

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO  
TERMO-OXIDATIVA DE FIBRAS DE POLIACRILONITRILA (PAN)  
PRECURSORAS NA FABRICAÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO

Autor: Andrea Milene Apolinário Rosa

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

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

Campinas - São Paulo

Outubro de 1999



1111111111

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
V.	Es.
TOMBO BC/	39978
PROC.	278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13/03/00
N.º CPD	

CM-00137791-2

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

R71m Rosa, Andrea Milene Apolinário  
Modelagem e simulação da etapa de estabilização termo-oxidativa de fibras de poliacrilonitrila (PAN) precursoras na fabricação de fibras de carbono / Andrea Milene Apolinário Rosa.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

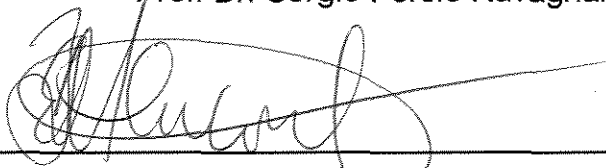
1. Fibras acrílicas. 2. Modelos matemáticos. 3. Simulação (Computadores). I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Andrea Milene Apolinário Rosa e aprovada em 28 de outubro de 1999 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



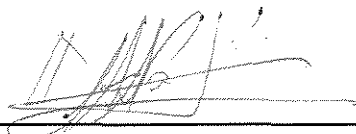
---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



---

Prof. Dr. Edisen Bittencourt



---

Dr. Antônio Pascoal del' Arco Júnior

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Andrea Milene Apolinário Rosa e aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de outubro de 1999.



---

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

*A meus pais Bira e Maria Rosa,  
pela confiança e amor*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani, pelo incentivo, paciência e amizade dispensados ao longo da realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani, pela colaboração no desenvolvimento do modelo matemático.

A todos os meus amigos e familiares pela grande torcida.

Ao meu querido Márcio, pela ajuda, paciência e também por nossos sonhos.

Ao Centro Técnico Aeroespacial (CTA) que foi a base para a realização desta tese.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>III</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1 OBTENÇÃO DA FIBRA PAN PRECURSORA .....	3
2.1.1 <i>Fiação do polímero PAN precursor</i> .....	4
2.2 PRODUÇÃO DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DA POLIACRILONITRILA .....	6
2.2.1 <i>Estabilização termo-oxidativa das fibras precursoras PAN</i> .....	9
<b>3. MÉTODOS MATEMÁTICOS</b> .....	<b>16</b>
3.1 MÉTODO DA COLOCAÇÃO ORTOGONAL .....	17
3.1.1 <i>Colocação ortogonal em problemas com simetria</i> .....	20
3.1.2 <i>Cálculo das Matrizes de Colocação</i> .....	24
3.2 MÉTODO DE RUNGE-KUTTA SEMI-IMPLÍCITO .....	25
<b>4. MODELAGEM DA ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE FIBRAS PAN</b> .....	<b>28</b>
4.1 EQUAÇÕES QUE DESCREVEM A ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DAS FIBRAS PAN: -MODELAGEM DO PROCESSO SEGUNDO DUNHAM E EDIE (1992) .....	29
4.1.1 <i>Interpretação física</i> .....	29
4.1.2 <i>Reações químicas</i> .....	30
4.1.3 <i>Balço de massa</i> .....	31
4.1.4 <i>Balço de energia</i> .....	34
4.2 ORIGEM DAS CONSTANTES DO MODELO .....	37
4.3 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO .....	38
4.3.1 <i>Aplicação da colocação ortogonal nas equações do modelo</i> .....	38

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>4</b>
5.1 MEDIDAS DE TEMPERATURAS NO FEIXE DURANTE A ESTABILIZAÇÃO .....	4
5.2 ANÁLISE DOS MÉTODOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA RESOLUÇÃO DO MODELO .....	4
5.3 SIMULAÇÃO E ESTUDO DAS CONDIÇÕES QUE INFLUENCIAM A ESTABILIZAÇÃO .....	5
5.3.1 <i>Características dos perfis de temperaturas e concentrações em grandes feixes.....</i>	<i>5</i>
5.3.2 <i>Estudo da temperatura isotérmica do forno.....</i>	<i>5</i>
5.3.3 <i>Influência da direção do fluxo de ar.....</i>	<i>5</i>
5.3.4 <i>A Influência da velocidade do fluxo de ar.....</i>	<i>6</i>
5.3.5 <i>Estudo do número de filamentos em um feixe.....</i>	<i>6</i>
5.3.6 <i>As Melhores condições para o modelo da estabilização termo-oxidativa em um forno isotérmico.....</i>	<i>7</i>
5.3.7 <i>Perfis de temperatura do forno modificados.....</i>	<i>7</i>
<b>6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>80</b>
6.1 CONCLUSÕES .....	80
6.2 SUGESTÕES .....	81
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO I: CONSTANTES DO MODELO .....</b>	<b>89</b>



## RESUMO

Os estudos relacionados ao processo de fabricação de fibras de carbono indicam que a etapa de estabilização termo-oxidativa das fibras precursoras é a limitante, envolvendo reações complexas e mudanças na estrutura física das fibras. Com o objetivo de se conhecer melhor a etapa de estabilização e eliminar gastos em testes experimentais, a modelagem e a simulação surgiram para otimizar com eficiência esta etapa.

Apresenta-se neste trabalho uma modelagem matemática para o processo de estabilização. O feixe de fibras de poliacrilonitrila (PAN) é modelado como um sólido homogêneo, com as principais reações químicas de estabilização: a ciclização do grupo nitrila, a desidrogenação da ligação carbono-carbono e a oxidação. As equações que descrevem o modelo são baseadas nas velocidades das reações químicas, nos balanços de massa em espécies reagindo, na difusão de oxigênio radial e na transferência de calor radial no feixe.

O sistema de equações do modelo foi resolvido com a aplicação do Método de Colocação Ortogonal, que discretiza a variável espacial e o Método de Runge-Kutta Semi-Implicito, que integra as equações na dimensão de tempo. Os resultados de concentrações e temperaturas obtidos pela simulação apresentaram um comportamento coerente com os resultados experimentais da literatura. Finalmente, utilizou-se o modelo para verificar os parâmetros que influenciam a estabilização. O processo foi otimizado com boas condições de transferência de calor, menor número de filamentos no feixe ou baixas temperaturas de estabilização.

## ABSTRACT

Studies related to the manufacture of carbon fibers indicate that the thermo-oxidative stabilization of precursor fibers is the slowest step, due to the complex reactions and changes in the physical structure of fibers. In order to know the stabilization step and eliminate expenses in experimental tests, modeling and simulation have been efficiently used to optimize this step.

This work reports a mathematical modeling for the process of stabilization. The bundle of polyacrylonitrile fibers (PAN) is modeled as a homogeneous solid, with the following chemical reactions: cyclization of the nitrile groups, dehydrogenation of carbon-carbon bonds and oxidation. The equations that describe the model are based on the chemical reactions rates, reacting species mass balances, radial mass and heat transfer rate within the bundle.

The resulting system of equations was solved by the Orthogonal Collocation Method, and the Semi-implicit Runge-Kutta Method. The obtained results of concentrations and temperatures presented a coherent behavior with the literature experimental results. Finally, the model has been utilized to find which parameters influence the stabilization, and determine obtaining the best operation conditions.

## NOMENCLATURA

$a$	Coeficientes definidos na equação (3.10)
$A_{j,i}$	Coeficientes matriciais para o cálculo da derivada de primeira ordem de acordo com o método da Colocação Ortogonal
$b_2$	Parâmetro definido na equação (3.36)
$b_{31}$	Parâmetro definido na equação (3.37)
$b_{32}$	Parâmetro definido na equação (3.38)
Biot	Número de Biot para a transferência de calor na superfície do feixe
$B_{j,i}$	Coeficientes matriciais para o cálculo do laplaciano de acordo com o método da Colocação Ortogonal
$c_i$	Coeficientes do polinômio utilizado na Colocação Ortogonal
$C_{j,i}$	Coeficientes matriciais definidos pela equação (3.22)
$C_{O_2}$	Concentração de oxigênio livre no feixe
$C_{O_2x}$	Concentração de oxigênio no ar do forno
$C_{O_2xi}$	Concentração inicial de oxigênio no ar do forno
$c_p$	Capacidade calorífica do feixe
$c_{p,ar}$	Capacidade calorífica do ar
$C_{rep}$	Concentração inicial de unidade repetitiva de acrilonitrila
$D_e$	Difusividade efetiva de oxigênio através do feixe
$d_i$	Constantes definidas na equação (3.14)
$D_{j,i}$	Coeficientes matriciais definidos pela equação (3.23)
$E_1$	Energia de ativação da reação de ciclização
$E_2$	Energia de ativação da reação de desidrogenação
$E_3$	Energia de ativação da reação de oxidação
$E_{j,i}$	Matriz jacobiana definida na equação (3.30)
$e_{n+1}$	Vetor diferença definido na equação (3.41)
fil	Número de filamentos no feixe
$f(x)$	Função genérica
$h$	Coeficiente de transferência de calor na superfície do feixe

H	Passo de integração
I	Matriz identidade
$k_{0,1}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de ciclização
$k_{0,2}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de desidrogenação
$k_{0,3}$	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação de oxidação
$k_1$	Constante de velocidade para a reação de ciclização
$k_2$	Constante de velocidade para a reação de desidrogenação
$k_3$	Constante de velocidade para a reação de oxidação
$k_{ar}$	Condutividade térmica do ar
$k_e$	Condutividade térmica efetiva do feixe
$k_i$	Constante de velocidade para a iniciação da reação
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa na superfície
$l_1$	Vetor definido pela equação (3.31)
$l_2$	Vetor definido pela equação (3.32)
$l_3$	Vetor definido pela equação (3.33)
$M_{ox}$	Peso molecular do oxigênio (16 g / mol)
$M_{rep}$	Peso molecular de uma unidade repetitiva de acrilonitrila (53 g / mol)
N	Números internos de pontos de colocação
Nu	Número de Nusselt para a transferência de calor na superfície do feixe
p	Parâmetro definido na equação (3.35)
$P_N(x)$	Polinômio definido pela equação (3.3)
q	Valor máximo assumido pelo módulo da relação $e_i / \xi_i$
$Q_{j,i}$	Coefficientes matriciais definidos pela equação (3.21)
R	Constante universal dos gases
r	Posição radial no feixe
$R(x,y_N)$	Resíduo definido pela equação (3.4)
$R_1$	Parâmetro definido pela equação (3.39)
$R_2$	Parâmetro definido pela equação (3.40)
Re	Número de Reynolds
$R_f$	Raio do feixe

$R_{fil}$	Raio do filamento individual de precursor
$s$	Fator de forma aplicado na Colocação Ortogonal
$Sh$	Número de Sherwood para a transferência de massa na superfície do feixe
$t$	Tempo
$T_f$	Temperatura do feixe
$T_{fi}$	Temperatura inicial do feixe
$T_x$	Temperatura do forno
$T_{xi}$	Temperatura inicial do forno
$u$	Vetor de temperaturas e concentrações desconhecidas no modelo
$u_\xi$	Derivada primeira parcial de temperaturas e concentrações desconhecidas
$u_{\xi\xi}$	Derivada segunda parcial de temperaturas e concentrações desconhecidas
$v$	Velocidade do fluxo de ar no forno
$V_{consumo}$	Velocidade de consumo de oxigênio por reações químicas
$V_{energia}$	Velocidade de produção de energia por reações químicas
$w_j$	Função de ponderação
$x$	Variável independente
$x_i$	Pontos de colocação ou raízes do polinômio de maior grau
$x_m$	Fração mássica de ligação oxigênio nas fibras não estabilizadas
$y(x)$	Função genérica
$y_{C=C}$	Concentração adimensionalizada de dupla ligação no feixe
$y_{CN}$	Concentração adimensionalizada de grupo nitrila no feixe
$y_N$	Polinômio definido pela equação (3.2)
$y_O$	Concentração adimensionalizada de ligação oxigênio no feixe
$y_{O_2}$	Concentração adimensionalizada de gás oxigênio no feixe
$y_{O_2x}$	Concentração adimensionalizada de gás oxigênio no ar do forno
$y_{O_i}$	Concentração inicial adimensionalizada de ligação oxigênio no feixe

## LETRAS GREGAS

$\rho$	Densidade do feixe
--------	--------------------

$\alpha$	Parâmetro do polinômio de Jacobi
$\beta$	Parâmetro do polinômio de Jacobi
$\theta$	Temperatura adimensionalizada do feixe
$\nabla^2$	Laplaciano
$\rho_{ar}$	Densidade do ar
$\alpha_{ar}$	Difusividade térmica do ar
$\mu_{ar}$	Viscosidade do ar do forno
$\alpha_e$	Difusividade térmica efetiva do feixe
$\rho_f$	Densidade da fibra individual
$\eta_f$	Fração volumétrica do feixe
$\alpha_{fil}$	Difusividade térmica da fibra individual
$\Delta H_1$	Calor de reação para a ciclização
$\Delta H_2$	Calor de reação para a desidrogenação
$\Delta H_3$	Calor de reação para a oxidação
$\alpha_t$	Difusividade térmica
$\epsilon$	Vetor tolerância do método de integração
$\xi$	Posição radial adimensionalizada no feixe

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente utilização de fibras de carbono nas mais diversas aplicações, desde artigos esportivos à estruturas de aeronaves, torna cada vez mais necessário o conhecimento dos fenômenos envolvidos durante o seu processamento.

Comercialmente as fibras de carbono são produzidas pela decomposição térmica de fibras precursoras compostas de copolímeros de poliacrilonitrila (PAN). No processo de fabricação de fibras de carbono, a PAN precursora é primeiramente fiada e estirada para se obter uma orientação preferencial na molécula do polímero, seguindo-se a estabilização em ar e para finalizar a carbonização da fibra estabilizada em atmosfera inerte. A estabilização em ar é a etapa mais complexa na fabricação de fibras de carbono e envolve várias reações químicas, limitando assim o processo.

Os custos atuais das fibras de carbono são elevados, principalmente por causa dos custos na obtenção do produto intermediário (Poliacrilonitrila estabilizada oxidativamente - PANOX) obtido na etapa de estabilização termo-oxidativa, melhorado em relação à química de degradação térmica.

Além de ser um produto intermediário na fabricação de fibras de carbono, atualmente estuda-se a possibilidade de utilizar as fibras de PANOX como reforço em compósitos na fabricação de freios veiculares, devido a restrição na utilização de fibras de asbesto (Aguila, 1999). Torna-se portanto interessante e importante melhorar as condições do processo para se obter as fibras PANOX.

A otimização da etapa de estabilização requer uma significativa quantidade de testes que aumentam os custos e diminuem a confiabilidade do processo. Um estudo desta etapa através da modelagem e simulação pode contribuir para a otimização do processo. Ainda existem poucos estudos envolvendo soluções matemáticas na determinação de composições e temperaturas nas fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa (Grove e Abhiraman,

1992, Dunham e Edie, 1992 e Del'Arco, 1997). A proposta de se acompanhar a estabilização através de um modelo matemático surgiu da tese de doutorado de Del'Arco (1997) desenvolvida na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP em conjunto com o Centro Técnico Aeroespacial (CTA).

O objetivo deste trabalho é estudar a etapa de estabilização termo-oxidativa através de equações que descrevam os fenômenos que ocorrem durante a transformação de PAN em PANOX e com a simulação encontrar as condições ótimas para esta etapa no processo. Apresenta-se uma modelagem matemática para a etapa de estabilização termo-oxidativa, de acordo com o trabalho desenvolvido por Dunham e Edie (1992).

A revisão bibliográfica será apresentada no capítulo 2, no qual descreve-se o processo de obtenção de fibras de carbono a partir da PAN.

No capítulo 3 apresenta-se os métodos matemáticos utilizados na resolução do modelo para a estabilização de feixes de fibras PAN. São eles o método da Colocação Ortogonal e método de Runge-Kutta Semi-implícito.

A modelagem matemática para a estabilização de feixes de fibras PAN e sua resolução serão apresentadas no capítulo 4. As equações que governam o modelo são baseadas nas reações químicas e balanços de massa e energia.

Com a solução destas equações são obtidos os perfis de temperaturas e concentrações em feixes de fibras PAN durante a estabilização. No capítulo 5 apresentam-se as simulações para os perfis de temperaturas e composições e o estudo realizado em parâmetros que influenciam o modelo. A partir deste estudo foi possível verificar as alterações que podem ser feitas para otimizar o processo.

No capítulo 6 serão apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As fibras de carbono são o mais importante produto de carbono produzido e comercializado com sucesso nos últimos 35 anos. Sua alta resistência e rigidez, combinadas com seu leve peso, fazem destas fibras um atrativo para aplicações de alto volume, incluindo artigos esportivos à estruturas de aeronaves. Como outros produtos, as fibras de carbono comerciais devem apresentar consistentes propriedades mecânicas e de transporte, e as propriedades ótimas podem diferir em cada aplicação.

Dependendo de suas origens, as fibras de carbono podem ser agrupadas em três principais categorias: a) as fibras originadas da poliacrilonitrila (PAN), b) as fibras baseadas em piche e c) as fibras obtidas em fase gasosa. Atualmente, as fibras de carbono baseadas em PAN dominam o consumo, contando com cerca de 90 % de todas as vendas do mundo. Por outro lado, a produção comercial de fibras obtidas em fase gasosa ainda está iniciando e para as fibras de carbono baseadas em piche, espera-se um aumento em boa parte do mercado, visto que estas têm um potencial para diminuição de custo, comparada com as fibras baseadas em PAN.

O processo de fabricação de fibras de carbono, a partir da PAN, consiste em três etapas: 1) obtenção da fibra precursora; 2) estabilização em ar; e 3) carbonização da fibra estabilizada em atmosfera inerte.

O objetivo deste capítulo é apresentar de modo geral o processo de obtenção de fibras de carbono baseadas em PAN. A organização do capítulo é a seguinte: a seção 2.1 apresenta a obtenção da fibra PAN a partir do polímero precursor e a seção 2.2 apresenta o processo de obtenção das fibras de carbono a partir da fibra PAN precursora.

### 2.1 Obtenção da Fibra PAN Precursora

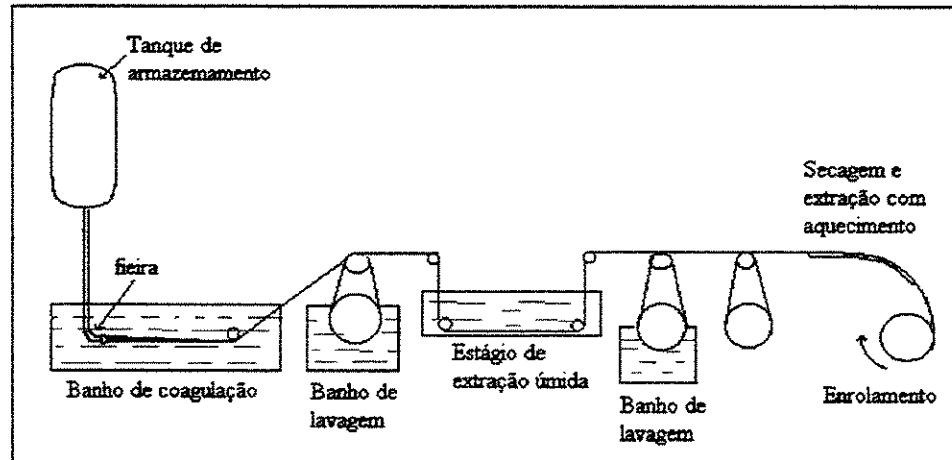
### 2.1.1 Fiação do polímero PAN precursor

Quase todas as fibras comerciais são produzidas usando-se uma das três técnicas seguintes: fiação através de fusão, ou fiação via úmida e fiação via seca. Na fiação sob fusão, o precursor é simplesmente fundido e extrusado através de uma feira. Quando os precursores emergem dos capilares, esfriam e solidificam em forma de fibras. Em fiação via úmida, uma solução concentrada do precursor é extrusada através de uma máquina de fiar em um banho de coagulação. O solvente é mais solúvel no fluido coagulado do que no precursor. Portanto, quando a solução emerge dos capilares da máquina de fiar, o precursor precipita em forma de fibra. A fiação via seca também envolve uma solução concentrada através de uma feira, porém, a solução é extrusada em uma câmara de secagem, na qual, o solvente evapora e o precursor precipita em forma de fibra. O processo de formação de fibra preferido é a fiação através de fusão, pois converte o precursor puro diretamente à forma de fibra e não envolve acréscimo de gastos em reciclagem e recuperação de solvente. Entretanto, as técnicas de fiação via seca e úmida devem ser empregadas se o precursor degrada próximo à temperatura de fusão.

A poliácridonitrila é um polímero atático e linear contendo grupos nitrila pendentes altamente polares. Devido à sua natureza polar, a PAN pura tem uma temperatura de transição vítrea de 120 °C e tende a se decompor antes da fusão. Portanto, fibras precursoras PAN devem ser produzidas pelos processos de fiação seca ou úmida, usando um solvente altamente polar.

As condições de processo, os métodos de fiação, e a natureza química dos monômeros, são algumas variáveis que alteram as propriedades finais da fibra PAN. Embora as fibras PAN possam ser produzidas pelos processos de fiação seca e úmida, a fiação úmida tem sido mais empregada na obtenção de fibras de carbono (Prasad, 1985 e Mukesh e Abhiraman, 1987). A solução usada na fiação úmida consiste de 10 a 30 % em peso de PAN ou copolímero PAN, dissolvida em um solvente polar, como dimetilformamida e dimetilsulfóxido. Esta solução é primeiramente filtrada e então extrusada através de uma

feira em um banho de coagulação (Ram e Riggs, 1972 e Ziabicki, 1976), conforme esquematizado na figura 2.1.



**Figura 2.1: Esquema do processo de fiação úmida usado para produzir fibras PAN precursoras (Ram e Riggs, 1972)**

A velocidade de formação da fibra é controlada pelo ajuste de vários parâmetros, tais como a concentração da solução, a concentração do banho de coagulação, a temperatura do banho e a velocidade de extrusão (Knudsen, 1963). Depois de ser transformada em fibra, a orientação dentro desta é melhorada por estiramento.

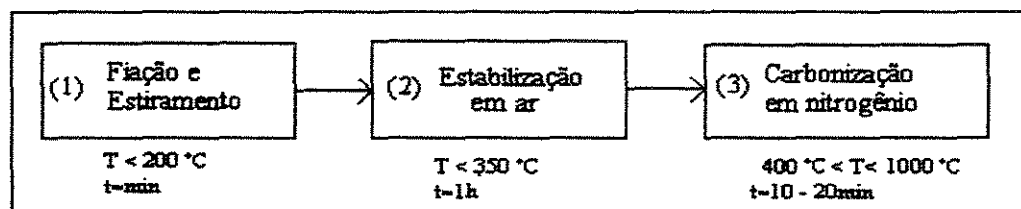
Existem alguns modelos propostos sobre a estrutura da fibra PAN, mas são poucas as conclusões definitivas a este respeito até o momento. Alguns autores (Mukesh e Abhiraman, 1987 e Del' Arco, 1992) descreveram a PAN como uma estrutura fibrilar típica, onde regiões ordenadas e desordenadas estão ligadas ao longo do eixo da fibra.

Como outros processos de fibras comerciais, as propriedades finais são, em grande parte, determinadas pelo material, o processo e as condições usadas para formar a fibra precursora. Etapas posteriores (estabilização e carbonização) apenas refinam e aperfeiçoam a estrutura como fibra. Isto não significa que as propriedades das fibras não possam ser drasticamente alteradas em tratamentos posteriores. No entanto, a estrutura fundamental de

fibra, necessária para desenvolver alta resistência ou alta condutividade térmica, deve ser criada durante a etapa inicial de formação da fibra precursora.

## 2.2 Produção de fibras de carbono a partir da Poliacrilonitrila

Comercialmente, as fibras de carbono são produzidas em feixes de multifilamentos de fibras chamados cabos. Estes cabos contém de 100 a 50000 filamentos individuais, embora acima de 6000 filamentos ocorra uma perda de propriedades para aplicações estruturais como filamento contínuo, restringindo sua aplicação apenas para fibras curtas (feltros e mantas). O processo de produção de fibras de carbono a partir da poliacrilonitrila consiste em três etapas, como indicado na figura 2.2:



**Figura 2.2: Processo de fabricação de fibras de carbono a partir da PAN**

(Fitzer, Frohs e Heine, 1986)

Etapa (1). Estiramento para obter uma orientação preferencial das moléculas do polímero: nesta etapa a PAN precursora fiada é tratada termicamente à 180 °C e submetida a tensão constante, não ocorrendo transformações químicas mas somente uma afixação das cadeias carbônicas.

Etapa (2). Estabilização termo-oxidativa em ar, a tensão constante ou com estiramento adicional: esta etapa compreende uma pré-estabilização e a oxidação, onde primeiramente as cadeias carbônicas abertas e alinhadas, iniciam a formação de cadeias aneladas, sendo o nitrogênio da PAN um dos componentes dos anéis. A temperatura fica em torno de 220 °C em atmosfera oxidante e a massa específica do material aumenta aproximadamente 10%. Em seguida ocorre um tratamento térmico denominado estabilização ou oxidação e é realizado

entre 260 e 300 °C em atmosfera oxidante, com o material anelado reagindo com o oxigênio, alterando sua composição química, porém mantendo os anéis. A massa específica aumenta cerca de 10%, o que torna o precursor estabilizado, ideal para se obter fibra de carbono.

Etapa (3). Carbonização da fibra estabilizada em nitrogênio: esta última etapa ocorre à temperatura acima de 1000 °C em atmosfera inerte, onde são eliminados os demais elementos químicos da fibra, ficando somente carbono com estrutura grafitica. Com a eliminação destes elementos, ocorre uma maior compactação dos anéis, o que é verificado por um aumento da massa específica da ordem de 18 a 25 %.

A figura 2.3 mostra as mudanças na estrutura durante as etapas de conversão da PAN em fibra de carbono. Durante a etapa de estabilização termo-oxidativa, a molécula de cadeia termoplástica é transformada em um polímero anelado infusível, pela ciclização, desidrogenação e oxidação (figura 2.3). Este polímero anelado contém cerca de 8% em peso de oxigênio (Morita et al., 1982 e Fitzner, Heine e Jacoben, 1982). Durante a subsequente carbonização em atmosfera inerte, oxigênio e nitrogênio heterocíclicos são separados e poliaromáticos planares são formados. Todas estas reações de estabilização e carbonização resultam em subprodutos voláteis. A maior parte dos subprodutos formados durante o tratamento de estabilização em ar são água, dióxido de carbono e ácido cianídrico e durante a carbonização são formados principalmente ácido cianídrico, água, amônia, óxido de carbono e nitrogênio (Fitzner, Frohs e Heine, 1986).

Considerando os tempos de residência dos fios em cada uma das três etapas (figura 2.2), pode-se notar que a estabilização é a etapa que consome mais tempo, levando mais de uma hora. A meta industrial é alcançar uma redução de custo para o processamento, por um aumento da taxa de fabricação, principalmente na etapa de estabilização.

As propriedades mecânicas das fibras de carbono são fortemente dependentes da orientação das cadeias carbônicas. A obtenção desta melhor orientação, depende

fundamentalmente da sistemática utilizada durante as várias etapas da conversão do precursor PAN. Um efetivo aumento do módulo de elasticidade da fibra de carbono pode ser obtido no pré-estiramento da PAN, pois as cadeias carbônicas estarão melhor alinhadas nas demais etapas do processo.

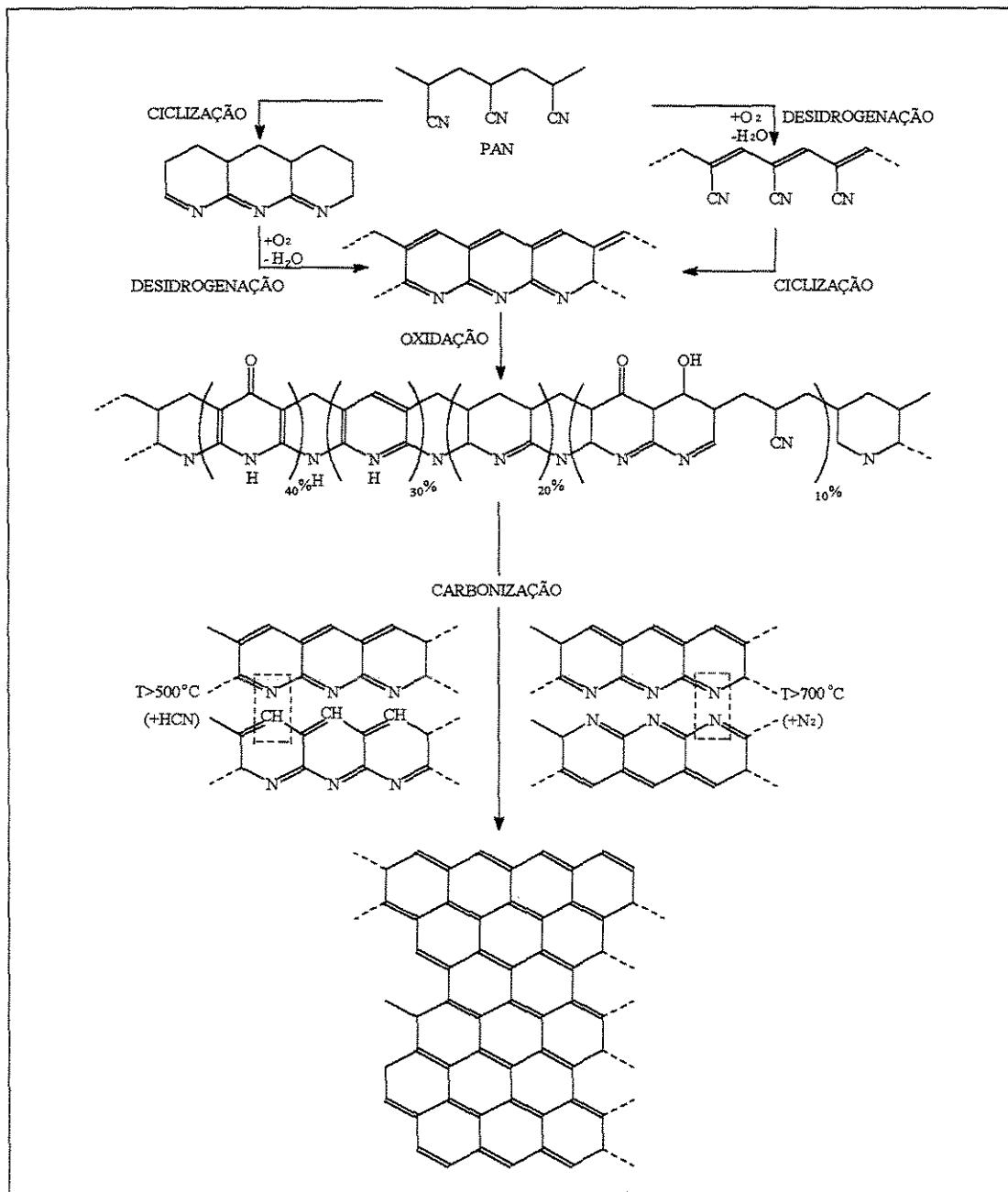
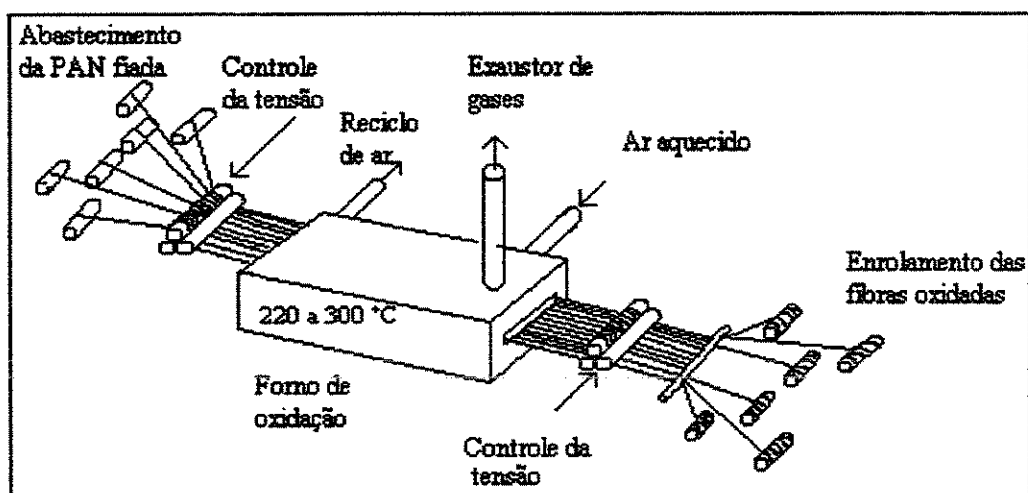


Figura 2.3: Mecanismos da química de estabilização e subsequente carbonização (Morita et al., 1982).

### 2.2.1 Estabilização termo-oxidativa das fibras precursoras PAN

A estabilização termo-oxidativa é uma etapa bastante crítica e cara no processo de fabricação de fibras de carbono. As fibras precursoras devem ser estabilizadas por uma hora e meia à duas horas em fornos com temperaturas, fluxo de ar, e tensões cuidadosamente controlados (figura 2.4). Como as reações de estabilização são exotérmicas, o controle da temperatura do feixe é fundamental. Se a temperatura é muito baixa, as reações são lentas e podem resultar em estabilização incompleta, gerando propriedades pobres nas fibras de carbono. Se a temperatura é demasiadamente alta, a fibra pode superaquecer e fundir, ou mesmo queimar.



**Figura 2.4:** Esquema do forno comercial para a etapa de estabilização de fibras PAN.  
(Edie e Diefendorf, 1993)

Condições apropriadas, tais como, taxa de aquecimento, tempo, temperatura de aquecimento e difusão do oxigênio, devem ser estabelecidas para a otimização da etapa de estabilização. Estas condições ainda são obtidas por tentativa e erro, e dependem muito da estrutura e propriedades do polímero precursor. Desta forma, a otimização desta etapa requer um significativa quantidade de testes que devem ser repetidos à cada novo precursor, aumentando os custos do processo e diminuindo a confiabilidade. Modelos matemáticos,

combinados com constantes de velocidade das reações durante a estabilização, foram propostos para indicar as condições ótimas de temperatura e composições para as fibras, eliminando portanto custos com testes experimentais (Grove e Abhiraman, 1992, Dunham e Edie, 1992 e Del' Arco, 1997).

Existem algumas alternativas para o tratamento de calor durante a estabilização, a estabilização isotérmica, que foi o primeiro método para produzir fibras de carbono em um processo contínuo, e é a que consome mais tempo. A segunda alternativa constitui-se de um aumento, em etapa, da temperatura de estabilização. Esta é usada industrialmente, tendo seqüência de fornos ou seções separadas em um forno (Toray Industries, 1975 e Toray Beslon, 1981). A última alternativa apresenta o uso de uma etapa de estabilização com aumento da temperatura ao longo de um forno tubular (Fitzer, Gkogkidis e Jacoben, 1982).

Uma série de reações complexas podem ocorrer durante a estabilização oxidativa, acompanhadas por mudanças na estrutura física das fibras. Uma fibra impropriamente estabilizada não pode ser processada à altas temperaturas de carbonização, dentro da boa qualidade para fibras de carbono. Apesar das várias ferramentas analíticas disponíveis, tais como, espectroscopia no infravermelho (FTIR), análises térmicas (TA), cromatografia de permeação em gel (GPC), etc., a química de estabilização oxidativa das fibras de PAN não é completamente compreendida. A complexidade surge da combinação de um grande número de reações possíveis, iniciadas por espécies de copolímeros e pela difusão de oxigênio no sistema e ainda uma estrutura sólida que muda, como resultado da mobilidade do segmento e conversão química.

A aplicação de tensão durante a oxidação do precursor é importante na prevenção da relaxação das cadeias e subsequente perda de orientação durante o processo de formação de ligações cruzadas, onde ocorrem alterações químicas e físicas na estrutura das cadeias poliméricas (Kollerbach, 1982, Mukesh e Abhiraman, 1987 e Tse-Haoko, 1993).



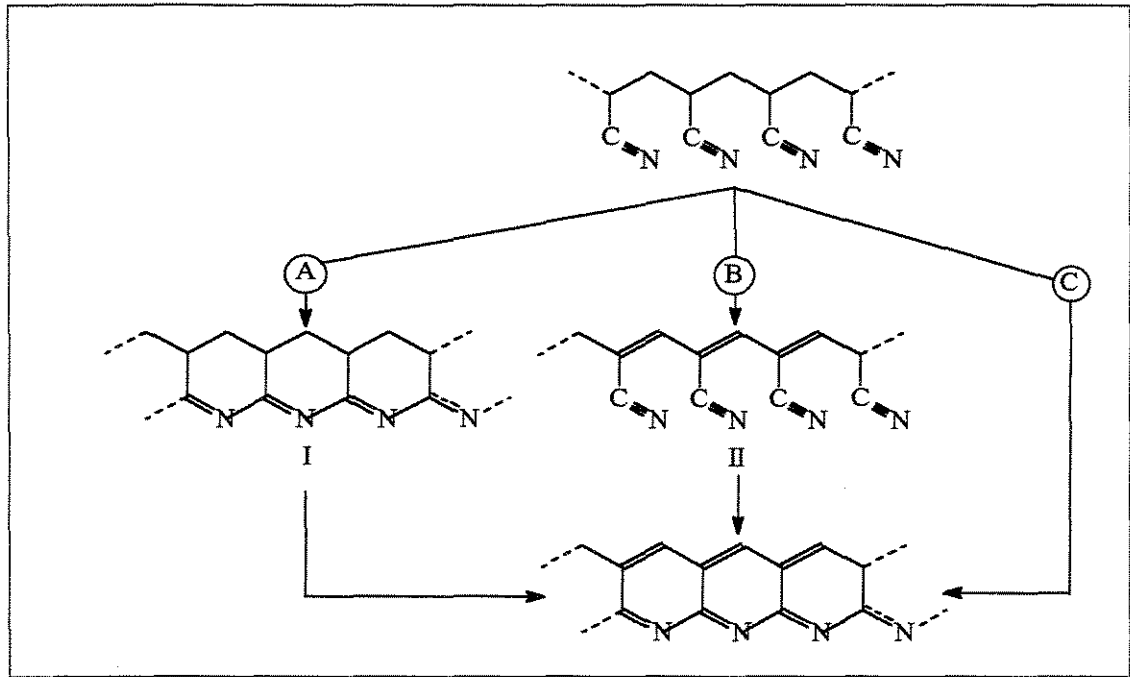
Considera-se uma fibra como adequadamente estabilizada quando o teor de oxigênio está na faixa de 14 a 20 % (Toho Beslon, 1978), para valores acima destes pode ocorrer deterioração da fibra, com perda de qualidade da fibra de carbono. O tempo de residência e a temperatura são fatores determinantes do processo de estabilização.

Várias pesquisas foram desenvolvidas nas décadas de 50 e 60 para o esclarecimento das reações sofridas pela PAN, durante a estabilização. Muitos mecanismos de reações foram sugeridos na literatura para explicar as complexas mudanças que ocorrem durante a estabilização, com conflitos entre reações cruzadas e ciclização. Bashir (1991) apresentou uma revisão cronológica destes mecanismos.

Em 1953 (US Pat. 2 913 802, 1953/1959) já se referiam à uma característica reação exotérmica que ocorre na PAN durante o tratamento de calor entre 240 a 350 °C; entretanto, só no final dos anos 60 é que este comportamento exotérmico foi referido como ciclização do precursor PAN (Reich, 1968, Turner e Johnson, 1969 e Grassie e McGuchan, 1970, 1971). Esta reação exotérmica é observada em vácuo (Kaesche-Krischer, 1965 e Grassie e McGuchan, 1970), bem como em gases inertes, como nitrogênio (Kaesche-Krischer, 1965, Grassie e McGuchan, 1970, 1971, Fitzer e Müller, 1972, Grassie e McGuchan, 1972) e também em ar e oxigênio (Kaesche-Krischer, 1965, Grassie e McGuchan, 1970, 1971, Danner e Meybeck, 1971, Fitzer e Müller, 1972, Grassie e McGuchan, 1972) e dependem das temperaturas de tratamento (Hay, 1968 e Uchida et al, 1971) e da natureza dos polímeros (Thompson, 1966 e Ulbricht e Makschin, 1969).

Como proposto na literatura, os mais importantes tipos de reações que ocorrem durante o tratamento térmico de estabilização são as reações de ciclização, que transformam o polímero linear em um polímero anelado, pela polimerização dos grupos nitrila, as reações de desidrogenação, que podem ocorrer no polímero não ciclizado, bem como nos anéis heterocíclicos condensados e as reações de oxidação que acontecem durante um estágio do tratamento de calor, deixando os polímeros anelados com muitos grupos funcionais.

Vários pesquisadores na década de 80 resumiram as extensas referências bibliográficas que relacionam o curso das reações de estabilização (Kollerbach, 1982, Fitzer, 1983 e Mukesh e Abhiraman, 1987). Discute-se três possibilidades para a seqüência temporal do curso das duas reações parciais mais importantes, a ciclização e a desidrogenação, sem considerar a incorporação de oxigênio na macromolécula, ilustrada na figura 2.5.



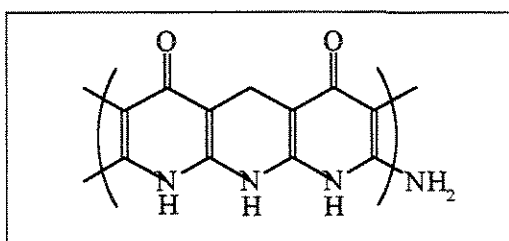
**Figura 2.5: Modelo da seqüência temporal das reações na estabilização de fibras PAN (Kollerbach, 1982)**

- A. Inicialmente a ciclização e depois a desidrogenação (La Combe, 1957, Grassie e Hay, 1962, Takata, 1963, Drabikin et al 1964, Takata, Hiroi e Taniyama, 1964, Peebles e Brandrup, 1966, Exner, Marwitz e De Benneville, 1966, Liepins, Campbell e Walker, 1968 e Braun e Aziz El Sayed, 1969).
- B. Inicialmente a desidrogenação e depois a ciclização (Jellinek e Batien, 1961, Conley e Bieron, 1963, Berlin, Dubinskaya e Moskovskij, 1964 e Fester, 1965).

C. Simultaneamente a ciclização e desidrogenação (Houtz, 1950, Burlant e Parsons, 1956, Shindo, 1961, Maklakov e Pimenov, 1964, Miyamichi et al, 1966, Monahan, 1966, Watt e Johnson, 1968, Ulbricht e Makschin, 1971, Grassie e McGuchan, 1971 e Danner e Meybeck, 1971).

A estrutura fundamental formada em todos os casos é de um polímero heteroaromático anelado. Foi constatado que em parte, as reações são fortemente influenciadas pela variação dos polímeros precursores, como por exemplo, por comonômeros, pelo método de polimerização e peso molecular ou ainda pelo agente de reação (Kollerbach, 1982, Mukesh e Abhiraman, 1987 e Peebles et al., 1990).

A maioria dos autores apoiam a hipotética seqüência de reação onde a ciclização primária precede a desidrogenação oxidativa, e os estudos fundamentam-se nas análises dos produtos sólidos intermediários. Assim, puderam confirmar, através de análises de infravermelho, o principal tipo de ligação de oxigênio, representada esquematicamente na figura 2.6 (Kollerbach, 1982, Bashir, 1991).



**Figura 2.6- Representação da estrutura da PAN estabilizada (Kollerbach, 1982).**

Em razão da estabilidade termodinâmica e da natureza atática da PAN, o comprimento da seqüência pode ser de no máximo seis anéis, e podendo atingir um grau máximo de ciclização de cerca de 80 %. Contudo, até hoje não se dispõe de uma concepção única do complexo mecanismo químico de estabilização (Kollerbach, 1982, Mukesh e Abhiraman, 1987). Não se deve também esperar uma solução universalmente aceita para o futuro, visto

que se trata de uma reação sólido-gasosa, cujo progresso temporal é controlado pela difusão.

Na fabricação de fibras de carbono, a estabilização é a etapa mais lenta, e portanto, a mais crítica. A investigação de possibilidades de aceleração dessa fase do processo foi, ao lado do esclarecimento do curso da reação, objeto de muitas pesquisas.

Em uma série de trabalhos, Grassie e McGuchan (1970, 1971, 1972) encontraram uma iniciação lenta da ciclização de poliacrilonitrila em função de impurezas, pontos defeituosos ou grupos finais.

Através da difusão de oxigênio, a ciclização pode avançar rapidamente por meio de um mecanismo de radical livre. Comonômeros como acrilato de metila ou metacrilato de metila, causam aceleração na iniciação. Contudo, o mais relevante é que retardam o progresso da reação de ciclização e com isso distribuem melhor o acúmulo de calor da reação exotérmica (Kollerbach, 1982). Grassie (1977) detectou, em pequenas quantidades, que comonômeros ácidos, especialmente ácido itacônico, tem uma forte influência sobre a iniciação. Ele propõe para estes copolímeros de PAN, um mecanismo iônico ou misto radical iônico, incluindo-se os grupos carboxila nas regiões ciclizadas.

Watt e colaboradores (1974) confirmaram esse efeito de aceleração no exemplo do ácido itacônico, através de análises comparativas da estabilização de fibras de PAN com 6 % de acrilato de metila e 1 % de ácido itacônico e fibras Orlon com 6 % de acrilato de metila com ou sem tratamento térmico preliminar no vácuo.

Morita e colaboradores descreveram em uma série de patentes (Japan Patent 47-21906, 47-29932, 47-36461, Brit. Patent 12-82500), um copolímero contendo grupos carboxila que revela reações de estabilização aceleradas, de modo semelhante ao qual é atribuído um mecanismo de ciclização itacônico, apropriado para a produção de fibras de carbono em função da favorável distribuição de calor.

Além disso, encontra-se na literatura patentes com descrições de diversos agentes de aceleração de reação para a estabilização. Estudos da década de 70 descrevem soluções de ácidos de Lewis, por exemplo  $\text{SnCl}_4$ , que como agentes de estabilização, aceleram a ciclização e ao mesmo tempo provocam uma excelente evolução de calor (Kollerbach, 1982).

A geração de calor, o consumo de nitrila e a absorção de oxigênio são manifestações experimentais das transformações químicas que ocorrem durante a etapa de estabilização. As referências bibliográficas sobre a cinética de estabilização são relativamente escassas, trabalhos de Kollerbach (1982) e Fitzer (1983) indicam medidas de energia de ativação da ciclização e constantes de velocidade para a reação de ciclização, estas foram de primeira ordem com respeito ao consumo de grupos nitrila. Collins, Thomas e Williams (1988) concluíram que a geração de calor, o consumo de nitrila e a absorção de oxigênio são fenômenos cineticamente isomórficos, no sentido de serem representados pelo mesmo mecanismo de processo, que podem ser descritos por duas consecutivas estruturas cinéticas de primeira ordem.

Depois de estabilizada, a fibra PAN é carbonizada à temperatura de 1000 a 1500 °C em atmosfera inerte (Thorne, 1985 e Edie e Diefendorf, 1993). Durante esta etapa, a maior parte dos elementos não carbônicos na fibra são volatilizados na forma de metano, hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amônia e vários outros gases (Riggs, Shuford e Lewis, 1982, Fitzer, Heine e Metzler, 1986). A eliminação destes componentes diminuem a massa da fibra de 55 a 60 % em peso. Como resultado a fibra reduz em diâmetro. As fibras de carbono com diâmetros menores são uma característica da alta redução de massa da PAN durante o processamento.

### 3. MÉTODOS MATEMÁTICOS

Os fenômenos físicos e químicos envolvidos em um sistema podem ser modelados por equações que representam estes fenômenos e apresentam a característica de depender da evolução do tempo e da influência das condições iniciais e de contorno. Quando se confronta com um modelo expresso na forma de equações, deve-se decidir qual o método mais adequado na sua solução.

Neste capítulo serão apresentados os métodos utilizados na resolução do modelo matemático para a representação da etapa de estabilização termo-oxidativa do feixe de fibras PAN. São eles o método da Colocação Ortogonal (Villadsen, 1970) e método de Runge-Kutta Semi-implícito (conforme Michelsen, 1976).

O método de Colocação aplicado a um sistema de equações diferenciais parciais pode transformá-las em um sistema de equações diferenciais ordinárias. O problema, antes de condição de fronteira, passa a ser apresentado por um problema de valor inicial. O método de integração de Runge-Kutta Semi-implícito é então aplicado para a resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias.

Problemas simétricos são muito comuns em Engenharia Química, tais como difusão de massa e calor em partículas catalíticas, perfis de velocidade em dutos circulares, etc. Os sistemas físicos tem uma propriedade simétrica natural, que pode ser usada como vantagem na solução aproximada de modelos matemáticos. Deste modo, os polinômios escolhidos devem satisfazer a esta característica.

Os balanços de massa e energia que descrevem o modelo de feixe na etapa de estabilização oxidativa formam um conjunto de equações diferenciais parciais parabólicas não lineares pois o feixe é encarado como um reator tubular homogêneo. Generalizado na forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(\zeta, t, u, u_{\zeta}, u_{\zeta\zeta})$$

onde  $t$  é o tempo de estabilização,  $\xi$  é a posição radial adimensionalizada,  $u(t, \xi)$  é o vetor de composições e temperaturas desconhecidas no feixe da PAN,  $f$  é um vetor função formado no modelo de equações,  $u_\xi$  é uma notação abreviada para  $\partial u / \partial \xi$ , e  $u_{\xi\xi}$  é  $\partial^2 u / \partial \xi^2$ . Equações desta forma podem ser resolvidas por uma variedade de métodos, entre estes estão técnicas de Diferenças Finitas, métodos de Elementos Finitos de Galerkin ou Ritz e o método da Colocação Ortogonal.

Quando há somente uma dimensão de espaço, como nas equações do modelo de feixe, o método da Colocação Ortogonal é especialmente usado com um método de integração. O método de Colocação Ortogonal é aplicado para tornar discreta a variável espacial ( $\xi$ ) e o método de Runge-Kutta Semi-implícito integra implicitamente as equações na dimensão de tempo,  $t$ .

A organização do capítulo é a seguinte: a seção 3.1 apresenta o método da Colocação Ortogonal e a seção 3.2 apresenta o método de Runge Kutta Semi-implícito.

### 3.1 Método da Colocação Ortogonal

O método da Colocação é um dos métodos dos resíduos ponderados para aproximação polinomial de funções incógnitas. No método para problemas de contorno, a solução aproximada é especificada como uma série de polinômios ortogonais que satisfazem as condições de contorno, sendo os pontos de colocação as raízes do polinômio de maior grau. O ideal é que os pontos sejam tomados automaticamente, evitando assim uma escolha arbitrária e inadequada. Ao se aplicar o método, as equações diferenciais parciais se transformam em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, ou, se partindo de equações diferenciais ordinárias, em um conjunto de equações algébricas. No método da Colocação Ortogonal três características são importantes:

- A função tentativa é tomada como uma série de polinômios ortogonais.
- Os pontos de colocação são raízes do polinômio de maior grau.

- Os valores das variáveis dependentes são funções do valor da solução nos pontos de colocação.

A principal vantagem deste método é que ele permite uma considerável redução da ordem do modelo, resolvendo eficientemente o problema quando comparado a outros métodos, além de apresentar uma formulação simples, implicando em um menor tempo computacional e quantidade de memória necessária para a execução do programa computacional. Outra vantagem consiste em ter um mínimo de escolhas arbitrárias a se fazer. Basicamente, o método se desenvolve nas seguintes etapas:

- Definição da família de polinômios ortogonais;
- Determinação dos pontos de colocação;
- Determinação dos coeficientes da matriz dos pontos de colocação;
- Determinação da solução aproximada do problema.

A função original do problema é tomada como uma série de polinômios ortogonais, cujos coeficientes são determinados nos pontos de colocação, os quais são os zeros do polinômio de maior grau. Para uma equação diferencial:

$$G(y^m, y^{m-1}, \dots, y', y, x) = 0 \quad (3.1)$$

uma forma comum para a solução aproximada é:

$$y_N = \sum_{i=0}^N c_i x^i \quad (3.2)$$

ou

$$P_N(x) = \sum_{i=0}^N c_i x^i \quad (3.3)$$

com grau  $N$  e ordem  $N+1$ .



Devido à aproximação da equação (3.2) por um polinômio como a equação (3.3), erros são introduzidos na solução, chamados de “resíduos”, que são a diferença entre a solução real e a solução aproximada para cada valor de  $x$ :

$$R(x, y_N) = g(y^m, y^{m-1}, \dots, y_N', y_N, x) \quad (3.4)$$

Na determinação dos coeficientes  $c_i$  do polinômio são levadas em conta as condições de contorno originais. Para se ter a melhor solução aproximação possível, o resíduo  $R(x, y_N)$  é calculado de acordo com o critério de minimização estabelecido, devendo a integral ponderada dos resíduos, no intervalo de colocação  $(a, b)$ , satisfazer a:

$$\int_a^b w_j R(x, y_N) dx = 0 \quad (3.5)$$

A função peso ou função de ponderação  $w_j$  é quem determina os vários tipos de polinômios, sendo a função Delta de Dirac a escolhida neste trabalho, por ser empregada em colocação:

$$W(x) = \delta(x - x_i) \quad (3.6)$$

Suas propriedades genéricas são:

$$\delta(x - x_i) = 0, \quad x \neq x_i$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_i) f(x) dx = f(x)$$

Das equações (3.5) e (3.6) combinadas tem-se:

$$\int_a^b \delta(x - x_i) R(x, y_N) dx = R(x, y_N) = 0 \quad (3.7)$$

Os resíduos calculados nos pontos de colocação se anulam e a função polinomial se iguala à função original do problema nesses pontos. Os coeficientes do polinômio são determinados devido a imposição de que os resíduos avaliados nos pontos de colocação sejam nulos.

A determinação da família de polinômios ortogonais e seus coeficientes é feita aplicando-se a seguinte condição de ortogonalidade:

$$\int_a^b w(x) P_{j-1}(x) P_N(x) dx = 0 \quad (3.8)$$

onde  $w(x)$  é a função de ponderação ( $\geq 0$ ).

Para isso, é imposta a condição de que  $P_N$  seja ortogonal a cada  $P_{j-1}$ , com  $j=1, \dots, N$ . Os pontos de colocação ( $x_i$ ), uma vez encontrados os polinômios ( $P_0, P_1, \dots, P_N$ ), são as raízes do polinômio de maior grau. Os polinômios de grau inferior irão compor a expansão da solução. A ortogonalidade na equação (3.8) assegura que os zeros de  $P_N(x)$  sejam reais, distintos e localizados no intervalo entre  $a$  e  $b$ . Neste trabalho serão utilizados os polinômios de Jacobi, conforme Villadsen (1970), que são ortogonais no intervalo  $[0,1]$ . Os pontos de colocação serão tomados como as raízes do polinômio de Jacobi  $P_N^{(\alpha, \beta)}$  ou simplesmente  $N$  ( $\alpha, \beta$ ), dado por:

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.9)$$

### 3.1.1 Colocação ortogonal em problemas com simetria

Seja um sistema simétrico com a solução no intervalo de  $0 \leq x \leq 1$  e simetria em torno de  $x=0$ , a escolha para a solução, considerando a condição de contorno, deve ser uma função simétrica de  $x$ , isto é, uma função de expoentes pares. Para satisfazer esta exigência, assume-se que os polinômios ortogonais sejam funções de  $x^2$  e procura-se incluir esta informação na função tentativa, ou seja:

$$y(x^2) = y(1) + (1 - x^2) \sum_{I=1}^N a_I P_{I-1}(x^2) \quad (3.10)$$

onde  $N$  é o número de pontos internos de colocação. Os polinômios ortogonais da equação (3.10) são construídos usando a condição de ortogonalidade de Jacobi. Ou seja:

$$\int_0^1 (1 - z)^\alpha z^\beta P_k(z) P_N(z) dz = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.11)$$

substituindo  $z = x^2$ ,  $dz = 2x dx$ , tem-se

$$\int_0^1 (1 - x^2)^\alpha (x^2)^{\beta+1} P_k(x^2) P_N(x^2) dx = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.12)$$

Desta forma, com a equação (3.12) pode-se construir a série de polinômios ortogonais pares. Chamando  $\alpha = 2\beta+2$ , a equação (3.12) pode ser escrita como:

$$\int_0^1 (1 - x^2)^\alpha P_k(x^2) P_N(x^2) x^s dx = 0 \quad k = 0, 1, \dots, N-1 \quad (3.13)$$

Os valores para  $s(= 2\beta+2)$  são 1, 2 e 3 para geometrias plana, cilíndrica e esférica, respectivamente. Filayson (1980), recomenda o uso de  $\alpha=1$  para aproximações de ordem baixa, enquanto que para muitos problemas de engenharia química, a convergência é mais rápida para  $\alpha=0$ .

Uma vez definidos os polinômios da solução aproximada (equação(3.10)), esta pode ser rearranjada para a seguinte forma:

$$y = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x^{2i-2} \quad (3.14)$$

A solução tentativa é avaliada nos pontos de colocação:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x_j^{2i-2} \quad (3.15)$$

A equação (3.14) fornece N+1 constantes (d<sub>i</sub>). Como os pontos x são facilmente obtidos das raízes do polinômio de grau N, N constantes (d<sub>i</sub>) são determinadas nestes pontos de colocação (equação (3.15)), como necessita-se de N+1 equações, a outra é dada pela condição de contorno superficial em x = 1. O ponto x = 0 não é incluído devido a condição de simetria, e esta informação já está embutida na definição da solução aproximada.

Os operadores gradiente e laplaciano para a equação (3.14) avaliados nos pontos de colocação são:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_j} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) x_j^{2i-3} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (3.16)$$

$$\left. \nabla^2 y \right|_{x_j} = \frac{1}{x^{s-1}} \frac{d}{dx} \left( x^{s-1} \frac{dy'}{dx} \right) \Big|_{x_j} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) [(2i-3) + s-1] x_j^{2i-4} \quad (3.17)$$

Escrevendo na forma matricial, tem-se então:

$$y = Qd \quad (3.18)$$

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{C}d \quad (3.19)$$

$$\nabla^2 y = \mathbf{D}d \quad (3.20)$$

onde,

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \quad (3.21)$$

$$C_{ji} = (2i - 2)x_j^{2i-3} \quad (3.22)$$

$$D_{ji} = (2i - 2)[(2i - 3) + s - 1]x_j^{2i-4} \quad (3.23)$$

onde  $\mathbf{Q}$ ,  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{D}$  são matrizes  $(N+1)(N+1)$ . Pode-se então escrever o gradiente e o laplaciano como:

$$\frac{dy}{dx} = \mathbf{C}\mathbf{Q}^{-1}y = \mathbf{A}y \quad (3.24)$$

$$\nabla^2 y = \mathbf{D}\mathbf{Q}^{-1}y = \mathbf{B}y \quad (3.25)$$

ou,

$$\frac{dy}{dx}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} A_{j,i}y(x_i) \quad (3.26)$$

$$\nabla^2 y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} B_{j,i}y(x_i) \quad (3.27)$$

Assim as derivadas ficam expressas em termos do valor da função nos pontos de colocação. Os operadores para  $j = N+1$  não são necessários quando a condição de contorno

é de simetria, mas são úteis quando a condição de contorno não é a de simetria, pois envolve derivada no contorno. Neste ponto, o contorno é também um ponto de colocação e os cálculos tornam-se um método de colocação misto.

Portanto, a resolução de uma equação diferencial consiste em aproximar as derivadas da função por somatórios ponderados dos valores da função nos pontos de colocação. A derivada para um determinado ponto de colocação é expressa em termos da solução de todos os pontos de colocação. Os coeficientes  $A_{j,i}$  e  $B_{j,i}$  são facilmente calculados, pois só dependem dos pontos de colocação para serem determinados. Em Villadsen (1970), encontram-se algoritmos e subrotinas para o cálculo desses coeficientes. Uma explicação mais detalhada das técnicas apresentadas nesta seção pode ser encontrada nas publicações de Villadsen (1970), Villadsen e Michelsen (1978) e Finlayson (1980)

O programa de computador DMATA, desenvolvido por Ravagnani (1988), é utilizado neste trabalho para a determinação das raízes do polinômio e as subrotinas encontradas em Villadsen (1970) são utilizadas para determinar as matrizes  $A_{j,i}$  e  $B_{j,i}$ , em função do número de pontos internos de colocação e dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  do polinômio de Jacobi.

### 3.1.2 Cálculo das Matrizes de Colocação

Para calcular as matrizes de colocação ortogonal a partir das raízes dos polinômios ortogonais, aplica-se o seguinte roteiro:

1. Ler  $N$
2. Calcular as raízes  $x$ .
3. Calcular as matrizes  $Q$ ,  $C$ ,  $D$ , usando as equações [(3.21),(3.22) e (3.23)].
4. Inverter  $Q$ .
5. Calcular as matrizes  $A$ ,  $B$ , usando as equações [(3.24) e (3.25)].
6. Imprimir os resultados.

### 3.2 Método de Runge-Kutta Semi-implícito

Será utilizada a versão do método de Runge-Kutta de terceira ordem modificado por Michelsen (1976) com a inclusão de um procedimento para o ajuste do passo de integração a cada iteração.

Consideremos o sistema a ser integrado:

$$\frac{d(y)}{dt} = f(y) \quad (3.28)$$

cuja condição inicial é dada por :

$$y(t = 0) = y_0 \quad (3.29)$$

e sendo o jacobiano  $E$  dado por :

$$E_{j,i} = \left( \frac{\partial f_j}{\partial y_i} \right)_{y_n} \quad (3.30)$$

A solução  $y_{n+1}$ , para  $t_n + H$  é obtida a partir de:

$$l_1 = H(I - HpE)^{-1} f(y_n) \quad (3.31)$$

$$l_2 = H(I - HpE)^{-1} f(y_n + b_2 l_1) \quad (3.32)$$

$$l_3 = (I - HpE)^{-1} (b_{31} l_1 + b_{32} l_2) \quad (3.33)$$

$$y_{n+1} = y_n + R_1 l_1 + R_2 l_2 + l_3 \quad (3.34)$$

onde :

$$p^3 - 3p^2 + \frac{3}{2}p - \frac{1}{6} = 0 \quad p = 0,4345... \quad (3.35)$$

$$b_2 = 0,75 \quad (3.36)$$

$$b_{31} = -\frac{1}{6p}(8p^2 - 2p + 1) \quad (3.37)$$

$$b_{32} = -\frac{2}{9p}(6p^2 - 6p - 1) \quad (3.38)$$

$$R_1 = \frac{11}{27} - b_{31} \quad (3.39)$$

$$R_2 = \frac{16}{27} - b_{32} \quad (3.40)$$

Para o cálculo do passo de integração utiliza-se o algoritmo descrito a seguir.

Inicialmente o problema é integrado usando-se o passo de integração pré-determinado,  $H$ . O vetor solução encontrado é definido como sendo  $y_{n+1}(H)$ . Em seguida, realiza-se a mesma integração em duas etapas com passo igual a  $0,5 H$ . Com este procedimento será encontrada a solução  $y_{n+1}(H/2)$ . Calcula-se então a diferença entre as soluções :

$$e_{n+1} = y_{n+1}(H/2) - y_{n+1}(H) \quad (3.41)$$

e o vetor diferença  $e$  é comparado com o vetor de tolerância preestabelecido,  $\epsilon$ .



Definindo  $q$  como o máximo valor assumido pelo módulo da relação  $e_i/\xi_i$ , e se  $q$  for menor do que a unidade, o vetor solução é refinado através da expressão :

$$y_{n+1} = y_{n+1}(H/2) + \frac{1}{7} e_{n+1} \quad (3.42)$$

Caso  $q$  seja maior que a unidade, a integração a partir de  $t_n$  é repetida utilizando-se agora os passos de integração  $H/2$  e  $H/4$ .

Uma vez aceito o resultado da integração, o passo proposto para a próxima iteração é dado por :

$$H_{n+1} = H_n \text{ Min } [(4q)^{-0,25}, 3] \quad (3.43)$$

o que permite acelerações para valores de  $q$  menores que 0,25.

#### 4. MODELAGEM DA ETAPA DE ESTABILIZAÇÃO TERMO-OXIDATIVA DE FIBRAS PAN

A transformação da PAN em PANOX é feita por meio de sucessivos tratamentos térmicos, e é exigido um rígido controle das condições de processo para que a estabilização oxidativa ocorra de modo que a PANOX obtida possua características físicas, químicas, estruturais e morfológicas adequadas para sua conversão em fibras de carbono (Johnson, Oates e Crawford, 1974, Watt e Johnson, 1975, e Jacobsen, 1981).

Até o presente momento, poucos são os estudos envolvendo soluções matemáticas na determinação de composições e temperaturas na fibra PAN, durante a estabilização termo-oxidativa. Grove e Abhiraman (1992) sugeriram que na determinação da composição em fibras de PAN, o processo termo-oxidativo ocorre como sendo um sistema linear, no qual a fibra contém no seu interior um componente genérico e um componente externo (oxigênio da atmosfera) que difunde para o interior da mesma, promovendo alterações na sua constituição através de reações químicas. Dunham e Edie (1992) incluíram ainda transferência de calor ocorrendo em grandes feixes de fibras PAN, determinando temperaturas e composições no feixe precursor. Mais recentemente, Del' Arco (1997) obteve soluções matemáticas na determinação de oxigênio difundido e reagido na fibra PAN, após a estabilização oxidativa.

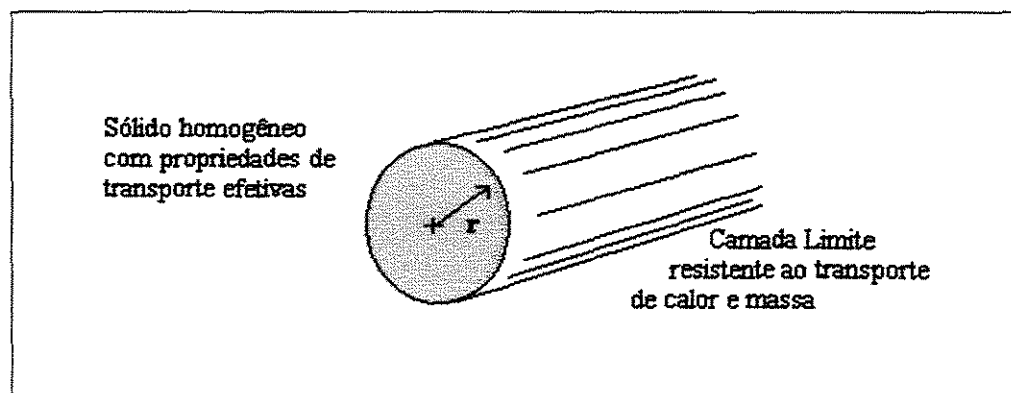
Neste capítulo apresenta-se uma modelagem matemática para o processo de estabilização termo-oxidativa. As equações que governam o modelo são baseadas nas velocidades das reações químicas e nos balanços de massa e de energia no feixe. Estas equações são deduzidas para estabilização em batelada, mas pode ser aplicada para um processo contínuo considerando a velocidade do processo constante. A resolução do sistema de equações obtido no modelo é feita com a aplicação do método de Colocação Ortogonal e o método de Runge-Kutta Semi-implícito.

A organização do capítulo é a seguinte: a seção 4.1 apresenta o conjunto de equações obtidas por balanço de massa e energia, a seção 4.2 apresenta a origem das constantes do modelo e a seção 4.3 apresenta a resolução do sistema de equações que descrevem o modelo.

#### 4.1 Equações que descrevem a etapa de estabilização termo-oxidativa das fibras PAN: -modelagem do processo segundo Dunham e Edie (1992)

##### 4.1.1 Interpretação física

Um típico feixe de filamentos tem cerca de 0,2 cm de diâmetro e é composto de aproximadamente 50000 filamentos. Como grandes feixes necessitam ser estabilizados à temperaturas relativamente baixas para prevenir reações desenfreadas, a velocidade de estabilização é controlada pelas reações químicas. Desta forma, o feixe pode ser modelado como um sólido homogêneo com transporte efetivo de propriedades. A figura (4.1) mostra este modelo físico do feixe durante a estabilização. O feixe sólido e homogêneo é cercado por uma camada limite, através da qual calor e oxigênio difundem. Assim, o modelo físico pode ser considerado como um reator tubular cercado por uma camada limite resistente a transferência de calor e massa.



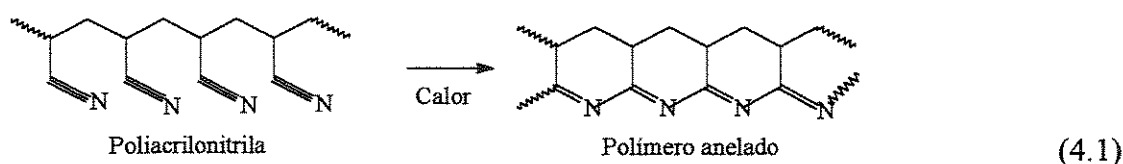
**Figura 4.1: Diagrama do modelo de sólido homogêneo de grande feixe de fibras PAN (Dunham e Edie, 1992).**

### 4.1.2 Reações químicas

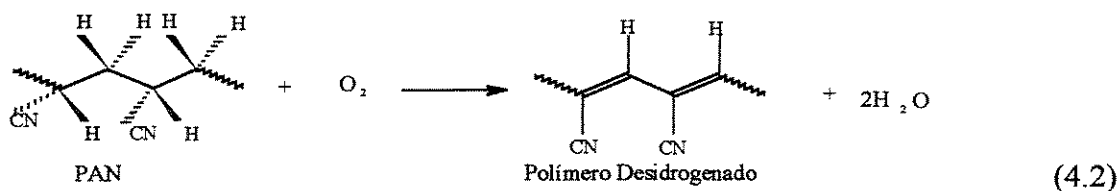
Vários mecanismos complexos de reação foram propostos para muitas reações de estabilização (Peebles, 1979, Riggs, Shuford e Lewis, 1982 e Watt, 1985). Porém, estes mecanismos não são claros e dados de velocidade são escassos. Numa prévia tentativa de modelar o processo de estabilização, Grove e Abhiraman (1992) usaram uma aproximação baseada em mecanismos complexos, com cinco reações principais, em filamentos com temperaturas uniformes. Porém, concluíram que suas aproximações não eram práticas, por causa do número de constantes de velocidade desconhecidas. Portanto, é necessário combinar a química complexa em grupos menores e significativos, para os quais as constantes de velocidade possam ser determinadas.

O modelo de feixe obtido neste trabalho, agrupa as complexas reações que podem ocorrer durante a estabilização oxidativa em três grupos representativos de reações: a ciclização do grupo nitrila, a desidrogenação da ligação carbono-carbono e a oxidação.

A reação de ciclização é a mais complexa reação interna de polimerização, com etapas padrão de iniciação e propagação (Heine, 1988).



A reação de desidrogenação inclui uma série de reações, constituindo de oxidação seguida pela desidrogenação. Como o complexo mecanismo e velocidades da reação não são conhecidos, o modelo de feixe considera a reação global.



A velocidade desta reação depende da concentração de oxigênio e concentração de unidade repetitiva restantes, ou seja, que não tenham sofrido desidrogenação. Cada polímero iniciante ou produto ciclizado pode desidrogenar.

As reações de oxidação são as mais complexas, como indica as formas múltiplas de oxigênio detectadas na fibra estabilizada (Clarke e Bailey, 1973, 1974, Coleman e Sivy, 1981). Estas reações são expressas como um grupo todo de reações:



onde P representa um segmento de polímero não oxidado e P-O-R representa um segmento oxidado com um ligante geral R, que pode ser hidrogênio, carbono na forma de éter, ou carbono na forma de dupla ligação.

#### 4.1.3 Balanço de massa

O balanço de massa no grupo nitrila, no polímero desidrogenado e na ligação oxigênio, resulta em expressões que descrevem as concentrações em função do tempo, e de forma adimensionalizada,  $y_{CN}$ ,  $y_{C=C}$ ,  $y_O$ , tem-se:

$$\frac{\partial y_{CN}}{\partial t} = -k_1(1 - e^{-k_1 t})y_{CN} \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial y_{C=C}}{\partial t} = k_2 C_{O_2,xi} y_{O_2} (1 - y_{C=C}) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial y_O}{\partial t} = k_3 C_{O_2,xi} y_{O_2} (1 - y_O + y_{O_i}) \quad (4.6)$$

As concentrações do grupo nitrila, dupla ligação e a concentração de ligação oxigênio, estão expressas como quantidades adimensionalizadas, normalizadas pela concentração de unidade repetitiva,  $C_{rep}$ . A concentração de oxigênio livre no feixe foi normalizada pela concentração de oxigênio no ar do forno,  $C_{O_{2xi}}$ . As derivadas são mostradas como derivadas parciais, pois as concentrações dependem da posição radial e do tempo. O balanço de massa com relação à nitrila apresenta uma reação de consumo de primeira ordem, com um termo de atraso exponencial originada pela reação de iniciação (Collins, Thomas e Williams, 1988). As outras duas reações são admitidas de primeira ordem, com oxigênio e grupos funcionais sendo consumidos.

A solução destas três equações diferenciais parciais de primeira ordem requer condições iniciais de concentração, apresentadas a seguir:

1. A concentração do grupo nitrila é considerada a de unidade repetitiva;
2. A concentração de ligação insaturada é zero;
3. A concentração de ligação oxigênio inicial inclui o oxigênio presente nos comonômeros (considerou-se na resolução do modelo a concentração inicial de ligação oxigênio igual a zero, já que a concentração de oxigênio nos comonômeros é muito pequena, desta forma pode-se observar melhor a formação de ligações oxigênio durante a estabilização)

O balanço de massa de oxigênio é mais complexo, pois deve considerar a difusão radial de oxigênio. Obedecendo as leis de Fick, a concentração de oxigênio livre  $C_{O_2}$  é descrita por:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_e \nabla^2 C_{O_2} - V_{consumo} \quad (4.7)$$

onde  $V_{consumo}$  é a velocidade total de consumo de oxigênio livre por reações químicas, e  $D_e$  é a difusividade efetiva de oxigênio através do feixe. Lembrando que o modelo assume que o

feixe é um sólido homogêneo com propriedades de transporte efetivas, pode-se admitir um eixo de simetria. Assim no balanço de oxigênio livre, a concentração adimensionalizada  $y_{O_2}$ , é:

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial t} = \frac{D_e}{R_f^2} \frac{\partial(\zeta \frac{\partial y_{O_2}}{\partial \zeta})}{\zeta \partial \zeta} - k_2 C_{rep} y_{O_2} (1 - y_{C=C}) - \frac{1}{2} k_3 C_{rep} y_{O_2} (1 - y_O + y_{O_i}) \quad (4.8)$$

onde  $\xi$  é a distância adimensionalizada do centro do feixe,  $\xi = r / R_f$ .

A solução desta equação requer uma condição inicial e duas condições de contorno.

Condição inicial: como a solubilidade de oxigênio em polímeros baseados em PAN é baixa, o oxigênio livre inicial é aproximadamente o oxigênio contido no ar entre as fibras, que de forma adimensionalizada fica:

$$y_{O_2}(\zeta, 0) = 1 - \eta_f \quad (4.9)$$

onde,  $\eta_f$  é a fração volumétrica da fibra.

Condição de contorno 1: é aplicada na linha central do feixe, ou seja a condição de simetria.

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial \xi}(0, t) = 0 \quad (4.10)$$

Condição de contorno 2: é determinada na superfície do feixe, onde a transferência de massa é descrita pela equação de difusão de oxigênio no feixe, com a velocidade de convecção de oxigênio através da camada limite da superfície.

$$\frac{\partial y_{O_2}}{\partial \zeta}(1, t) = Sh(y_{O_2x} - y_{O_2}(1, t)) \quad (4.11)$$

onde  $y_{O_{2x}}$  é dado por:

$$y_{O_{2x}} = \frac{C_{O_{2x}}}{C_{O_{2xi}}} \quad (4.12)$$

e  $Sh$  é o número de Sherwood, uma forma adimensionalizada do coeficiente de transferência de massa,  $k_m$ . O número de Sherwood é definido por:

$$Sh = \frac{k_m R_f}{D_e \rho} \quad (4.13)$$

As constantes de velocidade  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  dependem da temperatura de reação,  $T$ . A equação padrão de Arrhenius deve então ser aplicada:

$$k_j = k_{0,j} e^{-E_j/RT_f} \quad (4.14)$$

onde  $k_j$  é a constante de velocidade para a reação  $j$ ,  $k_{0,j}$  é o fator de frequência de Arrhenius para a reação  $j$ ,  $E_j$  é a energia de ativação para a reação  $j$  e  $R$  é a constante universal dos gases.

#### 4.1.4 Balanço de energia

Como o feixe entra no forno quente, o calor flui para o feixe. Quando a temperatura chega em aproximadamente 200 °C, iniciam-se as reações de estabilização exotérmicas, gerando calor adicional. Desta forma, o calor das reações no feixe acima da temperatura do forno inverte o fluxo de calor, portanto calor sai do feixe. Um balanço de energia diferencial pode ser usado para descrever este comportamento.

$$\rho c_p \frac{\partial T_f}{\partial t} = k_e \nabla^2 T + V_{energia} \quad (4.15)$$



onde  $\rho$  é a densidade do feixe,  $C_p$  é a capacidade calorífica do feixe,  $k_e$  é a condutividade térmica efetiva do modelo de feixe homogêneo e  $V_{\text{energia}}$  é a velocidade de produção de energia térmica por reações químicas. A pressão e a condutividade térmica efetiva do feixe homogêneo são assumidas constantes. De forma adimensionalizada, tem-se:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\alpha_e}{R_f^2} \frac{\partial(\zeta \frac{\partial \theta}{\partial \zeta})}{\zeta \partial \zeta} + \frac{(-\Delta H_1)}{T_{xi} \rho c_p} k_1 C_{rep} (1 - e^{-k_f t}) y_{CN} \quad (4.16)$$

$$+ \frac{(-\Delta H_2)}{T_{xi} \rho c_p} k_2 C_{rep} C_{O_2xi} y_{O_2} (1 - y_{C=C}) + \frac{(-\Delta H_3)}{T_{xi} \rho c_p} k_3 C_{rep} C_{O_2xi} y_{O_2} (1 - y_O + y_{O_i})$$

a adimensionalização da temperatura é feita da seguinte forma:

$$\theta = \frac{T_f - T_x}{T_{xi}} \quad (4.17)$$

onde  $T_{xi}$  é a temperatura inicial do forno. A difusividade térmica efetiva,  $\alpha_e$  é análoga à difusividade efetiva no balanço de oxigênio e é dada por:

$$\alpha_e = \frac{k_e}{\rho c_p} \quad (4.18)$$

Como no balanço de oxigênio, a solução desta equação diferencial requer uma condição inicial e duas condições de contorno.

Condição inicial: é simplesmente a temperatura inicial do feixe,  $T_f$ .

$$\theta(\zeta, 0) = \frac{T_{fi} - T_{xi}}{T_{xi}} \quad (4.19)$$

Condição de contorno 1: é aplicada na linha central do feixe, ou seja a condição de simetria.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \zeta}(0, t) = 0 \quad (4.20)$$

Condição de contorno 2: é determinada na superfície do feixe onde o calor é perdido para o ar ambiente por convecção, resultando em:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \zeta}(1, t) = -Biot\theta(1, t) \quad (4.21)$$

onde o Número de Biot pode ser interpretado como a razão entre resistência do fluxo de calor interno e a resistência do fluxo de calor externo, definido adimensionalmente por:

$$Biot = \frac{hR_f}{k_e} \quad (4.22)$$

O valor de  $k_e$  é obtido pela equação (4.18) e refere-se ao material sólido e  $h$  é determinado pela correlação do número de Nusselt (Anexo 1), lembrando que:

$$Nu = \frac{hR_f}{k_{ar}} \quad (4.23)$$

Mesmo com a complexidade do modelo tem-se ainda limitações importantes. Fica evidente das equações modeladas anteriormente, que não foi permitido considerar a difusão de oxigênio através de filamentos individuais do polímero do feixe. Porém esta limitação não interfere com o modelo usado para grandes feixes. A segunda limitação surge do restrito conjunto de três reações, nenhuma cisão de cadeia ou reações de combustão são incluídos. Mesmo que estas reações não ocorram a temperaturas normais de estabilização, elas são importantes no andamento das reações. Portanto, a estabilização controlada será descrita pelo modelo, mas não irá predizer reações descontroladas.

## 4.2 Origem das constantes do modelo

As variáveis dependentes previstas pelo modelo são temperatura,  $\theta$ , e as concentrações das quatro espécies reativas,  $y_{CN}$ ,  $y_{C=C}$ ,  $y_O$  e  $y_{O_2}$ . Adicionalmente, as cinco equações que descrevem as variáveis dependentes e independentes no feixe, contém muitos parâmetros de transporte, propriedades físicas, constantes cinéticas de reações e composição inicial para o feixe. A origem dos parâmetros usados no modelo estão resumidos no anexo 1. Todos os dados de constantes foram encontradas em pesquisas anteriores.

Freqüentemente em modelos de processos complexos, parâmetros ajustáveis são empregados para a adequação aos resultados experimentais. Todavia, neste modelo de estabilização de feixe, todas as constantes foram calculadas independentemente - não há constantes que possam ser usadas para ajustar o modelo à dados experimentais. Portanto, o uso deste modelo não requer conhecimento de constantes arbitrárias para precursores ou condições do forno diferentes. Se as propriedades do precursor requeridas pelo modelo são conhecidas, pode ser aplicada para uma variedade de precursores e geometrias do forno (tal como o que foi assumido para física e química aplicada).

A condução de calor através do feixe de filamentos é um processo muito complexo, envolvendo transferência de calor entre duas fases randomicamente dispersas. Todavia, regras de mistura podem gerar estimativas de propriedades de transporte de duas fases de materiais sobre faixas intermediárias de fração volumétrica. Vários modelos da condução de calor através do feixe resultam em uma série de regras de mistura para a difusividade térmica do feixe,  $\alpha_e$ , baseado nas propriedades do ar e da fibra, e a fração volumétrica do filamento,  $\eta_f$ .

$$\frac{1}{\alpha_e} = \frac{\eta_f}{\alpha_{fil}} + \frac{1-\eta_f}{\alpha_{ar}} \quad (4.24)$$

Esta série de regras de mistura é usada no modelo de estabilização do feixe e nos cálculos do número de Nusselt.

### 4.3 Resolução das Equações do Modelo

Os balanços de massa e energia descritos no modelo formam um conjunto de equações diferenciais parciais parabólicas não lineares. Estas equações podem ser generalizadas na forma:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(\xi, t, u, u_{\xi}, u_{\xi\xi}) \quad (4.25)$$

Como há somente uma dimensão de espaço ( $\xi$ ), a colocação ortogonal é usada junto com um método de integração para a resolução das equações do modelo. A posição radial,  $r$ , foi discretizada por pontos de colocação. Com a utilização do polinômio de Jacobi, que é ortogonal no intervalo de 0 a 1, foi necessário normalizar a variável  $r$  de modo que no centro da fibra,  $r$  seja igual a 0 e na superfície igual a 1. Desta forma  $r$  é adimensionalizada da seguinte forma,  $\xi = r / R_f$ .

Empregando-se as técnicas de colocação ortogonal na equação (4.25), as derivadas das composições e temperatura com relação a posição espacial,  $\xi$ , serão substituídas por polinômios ortogonais, determinados pela escolha de  $N$  pontos de colocação internos para a fibra. Portanto, quando esta aproximação é aplicada à equação (4.25) para cada um dos pontos de colocação, um conjunto de problemas de valor inicial é obtido.

#### 4.3.1 Aplicação da colocação ortogonal nas equações do modelo

Todas as equações descritas no modelo estão ligadas a concentrações e temperaturas que dependem da posição radial e do tempo. Apenas nas equações de transferência de oxigênio e calor,  $y_{O_2}$  e  $\theta$  dependem da posição radial, porém estes termos estão ligados as demais equações. Desta forma tem-se um conjunto de equações diferenciais parciais, nas quais deve-se aplicar a colocação ortogonal na posição radial adimensionalizada, de acordo com a figura (4.2):

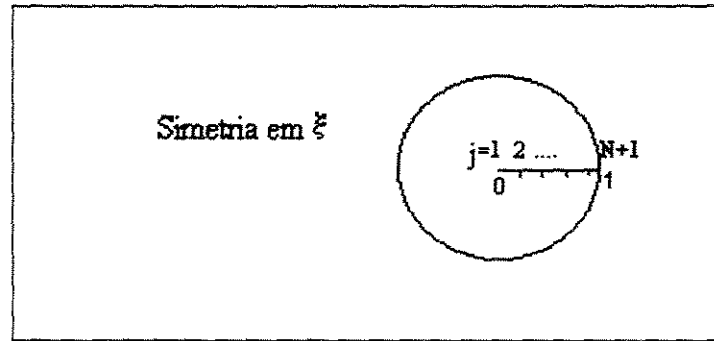


Figura 4.2: Aplicação da colocação ortogonal na variável espacial,  $\xi$ .

E as equações ficam da seguinte forma:

- Para  $y_{CN}$ ,  $y_{C=C}$  e  $y_O$ :

$$\frac{dy_{CN}(j)}{\partial t} = -k_1(j)(1 - e^{-k_{int}t})y_{CN}(j) \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad (4.26)$$

$$\frac{dy_{C=C}(j)}{\partial t} = k_2(j)C_{O_2xi}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad (4.27)$$

$$\frac{dy_O(j)}{\partial t} = k_3(j)C_{O_2xi}y_{O_2}(j)(1 - y_O(j) + y_{O_i}) \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad (4.28)$$

Como definido anteriormente,  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  dependem da temperatura da reação, portanto mudam de valor com a posição radial em cada ponto de colocação:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1(j) = k_{0,1}e^{-E_1/RT_f(j)} \\ k_2(j) = k_{0,2}e^{-E_2/RT_f(j)} \\ k_3(j) = k_{0,3}e^{-E_3/RT_f(j)} \end{array} \right\} \quad (4.29)$$

- Para  $y_{O_2}$  e  $\theta$ :

De acordo com as equações (3.16) e (3.17) temos a seguinte aproximação para o gradiente e laplaciano:

$$\frac{dy}{d\xi} = \sum_{i=1}^{N+1} A(j,i)y(i) \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$\nabla^2 y = \sum_{i=1}^{N+1} B(j,i)y(i) \quad j = 1, 2, \dots, N$$

portanto, para as equações de difusão de oxigênio e calor tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}(j)}{dt} = & \frac{D_e}{R_f^2} \left( \sum_{i=1}^{N+1} B(j,i)y_{O_2}(i) \right) - k_2(j)C_{rep}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \\ & - \frac{1}{2}k_3(j)C_{rep}y_{O_2}(j)(1 + y_{oi} - y_o(j)) \end{aligned} \quad (4.30)$$

e,

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt}(j) = & \frac{\alpha_e}{R_f^2} \left( \sum_{i=1}^{N+1} B(j,i)\theta(i) \right) + \frac{(-\Delta H_1)}{T_{xi}\rho c_{Cp}} k_1(j)C_{rep}(1 - e^{K_{int}})y_{CN}(j) \\ & + \frac{(-\Delta H_2)}{T_{xi}\rho c_{Cp}} k_2(j)C_{rep}C_{O_2xi}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \\ & + \frac{(-\Delta H_3)}{T_{xi}\rho c_{Cp}} k_3(j)C_{rep}(1 - e^{K_{int}})y_{O_2}(j)(1 - y_o(j) + y_{oi}) \end{aligned} \quad (4.31)$$

em ambas  $j = 1, 2, \dots, N$ .

As condições de contorno devem ser incluídas nas equações (4.30) e (4.31), para isto deve-se aplicar a colocação ortogonal nestas condições. Como a condição de simetria já está incluída nas equações, a colocação será aplicada na superfície, N+1, ou seja nas equações (4.11) e (4.21) obtendo  $y_{O_2}(N+1)$  e  $\theta(N+1)$ :

$$\sum_{i=1}^{N+1} A(N+1, i)y_{O_2}(i) = Sh(y_{O_2x} - y_{O_2}(N+1)) \quad (4.32)$$

abrindo o somatório e isolando o termo  $y_{O_2}(N+1)$ , tem-se:

$$y_{O_2}(N+1) = \frac{Shy_{O_2x} - \sum_{i=1}^N A(N+1, i)y_{O_2}(i)}{A(N+1, N+1) + Sh} \quad (4.33)$$

Outra possibilidade para o cálculo de  $y_{O_2}(N+1)$  seria a de se utilizar a técnica das diferenças finitas, obtendo-se a seguinte equação:

$$y_{O_2}(N+1) = \frac{y_{O_2}(N) + Shy_{O_2x}(\xi(N+1) - \xi(N))}{1 + Sh(\xi(N+1) - \xi(N))} \quad (4.34)$$

Para  $\theta(N+1)$  aplica-se a Colocação Ortogonal:

$$\sum_{i=1}^{N+1} A(N+1, i)\theta(i) = -Biot\theta(N+1) \quad (4.35)$$

resolvendo  $\theta(N+1)$ , obtém-se:

$$\theta(N+1) = \frac{-\sum_{i=1}^N A(N+1, i)\theta(i)}{(A(N+1, N+1) + Biot)} \quad (4.36)$$

As condições de contorno, equações (4.33) e (4.35) devem ser substituídas nas equações principais (4.29) e (4.30), deixando-as da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}(j)}{dt} = & \frac{D_e}{R_f^2} \left( \sum_{i=1}^N B(j,i)y_{O_2}(i) + B(j,N+1)(y_{O_2}(N+1)) \right) \\ & - k_2(j)C_{rep}y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \\ & - \frac{1}{2}k_3(j)C_{rep}y_{O_2}(j)(1 + y_{O_i} - y_O(j)) \end{aligned} \quad (4.37)$$

e,

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt}(j) = & \frac{\alpha_e}{R_f^2} \left( \sum_{i=1}^N B(j,i)\theta(i) + B(j,N+1)(\theta(N+1)) \right) \\ & + \frac{(-\Delta H_1)}{T_{xi} \rho c_{Cp}} k_1(j)C_{rep} (1 - e^{K_{int}t}) y_{CN}(j) \\ & + \frac{(-\Delta H_2)}{T_{xi} \rho c_{Cp}} k_2(j)C_{rep} C_{O_2xi} y_{O_2}(j)(1 - y_{C=C}(j)) \\ & + \frac{(-\Delta H_3)}{T_{xi} \rho c_{Cp}} k_3(j)C_{rep} (1 - e^{K_{int}t}) y_{O_2}(j)(1 - y_O(j) + y_{O_i}) \end{aligned} \quad (4.38)$$

desta forma,  $j = 1, 2, \dots, N$ , em ambas as equações.

Com a aplicação da colocação ortogonal obtém-se então equações diferenciais ordinárias que dependem somente do tempo de estabilização. As matrizes **A** e **B** são determinadas facilmente como apresentado na seção 3.1 e para resolução das equações diferenciais ordinárias obtidas (equações (4.26), (4.27), (4.28), (4.37) e (4.38)) aplica-se um método de integração. Neste trabalho utiliza-se o Método de Runge-Kutta Semi-implícito para integração das equações, já que este método é utilizado com eficiência na resolução de equações diferenciais ordinárias do tipo rígidas ou “*stiff*”, com estabilidade superior a outros métodos de integração.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

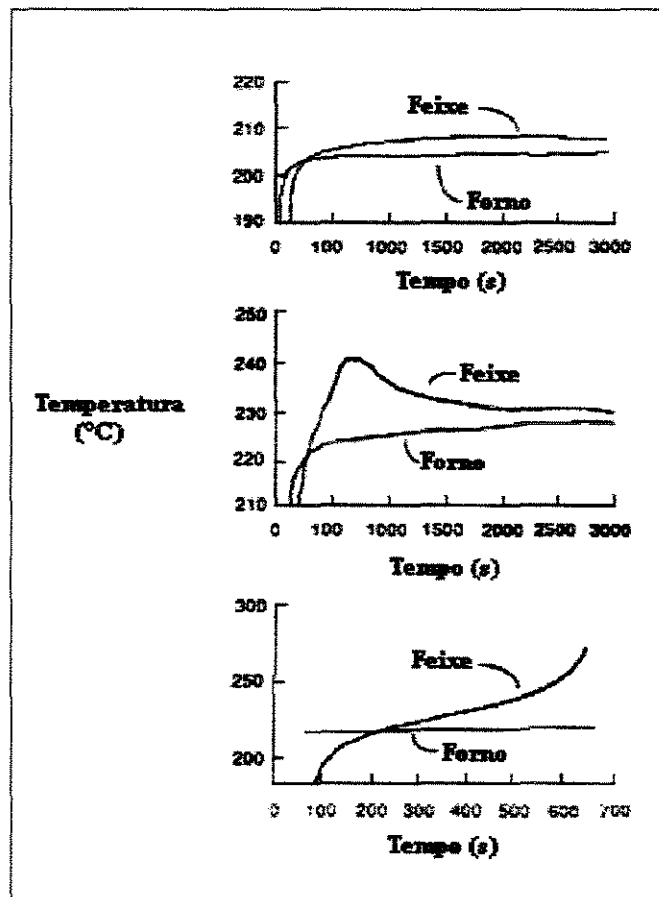
A simulação computacional da estabilização termo-oxidativa de fibras PAN requer um algoritmo adequado para a resolução das equações do balanço de massa e energia descritos. Com a solução destas equações são obtidos os perfis de temperaturas e concentrações em feixes de fibras PAN durante a estabilização. Através destes perfis pode-se analisar o comportamento das reações exotérmicas de estabilização e encontrar as melhores condições para se conduzir o processo.

Neste capítulo será apresentado o estudo realizado em parâmetros que influenciam o modelo da estabilização das fibras PAN. A partir deste estudo é possível verificar as alterações que podem ser feitas para otimizar o processo. Na seção 5.1 apresenta-se alguns resultados experimentais determinados por Dunham e Edie (1992), com a finalidade de se comparar com os resultados simulados e portanto verificar a adequação do modelo. A seção 5.2 apresenta uma análise dos métodos matemáticos utilizados para resolução do modelo. Na seção 5.3 apresenta-se os resultados da simulação e um estudo dos parâmetros que influenciam estes resultados.

### 5.1 Medidas de temperaturas no feixe durante a estabilização

De acordo com o trabalho desenvolvido por Dunham e Edie (1992), três formas básicas de perfil de temperatura em um feixe podem ser obtidas, como mostrado na Figura (5.1). O perfil superior mostra uma estabilização muito controlada, com a temperatura do feixe com um pequeno degrau acima da temperatura do forno. Esta condição estável é mantida por todo período. Perfis deste tipo foram obtidos com boas condições de transferência de calor, pequenos feixes ou baixas temperaturas de estabilização. Se a temperatura do forno é aumentada ou as condições de transferência de calor reduzidas, obtém-se um perfil de temperatura meta-estável mostrado na figura do meio. Neste perfil, o calor gerado pelas reações deixa a temperatura do feixe bem acima da temperatura do forno. A temperatura aumenta até passar por um máximo entre 10 a 15 min de corrida. Depois

deste pico, as reações ficam lentas pois os reagentes foram consumidos e a temperatura decresce, aproximando-se da temperatura do forno. Se a temperatura é novamente aumentada, ou as condições de transferência de calor reduzidas mais ainda, as reações geram calor mais rápido do que pode ser removido. Isto aumenta a temperatura do feixe, acelerando as reações e resultando em uma clássica reação descontrolada. Neste perfil de temperatura, mostrado na curva de baixo, a temperatura aumenta até o feixe se queimar. Isto pode resultar na quebra do feixe em um processo industrial de estabilização. As reações descontroladas podem ocorrer com altas temperaturas do forno ou péssimas condições de transferência de calor.



**Figura 5.1:** Três formas de perfis de temperatura medidos no feixe durante a estabilização. Estas curvas ilustram os perfis de temperatura estáveis (superior), meta-estáveis (meio) e descontrolados (inferior) no feixe (Dunham e Edie, 1992)

Outro estudo foi desenvolvido por Dunham e Edie (1992) para acompanhar a mudança de cor em grandes feixes submetidos à diferentes temperaturas de estabilização. Foi observado que não há mudança de cor em amostras estabilizadas a 200, 215 ou 230 °C, enquanto que a estabilização acima de 245 °C apresentou distintamente revestimentos de cores diferentes. Os autores concluíram que acima de 245 °C as reações exotérmicas de estabilização ficam muito rápidas e descontroladas. Desta forma é aconselhável para o modelo utilizar temperaturas baixas onde pode-se acompanhar a estabilização de grandes feixes. Espera-se que o modelo comece a falhar em temperaturas acima de 245 °C para grandes feixes.

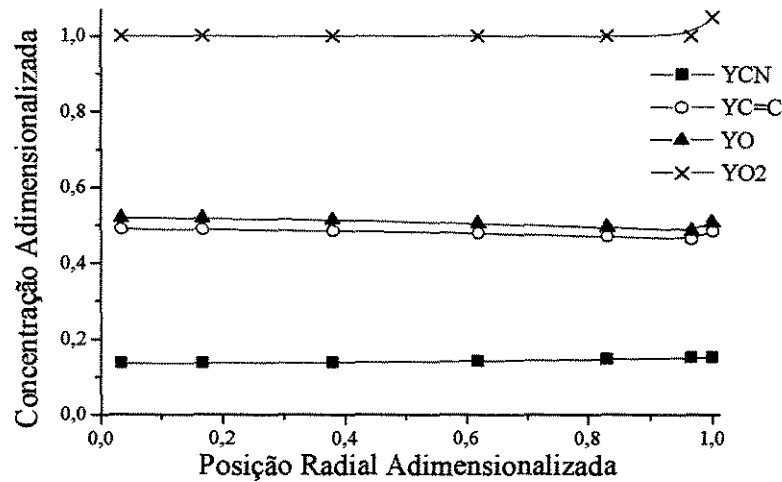
Antes de realizar a simulação dos resultados é importante lembrar que o modelo considera o feixe de fibras PAN como um sólido homogêneo, sofrendo as principais reações químicas de estabilização, a difusão de oxigênio e a transferência de calor.

## **5.2 Análise dos métodos matemáticos utilizados para resolução do modelo**

Para analisar a aplicação da Colocação Ortogonal nas equações do modelo da estabilização é necessário estudar as curvas de concentrações e temperaturas em função da posição radial, já que a Colocação Ortogonal é aplicada para esta variável. Estas simulações foram feitas para grandes feixes de 50000 filamentos, em um forno à 240 °C, com velocidade do ar no forno de 300 cm / s e fluxo de ar paralelo ao feixe.

O método da Colocação Ortogonal apresentou-se adequado para a resolução das equações do modelo, porém sua aplicação na condição de contorno na superfície do feixe, para o balanço de massa (equação 4.11), mostrou resultados incoerentes (equação 4.33) e neste ponto aplicou-se então a técnica das Diferenças Finitas (equação 4.34).

O comportamento incorreto obtido pela aplicação da Colocação Ortogonal na superfície do feixe pode ser observado em curvas de concentração das espécies reagindo em função da posição radial na Figura 5.2.

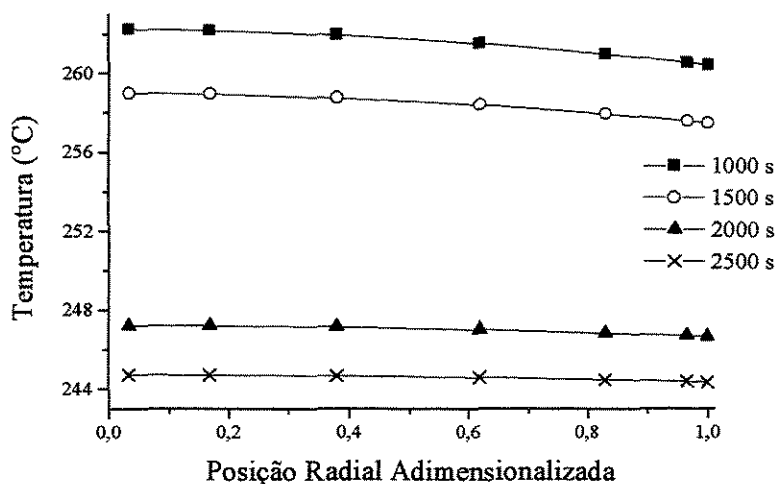


**Figura 5.2: Perfis de concentrações no feixe em função da posição radial depois de 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1 = 7$ ,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$**

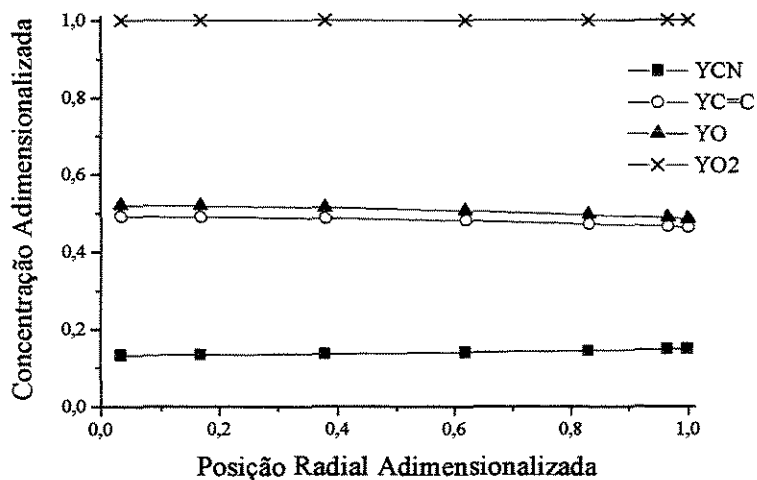
Observa-se que existe um desvio incoerente nas composições na superfície, principalmente para as concentrações de gás oxigênio, de dupla ligação e de ligação oxigênio. Para a concentração de gás oxigênio, o valor na superfície está maior que a unidade, portanto errado já que a concentração de oxigênio foi normalizada pela concentração de oxigênio presente no ar do forno. As curvas de concentrações de dupla ligação e de ligação oxigênio na superfície também possuem desvios não esperados, nota-se que estas curvas apresentavam um comportamento levemente decrescente com o raio e porém na superfície do feixe ocorre um desvio neste comportamento.

Desta forma a Colocação Ortogonal foi aplicada nas equações do modelo, inclusive na condição de contorno do balanço de energia, porém exclusivamente na condição de contorno do balanço de massa optou-se pelo método das diferenças Finitas.

Na Figura 5.3 apresenta-se os perfis de temperatura radial em quatro tempos durante a estabilização, e na figura 5.4 apresenta-se os perfis de concentrações em função da posição radial após 2500 segundos de estabilização, para o caso em que aplicou-se a técnica das Diferenças Finitas.



**Figura 5.3: Perfis de temperatura no feixe de fibras PAN em função da posição radial depois de 1000, 1500, 2000 e 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1 = 7$ ,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$**



**Figura 5.4: Perfis de concentrações no feixe em função da posição radial depois de 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1 = 7$ ,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$**

Mesmo quando o feixe está mais quente do que o forno a temperatura se mantém quase constante através do feixe (Figura 5.3). A diferença de temperatura ocorre através da

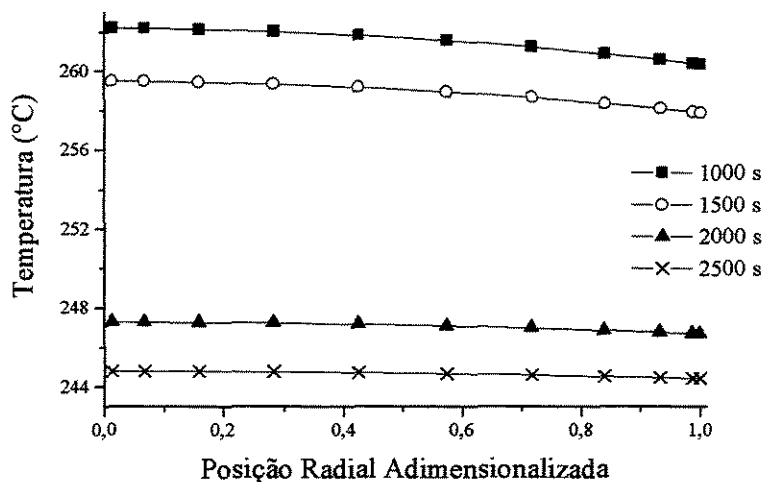
camada limite da superfície. Um resultado similar foi observado para as concentrações radiais no feixe após 2500 segundos de estabilização (Figura 5.4). O perfil de concentração radial quase não mostra variação nas duplas ligações e ligação oxigênio. Para o consumo de grupos nitrila nota-se apenas um pequeno gradiente com a posição radial. A difusão de gás oxigênio através do feixe parece ser controlada pela concentração de oxigênio presente no ar do forno, e é rápida suficiente que não causa diferença na concentração radial, mesmo neste grande feixe.

Para uma melhor utilização da Colocação Ortogonal nas equações do modelo alguns parâmetros, como o número de pontos de colocação e os valores de  $\alpha$  e  $\beta$ , devem ser analisados para encontrar as melhores condições para resolução do modelo. Algumas corridas ilustram a influência do número de pontos de colocação e dos valores de  $\alpha$  e  $\beta$  nas concentrações e temperaturas radiais.

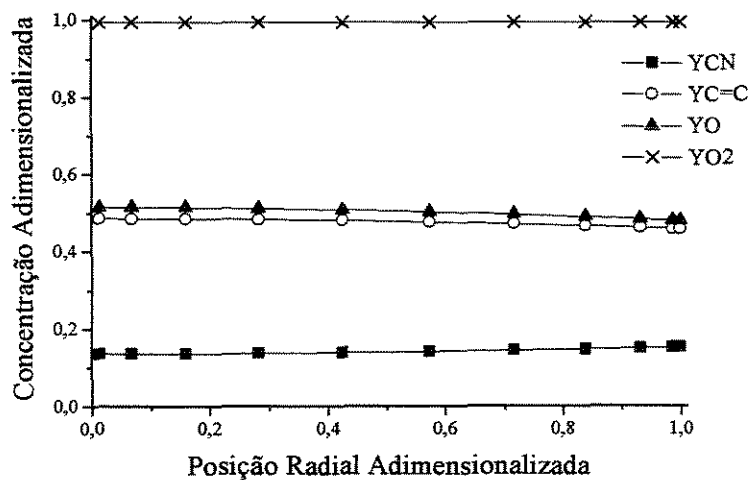
Nas Figuras 5.3 e 5.4 obteve-se os perfis de temperaturas e composições radiais para 7 pontos de colocação,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$ . Para mais e menos pontos de colocação não observou-se mudanças quanto ao comportamento das curvas obtidas, porém grandes variações nos tempos computacionais foram verificados, ou seja, para número de pontos de colocação maior do que 7, consome-se muito tempo, enquanto que para menores números de pontos de colocação menos tempo, como seria de se esperar.

Com relação a  $\alpha$  e  $\beta$ , os valores que podem ser utilizados para um modelo físico cilíndrico são  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$  ou  $\alpha = 1$  e  $\beta = 0$  e também não encontrou-se variações nos comportamentos das curvas com estas mudanças nos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ , porém para pontos de colocação maiores do que 10 observou-se grandes variações quanto ao tempo computacional, onde para  $\alpha = 1$  e  $\beta = 0$  levou mais tempo para a integração, com um número de passos bem maior.

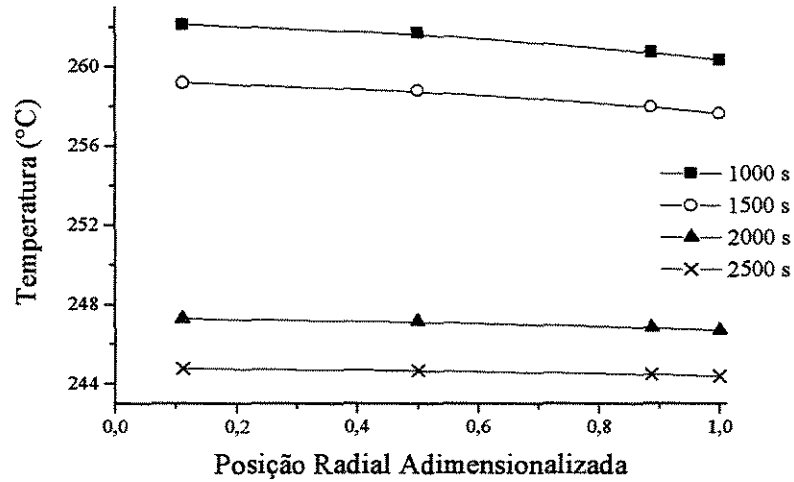
Algumas simulações ilustram os estudos realizados para número de pontos de colocação e valores de  $\alpha$  e  $\beta$  (Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8).



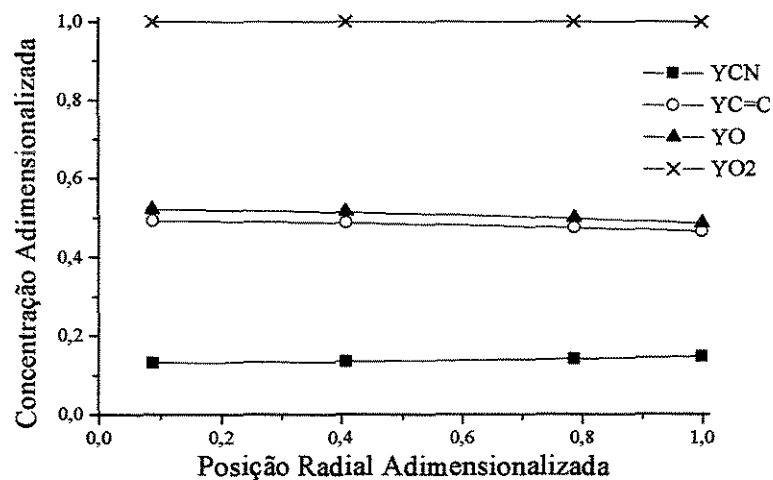
**Figura 5.5: Perfis de temperatura no feixe de fibras PAN em função da posição radial depois de 1000, 1500, 2000 e 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1=11$ ,  $\alpha=0$  e  $\beta=0$**



**Figura 5.6: Perfis de concentrações no feixe em função da posição radial depois de 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1=11$ ,  $\alpha=0$  e  $\beta=0$**



**Figura 5.7:** Perfis de temperatura no feixe de fibras PAN em função da posição radial depois de 1000, 1500, 2000 e 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1=4$ ,  $\alpha=1$  e  $\beta=0$



**Figura 5.8:** Perfis de concentrações no feixe em função da posição radial depois de 2500 segundos de estabilização, para valores de  $N+1=4$ ,  $\alpha=1$  e  $\beta=0$

Nota-se com estas corridas que o número de pontos de colocação e  $\alpha$  e  $\beta$  não causam variações nos perfis de concentrações e temperaturas radiais, somente aumentam ou diminuem o tempo computacional.



Para a simulação das concentrações e temperaturas em função do tempo utilizou-se 7 pontos de colocação, uma distribuição uniforme dos pontos de colocação ( $\alpha=0$  e  $\beta=0$ ) e obteve-se os resultados para uma posição radial ( $\xi$ ) fixa de 0.3807. A integração das equações obtidas pela Colocação Ortogonal com o tempo foi adequadamente realizada pelo método de Runge-Kutta Semi-implícito, com ajuste do passo. Este método traz bons resultados quando aplicado nas equações do modelo que apresentam um comportamento “stiff” e no caso de se utilizar um outro método de integração, passos muito pequenos teriam que ser aplicados para integrar corretamente as curvas e portanto, consumiriam muito tempo computacional. Para se ter um exemplo, levaria em torno de uma hora utilizando o método de Runge-Kutta-Gill e para o método utilizado neste trabalho alguns minutos são suficientes para concluir a integração.

### **5.3 Simulação e estudo das condições que influenciam a estabilização**

Com a resolução do modelo descrito por métodos matemáticos adequados, são obtidos valores de temperaturas e concentrações no feixe em função do tempo e da posição radial (já apresentados na seção anterior). Estes resultados foram então utilizados para estudar o efeito dos parâmetros que influenciam a estabilização com o tempo. O modelo ao longo do tempo para um simples perfil isotérmico do forno é apresentado para discutir o gradiente de temperatura e composição no feixe. Um conjunto de corridas ilustra o efeito da temperatura isotérmica do forno, do fluxo de ar e do raio do feixe e algumas corridas exploram a redução do tempo requerido para completar a estabilização de grandes feixes, com perfis de temperatura do forno modificados. Um grande feixe e condições limite são utilizados como caso base para enfatizar e comparar vários efeitos.

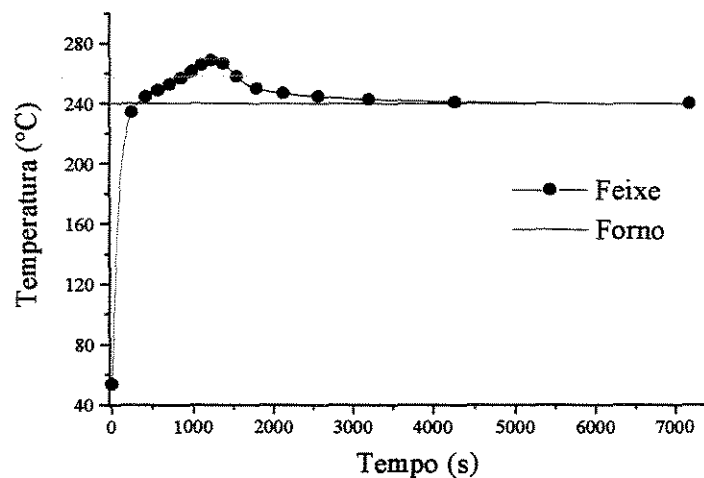
#### *5.3.1 Características dos perfis de temperaturas e concentrações em grandes feixes*

Um perfil de temperatura do forno isotérmico pode ilustrar muitos pontos importantes sobre o processo de estabilização. A temperatura, na posição radial de 0.3807, de um feixe

de 50000 filamentos em um forno a 240 °C, é apresentado na figura 5.9. As condições para este caso (caso 1) estão resumidas na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Condições utilizadas para o caso 1, onde se obtém de um perfil de temperatura meta-estável no feixe.

	Caso 1
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	240
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	300
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Paralelo
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico

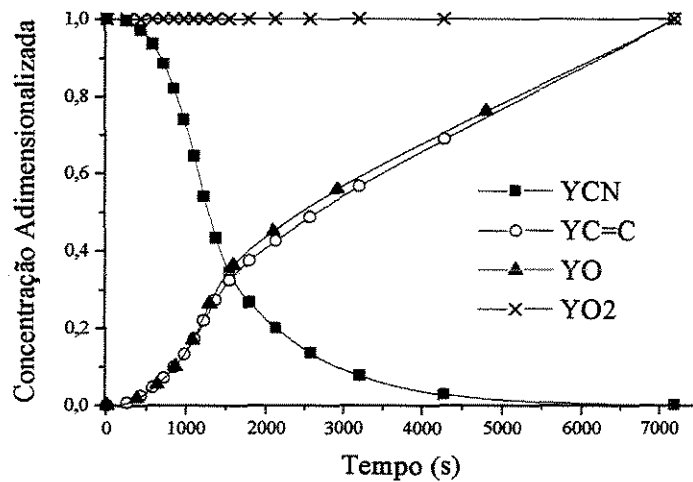


**Figura 5.9:** Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 1

Como verificado nas medidas discutidas na seção 5.1, observa-se na Figura 5.9 que a temperatura no feixe fica bem acima da temperatura do forno, característica de um perfil

meta-estável. Como as reações são exotérmicas, a temperatura do feixe fica acima da temperatura do forno, como seria de se esperar.

Na Figura 5.10 verifica-se o comportamento das espécies reagindo com o tempo, em uma posição radial fixa de 0.3807. Para as concentrações de ligações oxigênio e de duplas ligações adimensionalizadas obteve-se pequenas variações que foram melhor observadas com a normalização destas pelas concentrações no tempo final da simulação (esta normalização foi aplicada em todos os testes para os perfis de concentração destas espécies) e como esperado, os grupos nitrila são consumidos e as ligações oxigênio e duplas ligações são formadas com o tempo. A difusão de oxigênio é rápida o suficiente e não causa diferença na concentração de gás oxigênio no feixe com o tempo.



**Figura 5.10: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 1**

### 5.3.2 Estudo da temperatura isotérmica do forno

No caso 1 utilizou-se uma temperatura do forno limite para a estabilização, acima deste valor o modelo começa a falhar para grandes feixes. Isto ocorre devido ao grande aumento nas taxas de reação, alterando as condições estabelecidas para o modelo (ou seja,

reações lentas e controladas), concordando com o trabalho desenvolvido por Dunham e Edie (1992) apresentado na seção 5.1.

Diminuindo a temperatura do forno de estabilização obtém-se um perfil de temperatura no feixe com um menor gradiente em relação à temperatura do forno, pois à temperaturas mais baixas, as reações exotérmicas são mais lentas e há uma menor geração de calor no feixe. Espera-se portanto, encontrar perfis de temperatura no feixe mais próximos à temperatura do forno à baixas temperaturas de estabilização.

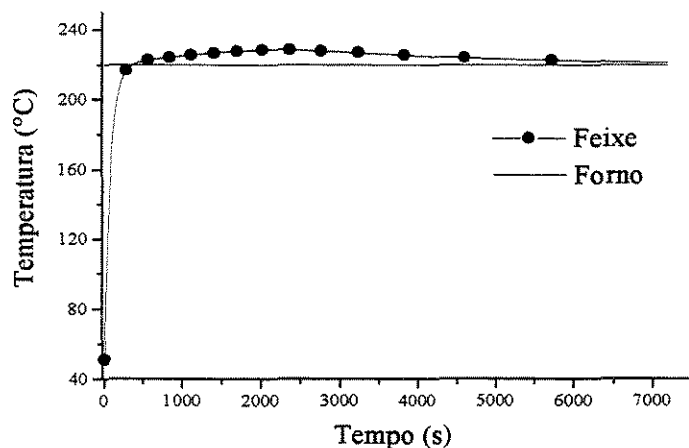
Para as concentrações das espécies reagindo, verifica-se que à temperaturas mais elevadas as reações são mais rápidas e portanto precisam de um tempo menor de estabilização, porém não é aconselhável utilizar estes casos extremos pois podem estar acontecendo a esta temperatura reações descontroladas não consideradas no modelo. No caso de se utilizar uma temperatura mais elevada de estabilização torna-se necessário melhorar as condições de transferência de calor.

A tabela 5.2 apresenta as condições utilizadas para ilustrar o efeito da temperatura isotérmica do forno.

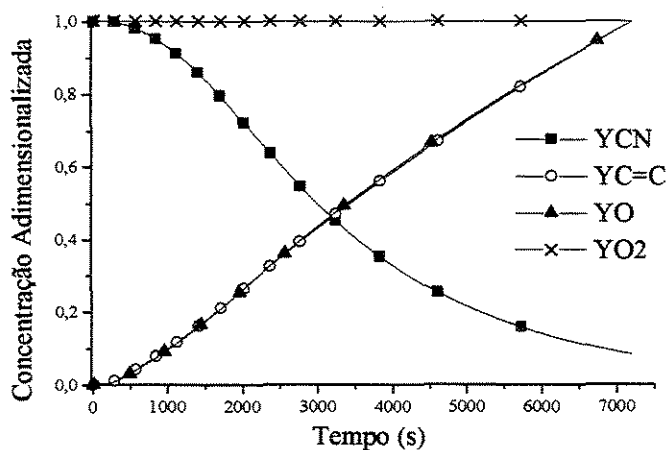
**Tabela 5.2:** Condições utilizadas nas simulações para o casos 2 e 3 com uma diminuição da temperatura do forno.

	<b>Caso 2</b>	<b>Caso 3</b>
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	220	200
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	300	300
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Paralelo	Paralelo
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico	Isotérmico

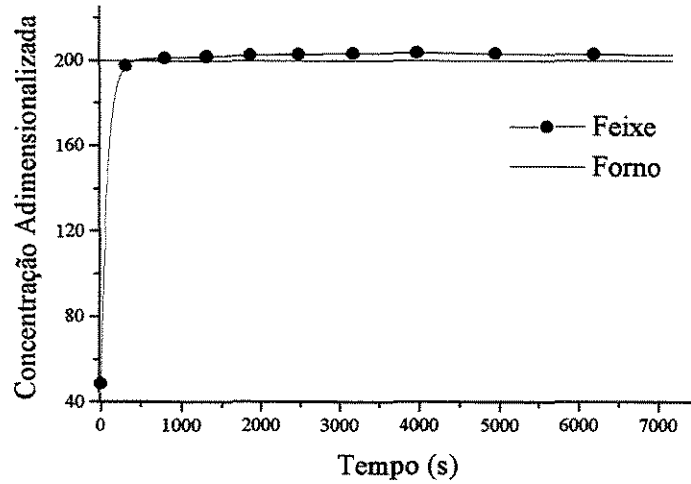
Aplica-se temperaturas mais baixas de estabilização e os resultados são perfis de temperatura no feixe mais próximos à temperatura do forno, como ilustrado nas Figuras 5.11 e 5.13. Porém, observa-se pelos perfis de concentrações (Figuras 5.12 e 5.14) que o feixe demora mais para estabilizar e portanto torna-se necessário melhorar a evolução das reações, como por exemplo, utilizando-se perfis de temperatura do forno modificados com o tempo.



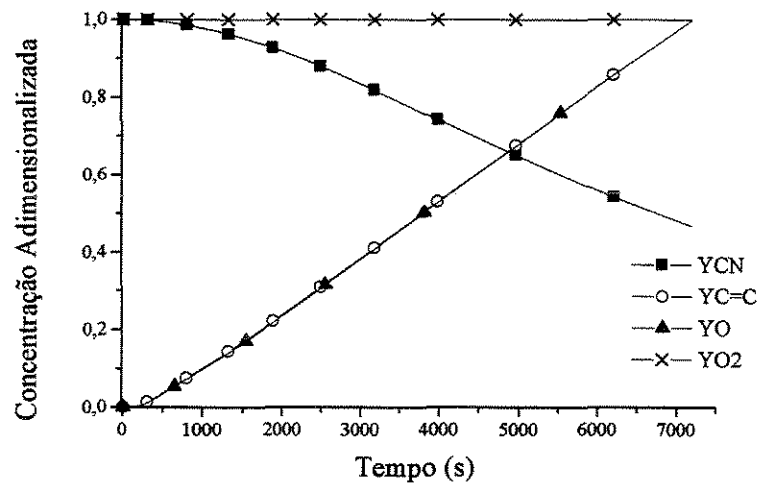
**Figura 5.11: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 2**



**Figura 5.12: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 2**



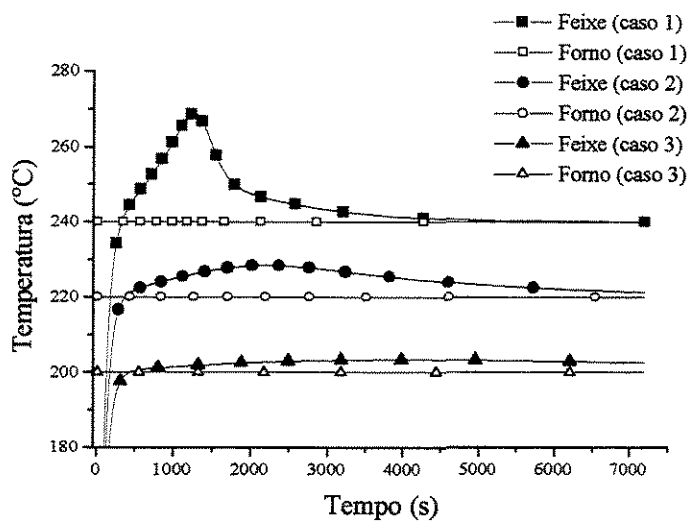
**Figura 5.13: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 3**



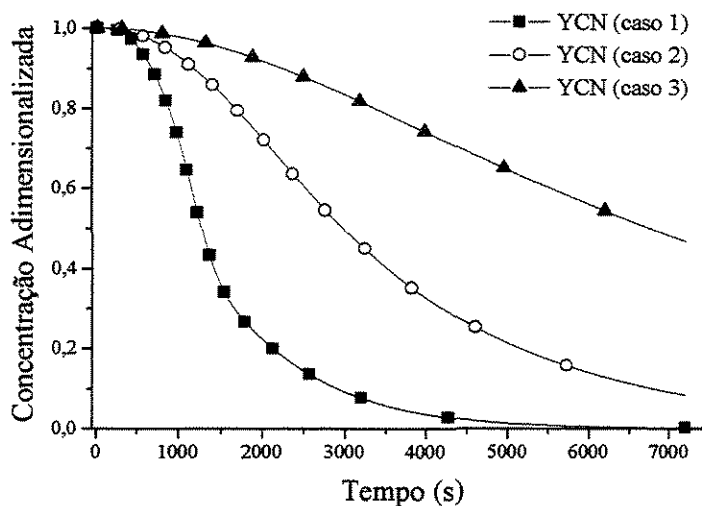
**Figura 5.14: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 3**

Para uma melhor visualização do efeito da temperatura isotérmica do forno agrupou-se os perfis de temperaturas e concentrações para o caso 1, 2 e 3. Nas Figura 5.15 e 5.16

apresentam-se respectivamente os perfis de temperatura e os perfis de concentração de grupos nitrila em função do tempo nos casos 1, 2 e 3.



**Figura 5.15: Análise comparativa dos perfis de temperaturas no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1, 2 e 3**



**Figura 5.16: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1, 2 e 3**

À temperaturas do forno acima de 240 °C para grandes feixes, os resultados obtidos com a simulação foram grandes picos na temperatura no feixe com um rápido decréscimo, não correspondendo com o perfil descrito na seção 5.1 (na curva inferior da figura 5.1), o que seria de se esperar já que o modelo não considera reações descontroladas que provavelmente ocorrem a estas temperaturas.

### 5.3.3 Influência da direção do fluxo de ar

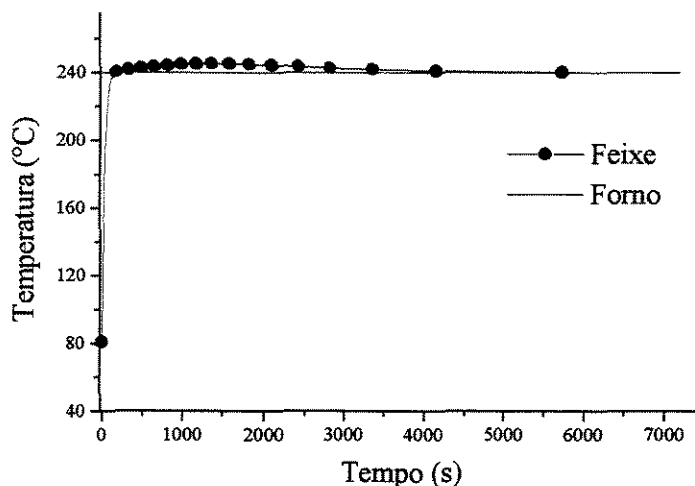
A direção do fluxo de ar é um parâmetro que pode melhorar muito as condições de transferência de calor. Como o número de Nusselt para a condição de fluxo de ar perpendicular é duas vezes maior que para fluxo de ar paralelo (anexo I), melhor vai ser a transferência de calor e o controle da isoterma no feixe. As condições para a análise do fluxo de ar perpendicular ao feixe estão resumidas na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3:** Condições utilizadas na simulação para o caso 4 com uma mudança na direção do fluxo de ar.

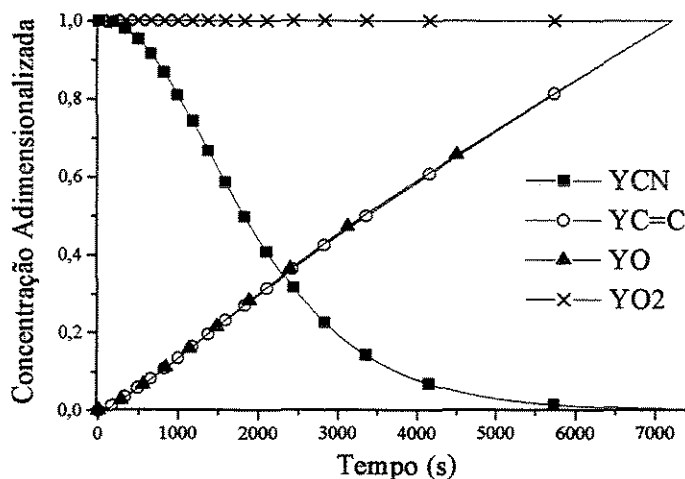
	<b>Caso 4</b>
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fi}</math>, cm)</b>	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	240
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	300
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Perpendicular
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico

As Figuras 5.17 e 5.18 ilustram respectivamente os perfis de temperaturas e composições quando se aplica um fluxo de ar perpendicular ao feixe (caso 4).





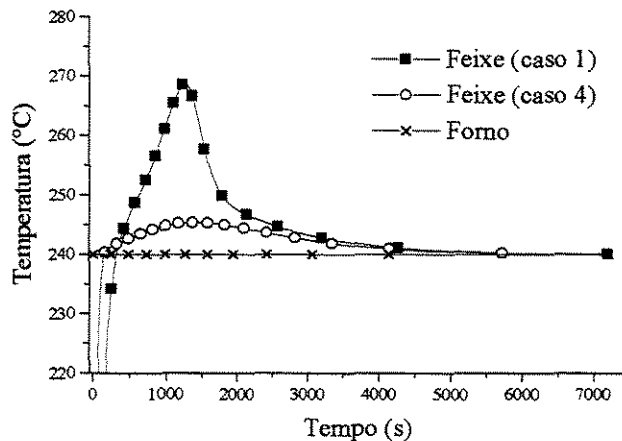
**Figura 5.17:** Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 4



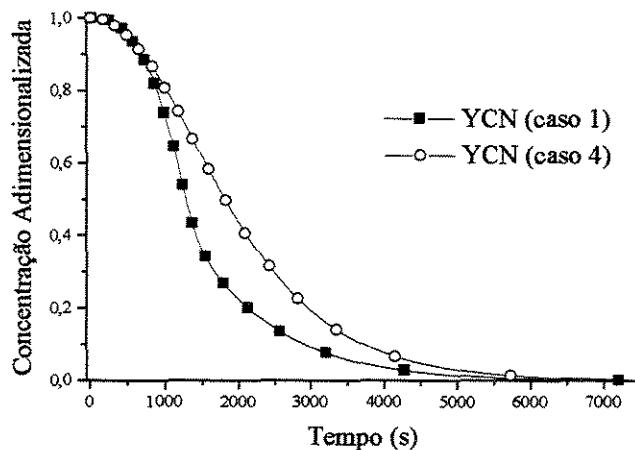
**Figura 5.18:** Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 4

Observa-se portanto, na Figura 5.17, melhores condições de transferência de calor com um perfil de temperatura no feixe próximo à temperatura do forno e conseqüentemente para as concentrações verifica-se uma redução nas taxas de reação (Figura 5.18).

Para analisar melhor a influência da direção do fluxo de ar é interessante comparar as temperaturas e concentrações em um grande feixe para o fluxo de ar paralelo (caso 1) com aqueles conduzidos à um fluxo de ar perpendicular (caso 4). Observa-se claramente pelas Figuras 5.19 e 5.20 que o fluxo de ar perpendicular ao feixe é uma boa alternativa para o controle da temperatura do feixe. O pico de temperatura no feixe foi reduzido de 30 para 7 °C com fluxo de ar perpendicular.



**Figura 5.19: Análise comparativa dos perfis de temperaturas no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1 e 4**



**Figura 5.20: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1 e 4**

### 5.3.4 A Influência da velocidade do fluxo de ar

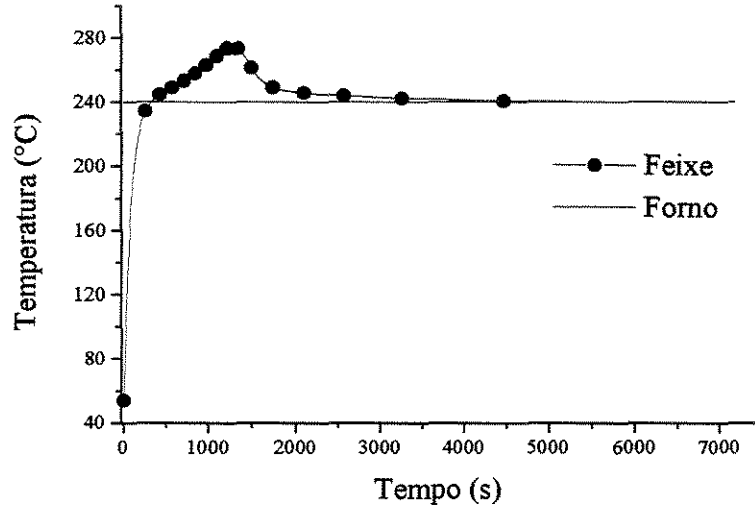
Como esperado, o controle da velocidade do fluxo de ar deve melhorar ou piorar as condições de transferência de calor no feixe. Para o caso 1, tem-se uma velocidade do fluxo de ar de 300 cm / s, diminuindo-se esta velocidade, observa-se um maior gradiente de temperatura no feixe e para velocidades de fluxo de ar mais elevadas, tem-se melhores as condições de transferência de calor e portanto um equilíbrio para as reações exotérmicas de estabilização. Na tabela 5.4 são listadas as condições para o estudo da velocidade do fluxo de ar (casos 5 e 6).

**Tabela 5.4:** Condições utilizadas nas simulações para os casos 5 e 6 com variações na velocidade do fluxo de ar.

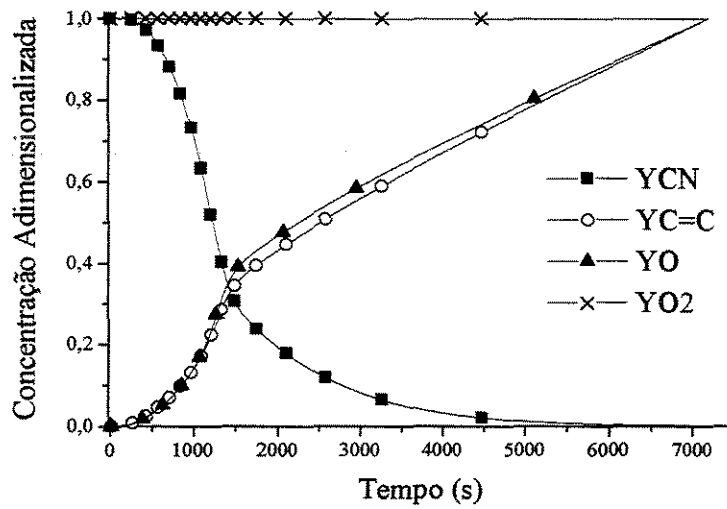
	<b>Caso 5</b>	<b>Caso 6</b>
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	240	240
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	280	350
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Paralelo	Paralelo
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico	Isotérmico

As curvas de temperaturas e concentrações confirmam que a velocidade do fluxo de ar pode ajudar a controlar as reações exotérmicas de estabilização. Para fluxos de ar mais elevados observa-se menores gradiente de temperatura no feixe e reações mais lentas e controladas.

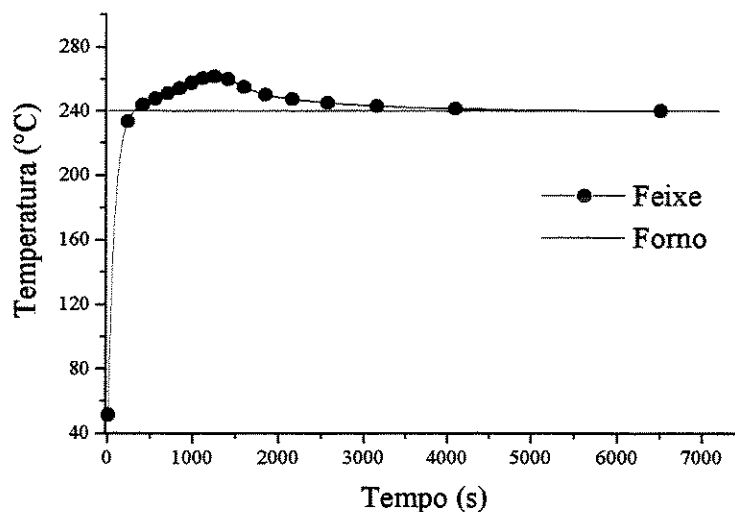
O efeito da velocidade do fluxo de ar pode ser observado nas Figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24.



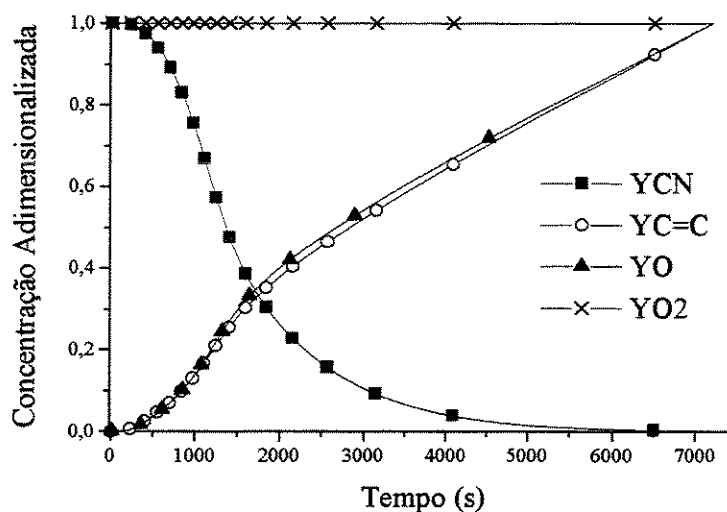
**Figura 5.21: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 5**



**Figura 5.22: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 5**



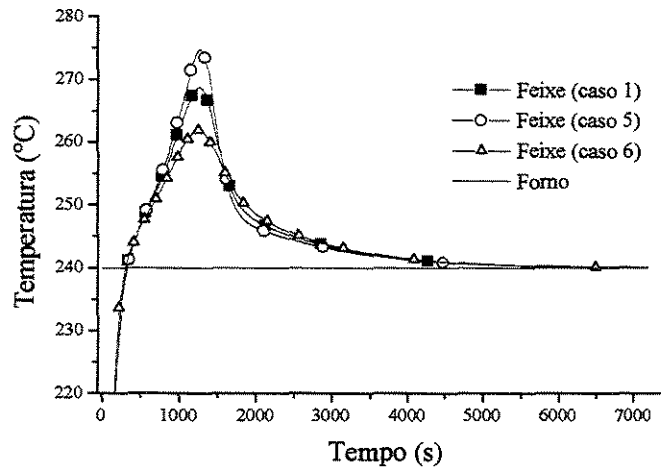
**Figura 5.23: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 6**



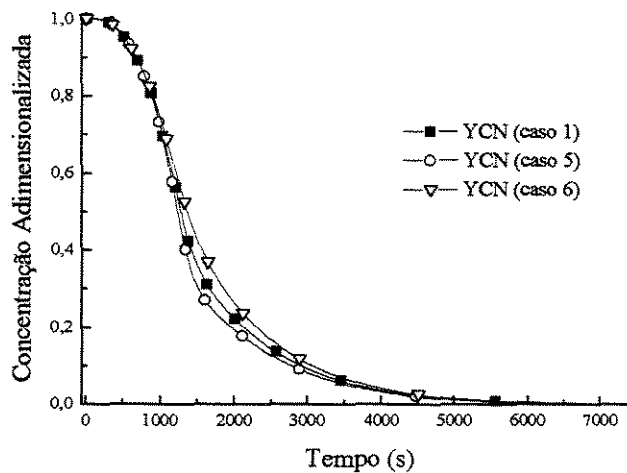
**Figura 5.24: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 6**

Comparando-se os perfis de temperaturas e concentrações no feixe para o caso 1 com os casos 5 e 6 nas Figuras 5.25 e 5.26, pode-se verifica-se que apesar da pequena

diminuição na velocidade do fluxo de ar (caso 5), nota-se que o gradiente de temperatura no feixe é maior em aproximadamente 5 °C e que portanto é mais difícil remover o calor gerado pelas reações químicas. E para as velocidades do fluxo de ar mais elevadas (caso 6) observou-se melhores condições de transferência de calor e controle da temperatura do feixe.



**Figura 5.25: Análise comparativa dos perfis de temperaturas no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1, 5 e 6**



**Figura 5.26: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1, 5 e 6**

A velocidade do fluxo de ar pode ajudar no controle da temperatura do feixe e junto com um fluxo de ar perpendicular ao feixe pode melhorar muito as condições de transferência de calor e portanto controle das reações químicas no feixe.

### 5.3.5 Estudo do número de filamentos em um feixe

O número de filamentos em um feixe pode ser uma importante variável no controle das reações exotérmicas de estabilização. No caso 1 utilizou-se um feixe de 50000 filamentos, diminuindo-se o número de filamentos do feixe espera-se obter um perfil de temperatura mais próximo à temperatura do forno, já que em feixes com raios menores gera-se menos calor pelas reações químicas e sua transferência é mais eficiente devido à menor distância do centro do feixe. Portanto, a uma mesma temperatura de estabilização, feixes com raios menores apresentam um perfil de temperatura mais próximo a temperatura do forno e portanto reações mais controladas, como indicado nas figuras 5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32. Na tabela 5.5 encontra-se as condições para estas simulações.

**Tabela 5.5:** Condições utilizadas nas simulações para os casos 7, 8 e 9 com variações no número de filamentos do feixe.

	<b>Caso 7</b>	<b>Caso 8</b>	<b>Caso 9</b>
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1259	0,07266	0,02298
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4	5,5e-4	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	30000	10000	1000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{si}</math>, °C)</b>	240	240	240
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25	25	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	300	300	300
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Paralelo	Paralelo	Paralelo
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico	Isotérmico	Isotérmico

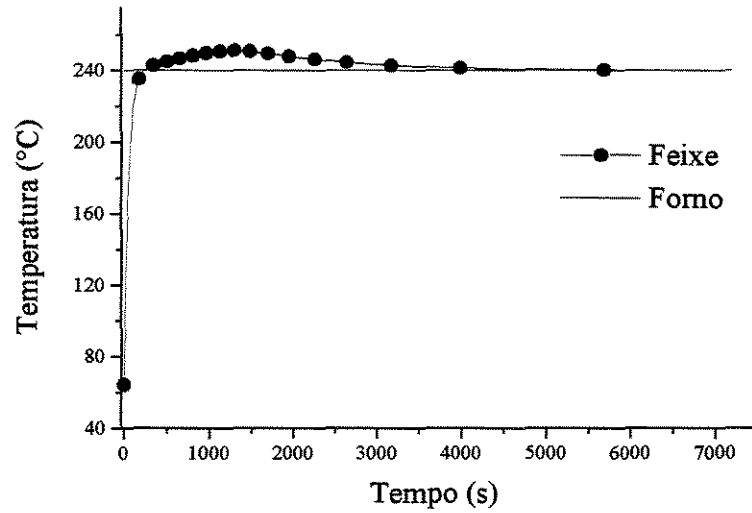


Figura 5.27: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 7

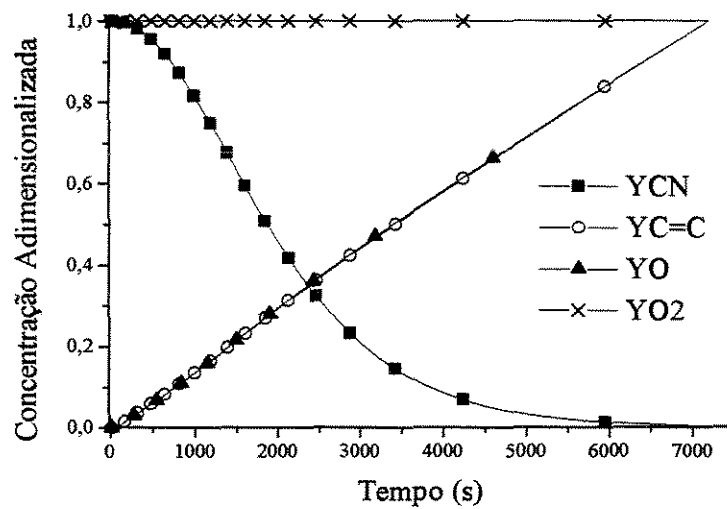
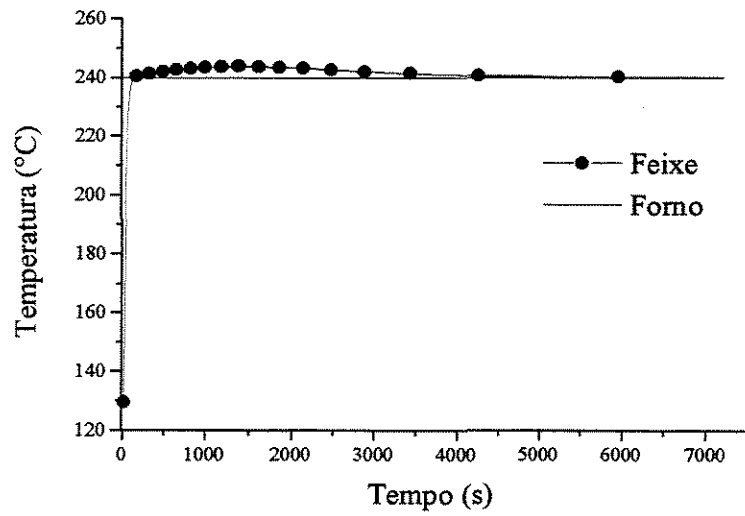
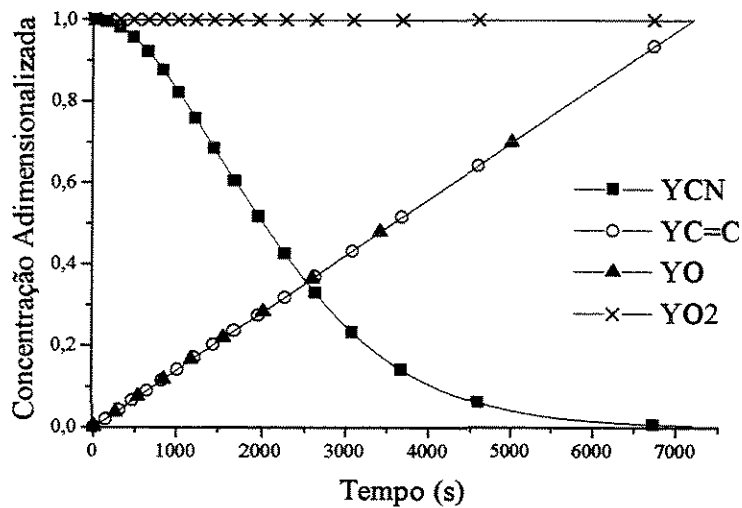


Figura 5.28: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 7

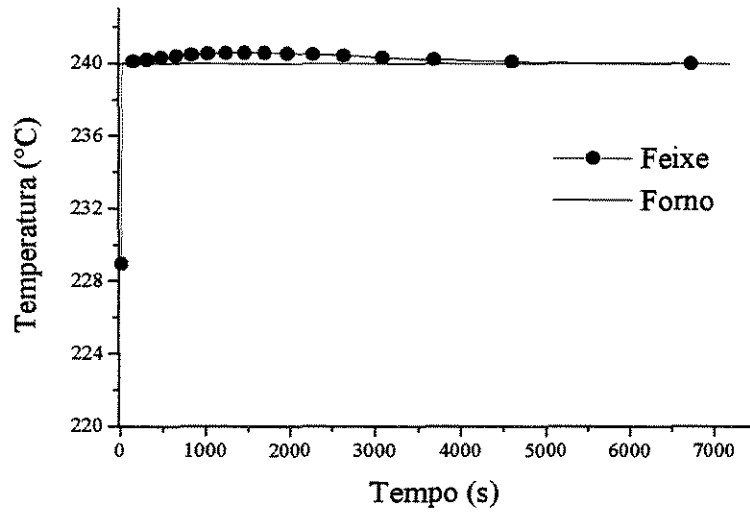




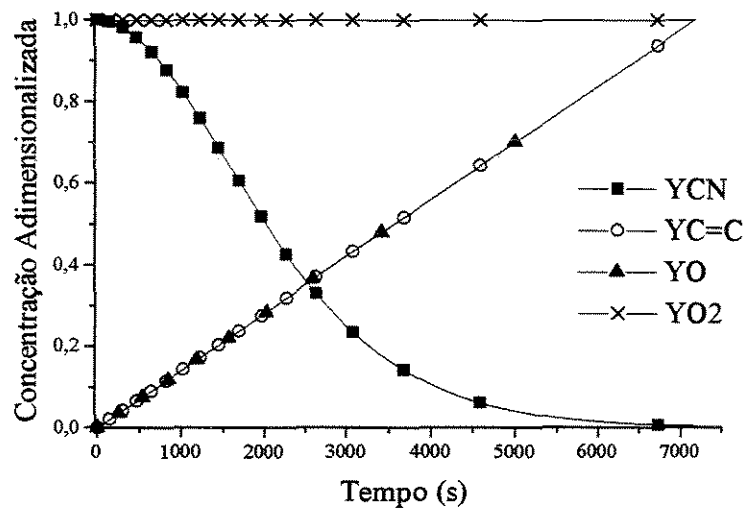
**Figura 5.29: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 8**



**Figura 5.30: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 8**

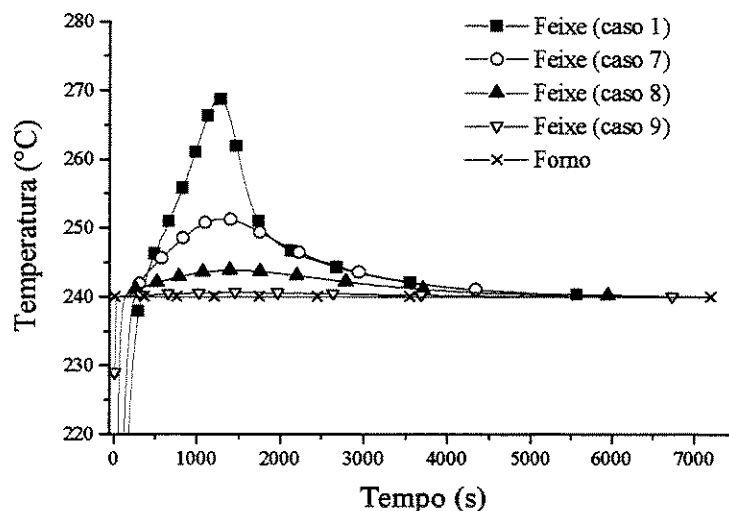


**Figura 5.31: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 9**

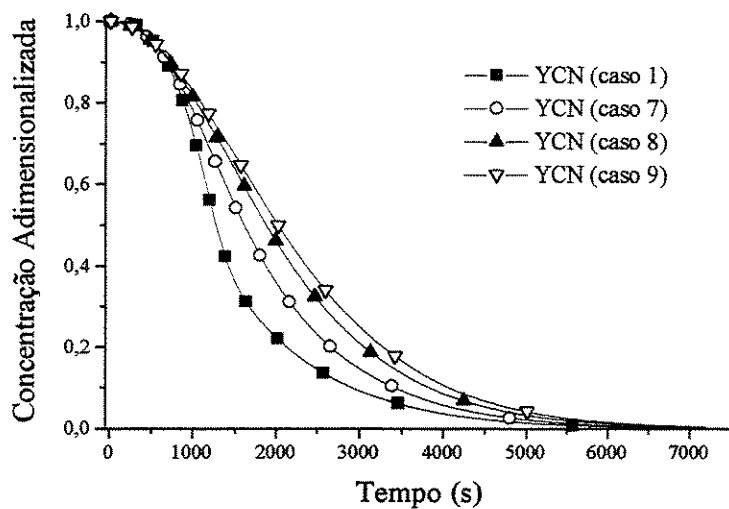


**Figura 5.32: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 9**

É interessante comparar os perfis de temperaturas e concentrações no feixe obtidos para os casos 1, 7, 8 e 9 onde diminui-se o número de filamentos no feixe. Nas figuras 5.33 e 5.34 apresenta-se estes perfis comparativos.



**Figura 5.33: Análise comparativa dos perfis de temperaturas no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1, 7, 8 e 9**



**Figura 5.34: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1, 7, 8 e 9**

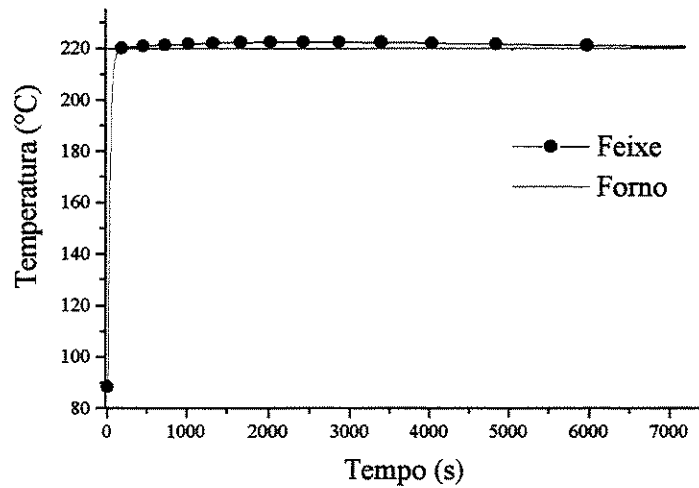
Observa-se na figura 5.33 para o caso 1, um gradiente de temperatura de aproximadamente 30 °C, para o caso 7, 10 °C, para o caso 8, 4 °C e para o caso 9, 1°C, confirmando que diminuindo-se o raio do feixe tem-se um perfil de temperatura mais próximo à temperatura do forno. Na Figura 5.34 pode-se confirmar que feixes menores demoram mais para estabilizar a uma mesma temperatura do forno. Consequentemente poderiam ser estabilizados à temperaturas do forno mais elevadas, já que não apresentam problemas de grandes gradientes de temperatura no feixe, o que portanto melhoraria o tempo de estabilização.

### 5.3.6 As Melhores condições para o modelo da estabilização termo-oxidativa em um forno isotérmico

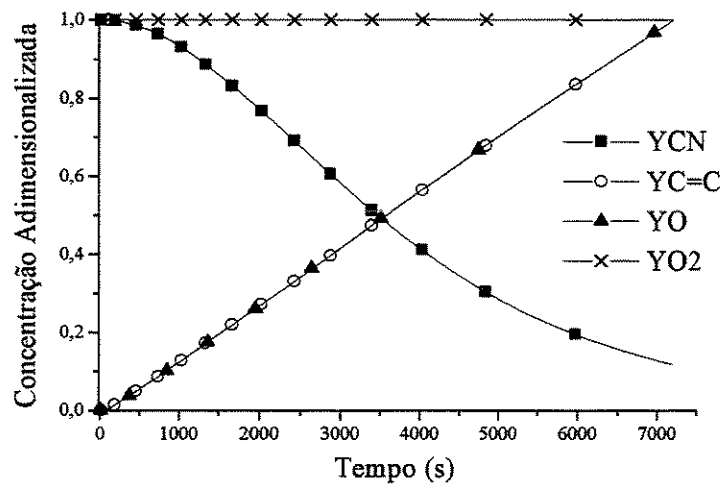
As melhores condições que devem ser utilizadas para grandes feixes, por exemplo para o caso 1, seriam de fluxo de ar perpendicular ao feixe, velocidades do fluxo de ar mais elevadas e temperaturas mais baixas de estabilização. As figuras 5.35 e 5.36 apresentam este comportamento otimizado e as condições desta simulação estão especificadas na tabela 5.6.

**Tabela 5.6:** Condições utilizadas na simulação para o caso 10 para a otimização da estabilização.

	<b>Caso 10</b>
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	220
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	350
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Perpendicular
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Isotérmico



**Figura 5.35: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para o caso 10**

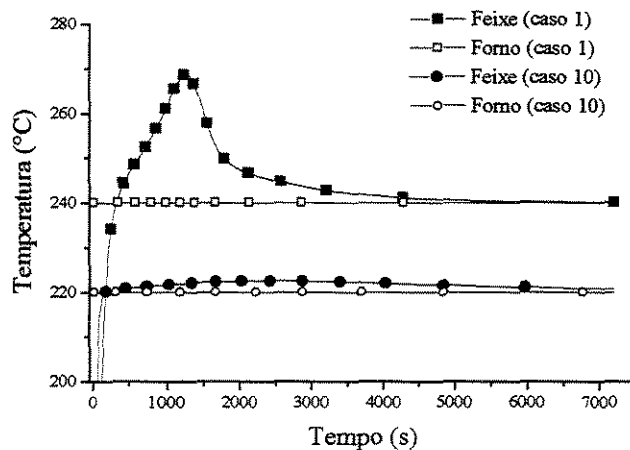


**Figura 5.36: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para o caso 10**

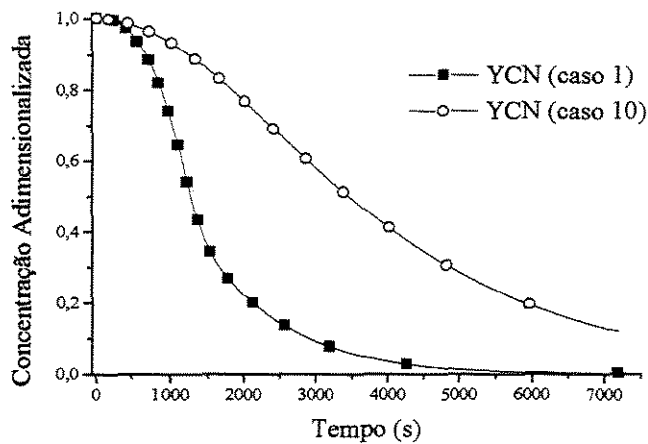
Neste caso tem-se um perfil temperatura próximo à temperatura do forno com ótimas condições de transferência de calor (Figura 5.35), porém a temperatura do forno mais baixa para este caso aumentou o tempo de estabilização como observado na Figura 5.36, a

intenção portanto é estudar alguma forma de diminuir o tempo de estabilização para estes casos, analisando outros perfis de temperatura para o forno.

Comparando-se os perfis obtidos para o caso 1 com os do caso 10 nas figuras 5.37 e 5.38, confirma-se as melhores condições de transferência de calor e menores taxas de reação.

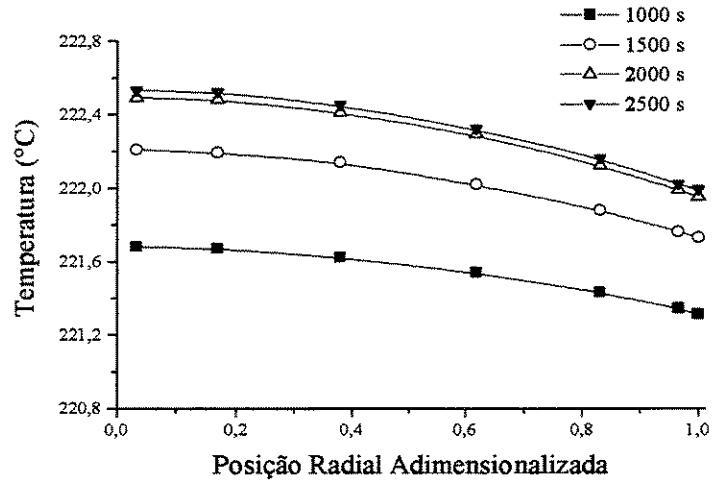


**Figura 5.37: Análise comparativa dos perfis de temperaturas no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1 e 10**

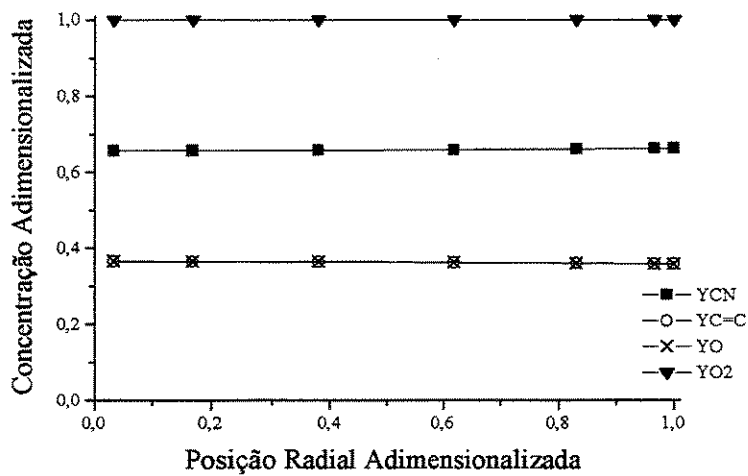


**Figura 5.38: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 1 e 10**

Para os perfis de temperaturas e concentrações radiais neste caso espera-se encontrar um comportamento constante com menores variações na superfície do feixe, devido a melhores condições de transferência de calor. Nas figuras 5.39 e 5.40 apresenta-se os perfis de temperaturas e concentrações radiais para o caso 10.



**Figura 5.39: Perfis de temperaturas no feixe de fibras PAN em função da posição radial depois de 1000, 1500, 2000, 2500 segundos de estabilização, para o caso 10**



**Figura 5.40: Perfis de concentrações no feixe em função da posição radial depois de 1500 segundos de estabilização, para o caso 10**

Esta série de estudos de casos de fornos isotérmicos mostram que a temperatura do feixe pode ser controlada pelo uso de fluxo de ar perpendicular ao feixe, velocidades do ar no forno maiores e em menores feixes. Com as condições de estabilização que mantém o controle das reações exotérmicas, o modelo pode então ser utilizado para explorar opções de reduzir o tempo requerido para completar a estabilização.

### 5.3.7 Perfis de temperatura do forno modificados

Alguns estudos foram realizados para explorar a possibilidade de reduzir o tempo requerido para a estabilização pela mudança do perfil de temperatura do forno. Um perfil de temperatura isotérmico no forno, por exemplo no caso 2, requer mais do que 2 h para as concentrações de nitrila atingir seu valor final constante para completa estabilização. Processos industriais utilizam uma série de estágios no forno com aumento da temperatura para reduzir o tempo requerido para a estabilização.

No caso 11, são utilizados estágios de temperatura no forno com isotermas uniformes, cada uma com 10 graus a mais requerido do que a última. Os perfis de temperaturas e concentrações para esta simulação estão apresentados nas Figuras 5.41 e 5.42. As condições para este teste estão resumidas na tabela 5.7.

**Tabela 5.7:** Condições utilizadas na simulação para o caso 11, para perfis de temperatura do forno com estágios de temperaturas uniformes.

	<b>Caso 11</b>
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fi}</math>, cm)</b>	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	220
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	300



Direção do fluxo de ar | Paralelo  
 Perfil de temperatura do forno | Estágios uniformes com aumento de 10 graus a cada 1500 s

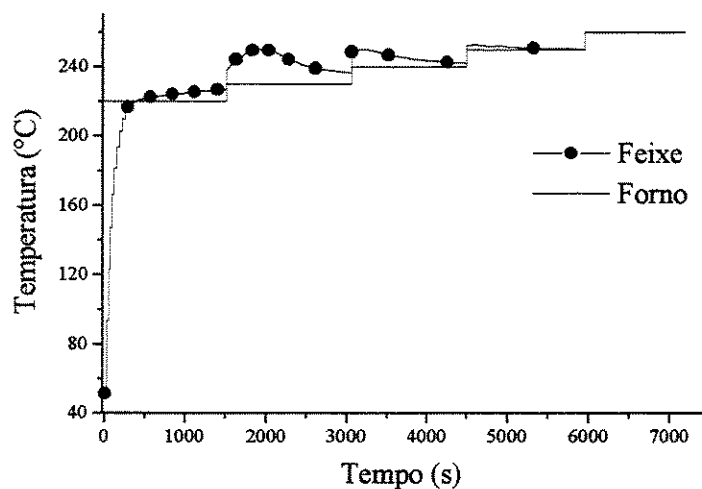


Figura 5.41: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 11

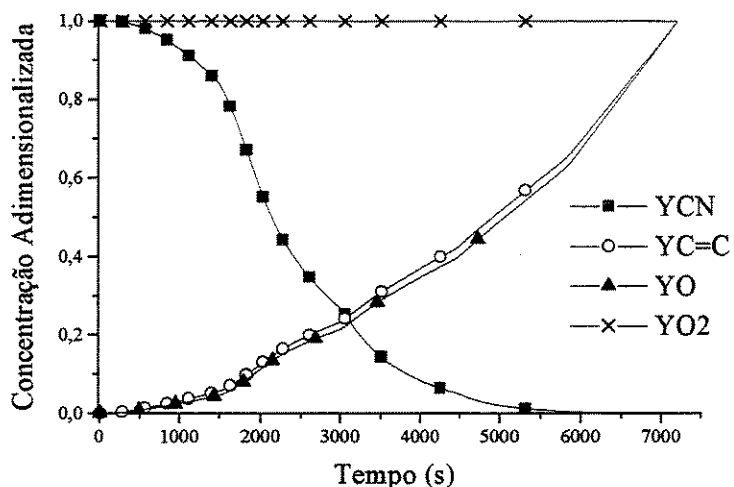
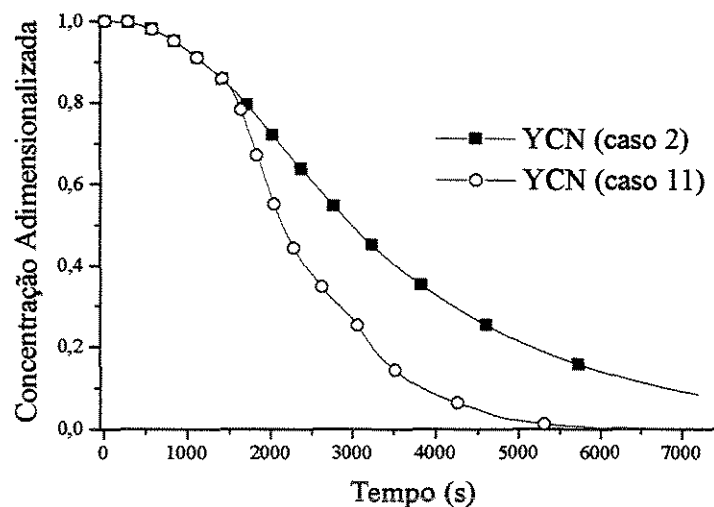


Figura 5.42: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para as condições do caso 11

Esta simulação para um feixe de 50000 filamentos (caso 11) teve um significativo pico exotérmico de temperatura no segundo e terceiro estágios. Isto indica que o perfil de temperatura para este caso pode ser também agressivo e resultar em feixes queimados. Este perfil leva a completa estabilização em uma hora e meia, indicando que os estágios de perfil são eficientes para reduzir o tempo de estabilização. Esta diminuição no tempo de estabilização pode ser melhor observada comparando-se as curvas de concentração de grupos nitrila do caso 2 com as do caso 11 para perfis de temperatura do forno modificados na Figura 5.43.



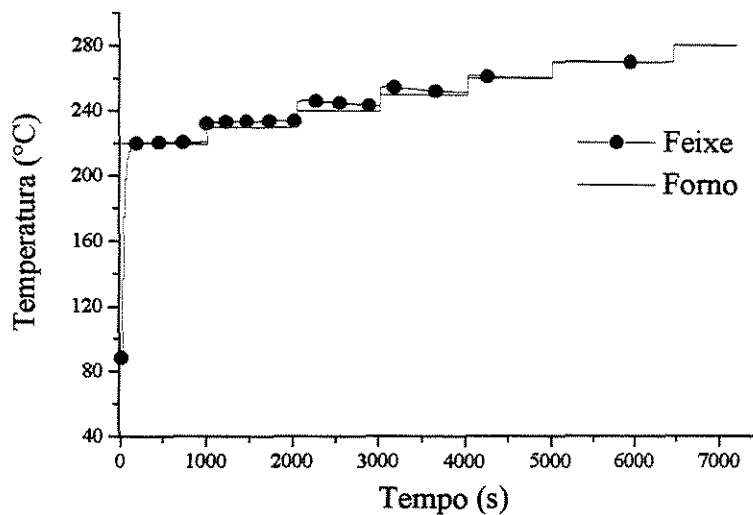
**Figura 5.43: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 2 e 11**

Para o caso 10 as melhores condições para se conduzir a estabilização foram determinadas, faltando somente um estudo quanto ao tempo de estabilização. Nas Figuras 5.44 e 5.45 utiliza-se as condições do caso 10 para temperaturas do forno com aumento uniforme de 10 graus a cada 1000 s de tempo de estabilização. As melhores condições para a estabilização termo-oxidativa estão listadas na tabela 5.8.

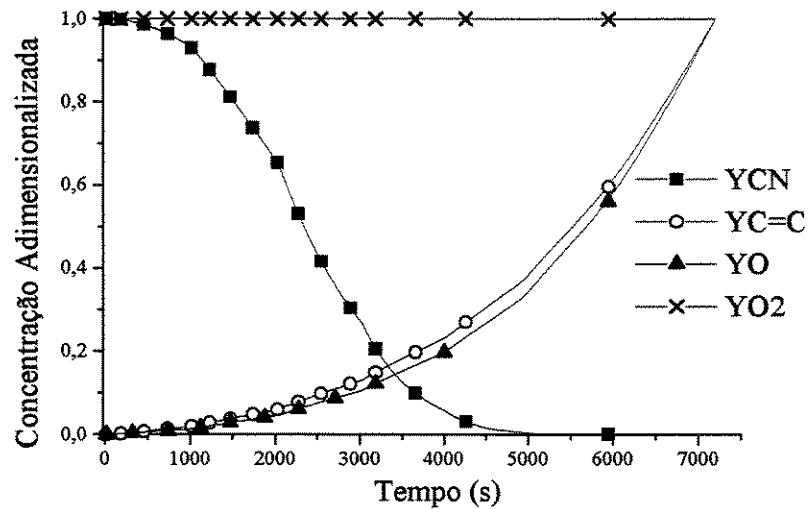
**Tabela 5.8:** As melhores condições utilizadas na simulação do caso 12 para perfis de temperatura do forno com estágios de temperaturas uniformes.

	Caso 12
<b>Raio do feixe (<math>R_f</math>, cm)</b>	0,1625
<b>Raio do filamento (<math>R_{fil}</math>, cm)</b>	5,5e-4
<b>Número de filamentos</b>	50000
<b>Temperatura inicial do forno (<math>T_{xi}</math>, °C)</b>	220
<b>Temperatura inicial do feixe (<math>T_{fi}</math>, °C)</b>	25
<b>Velocidade do ar do forno (<math>v</math>, cm/s)</b>	350
<b>Direção do fluxo de ar</b>	Perpendicular
<b>Perfil de temperatura do forno</b>	Estágios uniformes com aumento de 10 graus a cada 1000 s

Para o perfil de temperatura isotérmico no forno, caso 10, é necessário mais do que duas horas para a completa estabilização. Uma grande melhora foi obtida com o perfil com estágios, pois a estabilização se completa em menos de uma hora e meia, como mostrado na figura 5.45.

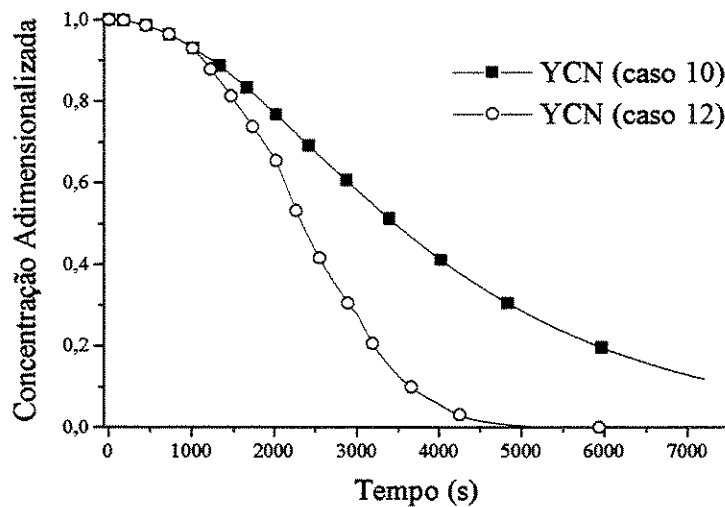


**Figura 5.44: Perfil de temperatura em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para o caso 12**



**Figura 5.45: Perfis de concentrações em um feixe de fibras PAN durante a estabilização termo-oxidativa para o caso 12**

Para ilustrar a diminuição do tempo de estabilização apresenta-se na figura 5.46 uma comparação entre os perfis de concentração de grupos nitrila para o caso 10 e 12.



**Figura 5.46: Análise comparativa dos perfis de concentrações de grupos nitrila no feixe durante a estabilização para as condições do caso 10 e 12**

Estes perfis de temperatura com estágios uniformes necessitam de muito cuidado na construção dos fornos, pois podem gerar exotermas depois do primeiro estágio. Para algumas condições, estas exotermas podem ser muito grandes e na prática resultar em reações descontroladas e feixes queimados. Algumas simulações mostraram que os cuidados aplicados para o fluxo de ar podem ajudar na uniformidade da temperatura nos primeiros estágios prevenindo queima do feixe.

O estudo dos casos apresentados ilustram a importância da temperatura no processo de estabilização e mostram que a direção e velocidade do fluxo de ar no feixe e o tamanho do feixe são ferramentas importantes para controlar as reações exotérmicas de estabilização. Estes testes também mostraram que os gradientes de temperatura e concentrações radiais no feixe são pequenos, mesmo para condições de temperaturas do feixe meta-estáveis. E ainda indicaram que estágios uniformes no perfil de temperatura do forno de estabilização, significativamente reduziram o tempo requerido para a estabilização.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 6.1 Conclusões

Este trabalho mostrou que o processo de estabilização termo-oxidativa pode ser modelado com sucesso para feixes de fibras PAN. A obtenção deste modelo foi possível considerando-se as três principais reações químicas de estabilização que ocorrem em feixes submetidos a difusão de oxigênio e calor. A partir da resolução do conjunto de equações do modelo obteve-se as temperaturas e concentrações em feixes durante a estabilização.

Para a resolução das equações do modelo alguns métodos matemáticos foram necessários e sobre estes pode-se concluir que:

- ✓ O método da Colocação Ortogonal apresentou-se adequado para a resolução das equações do modelo, porém sua aplicação na condição de contorno para o balanço de massa, mostrou resultados incoerentes e neste ponto aplicou-se a técnica das Diferenças Finitas, obtendo-se bons resultados.
- ✓ A integração das equações em função do tempo foi corretamente realizada pelo método de Runge-Kutta Semi-implícito com ajuste do passo, já que este método é bem aplicado para equações que apresentam um comportamento rígido e permite um menor tempo computacional.

Os resultados das simulações de concentrações e temperaturas em função da posição radial e do tempo foram analisados chegando-se as seguintes conclusões:

- ✓ O comportamento dos perfis de temperaturas e concentrações radiais apresentam um perfil uniforme através do feixe durante a estabilização. Há uma descontinuidade na superfície do feixe devido à transferência de massa e energia que ocorre neste ponto.

- ✓ Os gradientes de temperatura e concentrações radiais no feixe são muito pequenos, mesmo para condições de temperaturas do feixe meta estáveis.
- ✓ Para os perfis de temperatura em função do tempo de estabilização verifica-se que as reações químicas exotérmicas deixam a temperatura do feixe acima da temperatura do forno.
- ✓ O comportamento das concentrações das espécies reagindo com o tempo confirmou a evolução das reações, ou seja, grupos nitrila sendo consumidos e duplas ligações e ligações oxigênio sendo formadas.
- ✓ O processo de difusão de oxigênio no feixe ocorre muito rapidamente, não havendo um gradiente da concentração de gás oxigênio ao longo do feixe e tempo.
- ✓ A forma do perfil de temperatura do feixe durante a estabilização depende da temperatura do forno, condições de transferência de calor e raio do feixe.
- ✓ As simulações apontam a importância da temperatura no processo de estabilização e mostram que a direção e a velocidade do fluxo de ar no feixe e o número de filamentos no feixe são alternativas importantes para controlar as reações exotérmicas de estabilização.
- ✓ Estágios uniformes no perfil de temperatura do forno de estabilização, significativamente reduziram o tempo requerido para a estabilização.

## 6.2 Sugestões

Para trabalhos futuros sugere-se:

- ✓ Melhorar o modelo cinético.

- ✓ Desenvolver uma modelagem direcionada ao processo industrial, onde tem-se fitas de fibras PAN sendo continuamente estabilizadas.
  
- ✓ Estudar mais a possibilidade de fornos com mudança de temperatura e incluir experimentos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILA, J. Z., *Estudo das Propriedades de Compósitos Reforçados com Fibras de Poliacrilonitrila Estabilizada Oxidativamente e Polpa de Aramida a serem utilizados em freios automotivos*, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1999.
- BASHIR, Z. A., Critical Review of the Stabilization of Polyacrylonitrile, *Carbon*, v. 29, n. 8, p. 1081-1090, 1991.
- BERLIN, A. A., DUBINSKAYA, A. M. e MOSKOVSKIJ, J. S., (a) *Sovj. Beitr. Faserforsch. Textiltech.*, v. 2, p. 116, 1965 e (b) *Polym. Sci. USSR*, v. 6, p. 2145, 1964.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E. e LIGHTFOOT, E. N., *Transport phenomena*, Wiley, New York, 1960.
- BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E. H., *Polymer Handbook*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, New York III, p. 215, 1975.
- BRAUN, D. e AZIZ EL SAYED, I. A., *Die Angew. Makromolek. Chem.*, v. 6, p. 136, 1969.
- BURLANT, W. J. e PARSONS, J. L., *J. Polym. Sci.*, v. 22, p. 249, 1956.
- CLARKE, A. J. e BAILEY, J. E., *In Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. Carbon Fibers*, London, Feb. 18-20, p.12, Soc. Chem. Ind., 1974.
- CLARKE, A. J. e BAILEY, J. E., *Nature*, v. 243, p. 146, 1973.
- COLEMAN, M. M. e SIVY, G. T., *Carbon*, v. 19, p. 123, 1981.
- COLLINS, G. L., THOMAS, N. W. e WILLIAMS, G. E., Kinetic relationships between heat generation and nitrile consumption in the reaction of polyacrylonitrile in air at 265<sup>o</sup> C, *Carbon*, v. 26, n. 5, p. 671-679, 1988.
- CONLEY, R. T. e BIERON, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 7, p. 1757, 1963.
- DANNER, B. e MEYBECK, J., *Intern. Conf. On Carbon Fibres*, n. 6, London, 1971.

- DEL'ARCO, A. P. J., *Análise e Desenvolvimento do Processo de Obtenção de Fibras de Carbono a Partir da Estabilização Oxidativa das Fibras de Poliacrilonitrila*, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1997.
- DEL'ARCO, A. P. J., *Caracterização de Fibras de Poliacrilonitrila Precursoras para a Obtenção de Fibras de Carbono*, Tese de Mestrado, UFSCar, 1992.
- DRABKIN, I. A. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v. **154**, p. 197, 1964.
- DUNHAM, M. G. e EDIE, D. D., Model of Stabilization for PAN-Based Carbon Fiber Precursor Bundles, *Carbon*, v. **30**, n. 3, p. 435-450, 1992.
- EDIE, D. D. e DIEFENDORF, R. J., Carbon fiber manufacturing, *Carbon-Carbon Materials and Composites*, p. 19-37, Park Ridge, 1993.
- EXNER, L. J., MARWITZ, M. J. e DE BENNEVILLE, P. L. J., *Am. Chem. Soc.*, v. **77**, p. 1103, 1966.
- FAGGE, J., *Couratulds-Grafil*, Ltd., Personal Communication, 1987.
- FESTER, W., *Textil-Rundschau*, v. **20**, p. 127, 1965.
- FINLAYSON, B. A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, New York, McGraw-Hill, Inc., 1980.
- FITZER, E. e MÜLLER, D. J., *Chemiker-Zeitung*, v. **96**, p. 20-26, 1972.
- FITZER, E., *Carbon fiber and their composites*, Ed. UNFSSTD, 1983.
- FITZER, E., FROHS, W. e HEINE, M., Optimization of Stabilization and Carbonization Treatment of PAN Fibres and Structural Characterization of the resulting Carbon Fibres, *Carbon*, v. **24**, n. 4, p. 387-395, 1986.
- FITZER, E., GKOGKIDIS, A. e JACOBEN, G., *Ext. Abstr. Intern. Symp. On Carbon*, Carbon Soc. Japan, p. 284, Toyohashi, 1982.
- FITZER, E., HEINE, M. e JACOBEN, G., *Ext. Abstr. Intern. Symp. On Carbon*, Carbon Soc. Japan, p. 228, Toyohashi, 1982.

- FITZER, E., HEINE, M., e METZLER, W., Gaseous products during heat treatment of polyacrylonitrile, *In Carbon'86*, Proceedings of the Fourth International Carbon Conference, Baden-Baden, Germany, 1986.
- GRASSIE, N. e HAY, J. N., *J. Polym. Sci.*, v. **56**, p. 189, 1962.
- GRASSIE, N. e MCGUCHAN, R., *European Polymer Journal*, v. **6**, p. 1277, 1970.
- GRASSIE, N. e MCGUCHAN, R., *European Polymer Journal*, v. **7**, p. 1071, 1357, 1505, 1971.
- GRASSIE, N. e MCGUCHAN, R., *European Polymer Journal*, v. **8**, p. 243, 257, 856, 1972.
- GRASSIE, N., Developments in polymer degradation, *Applied Science*, p. 133, London, 1977.
- GROVE III, D. A. e ABHIRAMAN, A. S., A Mathematical Model of Solid-State Thermo-Oxidative Stabilization of Acrylic Fibers, *Carbon*, v. **30**, n. 3, p. 45-457, 1992.
- HAY, J. N., *Polym. Sci. Part, A1*, p. 2127, 1968.
- HEINE, M., *PhD Dissertation*, Universität Karlsruhe, FRG, 1988.
- HOUTZ, R. C., *Textile Res J.*, v. **20**, p. 786, 1950.
- JACOBEN, F., The chemistry of Conversion from PAN to Carbon Fibres and Chemical Treatment of Carbon Fibre Surfaces for Application, *Unido Workshop*, Beijing, 1981.
- JELLINEK, H. H. G. e BASTIEN, I. J., *Can. J. Chem.*, v. **29**, p. 2056, 1961.
- JOHNSON, D. J., OATES, C., CRAWFORD, D., *The Microstructure of PAN Precursor Fibres and High Modulus Carbon Fibres*, University of Leeds, 1974.
- KAESCHE-KRISCHER, B., *Chem. Ing. Techn.*, v. **37**, p. 944, 1965.
- KNUDSEN, J. P., The Influence of Coagulation Variables on the Structure and Physical Properties of an Acrylic Fiber, *Textile Research Journal*, v. **33**, p. 13-20, 1963.
- KOLLERBACH, M. T., *Estudo de parâmetros para a estabilização de PAN na fabricação de fibras de carbono*, Tese de PhD, Universidade de Karlsruhe, 1982.

- LA COMBE, E. M., *J. Polym. Sci.*, v. **24**, p. 152, 1957.
- LIEPINS, R., CAMPBALL, D. e WALKER, C., *J. Polym. Sci.*, v. **6**, p. 3059, 1968.
- MAKLAKOV, A. I. e PIMENOV, G. G., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v. **157**, p. 1413, 1964.
- MICHELSSEN, M. L., An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations, *A. I. Ch. E. Journal*, 22(3): 594-7, 1976.
- MIYAMICHI, K., et al., *J. Soc. Fiber Sci and Technol.*, Japan, v. **22**, p. 538, 1966.
- MONAHAN, A. R., *J. Polym. Sci.*, v. **4**, p. 239, 1966.
- MORITA, K., et al., *Ext. Abstr. Intern. Symp. On Carbon*, Carbon Soc. Japan, p. 321, Toyohashi, 1982.
- MORITA, K., KNOSHITA, Y. e MIYACHI, H., *Japan Patent* 47 – 21906, 47 – 29932, 47 – 36461 – *Brit. Patent* 12 82500.
- MUKESH, JAIN, K. e ABHIRAMAN, A. S., Conversion of Acrylonitrile Based Precursor Fibers to Carbon Fibers, *Journal of Materials Science*, p. 287-300, 1987.
- PEEBLES, L. H. J. e BRANDRUP J., *Makromolek. Chem.*, v. **98**, p. 189, 1966.
- PEEBLES, L. H. J. et al., New aspects in stabilization of acrylic for Carbon Fibers, *Carbon*, 1990.
- PEEBLES, L. H. J., *Encyclopedia of Chemical Technology*, Supplement, p.1, Wiley, New York, 1979.
- PERRY, R. H., *Chemical Engineer's Handbook*, 5 th ed., McGraw-Hill, New York, 1984.
- PRASAD, G., Wet Spinning of Acrylic Fibre and Effects of Spinning Variables on Fibre Formation, *Synthetic Fibers*, 1985.
- RAM, M. J. e RIGGS, J. P., Process for Production of Acrylic Filaments, *U. S. Patent* 3 657 409, 1972.
- RAVAGNANI, S .P., *Modelos de Ordem Reduzida para Processos de Separação por Destilação Multicomponente em Colunas de Pratos. Aplicação a Sistemas Complexos*, Tese de Doutorado, USP, 1988.

- REICH, L., *Macromol. Rev.*, v. **3**, p. 49, 1968.
- RIGGS, D. M., SHUFORD, R. J., e LEWIS, R. W., *Graphite fibers and composites*, Handbook of composites, ed. G. Lubin Van Nostrand Reinhold, p. 196-271, New York, 1982.
- SHINDO, A., *Governm. Ind. Res. Inst. Osaka*, n. 317, Japan, 1961.
- TAKATA, T., HIROI, I. e TANIYAMA, M., *J. Polym. Sci.*, **A2**, p. 1567, 1964.
- TAKATA, T., *Makromolek. Chem.*, v. **63**, p. 224, 1963.
- THOMPSON, E. V., *J. Polym. Sci.*, **B4**, p. 361, 1966.
- THORNE, D. J., *Manufacture of carbon fiber*, Handbook of composites, Strong Fibers, eds. W. Watt e B. V. Perov, v. **1**, p., 475-493, 1985.
- TOHO BESLON, Co. Ltd. *US Patent* 40 69297, 1978.
- TORAY BESLON Co., Ltd., D31 32 784, 1981.
- TORAY INDUSTRIES, *Japan Pat.* 48 228, 1975.
- TSE-HAOKO, Characterization of PAN-Based Nonburning (Nonflammable) Fibers, *Journal Applied Polymer Science*, p. 707, 1993.
- TURNER, W. N. e JOHNSON, F.C., *Appl. Polym. Sci.*, v. **13**, p. 2073, 1969.
- UCHIDA, T. et al., 10<sup>th</sup> Biennical Carbon Conference, Bethlehem, Pa., *Carbon*, v. **10**, p. 330, 1971.
- ULBRICHT, J e MAKSCHIN, W., *Faserforschung u. Textiltechn*, v. **20**, p. 170, 1969.
- ULBRICHT, J. e MAKSCHIN, W., *Faserf. Textiltechn.*, v. **22**, p. 381, 1971.
- US PAT. 2 913 802 (1953 / 1959), (I. Barnett).
- VILLADSEN, J. e MICHELSEN, M. L., *Solution of Differential Equation Models by Polinomial Aproximation*, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1978.
- VILLADSEN, J., *Selected Aproximation Methods for Chemical Engineering Problems*, Lyngby, Danmarks Tekniske Hojshole, 1970.

- WASHBURN, E. W., *International Critical Tables*, v. 6, p. 81, McGraw-Hill V, New York, 1929.
- WATT, W. e JOHNSON, W., (a) *Appl Polym. Symp.*, v. 9, p. 215, 1969 (b) Am. Chem. Soc., Polym. Prep., v. 9, p. 1245, 1968.
- WATT, W. e JOHNSON, W., Mechanism of Oxidation of Polyacrylonitrile Fibres, *Nature*, v. 5523, p. 210-212, 1975.
- WATT, W., JOHNSON, D. J. e PARKER, E., *In Processings of Plastics and Polymers Conference*, Suppl 6, London, 1974.
- WATT, W., *Processings of 3<sup>rd</sup> Conference on Industries Carbon and Graphite*, London, 1970.
- WATT, W., *Strong Fibers*, (Edited by W. Watt and B. V. Perov), p. 327, New York, 1985.
- ZIABICKI, A., *Fundamentals of Fibre Formation*, Wiley, London, 1976.

## ANEXO I: CONSTANTES DO MODELO

**Tabela 1:** Origem das constantes requeridas pelo modelo da estabilização de feixes de fibras PAN

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	ORIGEM	REFERÊNCIA
$c_p$	Capacidade calorífica do feixe $c_p=1,28$ J/g	Fração mássica da fibra pesada e propriedades do ar	Branddrup e Immergut, 1975
$c_{p,ar}$	Capacidade calorífica do ar no feixe	Correlação de valores da literatura	Washburn, 1929
$C_{O_2xi}$	Concentração inicial de oxigênio no ar do forno	Composição de ar e lei dos gases ideais	
$C_{rep}$	Concentração inicial de unidade repetitiva	$C_{rep} = \left( \frac{\rho_f}{M_{rep}} \right) \eta_f$	
$D_e$	Difusividade efetiva de $O_2$ através do feixe $D_e=0,5$ cm <sup>2</sup> /s	Difusividade de $O_2$ através do ar	Bird, Stewart e Lightfoot, 1960
$E_j$	Energia de ativação da reação j	Medida pelo DSC	Dunham e Edie, 1992
$\Delta H_j$	Calor da reação j	Medida pelo DSC	Dunham e Edie, 1992
$k_{ar}$	Condutividade térmica do ar no feixe	Correlação de valores da literatura	Perry, 1984
$k_j$	Constante de velocidade para iniciação da reação de ciclização	Estimada no trabalho de Collins	Collins, Thomas e Williams, 1988
$K_{0,j}$	Fator pré exponencial de Arrhenius para a reação j	Medida pelo DSC	Dunham e Edie, 1992

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	ORIGEM	REFERÊNCIA
Nu	Número de Nusselt para a condição limite de transferência de calor	$Nu = \frac{1}{2} 0.035 Re^{0.50}$ (fluxo de ar paralelo) $Nu = \frac{1}{2} 0.065 Re^{0.57}$ (fluxo de ar perpendicular)	Dunham e Edie, 1992
Re	Número de Reynolds	$Re = 2R_f \rho_{ar} v / \mu$	
Sh	Número de Sherwood para a condição limite de transferência de massa	Analogia de Chilton-Colburn com número de Nusselt $Sh = Nu \left( \frac{\alpha_e}{D_e} \right)^{\frac{1}{3}}$	Bird, Stewart e Lightfoot, 1960
$y_{oi}$	Concentração inicial de ligação de oxigênio	Calculado da medida de fração mássica de oxigênio, $y_{oi} = \frac{x_m M_{rep}}{1 - x_m M_{ox}}$	
$Y_{O_2x}$	Concentração adimensionalizada de O <sub>2</sub> no forno	Concentração de O <sub>2</sub> e lei dos gases ideais $y_{O_2,x} = T_{xi} / T_x$	
$\alpha_{ar}$	Difusividade térmica do ar no feixe	Definição, $\alpha_{ar} = \frac{k_{ar}}{\rho_{ar} c_{p,ar}}$	
$\alpha_e$	Difusividade térmica efetiva do feixe	Regras de mistura e propriedades da fibra e ar (Equação (3.23))	
$\alpha_f$	Difusividade térmica da fibra PAN, $\alpha_f = 0,0006 \text{ cm}^2/\text{s}$	Calculado das propriedades da PAN	Brandrup e Immergut, 1975



CONSTANTE	DESCRIÇÃO	ORIGEM	REFERÊNCIA
$\eta_f$	Fração volumétrica da fibra	Calculada da geometria do feixe e número de filamentos $\eta_f = \frac{R_{fil}^2 f}{R_f^2}$	
$\mu_{ar}$	Viscosidade do ar no forno	Correlação de valores da literatura	Perry, 1984
$\rho$	Densidade do feixe	Fração volumétrica da fibra pesada e propriedades do ar $\rho = \eta_f \rho_f$	
$\rho_{ar}$	Densidade do ar no feixe	Correlação de valores da literatura	Perry, 1984
$\rho_f$	Densidade da fibra PAN $\rho_f = 1,17 \text{ g/cm}^3$		Fagge, 1987

Tabela 2: Resultados obtidos das reações cinéticas por Dunham e Edie (1992)

<b>Calor de reação (J / mol)</b>	$\Delta H_1$	Ciclização	31,0 e3
	$\Delta H_2$	Desidrogenação	19,7 e3
	$\Delta H_3$	Oxidação	53,2 e3
<b>Fator de frequência de Arrhenius (s<sup>-1</sup>)</b>	$k_{0,1}$	Ciclização	1,22 e8
	$k_{0,2}$	Desidrogenação	1,22 e8
	$k_{0,3}$	Oxidação	1,3 e9
<b>Energia de ativação (J / mol)</b>	E1	Ciclização	108 e3
	E2	Desidrogenação	108 e3
	E3	Oxidação	125 e3