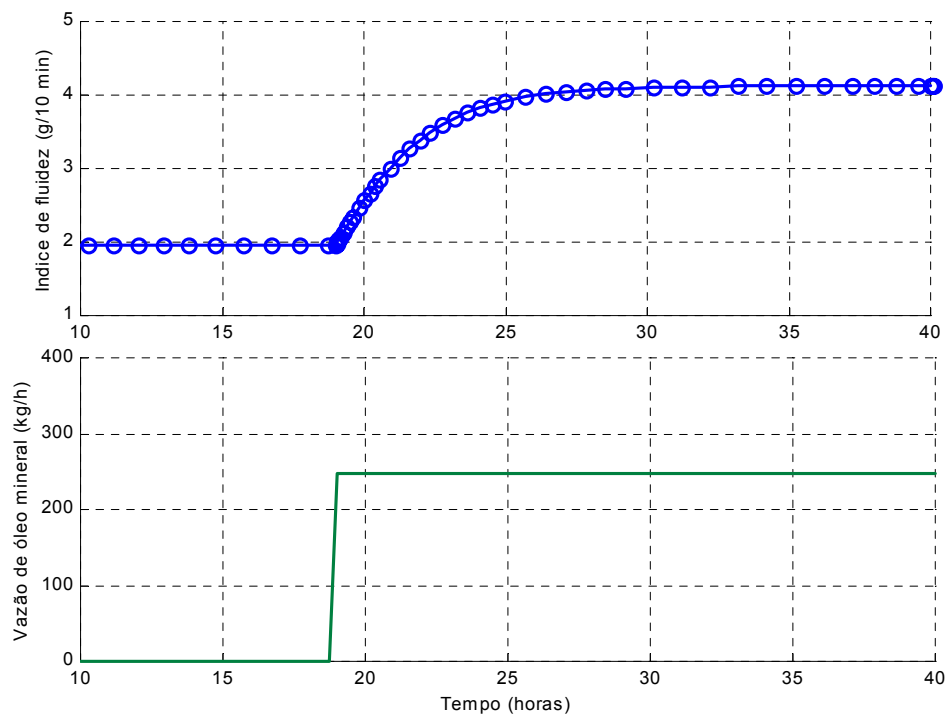


Figura 7.24: Resultados simulados da transição Resina B para A a 150 t.d^{-1} .

Outra transição da resina B para a resina A, com uma capacidade operacional mais baixa, a 100 t.d^{-1} , também é avaliada. Na Figura 7.25, encontram-se os dados de planta e na Figura 7.26 os resultados da simulação. Neste caso, o resultado simulado apresentou o mesmo comportamento da transição avaliando-se como variável de resposta o índice de fluidez.

A transição inversa, da resina A para B, a 110 t.d^{-1} , tem na Figura 7.27 os dados de planta e na Figura 7.28 os dados simulados. Os resultados foram similares aos apresentados anteriormente.

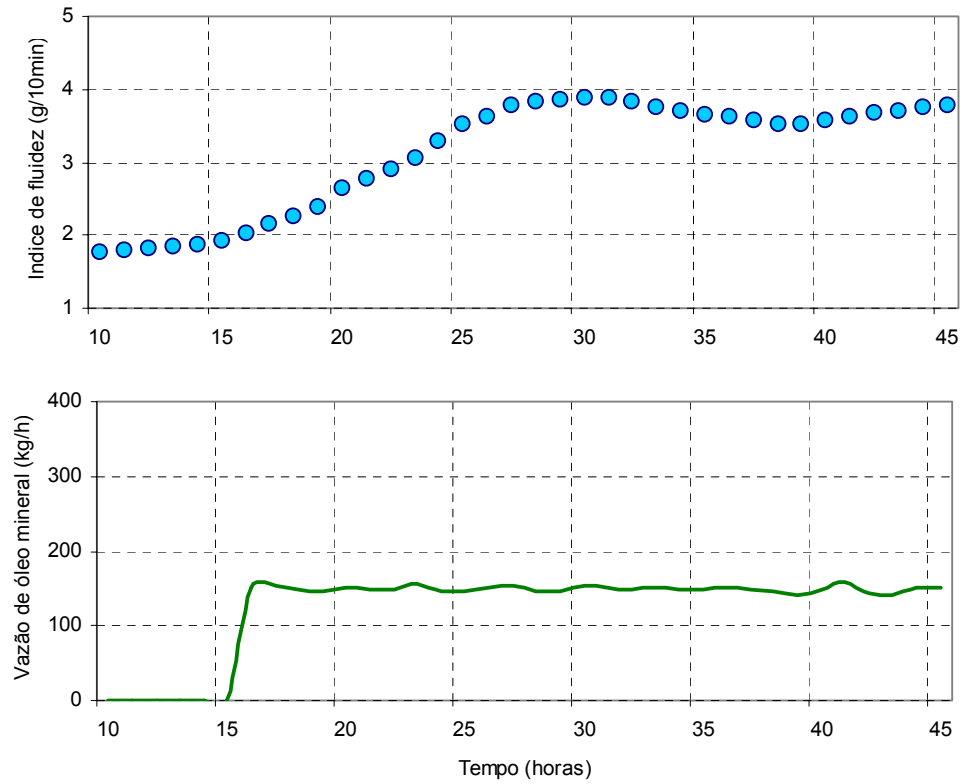


Figura 7.25: Resultados experimentais da transição Resina B para A a 100 t.d^{-1} .

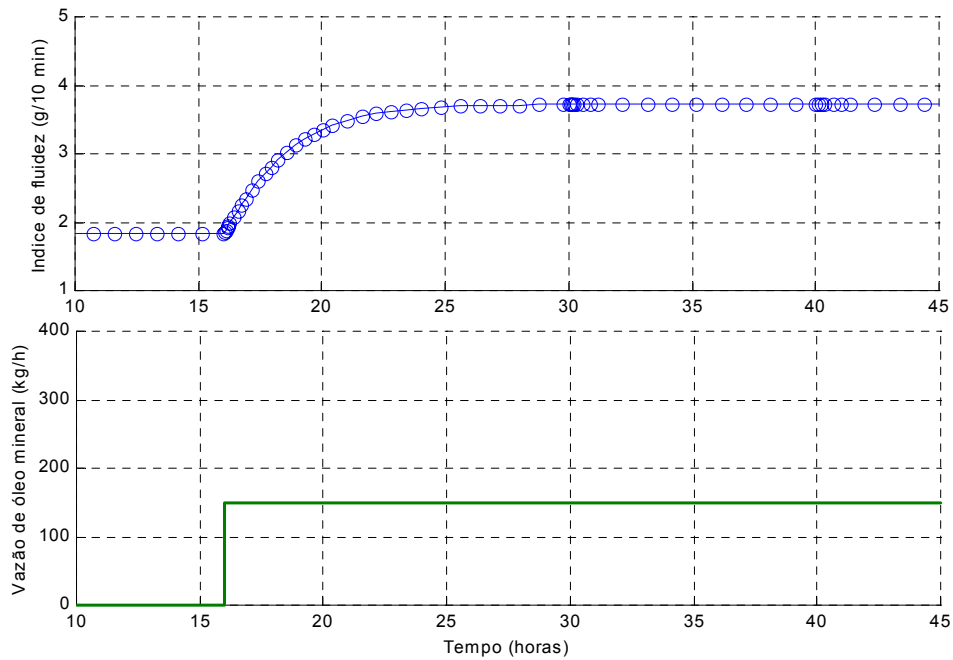


Figura 7.26: Resultados simulados para transição Resina B para A a 100 t.d^{-1} .

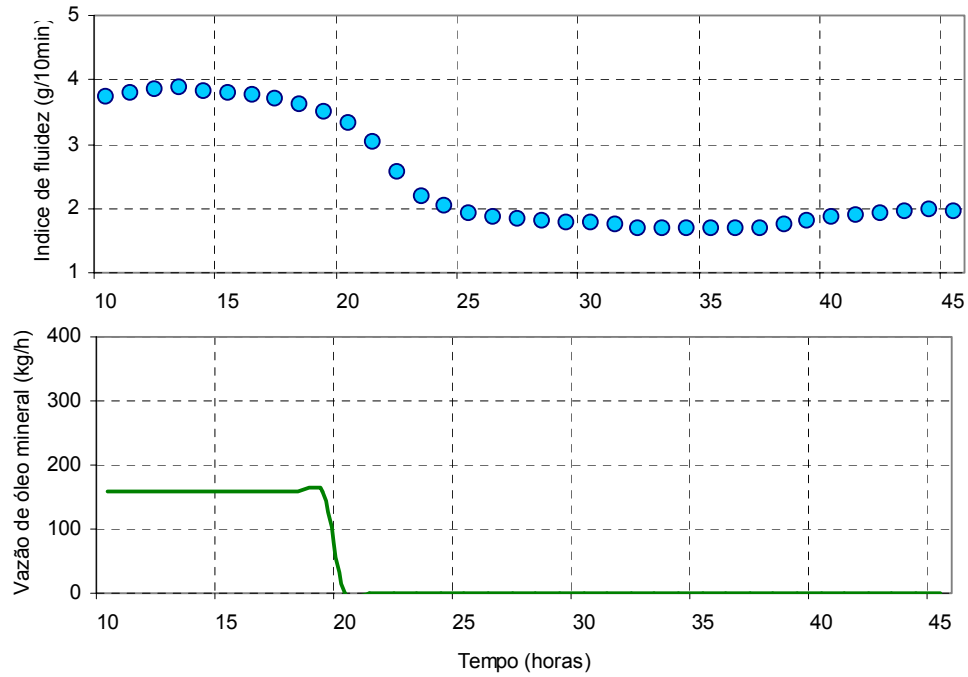


Figura 7.27: Resultados experimentais da transição da Resina A para B a 110 t.d^{-1} .

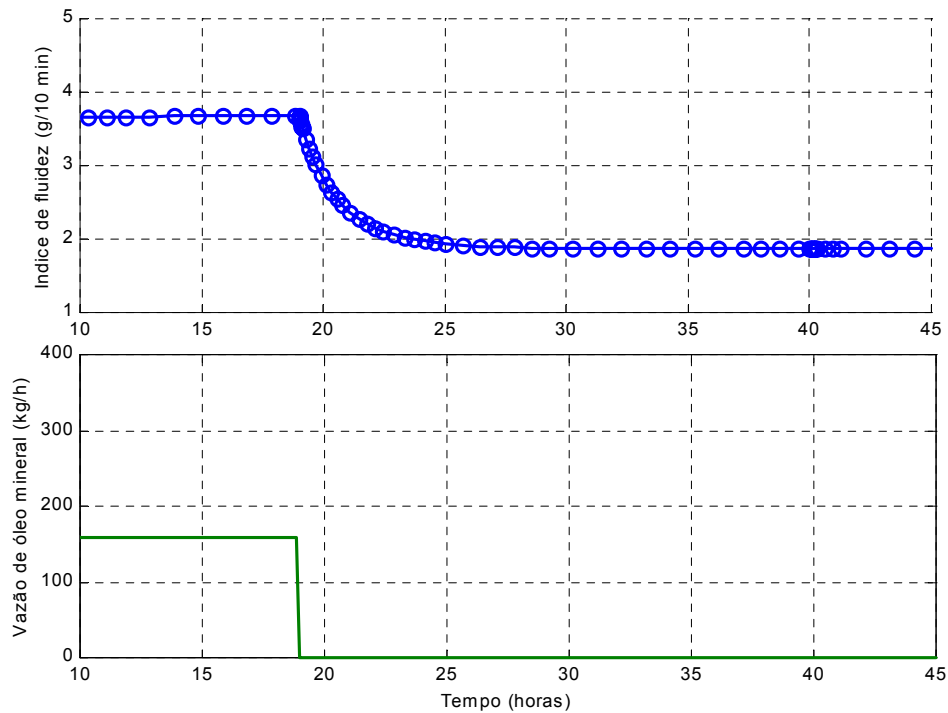


Figura 7.28: Resultados simulados para transição da Resina A para B a 110 t.d^{-1} .

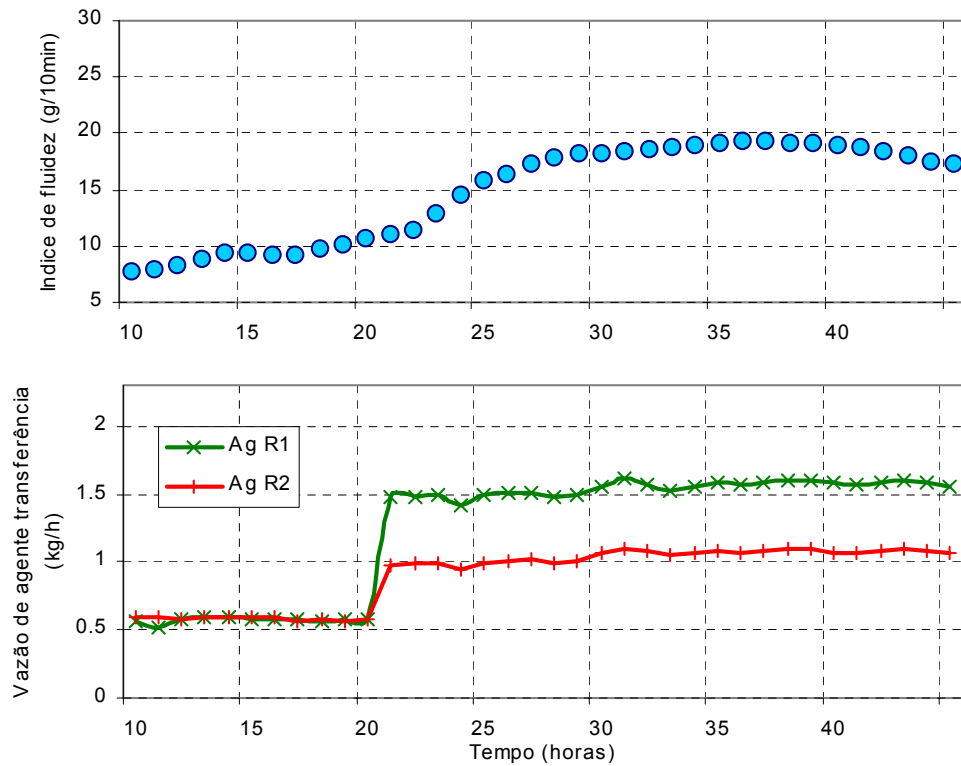


Figura 7.29: Resultados experimentais da transição da Resina C para D a 130 t.d^{-1} .

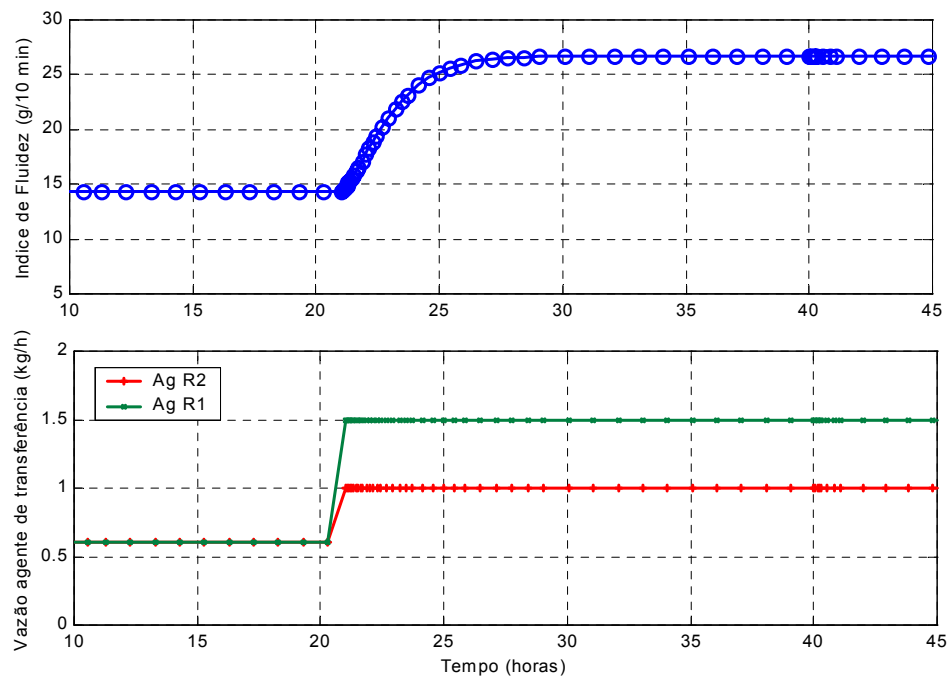


Figura 7.30: Resultados simulados para transição da Resina C para D a 130 t.d^{-1} .

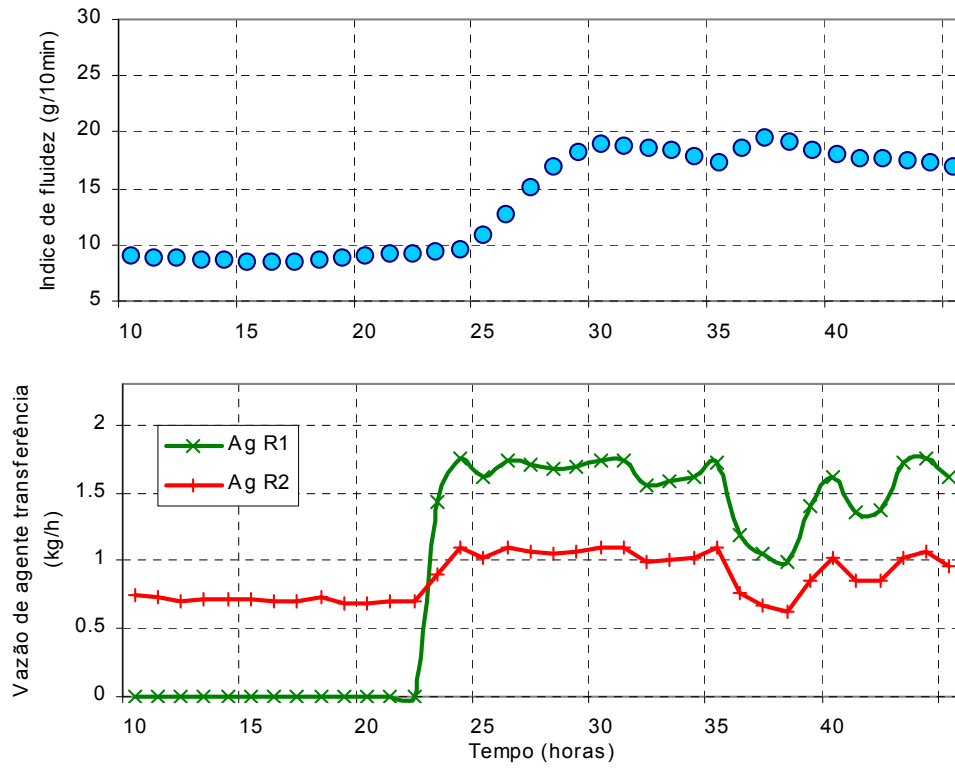


Figura 7.31: Resultados experimentais da transição da Resina C para D a 160 t.d⁻¹.

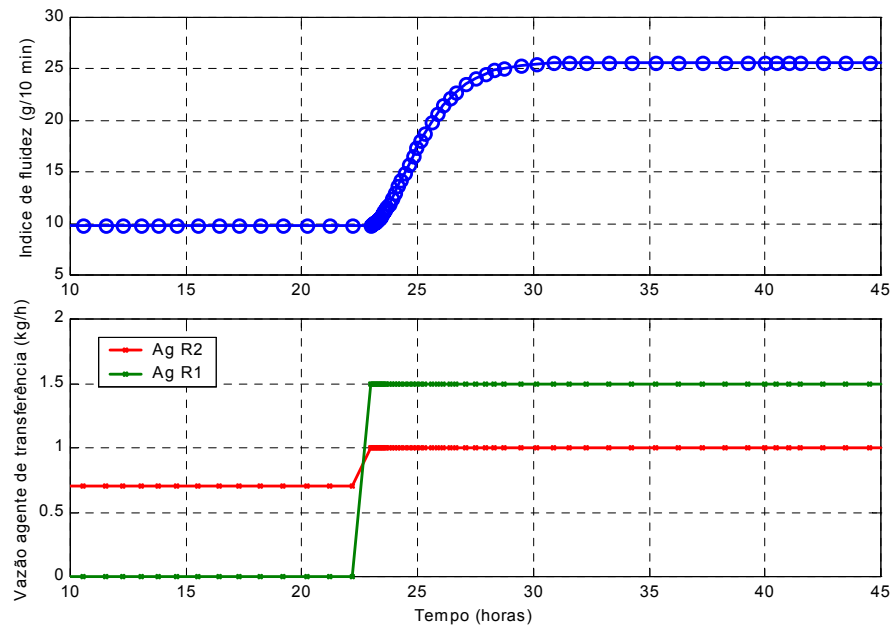


Figura 7.32: Resultados simulados para transição da Resina C para D a 160 t/d.

Nas Figuras 7.29 a 7.32, tem-se duas transições das resinas de *high-flow* C para a D. Apesar dos valores finais simulados do índice de fluidez para a resina D apresentarem valores superiores aos resultados experimentais, o comportamento geral da transição está bem representado pelo modelo, considerando a operação em diferentes capacidades. Essa diferença no valor de MFI, como já comentado anteriormente, pode ser devido às diferenças na composição final de óleo mineral no polímero, devido ao fato da seção de desvolatilização não estar implementada.

Nas Figuras 7.33 e 7.34, o comportamento da transição inversa, da resina D para a resina C pode ser avaliada, apresentando o mesmo comportamento descrito anteriormente.

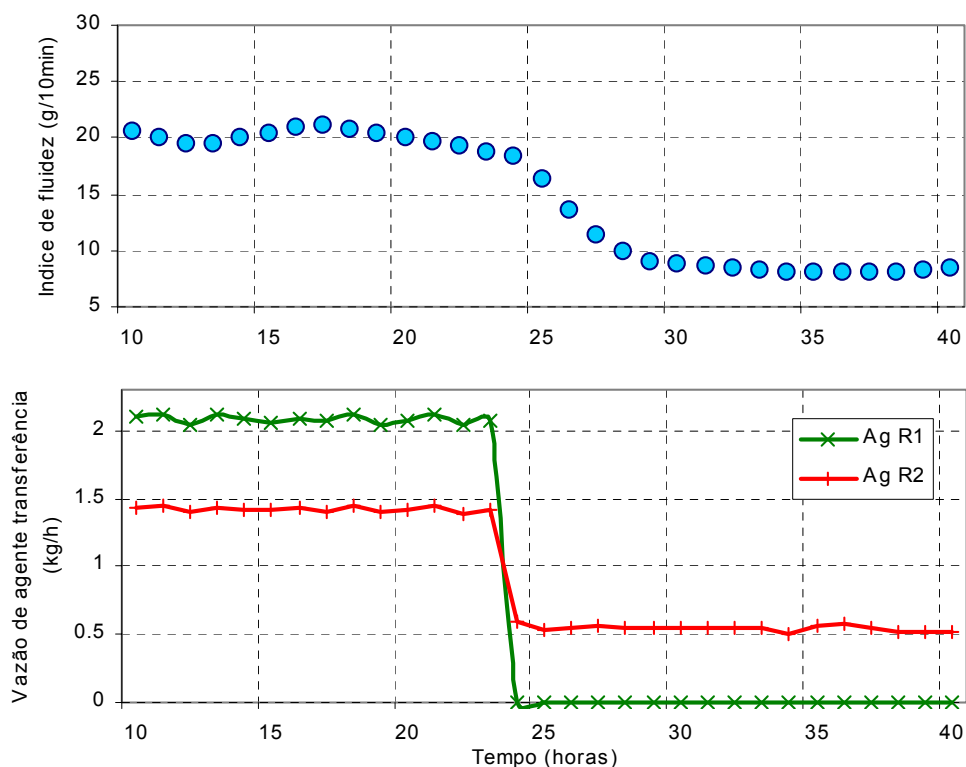


Figura 7.33: Resultados experimentais da transição da Resina D para C a 170 t.d^{-1} .

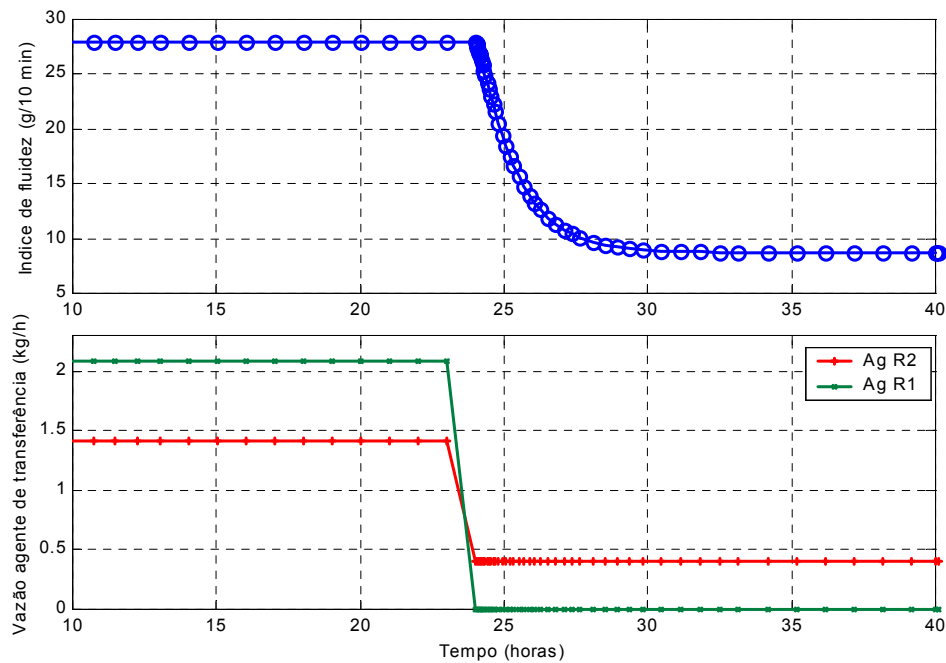


Figura 7.34: Resultados simulados para transição da Resina D para C a 170 t.d^{-1} .

7.3.2 – Efeito do peróxido

Para avaliar o efeito do iniciador sobre as condições reacionais, dois degraus nos valores de $\pm 20\%$ da vazão de operação para um dos experimentos relacionados a resina B foram efetuados, mantendo-se as demais condições de operação constantes.

Os resultados sobre a massa molar e a conversão no segundo reator, que correspondem a modificações tanto das propriedades do polímero como ganhos de produtividade podem ser verificados nas Figuras 7.35 e 7.36.

Para uma elevação de 20% na alimentação do iniciador no 1º reator, verifica-se que a massa molar média final permanece praticamente constante, com variação de aproximadamente $273,8 \times 10^3$ para $273,2 \times 10^3$ Dalton. Já para a conversão, ou seja, ganho de produtividade, se observa uma elevação de $62,3$ para 64% .

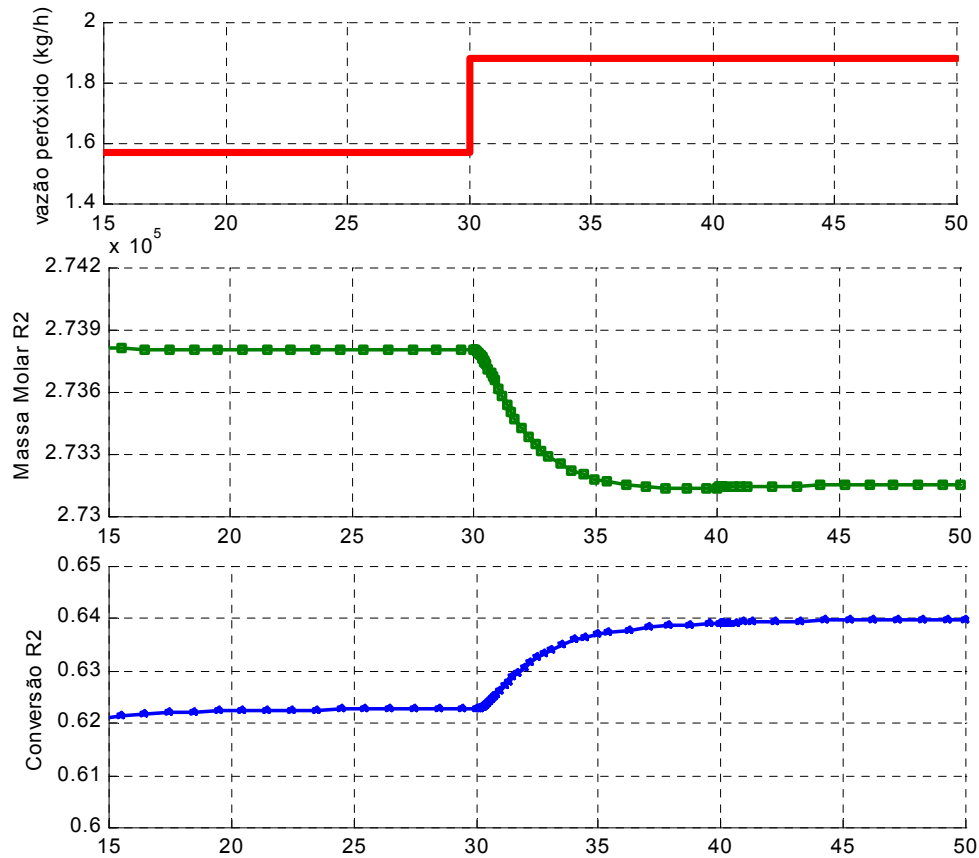


Figura 7.35: Resultados simulados para degrau na vazão de peróxido.

Para uma redução de 20% na alimentação do iniciador no 1º reator, o comportamento é similar, verifica-se que a massa molar média final também permanece praticamente constante, com variação de aproximadamente $273,8 \times 10^3$ para $274,3 \times 10^3$ dalton, e a conversão apresenta uma redução de quase 2%, de 62,3 para 60,6%.

Outra avaliação do efeito do peróxido é o de verificar o comportamento da adição de peróxido no segundo reator sobre a conversão e a massa molar média final. Se a mesma quantidade de iniciador for dividida para ser adicionada em vazões iguais no primeiro e no segundo reator verifica-se que ocorre um aumento considerável na conversão final de 6%, conforme pode ser observado na Figura 7.37, ou seja eleva-se de 62,3% para 68,3%, o que representa um ganho de

capacidade para as mesmas condições de operação e sem custos adicionais. A massa molar média final sofreu uma pequena redução, de $273,8 \times 10^3$ para $270,1 \times 10^3$, o que não representa uma influência significativa sobre as propriedades finais do polímero.

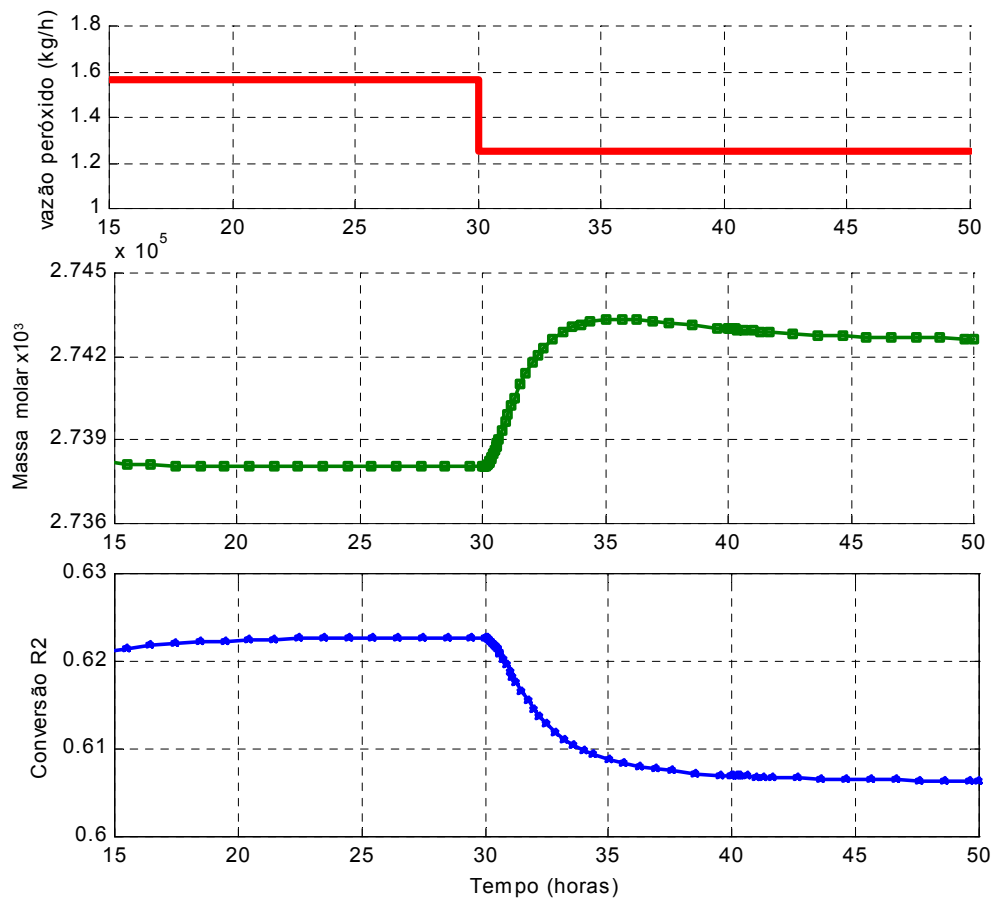


Figura 7.36: Resultados simulados para degrau na vazão de peróxido.

Além de diferentes condições operacionais do iniciador, conhecendo-se a cinética, outros tipos de peróxidos podem ser simulados, como o comportamento de peróxidos monofuncionais e tetrafuncionais.

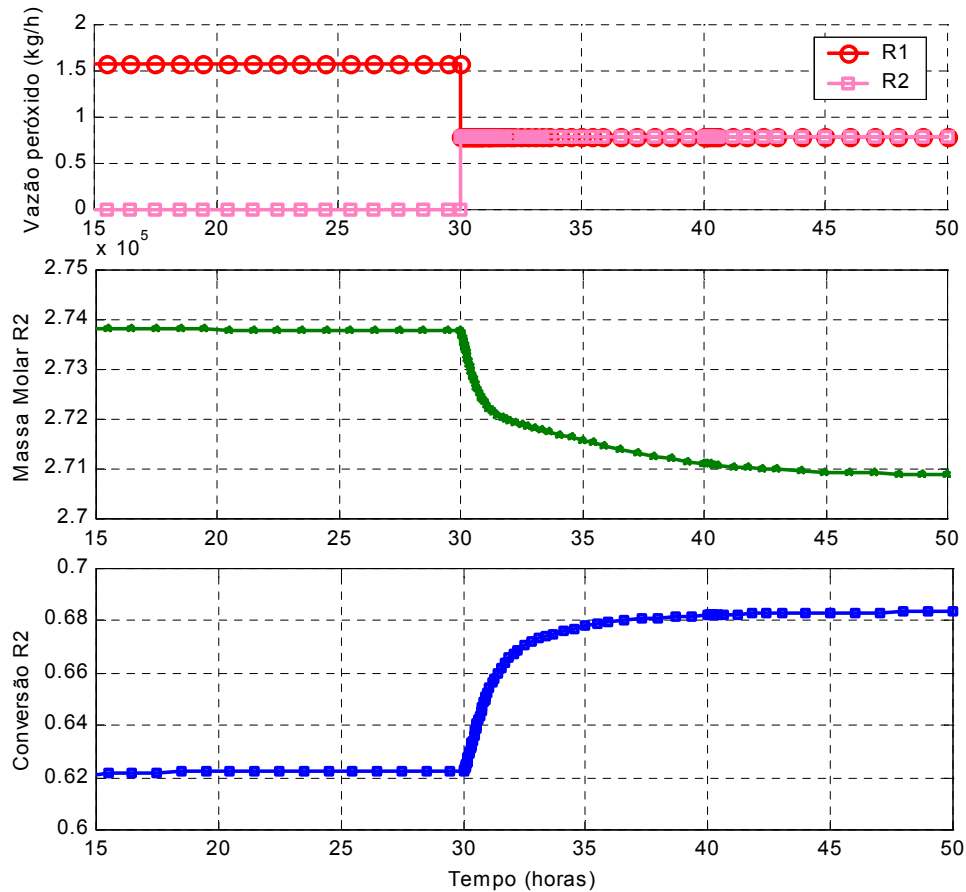


Figura 7.37: Resultados simulados para degrau na vazão de peróxido nos reatores.

7.3.3 – Efeito do volume reacional

Considerando um aumento de 10% nos volumes dos dois reatores, ou seja, uma elevação do tempo de residência nos reatores, verifica-se um aumento tanto na conversão quanto na massa molar, conforme dados da Tabela 7.3.1.

Tabela 7.3.1.: Efeito do tempo de residência

	Antes	Depois
VR1 / VR2 (m ³)	27,3 / 24,4	30,0 / 26,9
Conversão final (%)	62,3	67,8
Massa Molar final (x10 ³)	273,8	275,7

8.0 – CONCLUSÕES

De um modo geral, o modelo matemático desenvolvido para simular o processo contínuo de polimerização do estireno com iniciação via peróxido bifuncional permite prever com bons resultados as condições operacionais gerais da seção de reação e as propriedades finais do poliestireno cristal. Estes resultados podem ser utilizados para o desenvolvimento de processos e produtos, bem como simular as condições limites e de segurança do processo de produção do GPPS em reatores CSTR em série. O modelo descrito neste estudo também é capaz de analisar quais os efeitos da composição de alimentação em cada reator, temperaturas de reação, concentração do iniciador, tempo de residência, concentração dos aditivos sobre a conversão do reator, massas molares, formação de dímeros e trímeros, densidade, viscosidade, índice de fluidez, temperatura Vicat e propriedades mecânicas como tensão de ruptura.

O modelo cinético, discutido no Capítulo 3, apresentou excelentes resultados para a conversão e para a massa molar do polímero produzido, considerando a produção em diversas capacidades e de diferentes tipos de resinas. A inclusão das reações cinéticas para sub-produtos como feniltetralina (AH), as reações de terminação via transferência do agente de transferência de cadeia e via transferência ao solvente permite a modelagem completa e inédita das principais reações envolvidas, com poucas, para não dizer praticamente nulas, referências na literatura.

Os resultados obtidos através do modelo dos reatores podem ser utilizados para determinar e prever quais são os efeitos da composição de alimentação, temperatura e concentração do iniciador na conversão do monômero, massas molares, polidispersão, formação dos dímeros e trímeros, densidade, viscosidade, índice de fluidez, propriedades térmicas e tensão de ruptura. Com a implementação da termodinâmica da seção de desvolatilização, apenas descrita no

Capítulo 5, a previsão das propriedades térmicas e mecânicas finais do polímero produzido podem ser simuladas com mais precisão.

O modelo termodinâmico desenvolvido para a seção de reação foi capaz de prever com boa precisão o equilíbrio líquido-vapor nos dois reatores auto-refrigerados conforme a concepção adotada de dois estágios de equilíbrio. As composições e vazões das correntes de vapor simuladas dos reatores apresentaram baixos erros quando comparados aos dados reais do processo. Modelos termodinâmicos tão complexos, envolvendo soluções poliméricas com variações significativas de viscosidade e propriedades físico-químicas, usualmente não são encontradas na literatura, principalmente em casos de simulação de processos em escala industrial.

Uma quantidade maior de dados experimentais, principalmente no que se refere a análises das propriedades do polímero no meio reacional, poderia tornar os dados mais precisos e aumentar a confiabilidade das predições e ajustes dos parâmetros.

A análise de sensibilidade apresentada no Capítulo 6, apesar de não ter recebido um tratamento estatístico mais elaborado, para o objetivo proposto de determinar a necessidade de ajuste de um ou mais parâmetros e estabelecer a influência de determinadas constantes cinéticas se mostrou válida. A estimação da constante cinética de propagação foi fundamental para se obter os erros baixos dos resultados de massa molar e conversão.

O aplicativo Matlab mostrou-se uma ferramenta adequada para o desenvolvimento e avaliação do modelo e dos resultados. A implementação de controladores de temperatura nos reatores, conforme opera a unidade industrial, permitiu reproduzir bem a operação real da seção de reação. Novos controles podem ser implementados como evolução ao modelo implementado.

Como principal sugestão para futuros trabalhos tem-se a implementação da modelagem da seção de desvolatilização. Além desta, sugere-se a implementação do modelo em outra plataforma permitindo a possibilidade do uso do modelo como simulador em tempo real e como analisador “virtual” das propriedades finais do polímero.

Além disto, o modelo deste simulador pode ser utilizado para treinamentos operacionais de situações normais de operação e principalmente como simulador

de situações de emergência. Ainda pode ser utilizado para otimização das condições de processamento, das condições de operação dos reatores, e para estudos de novos produtos, ganhos de transição (minimizar geração de produtos de transição) e ganhos de produtividade, buscando sempre a segurança e maior eficiência em termos de custos operacionais para a produção de poliestireno cristal.

NOMENCLATURA

$A \cdot$	Concentração de radical do 1-feniltetralina durante etapa intermediária da iniciação térmica, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
A_1, A_2, A_3	Coefficientes da correlação do efeito gel
Ag	Concentração de agente de transferência de cadeia, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Ag^*	Concentração de radical do agente de transferência de cadeia, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
AH	Concentração de 1-feniltetralina, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
a	parâmetro de energia de uma EOS cúbica, $\text{bar} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$
a_m	parâmetro de energia da mistura de uma EOS cúbica, $\text{bar} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$
B_1	Coefficiente da correlação do efeito gel na etapa de propagação
b_m	parâmetro de co-volume da mistura de uma EOS cúbica, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
b	parâmetro de co-volume de uma EOS cúbica, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
c_p	Calor específico, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
D_n	Polímero dormente de tamanho n sem nenhum grupo peróxido não-dissociado
\tilde{D}_n	Polímero dormente de tamanho n com um grupo peróxido não-dissociado
\hat{D}_n	Polímero dormente de tamanho n com dois grupos peróxidos não-dissociados
f	Fator de eficiência do iniciador
f_i^o	Fugacidade padrão do componente i
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i em mistura
F_o	Vazão de alimentação do reator, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$
F_V^I, F_V^{II}	Vazão de vapor dos flashes I e II, respectivamente, $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$

F_L^I, F_L^{II}	Vazão de fundo dos flashes I e II, respectivamente, $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$
G	Energia livre de Gibbs
h_o	Entalpia específica da alimentação, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
h^I, h^{II}	Entalpia específica de líquido dos flashes I e II, respectivamente, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
H^I, H^{II}	Entalpia específica do vapor dos flashes I e II, respectivamente, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
I	Concentração de iniciador, kg/m^3
K_i	Constante de equilíbrio termodinâmico
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
m_L^{II}	Quantidade mássica da fase líquida no reator, kg
M	Concentração de monômero, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$M\cdot$	Concentração de radical fenil durante etapa intermediária da iniciação térmica, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
\bar{M}_n	Massa molar média numeral, $\text{kg}\cdot\text{Kmol}^{-1}$
\bar{M}_w	Massa molar média, $\text{kg}\cdot\text{Kmol}^{-1}$
P	Pressão, Pa ou Bar
P_c	Pressão crítica, KPa
PD	Polidispersão da distribuição de massas molares
p_i	Pressão parcial do componente i
P_n	Polímero vivo de tamanho n sem nenhum grupo peróxido não-dissociado
\tilde{P}_n	Polímero vivo de tamanho n com um grupo peróxido não-dissociado
P_v	Pressão de vapor, Pa ou Bar
P_{vr}	Pressão de vapor reduzida
q	Taxa de remoção/adição de calor, $\text{J}\cdot\text{h}^{-1}$
R	Constante universal dos gases ($R=1,987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ou $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$R\cdot$	Radical primário sem nenhum grupo peróxido não-dissociado (Radical 1)
$\tilde{R}\cdot$	Radical primário com um grupo peróxido não-dissociado (Radical 2)
r_{Ag}	Velocidade de reação do agente de transferência, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_{AH}	Velocidade de reação do 1-feniltetralina, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

r_d	Velocidade de homólise térmica do iniciador, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_{DCB}	Velocidade de formação de dímeros, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_{dm}	Velocidade de iniciação térmica, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
$r_{D_n}, r_{\bar{D}_n}, r_{\dot{D}_n}$	Velocidades de formação de polímeros morto, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_i	Velocidade de iniciação radical peróxido, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_M	Velocidade de reação do monômero, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_p	Velocidade de polimerização, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_S	Velocidade de reação do solvente, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
r_{CT}	Velocidade de formação de trímeros, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
S	Concentração de solvente, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
T	Temperatura, K
T_c	Temperatura crítica, K
V	Volume, m^3
V^I, V^{II}	Volumes dos flashes I e II do reator, m^3
X	Conversão do monômero de estireno no reator
x_i^o	Fração mássica do componente i na vazão de alimentação, kg/kg
x_i^I, x_i^{II}	Fração mássica ou molar do componente i na vazão de fundo dos flashes I e II respectivamente
y_i^I, y_i^{II}	Fração mássica ou molar do componente i na vazão de vapor dos flashes I e II respectivamente
w_{DCB}	Fração mássica de dímeros em relação ao polímero, ppm
w_{CT}	Fração mássica de trímeros em relação ao polímero, ppm
ω	Fator acêntrico

▪ **Variáveis Gregas**

$\alpha(T_r)$	Correção de temperatura do parâmetro de energia
ΔH_r	Calor da reação de propagação, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$

ΔH_v	Calor da latente de vaporização, J.kg ⁻¹
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente em solução
ϕ^{II}	Fração vaporizada Flash II
$\phi_{V,i}$	Fração volumétrica do componente volátil
$\phi_{V,P}$	Fração volumétrica do polímero
γ_i	Coefficiente de atividade
Ω_i^∞	Coefficiente de atividade em fração mássica a diluição infinita
ρ	Massa específica da mistura reacional, kg.m ⁻³
ρ_L^{II}	Massa específica da fase líquida reator, kg.m ⁻³
ν_k	Momento de ordem k para o polímero vivo sem nenhum grupo peróxido não-dissociado
$\tilde{\nu}_k$	Momento de ordem k para o polímero vivo com um grupo peróxido não-dissociado
χ	Parâmetro de interação de Flory-Huggins
μ	Viscosidade da mistura reacional, Pa.s
μ_i	Potencial químico molar do componente i
μ_k	Momento de ordem k para o polímero dormente sem nenhum grupo peróxido não-dissociado
$\tilde{\mu}_k$	Momento de ordem k para o polímero dormente com um grupo peróxido não-dissociado
$\hat{\mu}_k$	Momento de ordem k para o polímero dormente com dois grupos peróxidos não-dissociados

▪ **Constantes Cinéticas**

k_{CTI}	Constante de velocidade de formação de trímeros, s ⁻¹
k_{DCBi}	Constante de velocidade de formação de dímeros, m ³ .kg ⁻¹ .s ⁻¹

k_d, k_{d1}	Constante de velocidade de dissociação do iniciador bifuncional, s^{-1}
k_{dm}	Constante de velocidade da iniciação térmica, $(m^3.kg^{-1})^2 s^{-1}$
k_i	Constante de velocidade da etapa de iniciação, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_{iX}	Constante de velocidade de iniciação através do agente de transferência, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_p	Constante de velocidade de propagação em qualquer conversão, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
$(k_p)_o$	Constante de velocidade de propagação a conversão zero, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_{tc}	Constante de velocidade de terminação em qualquer conversão, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
$(k_{tc})_o$	Constante de velocidade de terminação a conversão zero, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_{trm}	Constante de velocidade da transferência de cadeia para o monômero, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_{trAH}	Constante de velocidade de transferência de cadeia para AH, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_{trS}	Constante de velocidade de transferência de cadeia para o solvente, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$
k_{trX}	Constante de velocidade de transferência de cadeia para o agente de transferência de cadeia, $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$

REFERÊNCIAS

- Amos, J. L., **The SPE International Award Address – 1973 The Development of Impact Polystyrene – A Review**, Polymer Engineering and Science, v. 14, n°1, p. 1-11, 1974.
- Araújo, P. H. H., Araújo, O., Giudici, R., **Mathematical Modeling of an Industrial Auto-refrigerated Semi-Continuous Polymerization Reactor**, Proceedings of EMPROMER 2001, v. II, p. 895-900, 2001.
- Biesenberger, J. A., Sebastian, D. H., **Principles of Polymerization Engineering**, Krieger Publishing, Florida, p. 574 – 580, 1993.
- Bogdanic, G., Vidal, J., **A segmental Interaction Model for Liquid-Liquid Equilibrium Calculations for Polymer Solutions**, Fluid Phase Equilibria, v. 173, p. 241-252, 2000.
- Bonner, D. C., **Vapour-Liquid Equilibria in Concentrated Polymer Solutions**, J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem., C13(2), p. 263-319, 1975.
- Brandup, J., Immergut, E. H., **Polymer Handbook**, John Wiley & Sons, VII / 181, VII / 521 and VII / 529.
- Brooks, B. W., **Kinetic Behavior and Product Formation in Polymerization Reactors operating at High Viscosity**, Chemical Engineering Science, v. 40, n° 8, p. 1419-1423, 1985.
- Cabral P. A., Melo, P. A., Meyer, Biscaia JR, Lima E. L., Pinto, J. C., **Free-Radical Solution Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor – Effects of Recycling**, Polymer Engineering and Science, v. 43, n° 6, p. 1163-1179, 2003.
- Cavalcanti, M. J. R., **Estudo de um Reator de Polimerização em Suspensão: Modelagem, Simulação e Otimização**, COPPE, UFRJ, 1995.

-
- Cavin, L., Rouge, A., Meyer, Th., Renken, A., **Kinect Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Initiated by Bifunctional Initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane**, *Polymer*, v. 41, p. 3925-3935, 2000.
- Chen, C., **Continuous Production of Solid Polystyrene in Back-Mixed and Linear-Flow Reactors**, *Polymer Engineering and Science*, v. 40, n° 2, p. 441-464, 2000.
- Estenoz, D. A., Valdez, E., Oliva, H., Meira, G. R., **Bulk Polymerization of Styrene in Presence of Polybutadiene: Calculation of Molecular Macrostructure**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, p. 861-885, 1996.
- Flory, P. J., **The Mechanism of Vinyl Polymerizations**, *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 59, p. 241, 1937.
- Flory, P. J., **Thermodynamics of High Polymer Solutions**, *Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 660-661, 1941.
- Flory, P. J., **Thermodynamics of High Polymer Solutions**, *Journal of Chemical Physics*, v. 10, p. 51-61, 1942.
- Flory, P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, New York, p. 541-559, 1953.
- Freitas Filho, I. P., Biscaia JR, E. C., Pinto, J. C., **Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reactors – A general Approach**, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n° 22, p. 3745-3755, 1994.
- Guiping, C., Zhongnan, Z., Huihui, L., Minghua, Z., Weikang, Y., **Molecular Weight Distribution of Styrene Polymerization in a Starved Feed Reactor**, *Journal of Polymer Engineering*, v. 19, n° 2, p. 135-149, 1999.
- Hui, A. W., Hamielec, A. E., **Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, p. 749-769, 1972.
- Huggins, M. L., **Solutions of Long Chain Compounds**, *Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 440, 1941.

-
- Huggins, M. L., **Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds**, Proceedings the Eighteenth Colloid Symposium, New York, p. 151-158, 1941.
- Husain, A. W., Hamielec, A. E., **Thermal Polymerization of Styrene**, Journal of Applied Polymer Science, v. 22, p. 1207-1223, 1978.
- Kim, K. J., Choi, K. Y., Alexander, J. C., **Dynamics of a Cascade of Two Continuous Stirred Tank Polymerization Reactors With a Binary Initiator Mixture**, Polymer Engineering and Science, v. 31, n° 5, p. 333-352, 1991.
- Kim, K. J., Choi, K. Y., **Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Unsymmetrical Bifunctional Initiators**, Chemical Engineering Science, v. 44, n° 2, p. 297-312, 1989.
- Krahl, **Mecânica dos Fluidos Aplicadas**, apostila da disciplina Eng 07010, 2003.
- Ling, J., Zhang, Y., Shen, Z., Nie, J., **Kinetics Simulation of High Viscous Styrene Bulk Polymerization System**, European Polymer Journal, v. 37, p. 2407-2411, 2001.
- Louli, V., Tassios, D., **Vapor-Liquid Equilibrium in Polymer-Solvent System with a Cubic Equation of State**, Fluid Phase Equilibria, v. 168, p. 165-182, 2000.
- Luyben, W. L., **Temperature Control of Auto-refrigerated Reactors**, Journal of Process Control, v. 9, p. 301-312, 1999.
- Manual de Operação EniChem, 2000.
- Mayo, F. R., **Mezhdunar. Simp. Makromol. Khim. Dokl. Autoreferaty, 1960**, v. II, p. 11, 1961.
- Mayo, F. R., **Polymer Preparation.**, America Chem. Soc., Div. Polym. Chem., v. 2, p. 55-60, 1961.
- McCoy, B. J., Madras, G., **Discrete and Continuous Models for Polymerization and Depolymerization**, Chemical Engineering Science, v. 56, p. 2831-2836, 2001.
- Moore, E. R., ed., **Styrene Polymers**, The Dow Chemical Company, Encyclopedia of Polymer and Engineering, v. 16, p. 1-246, 2ª ed. by John Wiley & Sons, Inc., 1989.

-
- Muller, K. F., **Das Auftreten Hoher Molekulargewichte bei der Thermischer Styrolpolymerisation**, Makromol. Chem. 79, 128, 1964.
- Özkan, G., Hapoglu, H., Alpbaz, M., **Generalized Predictive Control of Optimal Temperature Profiles in a Polystyrene Polymerization Reactor**, Chemical Engineering and Processing, v. 37, p. 125-139, 1998.
- Peng, F. M., **Polybutadiene Grafting and Crosslinking in High-Impact Polystyrene Bulk Thermal Process**, Journal of Applied Polymer Science, v. 40, p. 1289-1302, 1990.
- Perry, R., Green, D., **Perry's Chemical Engineer's Handbook**, McGraw-Hill, 7ª edição, Nova York, p. 4-4 a 4-21, 1997.
- Pryor, A., Coco, J. H., **Computer Simulation of the Polymerization of Styrene. The Mechanism of Thermal Initiation and the Importance of Primary Radical Termination**, Macromolecules, v. 3, n° 5, p. 500-508, 1970.
- Pryor, A., Lasswell D., in G.H. Willians ed., **Advances in Free-Radical Chemistry**, Elek Science, Londres, v. 5, p. 32, 1972.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., **The Properties of Gases and Liquids**, Fourth Edition, Mc Graw Hill Publishers, USA, 1987.
- Rintelen, T., Rierderle, K., Kirchner, K., **Polymer Reaction Engineering: Influence of reaction Engineering on Polymer Properties**, a workshop in Berlin (July), K. H. Reichert and W. Geiseler, eds., Hanser Publishers, Munich, p. 269-286, 1983.
- Russo, L. P., Bequette, B. W., **Operability of Chemical Reactors: Multiplicity Behavior of a Jacketed Styrene Polymerization Reactor**, Chemical Engineering Science, v. 53, n° 1, p. 27-45, 1998.
- Secchi, A. R., **Modelos de Reatores de Polimerização**, UFRGS, 1999.
- Secchi, A. R., Santos, L. M. C., Nóbrega, R., **Diagrama de Fases de Soluções Poliméricas**, XII CNMAC (Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional), São José do Rio Preto, p. 298-301, 1989.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 3ª Edição, Editora Guanabara Koogan S.A., 1980.

- Stein, D. J., Mosthaf, H., **Zur Oligomerenbildung bei der Thermischen Polymerisation von Styrol**, *Angew. Makromol. Chem.* 2(22), 39, 1968.
- Tanbonliong, J., O., Prausnitz, J. M., **Vapour-Liquid Equilibria for Some Binary and Ternary Polymer Solutions**, *Polymer*, v. 38, n° 23, p. 5775-5783, 1997.
- Tochigi, K., Futakuchi, H., Kojima, K., **Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium in Polymer Solutions Using a Peng-Robinson Group Contribution Model**, *Fluid Phase Equilibria*, v. 152, p. 209-217, 1998.
- Tompa, H., **Polymer Solutions**, Butterworths Scientific Publications, Londres, p. 75-100, 1956.
- Tumakaka, F., Gross, J., Sadowski, G., **Modeling of Polymer Phase Equilibria Using Perturbed-Chain SAFT**, *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 541-551, 2002.
- Villalobos, M. A., Hamielec, A. E., Wood, P. E., **Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators**, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, p. 629-641, 1991.
- Warner, A. J., in R. H. Bouny and R. F. Boyer eds., **Styrene, Its Polymers, Copolymers, and Derivatives**, Reinhold Publishing Corp., Nova Iorque, p. 3, 1952.
- Young, R. J., Lovell, P. A., **Introduction to Polymers**, 2ª edição, Chapman and Hall, Londres, p. 151, 1991.
- Zhong, C., Masuoka, H., **A New Mixing Rule for Cubic Equations of State and its Application to Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions**, *Fluid Phase Equilibria*, v. 123, p. 59-69, 1996.
- Zhong, C., Masuoka, H., **Modeling of Gas Solubilities in Polymers with Cubic Equation of State**, *Fluid Phase Equilibria*, v. 144, p. 49-57, 1998.
- Zhong, C., Masuoka, H., **Prediction of Excess Enthalpies at Low and High Pressures Using a Modified MHV1 Mixing Rule**, *Fluid Phase Equilibria*, v. 158-160, p. 283-291, 1999.
- Wallis, J. P. A., Ritter, R. A., Andre, H., **Continuous Production of Polystyrene in a Tubular Reaction: Part II**, *AIChE Journal*, v. 21, p. 691-698, 1975.

APÊNDICE A – REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

Estudo de **Determinação de Precisão dos Métodos Analíticos**, desenvolvido pelo Laboratório de Controle de Qualidade da Innova S.A., sob coordenação do Químico Henrique Maya Santos, em Agosto de 2003.

[Reprodução parcial do estudo com enfoque nos resultados de interesse para o desenvolvimento deste trabalho]

1. Fundamentação Teórica

As definições abrangidas estão de acordo com a Norma ISO 5725-86 e obedecendo a sistemática orientada pelo programas de ensino desenvolvidos pelo Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, com os seguintes conceitos:

1.1 Repetitividade

“Grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando efetuadas sob as mesmas condições de medição” - VIM (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia –1995-INMETRO).

Definição Qualitativa: O nível de concordância entre os resultados sucessivos obtidos pelo mesmo método em um mesmo material sob as mesmas condições (mesmo operador, mesmo equipamento, mesmo laboratório e pequeno intervalo de tempo).

Definição Quantitativa: É a maior diferença, no nível de 95% de confiança, entre dois resultados obtidos nas condições de repetibilidade.

1.2 Reprodutibilidade

“Grau de concordância entre os resultados das medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição” VIM (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia –1995-INMETRO).

Definição Qualitativa: O nível de concordância entre os resultados obtidos pelo mesmo método em um mesmo material em laboratórios diferentes com diferentes técnicos usando equipamentos diferentes.

Definição Quantitativa: É a maior diferença no nível de 95% de confiança, entre dois resultados obtidos nas condições de reprodutibilidade.

1.3 Nível de Significância

Para os cálculos elaborados neste trabalho com relação aos testes de homogeneidade de variâncias (dispersão) e teste de resultados extremos (medições) foi adotado o nível de significância de 95% de confiança, tendo assim maior rigidez para o uso dos resultados.

2. Desenvolvimento

2.1 Organização

Cada técnico (que executa a análise) realizou duas medidas por dia de cada análise definida acima. Isso durante três dias, conforme planejamento.

Os ensaios realizados foram executados por 8 técnicos do LCQ, identificados por numeração.

3. Etapas de Cálculo

- 1ª - Testar a homogeneidade das variâncias pelo Teste de Cochran.

O Teste é usado para comparar a precisão de vários analistas, métodos ou laboratórios usando uma maior variância com as outras variâncias de um grupo, comparando com valores críticos para teste da variância máxima segundo Cochran, obedecendo a seguinte equação:

$$C = \frac{S^2}{P \sum_i S_i^2}$$

—→ Analista com maior variância
 —→ Soma das variâncias de todos os P analistas

Variância (S^2) = Obtida pelo cálculo do desvio padrão (S) elevado ao quadrado.

Será eliminado o analista cuja variância não seja considerada homogênea, ou seja, o “C” calculado é maior que o “C” tabelado (Tabela A.1), sendo feita nova bateria de ensaios com intuito de descobrir a causa de sua maior variação.

Tabela A.1 – Valores críticos para o teste da variância máxima de Cochran

P	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1 %	5 %	1 %	5%	1 %	5%	1 %	5%	1 %	5%
2	.	.	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,745	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,854	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,246
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,442	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131
29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,266	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,260	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117

Continuação da Tabela A.1 – Valores críticos para o teste da variância máxima de Cochran

33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,168	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097

Fonte: American Statistical Association

Onde P é o número de analistas (laboratórios) e n é o número de resultados por analista.

- 2ª - Testar se os resultados externos fazem parte da distribuição pelo Teste de Grubbs.

O teste é baseado na comparação de estatísticas calculadas com valores tabelados a 95% de significância.

Extremo Inferior:

$$\bar{G} = (\bar{x} - x_1) / s$$

Extremo Superior

$$\bar{G} = (x_p - \bar{x}) / s$$

Ex.: Valores são ordenados em ordem crescente de grandeza.

10.5 – 10.6 – 10.7 – 10.7 – 10.8 – 11.2 – 12.0 – 13.2

X_1 X_2 X_3 X_4 X_5 X_6 X_7 X_p

X_1 – Valor inicial

X_p – Valor final

\bar{x} – Valor médio

S – Desvio padrão

Será eliminado o analista cujos resultados não atendam ao critério do teste, ou seja, o “G” calculado é maior que o “G” tabelado (Tabela A.2), sendo feita nova bateria de ensaios com intuito de descobrir a causa de sua maior variação.

Tabela A.2: Valores críticos para o teste de Grubbs

<i>P</i>	1 mais alto ou 1 mais baixo		2 mais altos ou 2 mais baixos	
	Superior 1 %	Superior 5 %	Inferior 1 %	Inferior 5%
3	1,155	1,155	.	.
4	1,496	1,481	0,000 0	0,000 2
5	1,764	1,715	0,001 8	0,009 0
6	1,973	1,887	0,001 6	0,034 9
7	2,139	2,020	0,030 8	0,070 8
8	2,274	2,126	0,056 3	0,110 1
9	2,387	2,215	0,085 1	0,149 2
10	2,482	2,290	0,115 0	0,186 4
11	2,564	2,355	0,144 8	0,221 3
12	2,636	2,412	0,173 8	0,253 7
13	2,699	2,462	0,201 6	0,283 6
14	2,755	2,507	0,228 0	0,311 2
15	2,806	2,490	0,253 0	0,336 7
16	2,852	2,585	0,276 7	0,360 3
17	2,894	2,620	0,299 0	0,382 2
18	2,932	2,651	0,320 0	0,402 5
19	2,968	2,681	0,339 8	0,421 4
20	3,001	2,709	0,358 5	0,439 1
21	3,031	2,733	0,376 1	0,455 6
22	3,060	2,758	0,392 7	0,417 1
23	3,087	2,781	0,408 5	0,485 7
24	3,112	2,802	0,423 4	0,499 4
25	3,1335	2,822	0,437 6	0,512 3
26	3,157	2,841	0,451 0	0,524 5
27	3,178	2,859	0,463 8	0,536 0
28	3,199	2,876	0,475 9	0,547 0
29	3,218	2,893	0,487 5	0,557 4
30	3,236	2,908	0,498 5	0,567 2
31	3,253	2,924	0,509 1	0,576 6
32	3,270	2,938	0,519 2	0,585 6
33	3,286	2,952	0,528 8	0,594 1
34	3,301	2,965	0,538 1	0,602 3
35	3,316	2,979	0,546 9	0,610 1
36	3,330	2,991	0,555 4	0,617 5
37	3,343	3,003	0,563 6	0,624 7
38	3,356	3,014	0,571 4	0,631 6
39	3,369	3,025	0,578 9	0,638 2
40	3,381	3,036	0,586 2	0,644 5

Fonte: American Statistical Association.

- 3ª - Montar o quadro de Análises de Variância - Anova

Análise de variância é a técnica pela qual é possível isolar e estimar as variâncias que contribuem para a variação total de um experimento. É conhecida como ANOVA (Analysis Of Variance). Ela permite identificar quais as variâncias relevantes e estabelece meios para estimar seus efeitos. No caso em estudo foi usado a Anova com fator único, pois tem-se um único fator de variação, no caso os analistas. Ela é composta pelos seguintes itens:

Somatório Quadrático Analistas (SQA):

$$SQA = \frac{(\sum^2 \text{analista 1} + \sum^2 \text{analista 2} + \dots)}{X} - \frac{\sum^2 \text{total analistas}}{Y}$$

X = n° de determinações por analista

Y = n° total de determinações feitas pelos analistas.

Σ = somatório das determinações de cada analista.

Somatório Quadrático Total (SQT):

$$SQT = (E_1^2 + E_2^2 + E_3^2 + \dots) - \frac{\sum^2 \text{total analistas}}{Y}$$

E = cada resultado de cada determinação

Y = n° total de determinações feitas pelos analistas.

Somatório Quadrático do Resíduo (erro) (SQR):

$$SQR = SQT - SQA$$

Com bases nestes dados, monta-se a tabela das somas quadráticas (Tabela A.3):

Tabela A.3: Tabela das somas quadráticas

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F calculado	F tabelado
Analista	SQA	n-1	SQA/GL	MQA/MQE	Valor da tabela
Erro	SQR	Diferença: Total – analista	SQR/GL		
Total	SQT	n-1			

Onde, GL = Grau de liberdade que é cada parcela de informação que se pode retirar dos dados (GL= n-1). O grau de liberdade do erro é definido pelo diferença entre o Grau de liberdade total menos o grau de liberdade do Analista e, MQ = Média Quadrática obtida pela divisão dos SQ's pelo grau de liberdade, ou seja, MQA é a variância dos Analistas e o MQR é a variância do Erro.

No caso para Cálculo de Repetibilidade e Reprodutibilidade não interessa os valores do teste F fornecidos pela tabela, pois já é sabido que existe diferença entre os analistas e é esta diferença é que se quer quantificar pelos cálculos de precisão.

□ 4ª - Cálculo das medidas de precisão

O MQ do resíduo corresponde a variância inerente ao processo (medida de erro aleatório), é, portanto, a medida da variação de resultados obtidos por um mesmo analista.

$$MQR = S_r^2 \rightarrow S_r = \sqrt{S_r^2}$$

Pode-se calcular portanto a REPETIBILIDADE:

$$r = t \cdot \sqrt{S_r^2}$$

Como o número de resultados disponíveis é maior que 30, pode-se usar o "t" como constante igual a 2,8.

$$r = 2,8 \sqrt{S_r^2}$$

O MQ Analista corresponde a soma $S_r^2 + 6S_A^2$. Para calcular a variância entre os analistas faz-se:

$$S_A^2 = \frac{MQA - S_r^2}{X}$$

onde X é o nº determinações por analista.

Definindo REPRODUTIBILIDADE como a diferença entre 2 resultados obtidos por analistas diferentes, tem-se:

$$R = t \cdot \sqrt{S_r^2 + S_A^2}$$

Como o número de resultados é maior que 30, podemos usar o “t” como constante igual a 2,8.

$$R = 2,8 \sqrt{S_r^2 + S_A^2}$$

Quando o número de determinações é inferior a 30, recomenda-se para a REPETIBILIDADE usar o t de student tabelado (caso bilateral) pelo Grau de liberdade do Resíduo e para REPRODUTIBILIDADE aplicar a seguinte equação:

$$GL = (n^\circ \text{ de analistas} - 1) \times \left[(n^\circ \text{ de análises por analista} - 1) \times \frac{MQR}{MQA} \right]^2$$

4. Resultados Obtidos

Análise	Repetibilidade	Reprodutibilidade
Vicat GPPS	1,0	1,0

Para demais análises como existe dependência de r e R para cada nível, o resultado é expresso por uma equação devido a variação nas várias concentrações.

MFI GPPS

Produto	Faixa de MFI	Repetibilidade	Reprodutibilidade
A	2,5 – 5,0	0,2	0,4
B	1,7 – 2,5	0,1	0,3
C	7,3 – 13,5	0,6	0,7
D	16,5 – 25,0	1,0	1,0
E	1,3 – 1,7	0,1	0,3

GPC GPPS

Produto	Faixa $M_w \times 10^3$	Repetibilidade	Reprodutibilidade
A	250 – 280	7	11
B	255 – 275	7	11
C	210 – 225	7	10
D	175 – 185	7	9

APÊNDICE B – TROCA TÉRMICA DA CAMISA DOS REATORES

Estimativa da vazão de óleo térmico no circuito da camisa dos reatores.

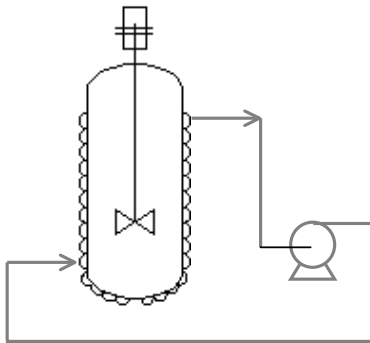


Figura D.1: Esquema do circuito da camisa do reator.

Partindo-se da equação de Bernoulli:

$$\frac{\Delta P}{\rho g} + \Delta z + \frac{\Delta v^2}{2g} - f \frac{L_{eq}}{D} \frac{v^2}{2g} + w_s = 0 \quad (\text{B.1})$$

Com as seguintes considerações:

- Não há variação de energia potencial (sucção/descarga em mesma cota);
- Não há variação de energia cinética (tubulação sem variação de diâmetro);
- Não há trabalho mecânico;
- Variação na energia do sistema somente devido a perda de carga.
- Vazão de óleo térmico = $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (conforme curva bomba)

Chega-se a:

$$\frac{\Delta P}{\rho g} - f \frac{L_{eq}}{D} \frac{v^2}{2g} = 0 \quad (\text{B.2})$$

Propriedades do fluido térmico: $T=138^{\circ}\text{C}$; $\rho = 929 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\mu = 0,001813 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tubulação: Diâmetro= $6,28 \times 10^{-2} \text{ m}$ (tubo com área equivalente à meia cana de diâmetro de 88 mm); $L_{\text{eq}} = 13 \text{ tubos} \times \pi \times D_{\text{reator}} = 127,4 \text{ m}$; $A = 3,10 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

Para se obter o fator de atrito, f , utiliza-se o gráfico de Rouse (Krahl, 2003):
aço carbono com rugosidade relativa de 0,0006:

$$f = 1,73 \times 10^{-2}$$

Características do fluido térmico:

$$c_p \text{ a } 138^{\circ}\text{C} = 1,97 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Para o 1° reator:

$$\Delta T(\text{entre entrada e saída de óleo}) = 16^{\circ}\text{C}$$

Para o 2° reator:

$$\Delta T(\text{entre entrada e saída de óleo}) = 31^{\circ}\text{C}$$

$$\dot{m} = 25 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1} \times 929 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 23225 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

Para o 1° Reator:

$$\dot{Q}_{R1} = 0,73 \text{ GJ}\cdot\text{h}^{-1}$$

Devido à baixa viscosidade da mistura reacional, considerou-se o 1° reator como reator CSTR ideal operando de forma adiabática. Dessa forma, todo o calor perdido pelo óleo térmico corresponde à troca com o meio ambiente.

2° Reator:

Considerando a perda de calor para o meio ambiente na mesma ordem de grandeza do 1° reator

$$\dot{Q}_{R2total} = 1,40 \text{ GJ}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$\dot{Q}_{R2efetivo} = 1,4 - 0,73 = 0,67 \text{ GJ}\cdot\text{h}^{-1}$$