



i
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO

MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATOR DE POLIMERIZAÇÃO
EM REGIME SEMIBATELADA**

Ana Paula Meneguelo

Campinas

02/2001



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

***MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATOR DE
POLIMERIZAÇÃO EM REGIME SEMIBATELADA***

Autora: Ana Paula Meneguelo

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliâne Maria Ferrareso Lona

Dissertação apresentada a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

02/2001

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

~~M525m~~

M524m

Meneguelo, Ana Paula

Modelagem e simulação de reator de polimerização
em regime semibatelada / Ana Paula Meneguelo. --
Campinas, SP: [s.n.], 2001.

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

1. Polimerização. 2. Reatores químicos. 3.
Simulação (Computadores). I. Lona, Liliane Maria
Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

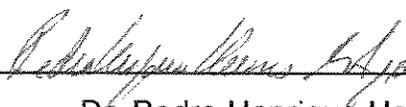
Dissertação de Mestrado defendida por Ana Paula Meneguelo e aprovada em
21 de Fevereiro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof(a). Dr(a). – Liliane Maria Ferrareso Lona



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Ana Paula Meneguelo, e aprovada pela comissão julgadora em 21 de fevereiro de 2001.



Prof.^a. Dr.^a Liliâne Maria Ferrareso Lona

Dedico este trabalho a meus pais, irmãos e meu namorado.

Agradeço a meus pais que sempre incentivaram meus estudos e me apoiaram nas horas difíceis.

Agradeço a orientadora Profa. Dra. Liliâne Maria Ferrareso Lona pela incansável presença, orientação e amizade.

As excelentes profissionais Adriana e Clarice pela ajuda.

Ao Daniel pela paciência, apoio e por sempre acreditar que eu seria capaz.

Os autores agradecem o fomento provindo da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) essencial ao desenvolvimento do trabalho.

*"Se consegui enxergar mais longe é
porque estava apoiado sobre ombros de
gigantes."*

Isaac Newton

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xxi
Lista de tabelas	xxv
Lista de quadros	xxvii
Lista de Símbolos	xxix
Resumo	xxxv
“Abstract”	xxxvii

Capítulo I

1	Introdução	1
1.1	Conceitos fundamentais	4
1.1.1	Característica dos Polímeros	4
1.1.2	Fatores que afetam as propriedades dos polímeros	5
1.1.3	Processos de preparação de polímeros	7
1.1.4	Formas de polimerização – Técnicas empregadas	10
1.1.4.1	Polimerização em massa	11
1.1.4.2	Polimerização em solução	11
1.1.4.3	Polimerização em emulsão	12
1.1.4.4	Polimerização em suspensão	13
1.1.4.5	Polimerização interfacial	13
1.2	Polímeros estudados	14
1.2.1	Poli(metacrilato de metila)	14
1.2.2	Poliestireno	17
1.2.2.1	Aspectos ambientais	18
1.3	Reatores de polimerização	20
1.3.1	Reatores batelada	20
1.3.2	Reatores semibatelada	21
1.3.3	Reatores de polimerização contínuos	22

Capítulo II

2	Revisão Bibliográfica	25
---	-----------------------	----

Capítulo III

3	Modelo proposto para reator batelada	41
3.1	A importância da utilização de um modelo matemático	43
3.2	Mecanismo proposto	44
3.3	Caracterização do polímero	47
3.3.1	Métodos computacionais para caracterização do polímero	47
3.3.2	Equações para o desenvolvimento da massa molecular para polímeros lineares	48
3.3.3	Método dos momentos	49
3.4	Considerações de estado estacionário para radicais	50
3.5	Equações para reator batelada	50
3.6	Correlações de efeito gel utilizadas	54
3.6.1	Modelo de Tefera et al. (1997b)	54
3.6.2	Modelo de Ross e Laurence (1977)	56
3.6.3	Modelo de Ray, Saraf e Gupta (1995)	57
3.7	Simulação	59

Capítulo IV

4	Validação do modelo para reator batelada	61
4.1	Validação do modelo proposto para homopolimerização de metacrilato de metila em reator batelada	62
4.1.1	Validação com dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)	62
4.1.1.1	Validação do modelo usando correlação de Ross e Laurence (1977) e dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)	63

4.1.1.2	Validação do modelo usando correlação de Seth Gupta (1995) com dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)	71
4.1.2	Validação com dados experimentais de Tefera et al. (1997b)	75
4.1.3	Validação de peso molecular numérico e ponderado	77
4.2	Validação do modelo para homopolimerização de estireno em reator batelada	85
4.2.1	Polimerização em massa	85
4.2.2	Polimerização em solução de estireno	86
4.3	Testes adicionais para reator batelada	89
4.4	Testes de estado não estacionário para o radical primário	93

Capítulo V

5	Modelo proposto para reator semibatelada	97
5.1	Esquema do reator utilizado	99
5.2	Equações para reator semibatelada	100
5.3	Semibatelada para o iniciador – homopolimerização de metacrilato de metila	102
5.4	Semibatelada para o solvente – homopolimerização de metacrilato de metila	108
5.5	Semibatelada para o monômero – homopolimerização de metacrilato de metila	112
5.6	Semibatelada para iniciador e solvente – homopolimerização de St	119

Capítulo VI

6	Resultados, Discussão e Sugestão para trabalhos futuros	129
6	Discussão e Conclusões	130
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	131

Referências Bibliográficas	133
Bibliografias Consultadas	142
7 Apêndices	147
8 Trabalho extra	159

Lista de Figuras

<i>Figura</i>	<i>Título</i>	<i>página</i>
1.1	Esquema das cadeias macromoleculares	6
2.1	Esquema das três etapas de terminação	27
2.2	Processos controlados por difusão	29
2.3	Esquema dos modos de operação de um reator	35
3.1	Mecanismo proposto	47
4.1	Concentração de AIBN de 0,01548 mol/L	63
4.2	Concentração de AIBN de 0,02018 mol/L	64
4.3	Concentração de AIBN de 0,05000 mol/L	64
4.4	Concentração de AIBN de 0,02580 mol/L	65
4.5	Concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/L e T = 70°C	65
4.6	Concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/L e T = 70°C	66
4.7	Concentração inicial de AIBN de 0,02580 mol/L e T = 90°C	66
4.8	Concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/L e T = 90°C	67
4.9	Ajuste linear para o conjunto de dados de 50°C	69
4.10	Ajuste linear para o conjunto de dados de 70°C	70
4.11	Ajuste linear para o conjunto de dados de 90°C	71
4.12	Ajuste linear para o conjunto de dados a temperatura de 50°C – Correlação de Seth e Gupta, (1995)	72
4.13	Ajuste linear para o conjunto de dados a temperatura de 70°C – Correlação de Seth e Gupta, (1995)	73
4.14	Ajuste linear para o conjunto de dados a temperatura de 90°C – Correlação de Seth e Gupta, (1995)	74
4.15	Validação do modelo segundo correlação de Tefera et al. (1997b)	76
4.16	Comparação entre as correlações para validação do peso molecular numérico, M_n	77
4.17	Comparação entre as correlações para validação do peso molecular ponderado, M_w	78
4.18	Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977),	79

	Seth e Gupta, (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido para peso molecular numérico, M_n	
4.19	Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta, (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido para peso molecular ponderado, M_w	79
4.20	Comparação entre as correlações e o modelo "híbrido" desenvolvido, para peso molecular numérico, M_n para temperatura de 70°C	80
4.21	Comparação entre as correlações e o modelo "híbrido" desenvolvido, para peso molecular ponderado, M_w em uma temperatura de 70°C	80
4.22	Comparação entre as correlações e o modelo "híbrido"- Peso molecular numérico	81
4.23	Comparação entre as correlações e o modelo "híbrido"- Peso molecular ponderado	81
4.24	Valor de polidispersão	82
4.25	Validação do modelo para homopolimerização em massa de estireno	85
4.26	Validação do modelo para homopolimerização em solução de estireno	86
4.27	Comportamento do gráfico conversão versus tempo para duas concentrações iniciais de iniciador diferentes	87
4.28	Comparação dos valores obtidos pelo modelo, dados experimentais de Hui e Hamielec (1972) e dados do modelo de Marten e Hamielec (1982)	88
4.29	Efeito da concentração de solvente	89
4.30	Curvas obtidas pelo conjunto de dados para simulação 1	91
4.31	Curvas obtidas pelo conjunto de dados para simulações 2 e 3	92
4.32	Testes de estado estacionário para o radical	94
4.33	Testes de estado estacionário para o radical a 90°C	96
5.1	Esquema do reator utilizado	99
5.2	Operação semibatelada para o iniciador	103

5.3	Comparação entre operação em regime batelada e em regime semibatelada	104
5.4	Curvas obtidas pela simulação das vazões propostas na tabela 5.2	105
5.5	Comportamento das curvas com adição intermediária de iniciador	106
5.6	Operação semibatelada para o solvente	109
5.7	Adição intermediária de solvente	111
5.8	Comportamento das curvas com a variação da vazão de monômero	113
5.9	Variação da polidispersão	114
5.10	Comparação da operação batelada com a operação semibatelada	115
5.11	Gráficos obtidos pela simulação dos dados da tabela 5.7	117
5.12	Resultados da simulação dos dados da tabela 5.8	119
5.13	Resultados da simulação dos dados da tabela 5.9	120
5.14	Resultados de peso molecular numérico e ponderado para os dados da tabela 5.9	121
5.15	Efeito da variação da massa de solvente puro	122
5.16	Comparação entre polimerização em reator batelada e semibatelada	123
5.17	Comparação entre os pesos moleculares	123
5.18	Comparação do tipo de reator para homopolimerização em solução	125
5.19	Comparação da operação em regime semibatelada e batelada para dados experimentais de Nishimura (1996)	126
E.1	Acetato de etila	165
E.2	Benzeno	165
E.3	Tolueno	166
E.4	Comparação entre os solventes	167
E.5	Frações volumétricas encontradas de cada solvente	168

Lista de tabelas

<i>Tabela</i>	<i>Título</i>	<i>página</i>
2.1	Dados de Wang e Ruckenstein (1993)	33
4.1	Conjunto de dados para validação da homopolimerização de metacrilato de metila. Dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)	62
4.2	Conjunto de dados para simulação	90
5.1	Unidades utilizadas nas simulações	101
5.2	Vazões de iniciador (AIBN) propostas	104
5.3	Variação da vazão de solvente para homopolimerização de metacrilato de metila	108
5.4	Dados para adição intermediária de solvente	109
5.5	Condições iniciais	112
5.6	Vazões de monômero propostas	112
5.7	Valores de vazão de iniciador	116
5.8	Dados para teste de polimerização de estireno em reator semibatelada	119
5.9	Valores de vazão para polimerização de estireno em reator semibatelada	120
5.10	Valores da variação da massa de solvente puro para a polimerização de estireno	121
A.1	Comparação das cinco técnicas de polimerização	135
E.1	Propriedades dos solventes	163
E.2	Custos dos solventes	163
E.3	Massa utilizada e custo final	168
E.4	Análise das massas usadas de monômero e produção de polímero	169

Lista de quadros

<i>Quadro</i>	<i>Título</i>	<i>página</i>
1	Comparativo entre o copo descartável de PS e o de papel quanto aos aspectos ambientais	18
4.1	Comparação dos coeficientes de correlação	75
5.1	Condições de simulação	102
5.2	Comparação entre operação batelada e semibatelada	124

Lista de Símbolos

a	expoente de Mark-Houwink que relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molecular
C_{crit}	concentração crítica de polímero (mol/l)
C_i	concentração de iniciador (mol/l)
C_m	concentração de monômero (mol/l)
C_s	concentração de solvente (mol/l)
d_f	densidade da alimentação (g/l)
$d_{f(T)}$	densidade da alimentação na temperatura T_r (g/l)
d_i	densidade do iniciador (g/l)
D_l	coeficiente de difusão dos radicais
d_m	densidade do monômero (g/l)
d_p	densidade do polímero (g/l)
d_s	densidade do solvente (g/l)
f	eficiência do iniciador (adimensional)
g_t	parâmetro estimado (adimensional)
I	molécula de iniciador
k_d	constante cinética de iniciação (s^{-1})
k_f	constante cinética de terminação com o monômero (l/seg mol)
k_{fs}	constante cinética de transferência de cadeia para o solvente (l/seg mol)
k_i	constante cinética de reação entre radical primário e molécula de monômero (l/seg mol)
k_{it}	constante cinética de iniciação térmica ($l^2/mol^2 s$)
k_p	constante cinética de propagação (l/seg mol)

k_{PD}	termo de propagação difusional
k_{pR}	constante cinética intrínseca de propagação (l/seg mol)
K_{RD}	constante de terminação residual (l/seg mol)
k_t	constante cinética de terminação (l/seg mol)
k_{tc}	constante cinética de terminação por combinação (l/seg mol)
k_{td}	constante cinética de terminação por desproporcionamento (l/seg mol)
K_{TD}^*	coeficiente de difusão translacional
k_{tR}	constante cinética intrínseca de terminação (l/seg mol)
M	molécula de monômero
M_v	viscosidade média da massa molecular
MMA	metacrilato de metila
M_{mi}	cadeia saturada de polímero inativo
M_n	massa molecular numérica média
M_{ni}	cadeia insaturada de polímero inativo
M_w	peso molecular numérico médio
M_z	z-massa molecular média
PM_i	peso molecular do iniciador (g/mol)
PM_m	peso molecular do monômero (g/mol)
PM_s	peso molecular do solvente (g/mol)
P_n	radical polimérico com n unidades monoméricas
Pol	índice de polidispersão
q	vazão total (l/seg)
q_i	vazão de iniciador (g/seg)
q_m	vazão de monômero (l/seg)

Q_s	vazão de solvente (l/seg)
R	radical livre
r_1	raio da esfera concêntrica
r_2	raio da esfera (r_1+r_1)
R_i	taxa de consumo de iniciador
R_m	taxa de consumo de monômero
S	concentração de solvente (mol/l)
St	estireno
t	Tempo (segundos)
T_g	temperatura de transição vítrea (Kelvin)
T_r	temperatura(Kelvin)
V	Volume (litros)
V_f	Volume livre (litros)
w_i	fração em massa do componente i
x	conversão de monômero à polímero
X_{Vf}	diferença dos inversos do volume livre inicial e do volume livre em cada tempo

Letras gregas

α	coeficiente de expansão volumétrica
ϕ	fração volumétrica
λ_i	momento de ordem i do polímero vivo
μ_i	momento de ordem i do polímero morto
Δ	variação
[]	O termo indica concentração
ϵ	fator de contração de volume (adimensional)

Subscritos

o	condição inicial
i	ordem da equação do método dos momentos, $i = 0, 1, 2$
t	Parâmetros estimados por Tefera, $t = 1, 2$ e 6
p	Polímero
m	monômero
s	solvente
i	iniciador

Resumo

Realizou-se o desenvolvimento de um modelo matemático rigoroso para predição do comportamento de um reator de polimerização operando em regime batelada e semibatelada. O software considera três correlações para os efeitos de difusão causados no metacrilato de metila e uma correlação para os mesmos efeitos que ocorrem no estireno. Tem-se também a possibilidade de trabalhar com três solventes diferentes sendo; acetato de etila, benzeno e tolueno, caso a polimerização seja conduzida em solução, além da possibilidade da consideração ou não do estado estacionário para o radical. O modelo desenvolvido ajustou os dados experimentais encontrados na literatura de forma desejável. Como resposta, o programa prevê valores de conversão de monômero, pesos moleculares, além da polidispersão, parâmetro importante na caracterização do polímero.

Abstract

In the present work the development of a rigorous mathematical model was taken into account in order to predict the polymerization reactor behavior in batch and semibatch regime. The final software consider three correlations to describe the gel effect due diffusion in the methylmetacrylate case and one correlation for the same effects to styrene. In this software, it is possible to work with three different solvents, in the case of polymerization in solution. These solvents are: ethyl acetate, benzene, toluene. The radical steady state can be considered or not, i.e., the user can choose if the radical concentration follows a differential equation (dynamic) or a algebraic equation (steady state). The developed model fit well the experimental data from literature. Monomer conversion, molecular weight and polidispersion are the software output. These output are the necessary variables to characterize the quality of final polymer.

Capítulo I

1 Introdução

Pretende-se neste capítulo explicar algumas características dos polímeros, os fatores que afetam estas propriedades, processos de preparação, formas de polimerização e uma visão geral dos polímeros usados como caso estudo.

1. Introdução

Os processos de polimerização em regime semibatelada são muito utilizados nas indústrias. Estes apresentam vantagens em relação aos processos em batelada, pois é possível uma operação de forma mais segura e com um maior controle da qualidade do produto formado. Apesar das inúmeras vantagens, poucos artigos publicados em literatura aberta tratam de reatores de polimerização em regime semibatelada, (Powell e Brooks (1995)). Barton e Nolan (1984) apresentam um artigo mostrando uma lista de incidentes causados pelo aumento descontrolado da temperatura (thermal runaway). Nesta lista, o número de casos relacionados a unidades produtoras de polímero é bastante significativo. No final do trabalho, concluem que operações em regime semibatelada são freqüentemente mais apropriadas que operações em batelada para evitar este tipo de problema.

O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento de um modelo rigoroso para a predição do comportamento de um reator de polimerização operando em regime semibatelada. Sabe-se que é de fundamental importância o conhecimento das propriedades físico-químicas do polímero, como polidispersidade, distribuição de pesos moleculares. Assim, um modelo de caracterização do polímero formado foi também incorporado ao modelo do reator, a fim de permitir um entendimento completo do processo de polimerização. Para isto, utilizou-se um modelo estatístico baseado no método dos momentos. Comparou-se também algumas correlações para os efeitos causados pelo comprometimento da difusão. Muitos autores consideram estado estacionário para o radical primário durante toda a reação. Neste trabalho, três situações foram testadas: simulações considerando estado estacionário durante toda simulação; não considerando estado estacionário durante toda a reação; e finalmente considerando estado estacionário até uma conversão de 20% e após esta conversão não mais considerando estado estacionário. Objetivou-se nestes testes, observar as diferenças das três considerações assim como a validação ou não de cada hipótese.

Estratégias ótimas de operação do reator em regime semibatelada foram obtidas, a fim de maximizar a qualidade do produto formado. Foi realizada também a comparação entre processos em regime batelada e semibatelada.

Obteve-se no trabalho um melhor entendimento do comportamento de reatores de polimerização operando em regime semibatelada, uma vez que, processos semibatelada representam um tipo de operação muito comum em indústrias, devido às suas vantagens frente ao processo batelada, tanto em relação à segurança quanto à qualidade do produto formado, de forma que a aplicabilidade, importância e utilidade do *software* desenvolvido são evidentes.

1.1 Conceitos fundamentais

1.1.1 Característica dos polímeros

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo um número de átomos encadeados superior a uma centena e podendo atingir valor ilimitado, as propriedades dessas moléculas, que se chamam então macromoléculas ganham características próprias, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos presentes. Há muita semelhança entre os conceitos de macromolécula e de polímero. A expressão polímero foi criada por Berzelius (1832) apud Mano (1985), em contraposição a isômero, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, ou de mesmo peso molecular respectivamente. Atualmente são considerados polímeros as moléculas relativamente grandes de pesos moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 , em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples conhecidas como meros. Estas propriedades são decorrências de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras: a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante, pois pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals atuando nessas macromoléculas criam resistência muito maior que no caso de moléculas de cadeia curta, e essas interações entre moléculas de alto peso molecular causam um pronunciado aumento da viscosidade.

Carothers (1931) apud Mano (1985), acrescentou ao conceito de polimerização a idéia de que esta era uma reação capaz de continuar indefinidamente. Realmente há casos, em polimerização aniônicas, em que a reação prossegue indefinidamente, desde que sejam mantidas certas condições; o centro ativo terminal não é extinto, e vai incorporando mais monômeros, à medida que este é levado ao sistema. Tais polímeros são chamados polímeros vivos, expressão criada por Szwarc (1956) apud Mano (1985).

1.1.2 Fatores que afetam as propriedades dos polímeros.

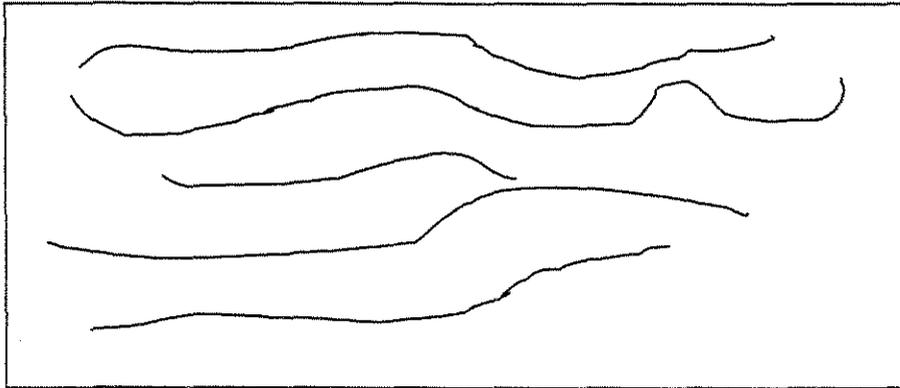
Com as micromoléculas, ou seja, moléculas orgânicas comuns, as propriedades dependem da natureza e do número dos átomos que a compõem (composição química), da maneira pela qual se distribuem e se ligam uns em relação aos outros (constituição), da estrutura espacial do composto formado (configuração), e também da forma assumida por esses átomos interligados (conformação).

As propriedades dos polímeros dependem basicamente de três fatores, sendo estes: a natureza química dos monômeros, o processo de preparação e a técnica escolhida para essa preparação, sendo que a preparação por um determinado processo está relacionada com a adequação ou não do polímero.

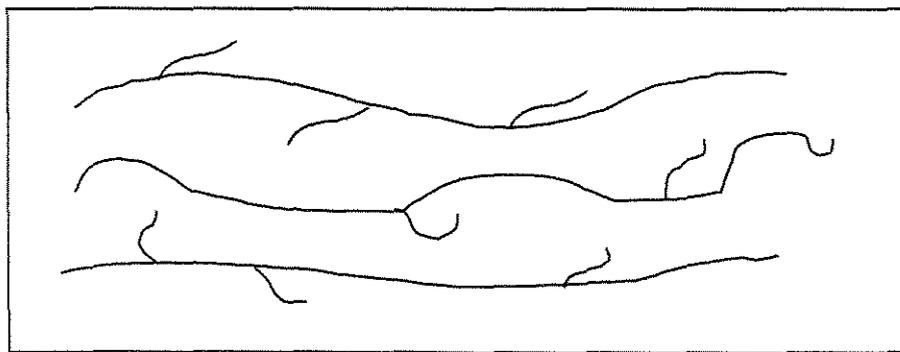
As diferentes estruturas: linear, ramificada ou reticulada influem na propriedade do material, uma vez que as cadeias podem ser lineares, ou seja, sem ramificações, ou podem apresentar ramificações com grande grau de complexidade chegando ao extremo da formação de retículos. Como consequência, surgem propriedades diferentes no produto, principalmente em relação a fusibilidade e solubilidade. Os ramos laterais, dificultando a aproximação das cadeias poliméricas, portanto diminuindo as interações moleculares, acarretam prejuízo às propriedades mecânicas, plastificando internamente o polímero. A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas amarram as cadeias impedindo o seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel. Estes polímeros são conhecidos como termorrígidos. Os polímeros lineares ou

ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento são chamados termoplásticos. Um desenho esquemático das cadeias poliméricas pode ser visto a seguir.

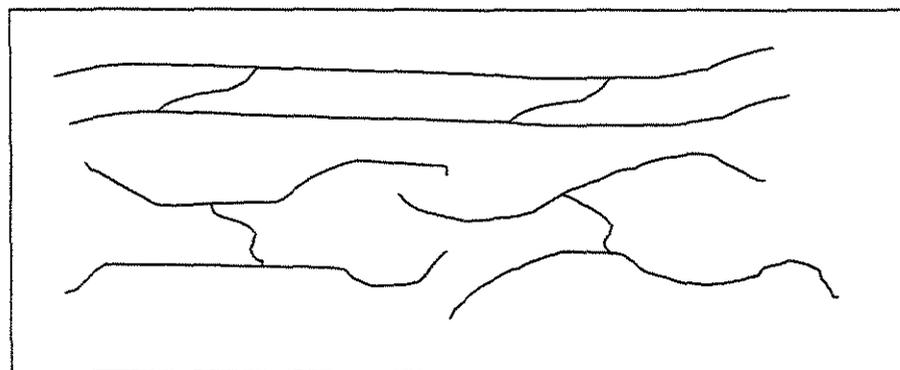
Esquema das cadeias macromoleculares



(a)



(b)



(c)

Figura 1.1 Representação de cadeias macromoleculares. (a) Cadeia sem ramificações; (b) cadeia com ramificações; (c) cadeia reticulada, ou com ligações cruzadas, ou ainda, tridimensional.

O efeito da configuração e da conformação (estrutura macromolecular), se reflete nas soluções poliméricas devido às interações que se desenvolvem entre moléculas do polímero e do solvente.

1.1.3 Processos de preparação de polímeros.

O mecanismo do processo de preparação de polímeros difere fundamentalmente conforme o tipo de reações que envolvem a polimerização, sendo que estas podem ser por adição ou condensação.

A policondensação é uma reação em etapas em que não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, ou o crescimento macromolecular, ou a interrupção desse crescimento. O crescimento da cadeia polimérica é vagaroso, e a cadeia somente alcança pesos moleculares altos quando se atingem altas conversões. Esses pesos moleculares são geralmente da ordem de $1-2 \cdot 10^4$. Neste tipo de reação há subprodutos, e o crescimento da cadeia depende da eliminação de moléculas pequenas, como H_2O , HCl e NH_3 , resultando num desaparecimento rápido das espécies monoméricas, sem com isso acarretar imediato crescimento da cadeia macromolecular.

Poliadições são reações em cadeia apresentando três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismo diferentes. Uma vez iniciada a cadeia, o seu crescimento é muito rápido, com altos graus de polimerização sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com pouca conversão. Os pesos moleculares são comumente da ordem de 10^5 . As espécies que reagem possuem centros ativos que podem ser íons ou radicais, os quais acarretam um crescimento rápido e diferenciado, resultando, desde o princípio em cadeias de altos pesos moleculares, em mistura a moléculas de monômero não reagidas.

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

As radiações podem ser de baixa (calor, radiações ultravioleta) ou de alta energia (raios gama, elétrons). Em qualquer destes casos, o mecanismo da iniciação é do tipo homolítico, formando-se radicais livres. Na iniciação puramente térmica (calor), significativa para temperaturas acima de 100 °C, admite-se que haja uma decomposição térmica do monômero em radicais livres, aparentemente causada por colisões bimoleculares, formando um birradical. Na iniciação com radiações com comprimento de onda suficientemente curto, pode-se gerar radicais livres diretamente da massa do monômero. O produto obtido é puro, isento de aditivos, o que é uma qualidade importante especialmente para fins elétricos. Não possui muita aplicação industrial, Mano (1985).

A iniciação química tem grande aplicação industrial e pode fornecer tanto radicais livres (iniciadores radicalares) quanto íons (iniciadores iônicos), conforme o tipo de colisão, homolítica ou heterolítica, dos iniciadores. Os iniciadores radicalares são compostos que possuem ligações covalentes de baixa energia em sua estrutura, tais como os peróxidos e azocompostos, capazes de se decompor espontaneamente sob condições brandas, gerando radicais livres altamente reativos. Contudo, nem todos os radicais livres gerados iniciam uma cadeia polimérica, uma vez que numerosas reações paralelas diferentes podem ocorrer antes que isto aconteça. Portanto, associa-se à reação de iniciação um fator de efetividade do iniciador. Esta eficiência encontra-se usualmente na faixa de 0,3 à 0,8 e depende bastante do meio reacional. Na iniciação química por oxirredução, a decomposição dos iniciadores tipo peróxido é bastante acelerada pela presença de um agente redutor e, dessa maneira, conseguem-se polimerizações a temperaturas mais baixas, em sistemas emulsionados.

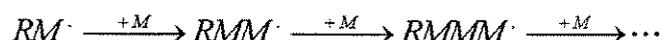
Na iniciação química *iônica*, a reação é promovida não mais por meio de radicais livres, porém por carbocátions ou carbânions, resultantes do ataque do iniciador ao monômero; permite altas taxas de polimerização e baixas temperaturas. A iniciação *catiônica* se aplica geralmente a monômeros contendo insaturações entre carbonos cujos substituintes são doadores de elétrons, como éteres vinílicos, isobutileno, alfa-metil-estireno, estireno. Os catalisadores mais comuns são do tipo *Friedel-Crafts*, isto é, halogenatos de Al, B, Ti, Sn, etc.. Têm

papel importante pequenas quantidades de certas substâncias como água, álcool, que parecem ativar os catalisadores, e são chamados de co-catalisadores. O processo é realizado a temperaturas muito baixas. Já na iniciação *aniônica*, os catalisadores utilizados são aniônicos e referem-se aos reagentes de *Grignard*, como brometo de metil-magnésio, sódio-trifenil-metila, metais alcalinos livres dissolvidos em amoníaco líquido ou em suspensão em certos solventes orgânicos como THF, sódio-naftaleno.

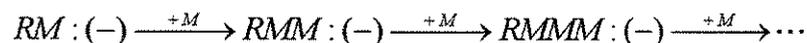
Há ainda a iniciação através de catalisadores de *coordenação*. A polimerização por coordenação utiliza um catalisador baseado em um metal de transição reduzido, geralmente na forma de uma lama de partículas sólidas muito pequenas, em um meio inerte.

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

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



Nos sistemas iniciados por catalisador iônicos, o mecanismo é:



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

➤ outra cadeia em crescimento (combinação e desproporcionamento);

➤ outro radical livre ou íon (combinação);

- ☛ um monômero inativo (transferência de cadeia);
- ☛ um polímero inativo (transferência de cadeia → ramificação);
- ☛ uma molécula de solvente (transferência de cadeia);
- ☛ uma impureza (transferência de cadeia).

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

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

1. 1.4 Formas de polimerização – Técnicas empregadas.

Existem 5 técnicas empregadas para polimerização em fase líquida; em massa, em solução, em emulsão, em suspensão e a mais recente a interfacial, sendo que esta última ainda não se estende a produtos industriais (Mano, 1985). As duas primeiras técnicas são empregadas em sistemas homogêneos sendo as duas últimas em sistemas heterogêneos.

1.1.4.1 Polimerização em massa (*bulk polymerization*)

Emprega como solvente o próprio monômero, sem qualquer diluente, sendo que além do monômero, é adicionado somente o iniciador da polimerização. Nos casos onde a iniciação é térmica ou por meio da radiação de baixa ou alta energia, tem-se apenas o monômero. Em geral a reação é fortemente exotérmica, e a viscosidade cresce rapidamente, tornando cada vez mais difícil à transferência de calor, havendo locais superaquecidos na massa reacional. É difícil o controle da temperatura e, portanto, da uniformidade das condições de reação, o que causa variações no peso molecular, que apresenta larga curva de distribuição. A dificuldade de remoção dos vestígios de iniciador é uma das desvantagens dessa técnica. Permite a obtenção de peças moldadas diretamente a partir do monômero, sem pressão, com excelentes qualidades ópticas. Tem amplo emprego na fabricação industrial de poli(metacrilato de metila) Mano (1985).

1.1.4.2 Polimerização em solução

Neste tipo de polimerização, além do iniciador, usa-se um solvente dos monômeros no caso de uma homopolimerização que pode ou não ser solvente dos polímeros formados. No caso de uma copolimerização, o solvente utilizado deve ser comum para todos comonômeros e monômeros. O tipo de iniciador depende de vários aspectos entre eles, sua solubilidade, taxa de decomposição e uso final do produto a ser obtido. À medida que a quantidade de iniciador diminui, o peso molecular aumenta, como resultado de se ter iniciado poucas cadeias por unidade de monômero em peso. A concentração de iniciador também pode ser usada para controlar o peso molecular.

O método é adequado para a obtenção de polímeros com peso molecular entre 2000 – 200.000. Polímeros com peso molecular mais altos não são de difícil obtenção através deste método, porém possuem uma viscosidade muito alta, o que dificulta a sua processabilidade. O peso molecular do polímero também pode

ser controlado por um agente de transferência de cadeia, concentração de monômero, tipo de solvente e temperatura. Porém, de uma forma geral, o peso molecular dos polímeros obtidos por este processo é menor do que o obtido nos processos de polimerização em massa.

A principal vantagem deste processo é a facilidade de transferência de calor e, assim, homogeneidade de temperatura; obtenção do polímero, se desejado, em solução, e pronto para utilização em composições de revestimento. As desvantagens são devidas ao retardamento da reação pelo solvente; dificuldade de sua remoção do polímero, o que pode causar efeito limitativo de seu emprego industrial (bolhas, rachaduras). É a técnica mais utilizada nas policondensações, embora possam também ser utilizada em poliadições. Na polimerização em solução, a iniciação pode ser apenas química (*Hamer e Ray (1986) e Vega, Lima e Pinto (1997)*) apud Mano (1985), *Fleury, et al. (1992), Russo e Bequette (1997)*) ou química e térmica simultaneamente (*Carafilakis – 1993; Oliveira Jr. – 1995; Fontoura – 1996*) apud Mano (1985).

Esta polimerização é feita em reatores de aço inoxidável ou de metal revestido com vidro, ambos utilizando camisa de refrigeração.

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

1.1.4.3 Polimerização em emulsão

Os monômeros acham-se emulsionados em um não solvente, geralmente a água, contendo o iniciador ao qual se adiciona um emulsificante, comumente um sabão. Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização, modificadores, ativadores, agentes de redução, etc.

A velocidade da reação é mais alta que no caso de polimerização em massa ou em solução; os produtos formados têm pesos moleculares relativamente altos; e os iniciadores usados são hidrossolúveis.

Apresenta as vantagens de fácil controle de temperatura, e conseqüente maior homogeneidade de peso molecular, de conduzir a elevados pesos moleculares, de rápida e alta conversão e fácil agitação (pois não há aumento da viscosidade). Como desvantagem, ressalta-se a dificuldade de completa remoção do emulsificante, restringindo as aplicações do material.

1.1.4.4 Polimerização em suspensão

O que ocorre neste tipo de polimerização, nada mais é que uma polimerização em massa, dentro de cada gotícula suspensa. O tamanho das partículas dispersas é superior a $1\mu\text{m}$, geralmente $10\mu\text{m}$ ou mais, o que exige agitação mecânica vigorosa e contínua. O iniciador deve ser solúvel no monômero, para ser evitada a coalescência das gotículas viscosas de monômero-polímero em suspensão. Como vantagens, apresenta as mesmas da polimerização em emulsão, sem suas desvantagens; a precipitação do polímero é simplesmente causada pela interrupção da agitação.

1.1.4.5 Polimerização interfacial

Ocorre quando a reação é conduzida na interface de dois solventes, cada um contendo um dos monômeros. Para esta técnica ser aplicada é necessária uma reação rápida. A renovação da interface onde ocorre a reação é feita seja por remoção lenta e contínua do polímero precipitado entre as duas camadas líquidas, seja por agitação, produzindo as gotículas dispersas em cuja superfície ocorre a reação de polimerização. Um exemplo é a reação de cloreto de diácido com diamina.

Pode-se observar no apêndice 1, um quadro comparativo entre as cinco técnicas apresentadas.

1.2 Polímeros estudados

1.2.1 Poli(metacrilato de metila)

O desenvolvimento dos metacrilatos se deu muito lentamente, sendo que os primeiros ácidos metacrílicos foram preparados em 1865. Por volta de 1900, a maioria dos metacrilatos mais comuns já havia sido produzida em laboratório e ao mesmo tempo já existiam alguns trabalhos sobre a sua polimerização.

O metacrilato de metila é utilizado na fabricação de chapas acrílicas, resinas para injeção e extrusão, e polímeros/copolímeros para usos em tintas, vernizes, tratamento de couro e papéis. Metacrilato de metila é ainda aplicado como intermediário em sínteses orgânicas diversas, bem como na produção de resinas odontológicas. Suas características especiais são:

Pureza: Min. 99,8% (Cromatografia)

Umidade: Máx. 0,005% (Karl Fischer)

Acidez: Máx. 0,0035% (como Ácido Metacril)

Cor - APHA: Máx. 10.

Inibidor de Polimerização: Hidroquinona, Topanol A, ou Éter Monometílico de Hidroquinona.

Peso Molecular: 100,1

Peso Específico: 0,94 g/cm³ a 20° C

Fórmula: CH₂C (CH₃) COOCH₃

Aspecto físico: Líquido Incolor

Ponto de ebulição: 100,5° C

Pressão de Vapor: 35 mm Hg (20° C)

Ponto de Fulgor: 10° C (Copo Fechado)

Faixa de Explosividade: 2,12% - 12,5% à 25° C e 1 atm

Solubilidade: 1,6% éster em água (20° C) 1,2% água no éster (20° C)

Características

Monômeros líquidos, voláteis, incolores e inflamáveis.

Baixa solubilidade em água e perfeitamente solúveis em álcoois, éter e outros compostos orgânicos.

Moderadamente tóxicos, de odor forte e irritante.

Polimerizados à temperatura ambiente.

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi o primeiro polímero produzido industrialmente e foi usado principalmente em lacas e formulações para revestimento de superfície. Nos anos trinta, as notáveis propriedades deste polímero como material para vitrificação foram descobertas e o poli(metacrilato de metila) logo se tornaria um dos mais importantes polímeros metacrílicos.

A demanda do poli(metacrilato de metila) foi aumentada devido ao seu uso no ajuste da dureza de copolímeros produzidos por emulsão e solução. Estes produtos são usados para acabamentos de alta qualidade e sua aplicação final é feita nas indústrias de couro e têxtil.

Desta forma, as propriedades mais importantes do poli(metacrilato de metila) são: semelhança ao vidro, resistência aos agentes atmosféricos, resistência ao impacto e ao risco. Suas aplicações industriais típicas se dão em vidraças, painéis, letreiros, decorações, partes de móveis.

Muitos produtos podem ser fabricados a partir do poli(metacrilato de metila). As emulsões e soluções podem ser usadas para a produção de tintas, adesivos, revestimentos, e no tratamento de tecidos, papéis e couro. Entre as propriedades desejáveis para os tecidos estão a resistência à ação de bactérias, óleos e graxas e ao amarelamento com o tempo, bem como à abrasão, flexão e dobra. Estas propriedades são conferidas ao material através da imersão ou pulverização de emulsões ou soluções do polímero. No campo de adesivos, a propriedade que mais atrai o seu uso é a transparência. Os adesivos baseados em monômeros são polimerizados no local e formam ligas a base de solvente

(secagem ao ar) ou usados como adesivos sensíveis a pressão (adesivos de contato).

Uma das aplicações mais conhecidas para as folhas de poli(metacrilato de metila) é no campo da iluminação, luminosos, outdoors, e de coberturas transparentes. O uso de chapas transparentes estende-se principalmente às construções, substituindo o vidro nos luminosos em vista de sua resistência química, ao tempo, resistência ao impacto, ao calor, sua inquebrabilidade, transparência, e leveza. Sua resistência à carga e capacidade de suportar temperaturas extremas, bem como sua resistência aos raios UV, tornam este material excelente para este ramo. Suas folhas quando coloridas podem ser usadas para controle solar, reduzindo a temperatura do ambiente e conseqüentemente reduzindo os custos de refrigeração.

Os usos industriais do poli(metacrilato de metila), são também numerosos, incluindo painéis de instrumentos, janelas de inspeção, óculos e chapas de proteção. As aplicações no ramo de segurança tiram vantagens exatamente da alta resistência característica deste material, sendo este muito utilizado em caixas de bancos, janelas, vitrines, boxes e portas divisórias.

Na área médica também são numerosos os usos, devido a sua fácil moldabilidade e eficiência na colagem e no polimento. O poli(metacrilato de metila) é bastante adequado para a produção de próteses dentárias; resinas que agem como um revestimento do dente, prevenindo o desgaste; ligas extremamente resistentes para o uso cirúrgico e agentes de preenchimento que aderem prontamente a dentes e ossos, podendo ser usado no tratamento de cáries e fissuras dentárias, que podem ser obtidos combinando-se certos ésteres metacrílicos como poli(metacrilato de metila) em pó. Podem ser usados também no produção de lentes de contato gelatinosas e duras.

Aplicações óticas também são possíveis. Devido a sua habilidade de agir como condutor de luz, o poli(metacrilato de metila), pode ser usado na preparação de lentes e filmes de Fresnel.

Este polímero também é encontrado com os nomes comerciais mais conhecidos como PMMA, Perspex, Lucite, plexiglas.

No Brasil é fabricado por Rohm & Haas (SP), Central de Polímeros (Ba), Resina (SP), Paskin (RJ), Proquigel (SP), Metacril (Ba) e outros (SP) (Mano, 1985).

1.2.2 Poliestireno

O Poliestireno (PS) é o pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado a produção comercial em 1930, apresentando-se sob várias formas, a saber:

➤ resina cristal ou standard, de uso geral, cujas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são para embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CD's /fitas cassetes;

➤ poliestireno expandido ou EPS (mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor®, da Basf), que é uma espuma rígida obtida através da expansão da resina PS durante sua polimerização por meio de um agente químico. É utilizado, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico; e

➤ poliestireno de alto impacto (HIPS) que é um PS modificado com elastômeros de polibutadieno. Alguns "grades" desta resina podem competir com alguns plásticos de engenharia, como o ABS (acrilonitrila butadieno estireno) por exemplo, no segmento de vídeo cassetes e componentes de refrigeradores e televisores.

Existe também o PS sindiotático (sPS) oriundo de catalisadores de metalocenos. Atualmente, uma planta piloto no Japão, fruto de uma "joint-venture" entre a Idemitsu e a Dow produz o sPS, onde alguns tipos desta resina apresentam propriedades bastante vantajosas para a indústria eletro-eletrônica. A Idemitsu já possui uma planta em escala semi-comercial (5 mil t/a), e a Dow tenciona implantar uma unidade fabril nos EUA para produzir o sPS sob a marca Questra, Montenegro (1997).

1.2.2.1 Aspectos ambientais

Até o início da década de 90, o EPS apresentava problemas relacionados com a questão ambiental quando se usava o CFC-11 como agente de expansão. Atualmente, mais de 90% dos produtores utilizam agentes alternativos, como por exemplo, o dióxido de carbono.

Também naquela época houve muitas discussões sobre o impacto no meio ambiente das embalagens e descartáveis de PS, tanto na sua produção quanto no seu descarte. Porém, o quadro a seguir compara o ônus ambiental do PS com o seu maior concorrente em descartáveis: o papel.

Quadro 1 – Comparativo entre o copo descartável de PS e o de papel quanto aos aspectos ambientais

ITEM	COPO PAPEL	COPO PS
<u>Por copo</u>		
<u>Matérias primas</u>		
Madeira	25 a 27 g	0 g
Frações do petróleo	1,5 a 2,9 g	3,4 g
Outros agentes químicos	1,1 a 1,7 g	0,07 a 0,12 g
Peso produto acabado	10,1g	1,1 g
<u>Por tonelada métrica</u>		
<u>Utilidades</u>		
Vapor	9.000 a 12.000 kg	5.500 a 7.000 kg
Energia elétrica	980 kWh	260 a 300 kWh
Água de refrigeração	50 m3	130 a 140 m3
<u>Efluentes líquidos</u>		
Volume	50 a 190 m3	1 a 4 m3
Sólidos em suspensão	4 a 16 kg	0,4 a 0,6 kg
B. O. D. (*)	2 a 20 kg	0,2 kg
Organoclorados	2 a 4 kg	0 kg

Sais minerais	40 a 80 kg	10 a 20 kg
<u>Emissões atmosféricas</u>		
Cloro	0,2 kg	0 kg
Dióxido de cloro	0,2 kg	0 kg
Sulfitos	1 a 2 kg	0 kg
Particulados	2 a 3 kg	0,3 a 0,5 kg
Pentano	0 kg	35 a 50 kg
Dióxido de enxofre	10 kg (aproximado)	3 a 4 kg
<u>Potencial de reciclagem</u>		
Para o usuário (re-uso)	Possível. Provável dano	Fácil
Depois descarte	Possível. Adesivos podem prejudicar	Bom
<u>Descarte</u>		
Incineração	Limpa	Limpa
Recuperação calor	20 MJ/kg	40 MJ/kg
Peso no aterro	10,1g	1,5g
Biodegradabilidade	Sim	Não

Fonte: <http://www.sojourn.com/~jbgross1/web/plastics/hocking.html>

Observações: copo de papel é de "kraft" branqueado, e o copo PS é derivado do poliestireno expandido.

(*) B.O.D. = Demanda Bioquímica de Oxigênio.

Muito embora o papel apresente uma grande vantagem, que é a biodegradabilidade, existem muitos dados positivos a favor do PS. Cabe destacar ainda que, a reciclagem do PS representa apenas uma potencialidade, pois atualmente é bastante desprezível a participação do PS reciclado em relação ao consumo do mesmo, inclusive nos países desenvolvidos.

1.3 Reatores de Polimerização

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

- batelada ou semibatelada;
- contínuo de tanque agitado (CSTR)
- contínuo tubular ou de fluxo pistonado (PFR)

Pelo fato das reações de polimerização serem exotérmicas, todos os reatores utilizados para conduzir tais reações devem ser encamisados ou apresentarem sistemas alternativos para a troca de calor.

Para investigar o impacto da configuração do reator no polímero a ser produzido, deve-se compreender o ambiente no qual a mistura reacional está exposta.

1.3.1 Reatores batelada.

Os reatores deste tipo são simplesmente tanques agitados (homogeneização da mistura reacional) e encamisados para a remoção do calor de polimerização, onde não há adição de reagentes nem remoção de produtos durante o curso da polimerização. Os reagentes são adicionados no início da polimerização e os produtos retirados apenas após o término da batelada.

As vantagens deste tipo de equipamento é a flexibilidade para fornecer diversos produtos, porém possuem as desvantagens de apresentar variabilidade com relação ao produto formado entre uma batelada e outra.

Em polimerizações de crescimento por etapas, policondensações, onde o tempo de crescimento de uma única cadeia é aproximadamente o tempo de batelada, os efeitos das variações das condições do meio não são críticas com relação a homogeneidade do polímero, uma vez que todas as cadeias estarão expostas a estas variações, pois o crescimento das mesmas inicia-se quase que

ao mesmo tempo. Portanto, pode-se dizer que o processo em batelada para polimerizações de crescimento por etapas é muito vantajoso, pois permite que a reação possa ser facilmente conduzida até altas conversões, fornecendo um polímero de alto peso molecular médio e com polidispersidade baixa.

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

O projeto de reatores batelada deve ser baseado em estimativas do tempo de polimerização obtidos pela simulação e/ou dados de uma planta piloto. Quando trata-se de equipamentos em escala reduzida, deve-se tomar cuidado com a mistura e a transferência de calor, uma vez que estes fenômenos se tornam prejudicados com o aumento do tamanho do equipamento.

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

1.3.2 Reatores semibatelada

São tanques agitados e encamisados que apresentam as mesmas vantagens e desvantagens do tipo batelada, mas são constituídos por apenas uma linha para constante alimentação de reagentes, ou então por apenas uma para constante remoção do produtos.

É dito que um reator opera do modo semibatelada quando um reagente, como um comonômero, é adicionado durante o curso da polimerização ou, quando

uma quantidade de iniciador é adicionada durante a polimerização por radicais livres. Quando em um reator descontínuo estiver ocorrendo uma reação de policondensação, o procedimento também é considerado semibatelada, uma vez que as moléculas pequenas que são os subprodutos da reação como H_2O , HCl , devem ser constantemente removidas do meio reacional, de modo que o equilíbrio da reação no sentido dos subprodutos não seja alterado.

Em reações de copolimerização, os processos operando em semibatelada são freqüentemente utilizados como uma tentativa de manter a composição constante quando os comonômeros apresentam uma grande variação em suas reatividades. Processos semibatelada onde alimenta-se constantemente iniciador ao meio reacional são freqüentemente utilizados para manter o controle da temperatura, limitando a taxa de transferência de calor. Para manter uma distribuição de peso molecular desejada, deve-se alimentar constantemente um iniciador ou um agente de transferência de cadeia.

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

1.3.3 Reatores de polimerização contínuos

Atualmente vem sendo feito um grande esforço no sentido de desenvolver reatores de polimerização contínuo, pois certos polímeros são produzidos em grandes quantidades.

As características que distinguem os vários reatores contínuos de polimerização são o grau de transferência de calor e os graus de mistura axial e radial. O grau de mistura pode variar de zero a infinito, sendo zero em fluxo empistonado (PFR) e infinito em reatores de mistura perfeita.

Os reatores contínuos de polimerização possuem características que dificultam o projeto e a escolha da configuração mais adequada, sendo que estes possuem forte dependência das propriedades do polímero com relação não só à

conversão, mas também com relação às condições de operação do reator, sendo necessário um estudo cinético detalhado para definir as condições de operação que otimizem as propriedades do polímero obtido, aumento considerável da viscosidade da mistura reacional com a conversão, alta exotermicidade das reações de polimerização e baixas difusividades moleculares nas misturas poliméricas.

O projeto de reatores contínuos de polimerização é complexo, pois a qualidade do produto depende muito do grau da mistura e do controle adequado da temperatura.

Capítulo II

2 Revisão Bibliográfica

O objetivo deste capítulo foi o de realizar uma revisão bibliográfica para um melhor entendimento do fenômeno de polimerização e tomar contato com os trabalhos e modelos desenvolvidos para os problemas de difusão encontrados durante a reação de polimerização. Buscou-se na literatura a maneira mais adequada de se evitar os comprometimentos da reação pela difusão e assim operar o reator de forma mais segura possível.

2. Revisão Bibliográfica

Desde muito tempo, Norrish e Smith (1942) apud Ray et al. (1995) e Trommsdorff et al. (1947), citados em quase todos os artigos, como em Marten e Hamielec (1982); Ray et al. (1995); Ghosh et al. (1998), as reações de polimerização são focos de estudos. A partir do momento em que uma autoaceleração na taxa de reação foi observada, iniciaram-se estudos mais elaborados com a finalidade de obter respostas do porque e como este fenômeno ocorria. Na literatura, um grande número de autores tratam dos conhecidos fenômenos de difusão nas reações de polimerização. Esta autoaceleração é conhecida atualmente como efeito gel ou efeito Trommsdorff. Na prática ele pode ser observado pelo aumento da taxa de reação em condições isotérmicas tornando o meio com aspecto de gel, o que gera uma queda da constante de terminação devido ao aumento da viscosidade do meio. Algumas considerações atuais, fruto da união de vários trabalhos sobre estes fenômenos, serão explicitadas antes de se seguir com a evolução e a exposição de alguns dos trabalhos encontrados na literatura.

A terminação bimolecular na polimerização via mecanismo de radicais livres pode ser entendida, como três etapas consecutivas. Inicialmente, os dois radicais poliméricos precisam ganhar proximidade por difusão translacional. Depois, os finais das cadeias dos dois radicais precisam entrar em contato por meio de um processo de reorientações conformacionais das moléculas do polímero, denominado de difusão segmental. Finalmente, as barreiras da reação química devem ser superadas, a denominada teoria cinética clássica. Dado que as duas espécies terminantes são radicais livres, conclui-se que a energia de ativação para esta etapa deva ser pequena. A figura 2.1 mostra um esquema com as três etapas de terminação.

Esquema das três etapas de terminação

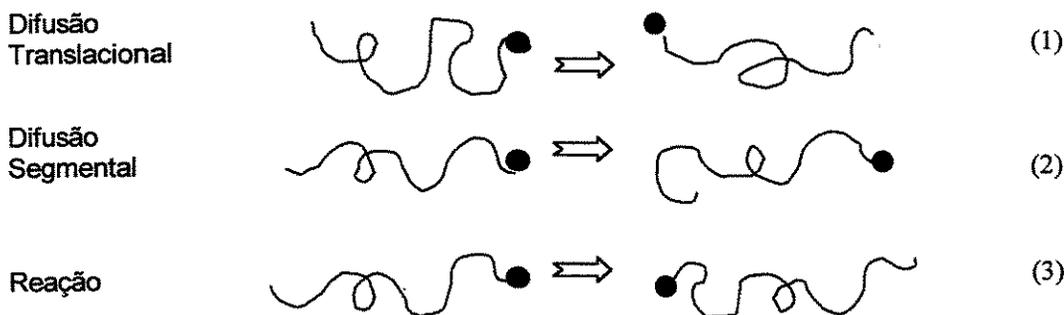


Figura 2.1: Terminação controlada por difusão. (1) movimento dos radicais até que estejam próximos entre si; (2) alinhamento dos centros ativos por movimento segmental; (3) reação.

No início da reação, as conversões baixas (cerca de 30-40% na polimerização de metacrilato de metila), o processo de terminação bimolecular é controlado por difusão segmental e pela reação química. Isto se deve ao fato de que os radicais poliméricos existentes possuem mobilidade translacional suficiente para que as reorientações conformacionais e a reação química sejam as etapas determinantes. Com o andamento da reação, os radicais poliméricos aumentam em número e tamanho, contribuindo para o aumento da viscosidade do meio, tornando mais lento o processo de difusão translacional que passa a ser a etapa determinante. Neste momento, a reação de terminação bimolecular passa a ser controlada por difusão translacional. A consequência é o fenômeno da auto aceleração, efeito gel ou efeito Trommsdorff, decorrente da diminuição da constante de terminação, resultando no aumento da concentração de radicais livres e consequente aumento da taxa de polimerização e da liberação de calor. Em conversões muito altas, as cadeias da matriz polimérica poderão estar tão entrelaçadas e/ou vitrificadas que a difusão dos centros de massa praticamente cessará. Em decorrência disso, foi proposto que as cadeias ainda ativas terminassem por difusão reacional, também chamada de terminação residual, na qual os centros dos radicais se moveriam apenas por adição de moléculas de monômero via propagação.

Em polimerizações cuja temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, existe a possibilidade da ocorrência

do chamado efeito vítreo. Uma explicação simplificada, porém muito boa, encontra-se no trabalho de Marten e Hamielec (1982). Com o aumento da conversão, observa-se um aumento na temperatura de transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo, "glassy state". Neste momento, a mobilidade dos radicais poliméricos e das moléculas de monômero cessam por completo e a constante de propagação cai acentuadamente, caracterizando a propagação controlada por difusão. Este fenômeno é responsável pela conversão limite da polimerização, na qual sobra monômero não reagido na matriz polimérica.

Nos sistemas de polimerização em massa, a altas conversões, foi observada a diminuição da eficiência do iniciador, que seria, como no caso da constante de terminação e propagação, também controlada por difusão. Durante a polimerização, os radicais livres são decompostos no meio reacional. Devido ao "efeito gaiola" ou "cage effect", alguns radicais de iniciador se recombinam para formar moléculas inertes. A altas conversões, os radicais de iniciador encontram dificuldade de migrar para o meio reacional e a maioria deles pode se recombinar. Desta maneira, poucos radicais ativos se encontram no meio reacional e aqueles radicais poliméricos com cadeias grandes que se acumularam foram "aprisionados".

O mecanismo de "aprisionamento" dos radicais ou "trapping effect" é explicado da seguinte maneira: durante a auto-aceleração, os radicais de cadeia longas estão entrelaçados pela matriz polimérica de tal modo que a terminação destes radicais fica seriamente comprometida. Entretanto, a propagação ainda está quimicamente controlada, por envolver o monômero (moléculas pequenas com mobilidade relativamente maior). Deste modo, as cadeias destes radicais ficam ainda mais longas e a concentração de monômero nas vizinhanças dos mesmos fica cada vez menor resultando em um meio sólido que consiste apenas de cadeias poliméricas não terminadas, resultando no aprisionamento do radical polimérico não terminado.

Um esquema bastante interessante foi encontrado no artigo de Wolff e Bos (1997) e pode ser visualizado através da figura 2.2.

Processos controlados por difusão

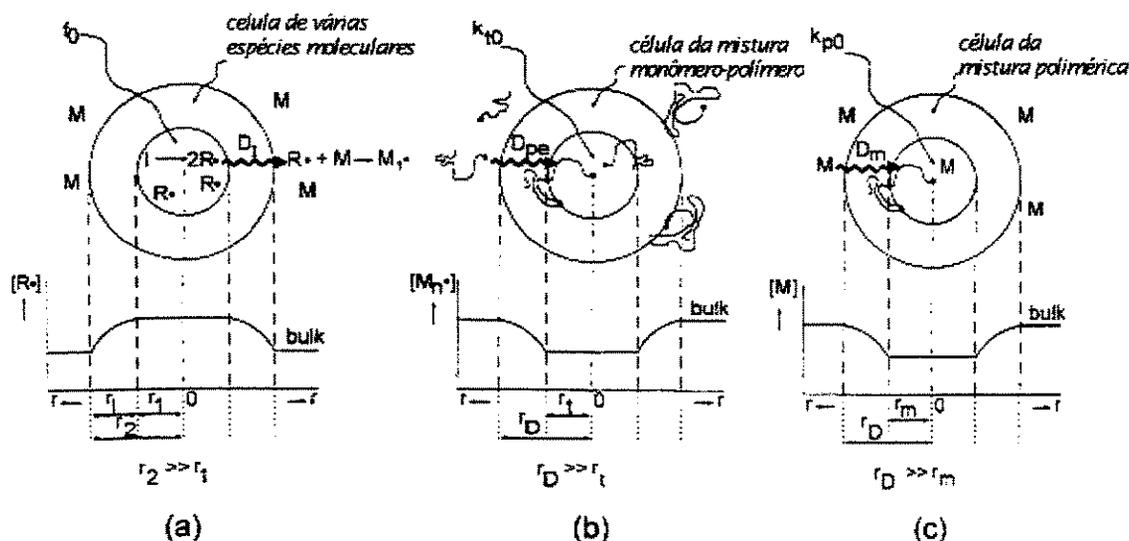


Figura 2.2. Diagrama esquemático ilustrativo do sistema de coordenadas utilizado. (a) processo de difusão do radical primário (cage effect) para cálculo de f , (b) processo de terminação dos radicais para calcular k_t (gel effect), e (c) processo de propagação para cálculo de k_p (glass effect).

Segundo este artigo, o esquema acima pode ser explicado da seguinte maneira; as várias espécies do meio reacional formam ao redor do radical primário uma célula que inibe a sua difusão para outras regiões. Como resultado, apenas uma fração dos radicais gerados conseguem escapar do “cage” e iniciar novas cadeias poliméricas. O “cage” do radical primário possui duas esferas concêntricas de raios r_1 e r_2 . Assumindo que os radicais são apenas gerados na esfera de raio r_1 , apenas alguns radicais conseguem reagir com o monômero após percorrer o caminho de tamanho r_2 e reagir novas cadeias.

Durante muitas pesquisas, observou-se que a presença do efeito gel em metacrilato de metila é evidente. Esta reação de polimerização em massa apresentou no estudo de Robertson (1955) algumas características interessantes. Entre 10 – 20% de conversão, todas as taxas de reação e a eficiência se mantiveram inalteradas e independentes do meio reacional. Em um segundo momento, que a autora observou ser entre 15 – 55% de conversão, houve o início

do decréscimo das constantes de terminação e da eficiência do iniciador. Wang e Ruckenstein (1993) encontraram este aumento rápido na taxa de polimerização depois de uma conversão de 15% e se estendeu até 70%. Pode-se observar com isso, que a reação fica comprometida a partir de uma determinada conversão, ou seja, a partir de um determinado momento k_t e f passam a ser controlados por difusão e decrescem com a conversão.

Por muito tempo e ainda nos dias atuais, estes fenômenos são complicados de serem estudados. Alguns autores consideram atualmente que apenas a constante de terminação é controlada por processos difusionais. Modelos matemáticos foram desenvolvidos como o de O'Neil et al. (1998) que, com a finalidade de reduzir o número de parâmetros ajustáveis que muitas vezes estes modelos podem conter, modelaram apenas a constante de terminação e obtiveram um modelo preciso para baixas conversões, ou seja, apenas para indicar o início do efeito gel. Este modelo utilizou as equações da cinética clássica e considerou que todos os parâmetros exceto k_t são dependentes do peso molecular e da concentração e, se basearam em evidências (Parker et al. (1996); Russel et al., (1988a)) que demonstraram que a taxa de propagação k_p , iniciação, k_d e a eficiência do iniciador dependem muito pouco da conversão. Em outros modelos como de Ross e Laurence (1977), observou-se à modelagem dos efeitos gel e vítreo. No modelo de Ray, Saraf e Gupta (1995), Tefera et al., (1997a e b) estas duas taxas (terminação e propagação) foram também modeladas. Podemos ainda citar modelos como de Marten e Hamielec (1982) que modelam as taxas de propagação e terminação através do desenvolvimento de um modelo semi-empírico baseado na teoria dos volumes livres. Pode-se descrever o volume livre como sendo o volume vazio em um líquido, isto é, espaço não ocupado pelas moléculas. Como a mistura polimérica se aproxima do ponto de transição vítrea, o volume livre diminui até um valor mínimo onde a movimentação macromolecular cessa, Schmidt e Ray (1981). Balke e Hamielec (1973) sugeriram que o volume livre pode ser um bom parâmetro para correlacionar quantitativamente o valor do efeito gel por estar relacionado com a movimentação macromolecular. Ghosh et al. (1998) atentaram para estes efeitos revisados por O'Dricoll (1979), Hamielec (1983), Mita e Horie (1987) e Achilias e Kiparissides (1988, 1992) e no modelo

fenomológico de Chiu et al. (1983) que consideram como parte integral das limitações difusionais as reações de terminação e propagação, e ampliaram o modelo de Ray et al., (1995) que assumia f constante com o tempo e trazia consigo uma grande sensibilidade do modelo para com os parâmetros ajustados. Incluíram uma equação para f tornando o modelo mais completo para modelagem de reatores tanto em condições isotérmicas como em condições não isotérmicas. No trabalho de Ghosh et al. (1998) é assumido que os coeficientes de difusão do radical polimérico e do radical primário diminuem significativamente durante a reação de polimerização, assim como a concentração de monômero decresce com o aumento da conversão de monômero. Este decréscimo está correlacionado com o decréscimo da constante de terminação e a eficiência do iniciador com o aumento da conversão de monômero.

Com a finalidade de tornar estes efeitos menos evidentes ou até protelar seu início tiveram princípio estudos da influência da temperatura, agente de transferência de cadeia, solvente, adição controlada de alguns constituintes, etc...

Robterson (1955) estudou como controlar os fenômenos de difusão para as reações de polimerização de metacrilato de metila e estireno. A autora utilizou a técnica experimental de estimar o peso molecular do polímero através da medida da viscosidade da solução em benzeno. Em seus experimentos, notou que a concentração de catalisador e a eficiência não mudam apreciavelmente durante a reação de polimerização, contudo, pode-se observar que isto não traduz a realidade, pois sabe-se hoje que o comprimento de cadeia aumenta proporcionalmente muito mais rápido que a conversão. A possibilidade de variação na taxa de decomposição do iniciador e a taxa de transferência de cadeia para o monômero com a conversão foi considerada. Segundo Robterson (1955) a decomposição do radical primário possui alta energia de ativação (32kcal/mol) e é pouco provável que a viscosidade do meio se torne tão alta a ponto de afetá-la. De outra maneira, k_p possui uma energia de ativação de 6 kcal/mol, o que o torna mais sensível as mudanças de viscosidade. Estes valores sugerem que, a partir do que a autora chama de segunda metade da reação, a constante de propagação é também influenciada. Vaughan (1952) citada em Robterson (1955) já havia aplicado os mesmos conceitos e métodos usados por Robterson (1955) e concluiu

que uma parte da reação é controlada por difusão na seguinte ordem: terminação, propagação, transferência e iniciação, isto é, na ordem de crescimento das energias de ativação.

Chadha et. al (1956) também estudou a constante de transferência de cadeia para quatorze solventes diferentes utilizando como iniciador 2: 2'azobisisobutynitrile e para duas temperaturas diferentes: 60°C e 80°C. Muitos trabalhos já haviam demonstrado que a decomposição térmica de azonitrilas alifáticas em solução por uma reação de primeira ordem não é influenciada pelo solvente ou sua concentração. Arnett (1952) apud Saha et al. (1958) ; Louie et al. (1985) demonstraram para a polimerização em massa de metacrilato de metila e para a polimerização do mesmo monômero em solução usando o mesmo iniciador citado no trabalho de Chadha et al. (1956), que a taxa inicial de polimerização é proporcional a raiz quadrada da concentração de iniciador e a primeira potência da concentração de monômero. Burnett e Melville (1947) apud O' Neil et al. (1996) observaram que a suposição de que os radicais ativos livres formados durante a reação de transferência de cadeia são equivalentes aos formados durante a propagação das cadeias pode não ser correta. De acordo com os autores, a razão da diferença, é devido às cadeias pequenas formadas por transferência serem altamente reativas, ao passo que os radicais aromáticos são praticamente inativos, existindo assim um atraso na propagação das cadeias de poliméricas.

Wang e Ruckenstein (1993) estudaram o efeito do agente de transferência de cadeia para o início do efeito gel na homopolimerização de MMA. Estes autores partiram da equação de Burnett e Duncan (1962) apud Wang e Ruckenstein (1993) que relaciona a razão entre a taxa de conversão com a taxa inicial de polimerização com a conversão crítica para o início do efeito gel, o qual foi considerado como independente do peso molecular do polímero formado em baixas conversões. Em seguida, utilizaram a equação de Li et al. (1984) apud Wang e Ruckenstein (1993) que modificaram a equação dos autores citados acima, Burnett e Duncan (1962). No trabalho, observou-se vários pontos: na ausência do agente de transferência utilizado (BuSH), a conversão aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de iniciador, altas concentrações de iniciador levam a altas conversões críticas na qual o efeito gel

inicia. Devido a altas conversões, altos pesos moleculares de polímero são encontrados e assim alta viscosidade do meio; na presença de um agente de transferência de cadeia, o efeito da concentração de iniciador no peso molecular do polímero e na conversão crítica é consideravelmente diminuída devido a transferência do sítio ativo para o agente de transferência de cadeia. Uma consequência da utilização de um agente de transferência de cadeia é, o adiamento da conversão de início do efeito gel. Com isso, o peso molecular do polímero formado para certa conversão é menor que o obtido na ausência deste. Na comparação dos valores de peso molecular com e sem a adição de agente de transferência, mostraram que o peso molecular é quase o mesmo do ponto de conversão crítica. Isto sugere que o peso molecular constitui um fator muito importante na conversão crítica. Uma tabela existente no artigo de Wang e Ruckenstein (1993) pode resumir o exposto acima.

Tabela 2.1 Dados de Wang e Ruckenstein (1993)

Sistema de Polimerização	Concentração de iniciador	Concentração de BuSH % V de monômero	Conversão crítica (%)	M-v
MMA	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0	20,1	260200
MMA	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,4	25,4	256500

A mobilidade dos macrorradicais é responsável pela redução da conversão limite. A conversão limite é explicada pela imobilidade dos macrorradicais a altas conversões quando o efeito *glassy* é encontrado, desta forma é interessante se conhecer como a reação de transferência de cadeia afeta na conversão limite quando a polimerização for conduzida em um meio viscoso mas não *glassy*. Madruga e Malfeito (1992) polimerizaram MMA a 70°C com 3 mol/l de benzeno. Os resultados indicam que quando a reação é conduzida em solução, o agente de transferência de cadeia não influencia na taxa de polimerização ou no limite da conversão. Quando em polimerização em massa, o agente de transferência de cadeia não influencia apenas no peso molecular ou na distribuição de peso molecular resultante do polímero mas, também no início e magnitude do efeito gel. Neste ponto, pode-se dizer que o aumento da concentração de agente de transferência de cadeia retarda o início e a magnitude do efeito gel. É conhecido que polimerizações nas quais a transferência de cadeia não é considerada, o

comprimento de cadeia depende das constantes de iniciação, propagação e terminação.

A influência da temperatura da reação é um fator também muito importante no curso da polimerização para altas conversões. Para temperaturas menores que a T_g , conforme já citado, a polimerização poderá cessar antes que a conversão total de monômero seja encontrada. Uma relação entre a conversão final e a temperatura pode ser deduzida pela equação de Kelly e Bueche (1961):

$$V_f = 0,025 + \Delta\alpha_p \cdot (T_r - Tg_p) \cdot \phi_p + \Delta\alpha_m \cdot (T_r - Tg_m) \cdot (1 - \phi_p)$$

O iniciador é também um parâmetro muito importante nas polimerizações. Segundo Stickler (1983), o iniciador é o segundo parâmetro que influencia na cinética de polimerização para altas conversões. Vários iniciadores testados mostraram a mesma influência na homopolimerização de MMA para conversões maiores que 0,8. Neste trabalho, o curso da reação foi dividido em dois regimes distintos: o primeiro onde o aumento da conversão é acompanhado por uma polimerização com uma taxa muito reduzida mas quase constante e o segundo onde, enquanto no primeiro a taxa inicial é proporcional a raiz quadrada da concentração inicial de iniciador, a conversão no segundo regime é independente da concentração de iniciador.

Algumas formas de operação de reatores operando em regime semibatelada são encontradas na literatura. Em Powell e Brooks (1995) encontra-se três maneiras de se conduzir a operação semibatelada. Primeiramente a adição de monômero e iniciador em um tanque inicialmente vazio. Em seguida, a adição de iniciador a um tanque contendo inicialmente iniciador e em seguida a adição de monômero em um tanque contendo iniciador. O esquema destas operações está ilustrado na figura a seguir

Esquema dos modos de operação de um reator

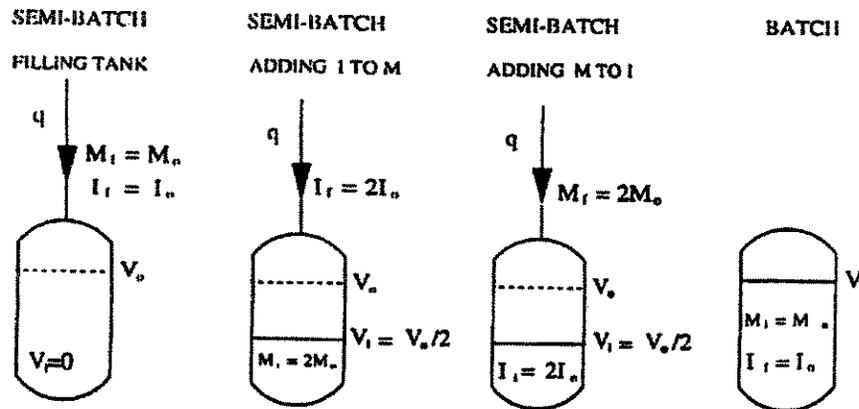


Figura 2.3 Esquema do modo de operação dos reatores propostos por Powell e Brooks, 1995

Em Ray et al. (1995) encontra-se um trabalho bastante interessante. Estes autores estudaram a adição/remoção intermediária de iniciador, monômero e solvente. Neste trabalho, cerca de três adições são realizadas em tempos diferentes e comparadas com a operação em batelada. O trabalho pode demonstrar que a estória da conversão depende de um inter-relacionamento de três fatores: concentração de polímero, peso molecular e a temperatura na qual as mudanças (adição/remoção) são realizadas.

Um trabalho mais completo e explicações detalhadas da influência da temperatura, iniciador, agente de transferência podem ser encontradas em Marten e Hamielec (1982), Kent e Tirrell (1992); Sacks et al. (1973); Ghosh et al. (1998), assim como nos autores citados durante a revisão.

A modelagem matemática para os sistemas de homopolimerização para os polímeros em estudo consiste primeiramente na proposição do mecanismo cinético.

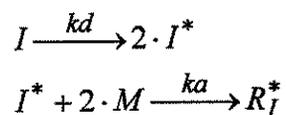
O mecanismo geral da polimerização via radical livre, é composto pela iniciação, reação de transferência de cadeia para o iniciador, reações de propagação, reação de transferência de cadeia para o monômero, para o solvente ou agente de transferência de cadeia, para o polímero, pelas reações de terminação por desproporcionamento, por combinação, transferência intramolecular (ramificação de cadeia curta), conforme demonstrada no artigo de

revisão de Kiparissides (1996). Entretanto, muitos autores não consideram todas as etapas descritas no artigo acima.

Achilias e Kiparissides (1992) utilizaram o mecanismo cinético composto pelas etapas de iniciação, propagação, e transferência de cadeia para o monômero, terminação por combinação e desproporcionamento para representar um mecanismo genérico, e observaram que o modelo desenvolvido por eles foi bem ajustado com dados experimentais. Em Tosun (1992) tem-se a apresentação do mecanismo cinético como sendo o composto pela reação de iniciação, onde é considerada a decomposição do iniciador com uma constante k_d e a reação do radical formado com uma molécula de monômero a uma taxa k_i considerada como ativação do monômero, as etapas de propagação e a terminação por desproporcionamento.

Estudos cinéticos da polimerização via radical livre requer a integração de equações diferenciais ordinárias rígidas. Este problema pode ser contornado com a aplicação das reações envolvendo os radicais no estado estacionário, Tosun (1992). Entretanto, esta hipótese não foi justificada para caso de reatores semibatelada como é para o caso de batelada, Beisenbe e Capinpin (1972). Em Powell e Brooks (1995), ao modelar um reator de polimerização em solução via radical livre em regime semibatelada, os autores se utilizaram das seguintes considerações ao proporem o mecanismo:

etapa de iniciação:



Para este caso, tem-se:

I^* é a molécula de radical livre, R_I^* é o radical polimérico e k_a é a constante cinética da reação entre o radical primário e o monômero.

o iniciador se dissocia para formar os radicais primários que reagirão com uma molécula de monômero para produzir a cadeia radicalar em crescimento. Nem todas as moléculas dissociadas de iniciador produzem uma cadeia radicalar em crescimento e um fator de eficiência empírico é associado com cada tipo de iniciador. A taxa inicial de produção do radical r_i foi expressa da seguinte maneira:

$$r_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot I - k_a \cdot M_i \quad (1)$$

M_i = concentração inicial de monômero

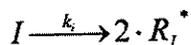
Para o volume do reator constante, pode-se integrar gerando:

$$I^* = (I^*)_{ss} \cdot [1 - \exp(-k_a \cdot M_i \cdot t)] \quad (2)$$

$(I^*)_{ss}$ é a concentração do radical primário no estado estacionário, alcançado quando $r_i = 0$.

Os autores concluíram que as equações (1) e (2) possuem um período de relaxação de $1/k_a \cdot M_i$. Os valores de k_d são relativamente grandes, variando de 10^4 para valores, onde a difusão controla o processo, a cerca de $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Moad et al. (1982)); assim, o período de relaxação é normalmente pequeno em comparação com o período de indução da cadeia radicalar em crescimento, e um estado estacionário pode ser assumido para o radical primário para todo tempo de reação. Entretanto, esta conjuntura é insustentável para o caso de reatores semibatelada nos quais monômero é adicionado ao iniciador com M_i zero.

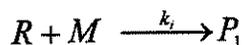
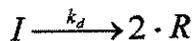
Assim, a taxa total do processo de iniciação pode ser descrita como:



como $k_a \gg k_d$, k_i é dada por $2fk_d$ (porque uma etapa lenta e uma rápida está em série). Tem-se também uma etapa de propagação e uma de terminação. A etapa de terminação é composta pela terminação por combinação, onde há formação de uma molécula de polímero simples, e pela terminação por desproporcionamento onde há formação de duas moléculas separadas de polímero. O coeficiente total da taxa k_t é expresso por $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

Porém, um grande número de artigos demonstram um mecanismo semelhante, tendo como maior diferença a nomenclatura empregada. Refere-se a nomenclatura, o valor da taxa da reação de um radical primário ser o valor da constante de iniciação ou de propagação. O mecanismo a seguir é o mesmo que encontramos nos artigos de Sacks et al. (1973); Tosun, 1992; Russo e Bequette (1997); Ray et al. (1995), onde o valor de k_i é o mesmo de k_d . Esses artigos trazem o seguinte mecanismo:

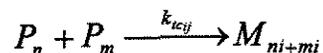
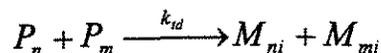
iniciação



propagação



terminação



Em Ghosh et al. (1998), o mecanismo é o mesmo, sendo que o valor de k_i é o mesmo de k_p .

As equações que constituem o sistema a ser resolvido consiste do balanço de massa de cada espécie presente, e em alguns casos também é considerado o balanço de energia. Em um grande número de artigos, as equações que encontramos são referentes ao balanço de massa para o iniciador, o radical, o monômero, o solvente (polimerização em solução), e os balanços que se referem ao método dos momentos, ou seja, balanço para o polímero vivo e para o polímero morto. Em alguns casos como em O'Neil et al. (1998) encontrou-se também apenas o balanço para o iniciador, para a conversão e para o momento zero do polímero morto. A grande diferença entre os modelos é com relação ao volume. Em muitos casos, a contração de volume existente nos sistema de polimerização não é levada em consideração. Encontrou-se nos artigos de Tosun (1992), Russo et al. (1997), Ghosh et al. (1998); Ray et al. (1995), o volume do reator como sendo a soma dos volumes das espécies presentes, sem considerar a contração de volume. Entretanto, o conhecimento de que existe uma contração de volume durante a reação é bem antiga. Pode-se citar alguns dentre muitos artigos onde a contração do volume é considerada, Hui e Hamielec (1972); Schmidt e Ray (1981); Wu et al., (1982); Stickler (1983); Louie et al., (1985); Teymour (1997) entre outros.

Tendo um conhecimento básico dos fenômenos que ocorrem durante a reação e as complicações que podem ser geradas nas operações industriais,

assim como os meios de se evitar ou protelar esses efeitos, buscou-se na literatura qual o método de se operar o reator de forma mais segura e eficaz.

Nas operações industriais busca-se sempre produtividade maior de forma a tornar o processo viável, produzir polímeros com qualidade cada vez melhor mas, tendo sempre a visão de segurança do processo, sua flexibilidade e sem agredir o meio ambiente.

✓ **Segurança:** a segurança é um aspecto extremamente importante considerando que muitas reações químicas são exotérmicas. No caso, polimerizações de adição são extremamente exotérmicas, $\Delta H = -15$ a -25 kcal/mol .

✓ **Qualidade do produto:** a variabilidade dos produtos é função também da qualidade dos reagentes. Em polimerizações, o polímero formado terá as características necessárias para seu emprego, assim, muitas vezes polímeros obtidos por solução necessitam ter o solvente retirado.

✓ **Produtividade:** a quantidade de material desejado por tempo de operação é sempre um fator muito importante em indústrias. Assim, é necessário unir a qualidade do produto e a produtividade a fim de se ter um processo rentável com um produto de boa qualidade segundo sua utilização.

Encontra-se no trabalho de Bonvim (1998) características relevantes que devem ser levadas em conta no momento de escolha entre o reator batelada ou semibatelada.

O modo semibatelada é preferível quando se trabalha com reações químicas rápidas, pois a temperatura pode ser controlada de muitas maneiras dentre elas, pode-se limitar a alimentação mantendo-a constante a um valor ótimo capaz de evitar um descontrole de temperatura. Em Powell e Brooks (1995), a conclusão obtida é que reatores semibatelada são usados em preferência a reatores batelada quando o controle da composição do copolímero é importante, quando o calor da reação é muito elevado ou quando os monômeros são voláteis.

Em Barton e Nolan (1984), em um estudo que mostra os incidentes de indústria causados por um aumento descontrolado de temperatura, é observado que unidades produtoras de polímero tem uma participação bastante acentuada, e

desta forma concluem que operações em regime semibatelada são freqüentemente mais apropriadas para se evitar este tipo de problema.

Reações lentas são operadas em modo batelada. A temperatura é freqüentemente mantida constante ajustando-se a taxa de fluxo de aquecimento (vapor), ou de resfriamento (água ou salmoura).

Tendo em vista todos os fenômenos que ocorrem em uma reação de polimerização, concluí-se que um dos problemas de se operar reatores tanto em regime batelada como semibatelada é o aumento da viscosidade devido a rápida polimerização. Devido ao problema da viscosidade e descontrole de temperatura o reator operando de modo semibatelada vem sendo um grande atrativo para a indústria. Outra vantagem deste reator é que são mais fáceis de serem manipulados que os reatores operando de forma contínua. Pode-se também, ter um controle melhor da reação ou seja, da viscosidade e da temperatura pois, este tipo de operação pode ser vantajoso em instantes onde a adição controlada de um comonomero ou um agente de transferência se faz necessário.

Nos capítulos III e IV, modelos matemáticos para um reator de polimerização em regime batelada e semibatelada serão desenvolvidos respectivamente, a fim de realizar a comparação entre as duas formas de operação.

Capítulo III

3 Modelo Proposto para reator batelada

Neste capítulo, objetivou-se demonstrar primeiramente as vantagens da utilização de um modelo matemático e dos conhecimentos do processo que se necessita ter, além de expor o modelo proposto para a modelagem do reator de polimerização operando em regime batelada.

3. Modelo proposto

3.1 A importância da utilização de um modelo matemático.

Todos os conhecimentos citados nos capítulos anteriores podem ser utilizados no desenvolvimento de um modelo matemático. Este pode transmitir informações que melhorem a compreensão do processo, permitir a previsão de comportamentos caso alguma condição operacional, ou matérias-primas, fossem mudadas etc, (Souza Neto, (1998)). A utilidade do modelo matemático pode ser caracterizada pelos seguintes aspectos, segundo Gao e Penlidis (1996).

“ ➤ os modelos melhoram nossa compreensão sobre o processo e devem ser usados para direcionarem os experimentos. Constituem verdadeiros depósitos de conhecimento sobre o processo e são capazes de expressar e prever as interações das diferentes variáveis do processo. Isso seria bastante difícil, se não impossível, de visualizar ou prever somente a partir de memória e experiência especialmente quando temos muitos valores variando simultaneamente. Os modelos são formas concisas/compactas de conhecimento sobre o processo, facilitando a transferência de conhecimento. Os modelos podem ser úteis como um mecanismo de transferência, similar ao treinamento do pensamento. De certo modo, o desenvolvimento de um modelo matemático é a melhor maneira de saber o que não se conhece sobre o processo;

➤ modelos são úteis para o projeto de processos, estimativa de parâmetros, análise de sensibilidade e simulação de processos;

➤ otimização de processos, especialmente para casos de mudança de “*grade*” e de condições operacionais em reatores batelada, semibatelada e contínuos. Outras aplicações relacionadas são o estudo de mudanças no modo de operação, formulação, etc. e de projeto do reator;

➤ estudos de segurança sobre o processo podem ser auxiliados pela utilização de modelos através do estudo de diferentes condições de operação e pela antecipação de cenários que possam levar a desastres;

➤ modelos são úteis na seleção e testes de sensores mais adequados, assim como na escolha do local mais adequado para estes, projeto de filtros e na inferência de propriedades não medidas, e em controle de processos. A tendência moderna de controle de processos é o uso de controles baseados em modelos e tais técnicas de controle avançado não são possíveis sem um modelo representativo do processo;

➤ o modelo contém o conhecimento sobre o processo e é transferível/portátil”.

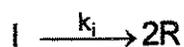
Além disso, modelos são extremamente úteis para o ensino e treinamento de pessoal.

3.2 Mecanismo adotado

As etapas do modelo de polimerização via radical livre podem ser simplificadas em três; iniciação, propagação e terminação.

Iniciação: é empregado um iniciador sensível ao calor, podendo ser compostos azo ou peróxidos. O radical pode ser gerado entre dois pares de componentes, um dos quais contem um par de elétrons desemparelhados. Durante a iniciação, o elétron desemparelhado é transferido para outro componente (chamado de acceptor), e mais tarde dissociado.

Um esquema é mostrado a seguir:



sendo, I molécula de iniciador, e R radical primário.

Taxa de produção do radical primário:

$$r_i' = 2 k_i [I] \quad \text{onde } [I] \text{ é a concentração do iniciador} \quad (a)$$

O radical primário (R), combina com uma molécula de monômero (M), segundo o esquema;



A taxa de produção do radical polimérico P_1 é;

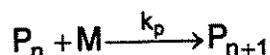
$$r_i = k_d \cdot [R] \cdot [M] \quad (b)$$

É preciso definir a eficiência do iniciador, pois estas duas equações implicam que todos radicais gerados pela decomposição homolítica das moléculas de iniciador I são usados, gerando o radical polimérico P_1 . Assim, a taxa de geração do radical polimérico que foi dada torna-se:

$$r_i = 2 \cdot f \cdot k_i \cdot [R] \cdot [M] \quad (c)$$

onde f é o fator de eficiência do iniciador.

Reação de propagação: a reação de propagação é definida como a adição de uma molécula de monômero no radical polimérico em crescimento. O radical polimérico P_n indica que existem n unidades monoméricas juntas por ligações covalentes na cadeia do radical. Na etapa de propagação, ocorre o crescimento da cadeia. A taxa de propagação depende da temperatura, concentração de iniciador e monômero presente no meio e da presença de inibidores, como oxigênio, hidroquinona etc. A reação de propagação pode ser escrita esquematicamente por;

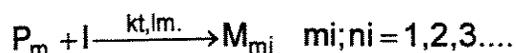
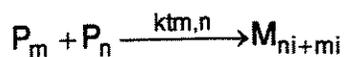


$$n = 1, 2, \dots$$

Terminação do radical polimérico

A terminação pode ocorrer de várias maneiras:

a) Por combinação: ocorre quando o radical livre em crescimento reage com outro radical livre em crescimento, também chamado de macrorradical, ou radical livre do iniciador.



M_{ni+mi} é a cadeia de polímero morto

b) Por desproporcionamento: ocorre quando a transferência é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia. A cadeia que irá conter a dupla ligação poderá, eventualmente, voltar a crescer. Desproporcionamento não é comum nas reações de poliestireno.

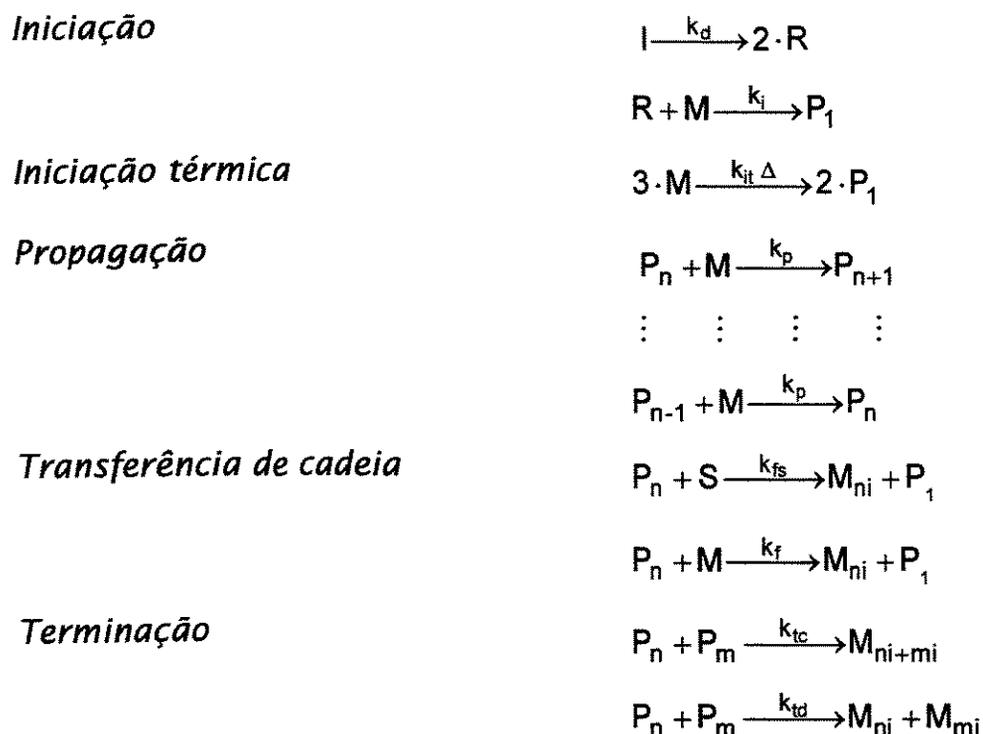
Como um resumo dos processos de terminação por combinação e por desproporcionamento mostra-se o mecanismo abaixo:



onde M_{mi} representa a cadeia de polímero inativa a qual um elétron foi transferido e tem a cadeia final saturada, M_{ni} representa a cadeia inativa com a cadeia final insaturada.

c) Transferência de cadeia: ocorre a reação com uma molécula inativa, a qual pode ser o radical livre, desativando o macrorradical. Quando a transferência de cadeia ocorre com uma molécula de polímero inativa, o radical livre é formado em qualquer parte da cadeia dando origem a formação de ramificações.

Usou-se um mecanismo que envolve a transferência de cadeia para o solvente e para o monômero, a terminação por combinação e desproporcionamento. Como trata-se de um modelo genérico, e o estireno é passível de iniciação térmica, neste trabalho considera-se esta hipótese. A seguir um esquema do mecanismo.

Mecanismo Adotado*Figura 3.1 Mecanismo adotado para simulação***3.3 Caracterização do polímero****3.3.1 Métodos computacionais para caracterização do polímero**

Existem duas técnicas utilizadas com a finalidade de prever a distribuição completa de peso molecular em uma reação de polimerização. Temos o método da distribuição instantânea, que é utilizado para polímeros linear, como o dos polímeros em questão e o método dos momentos, utilizado tanto para polímeros lineares como para oligômeros ramificados. Um detalhamento maior dos dois métodos de cálculo irá se realizar a seguir.

3.3.2 Equações para o desenvolvimento da massa molecular para polímeros lineares.

Para o caso de polímeros lineares, considerando-se o balanço para R_r° , ($r = 1, 2, \dots$) e P_r° ($r = 1, 2, \dots$) e trabalhando algebricamente é possível determinar uma solução em determinado instante t dentro do reator, em que a conversão é X . Este modelo chama-se método da distribuição instantânea e pode ser utilizado para a previsão da distribuição de massas moleculares e suas respectivas médias numérica e mássica, Hamielec e Tobita, (1992).

Distribuição instantânea de massa molecular

$$\frac{\frac{d(r \cdot [P_r])}{dt}}{\sum_{r=1}^{\infty} \frac{d(r \cdot [P_r])}{dt}} = w(r, t) = (\tau + \beta) \cdot \left[\tau + \frac{\beta}{2} \cdot (\tau + \beta) \cdot (r - 1) \right] \cdot \frac{r}{(1 + \tau + \beta)^r}$$

onde

$$\tau = \frac{k_{td} \cdot (k_p \cdot [M] \cdot [R^\circ])}{(k_p \cdot [M])^2} + \frac{k_f}{k_p} + \frac{k_{fs}[S]}{k_p \cdot [M]} + \frac{k_{JCTA} \cdot [CTA]}{k_p \cdot [M]} + \frac{k_{JCTA} \cdot [CTA]}{k_p \cdot [M]} + \frac{k_{fz} \cdot [Z]}{k_p \cdot [M]}$$

$$\beta = \frac{k_{tc} \cdot (k_p \cdot [M] \cdot [R^\circ])}{(k_p \cdot [M])^2}$$

Massa molecular média numérica instantânea

$$M_n = \frac{PM_n}{(\tau + \beta / 2)}$$

A massa molecular instantânea é a massa molecular do polímero que está sendo produzido em um determinado instante, enquanto que a massa molecular acumulada é a massa molecular de todos os polímeros produzidos desde o tempo

inicial até aquele instante. O mesmo raciocínio é aplicado para diferenciar as distribuições acumulada e instantânea de massa molecular.

3.3.3 Método dos momentos

O método dos momentos é um método estatístico eficaz para calcular as médias mais importantes em termos de distribuição de pesos moleculares de polímeros. Este método pode ser utilizado tanto para polímeros de cadeias ramificadas como de cadeias lineares.

Os momentos da distribuição de pesos moleculares são obtidos através dos balanços materiais das moléculas em crescimento e mortas. Os balanços são então multiplicados por r (tamanho de cadeia) e somados de $r = 0$ a $r = \infty$. O momento da distribuição de tamanho do polímero é definido como:

$$\lambda_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [P(r)]$$

O momento da distribuição de pesos do polímero morto, ou seja, aquele que não passa mais por reações de polimerização, é definido como:

$$\mu_i = \sum_{r=2}^{\infty} r^i [M(r)]$$

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

Para a execução do método dos momentos, primeiro desenvolveu-se o balanço de massa para todas as espécies envolvidas na cinética de polimerização, de acordo com o funcionamento do reator batelada.

O número cumulativo (M_n) e os pesos moleculares médios do polímero produzido são definidos como:

$$M_n = PM_m \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_0 + \lambda_0)}$$

$$M_w = PM_m \frac{(\mu_2 + \lambda_2)}{(\mu_1 + \lambda_1)} \qquad M_z = PM_m \frac{(\mu_3 + \lambda_3)}{(\mu_2 + \lambda_2)}$$

3.4 Considerações de estado estacionário para radicais

Para o início da reação de polimerização, considerando-se início uma faixa de conversões entre 0-20%, observa-se que a população de radicais não varia apreciavelmente com o tempo. Nesta faixa, pode-se considerar estado estacionário para o radical. Esta hipótese pode ser demonstrada segundo:

$$[R] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{0,5}$$

onde esta expressão representa a hipótese de que a taxa de radicais gerados é considerada igual a taxa de radicais reagidos.

Em conversões acima de 20% de MMA segundo Vianna Junior (1991), a hipótese do estado estacionário para o radical não pode ser considerada, pois a taxa de terminação reduz, reduzindo assim a taxa de radicais reagidos.

Considerou-se neste trabalho a hipótese de estado estacionário do radical para reator batelada durante toda a simulação, considerou-se também regime não estacionário durante toda simulação e também foram feitos testes considerando-se estado estacionário a cerca de 20% de conversão e acima deste valor considerou-se estado não estacionário. Para reator batelada os testes foram realizados apenas para visualização desta hipótese.

3.5 Equações para reator batelada

No desenvolvimento das equações, considerou-se para caracterização do polímero o método dos momentos, a contração de volume que ocorre, pois através da leitura de diversos artigos pode-se perceber a grande importância desta consideração, e os balanços de massa de cada espécie presente no reator.

Utilizou-se para modelagem do reator operando em regime batelada e estado estacionário para os radicais as seguintes equações.

A variação de volume tem a seguinte expressão:

Variação de volume

$$V = V_0 \cdot \text{var}$$

o termo de variação de volume segue a equação

$$\text{var} = 1.0 + \varepsilon \cdot x$$

o fator de contração de volume está relacionado com as densidades do monômero e do polímero segundo:

$$\varepsilon = \frac{d_m - d_p}{d_p}$$

A conversão é função da concentração de monômero e dos volumes, como demonstrado pela equação:

$$x = \frac{(C_{m0} * V_0) - (C_m * V)}{(C_{m0} * V)}$$

Tendo como base as equações acima, que se correlacionam de forma a levar em consideração a contração de volume, o modelo foi desenvolvido.

A expressão da taxa (R_i) pode ser expressa para cada constituinte segundo Wu et al. (1982), através do mecanismo proposto.

Por manipulação das equações de variação de volume chega-se a uma equação diferencial que descreve o comportamento desta variação. A equação encontrada foi:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{-\varepsilon}{C_{m0} + \varepsilon \cdot C_m} \frac{dM}{dt}$$

A expressão da taxa (R_i) para cada constituinte pode ser obtida segundo o mecanismo apresentado, como:

$$R_i = \frac{dC_i}{dt} + \frac{C_i}{V} \cdot \frac{dV}{dt},$$

Como já são conhecidas as expressões da taxa para cada constituinte, da conversão, da variação de volume e o termo de contração de volume, pelo balanço de massa de cada componente presente no mecanismo cinético gera-se as equações seguintes.

Balanço para monômero

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_f) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \left(\frac{C_{m0} + \varepsilon \cdot C_m}{C_{m0}} \right)$$

Balanço para iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \cdot I \cdot \left[\frac{(k_p + k_f) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right]$$

Balanços para os momentos do polímero vivo

Balanço dos momentos

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2 \cdot f_0 \cdot k_d \cdot I - (k_{tc} + k_{td}) \cdot \lambda_0^2 - \lambda_0 \cdot \left[\frac{(k_p + k_f) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2 \cdot f_0 \cdot k_d \cdot I + k_p \cdot C_m \cdot \lambda_0 + (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot C_m)(\lambda_0 - \lambda_1) - (k_{tc} + k_{td})\lambda_0 \cdot \lambda_1 \\ & - \lambda_1 \left[\frac{(k_p + k_d) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2 \cdot f_o \cdot k_d \cdot I + k_p \cdot C_m \cdot (2\lambda_1 + \lambda_0) + (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot C_m) \cdot (\lambda_0 - \lambda_2) - (k_{tc} + k_{td}) \cdot (\lambda_0 \cdot \lambda_2) - \lambda_2 \left[\frac{(k_p + k_d) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right]$$

Balances para o polímero morto

momentos do polímero morto

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot C_m) \cdot \lambda_0 + (k_{td} + 0,5 \cdot k_{tc}) \cdot \lambda_0^2 - \mu_0 \cdot \left[\frac{(k_p + k_f) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right]$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot C_m) \cdot \lambda_1 + (k_{td} + k_{tc}) \cdot \lambda_0 \cdot \lambda_1 - \mu_1 \cdot \left[\frac{(k_p + k_f) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right]$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{fs} \cdot S + k_f \cdot C_m) \cdot \lambda_2 + k_{td} \cdot (\lambda_0 \cdot \lambda_2) + k_{tc} \cdot \lambda_1^2 - \mu_2 \cdot \left[\frac{(k_p + k_f) \cdot C_m \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{C_{m0}} \right]$$

As expressões que representam o cálculo dos pesos moleculares numérico (M_n) e médio (M_w) são representadas por:

$$M_n = PM_m \cdot \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \qquad M_w = PM_m \cdot \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1}$$

O índice de polidispersão (IP) é calculado por:

$$IP = \frac{M_w}{M_n}$$

A modificação para a consideração de estado estacionário para não estacionário de radicais compreende a hipótese de que a taxa de formação de radicais não é semelhante a taxa de terminação desses radicais. Esta hipótese esta incluída no programa desenvolvido.

3.6 Correlações de efeito gel utilizadas

3.6.1 Modelo de Tefera et al. (1997b)

Os autores sugerem taxas aparentes de terminação, propagação, transferência e iniciação, de acordo com o mecanismo cinético adotado.

É amplamente assumido que a etapa de terminação entre dois macro radicais envolve um processo de três etapas, a saber: difusão translacional; seguida de difusão segmental (rearranjo dos finais de cadeias com radicais); e paralelamente ocorre uma difusão reacional. Assim, a constante da taxa de terminação aparente é dada por:

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{tR}} + \frac{1}{k_{TD}^*}} + k_{RD}$$

As taxas envolvidas na equação acima se referem a processos intrínsecos do mecanismo proposto pelo autor. Obtendo uma equação para k_t com variáveis mensuráveis chega-se a seguinte equação.

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{t_0} - k_{RD_0}} + \frac{1}{k_{TD_0}} * \left\{ M_w^n \cdot \exp(g_1 \cdot X_{v_f}) - M_{w0}^n \right\}}$$

Na propagação, a constante aparente da taxa é expressa em termos da constante de propagação intrínseca e de um termo de difusão que leva em conta limitações difusionais da reação de propagação, inclusive para altas conversões, onde o movimento das moléculas é restrito.

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{pR}} + \frac{1}{k_{pD}}$$

$$gk_p = \frac{k_p}{k_{p_0}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{p_0}}{k_{pD_0}} \cdot \{\exp(g_6 \cdot X_{VF}) - 1\}}$$

De acordo com a hipótese da influência da difusão nas taxas de terminação para altas conversões, modelam-se essas taxas conforme a constante da taxa de propagação.

O efeito gel influi na iniciação segundo a equação empírica abaixo:

$$f = \frac{2 \cdot f_0}{1 + \exp(g_2 \cdot X_{VF})}$$

sendo que f_0 é o fator de eficiência inicial do iniciador

O modelo incorpora os processos de difusão desde o início da reação até altas conversões, e isso não requer introdução de limitações artificiais para difusão.

Os autores concluem que para modelagem de MMA o modelo de $k_t - f$ pode ser eficaz, enquanto para estireno o modelo geral, ou seja, $k_t - k_p - f$, pode ser necessário. O autor mostra que a mudança da eficiência do radical para altas conversões é mais importante que a mudança da constante da taxa de propagação. Do ponto de vista matemático, a análise do intervalo de confiança (CI) serviu como um critério para seleção do modelo. Os CI's dos parâmetros dos modelos $k_t - k_p - f$ e $k_t - k_p$ são muito grandes e da mesma ordem de magnitude. Ao contrário, os intervalos de confiança do modelo $k_t - f$ são apenas 30% de ambos os outros modelos. Isto mostra que uma redução dos parâmetros ajustáveis pode ser extremamente importante na escolha do modelo se etapas "não importantes" são desconsideradas.

3.6.2 Modelo de Ross e Laurence, (1977).

Neste artigo, mais uma vez o autor compara o fenômeno do efeito gel com a limitação da difusão que ocorre durante a reação. As taxas de propagação e terminação tomam uma forma especial como mostrado abaixo:

$$k_p = k_{p_0} \cdot g_p$$

$$k_t = k_{t_0} \cdot g_t$$

Onde g_p e g_t são funções da temperatura e composição do reator e tem seus valores diminuindo à medida que ocorre a reação devido às limitações da difusão causadas à medida que a temperatura vai se aproximando a temperatura de transição vítrea.

Para o cálculo de g_p e g_t o autor se utiliza à teoria dos volumes livres, ou seja, espaço não ocupado pelas moléculas. Este volume livre diminui até um valor mínimo onde a mobilidade cessa. As expressões para o cálculo de g_p e g_t são:

$$g_t = \left(\frac{k_t}{k_{t_0}} \right)$$

$$g_p = \left(\frac{k_p}{k_{p_0}} \right)$$

A correlação do modelo usada é:

$$g_t = \begin{cases} 0.10575 \exp[17.15 \cdot V_f - 0.01715 \cdot (T_r - 273.2)], \\ \quad V_f > [0.1856 - 2.965 \cdot 10^{-4} (T_r - 273.2)] \\ 2.3 \cdot 10^{-6} \exp[75 \cdot V_f], \\ \quad V_f \leq [0.1856 - 2.965 \cdot 10^{-4} (T_r - 273.2)] \end{cases}$$

$$g_p = \begin{cases} 1, V_f > 0.05 \\ 7.1 \cdot 10^{-5} \exp\{171.53 \cdot V_f\}, V_f \leq 0.05 \end{cases}$$

O volume livre é definido para várias contribuições, de monômero, polímero e solvente como:

$$V_f = V_{fp} \cdot \phi_p + V_{fm} \cdot \phi_m + V_f \cdot \phi_s$$

No trabalho do autor é considerado que a transição vítrea ocorre a um volume livre de 0,025, o que é uma boa aproximação para um grande número de sistemas poliméricos.

Esta é uma correlação de matemática razoavelmente simples, mas infelizmente a correlação foi desenvolvida apenas polimerização de metacrilato de metila.

3.6.3 Modelo de Ray, Saraf & Gupta (1995)

Este modelo incorpora as equações para reações controladas por difusão desde o início do processo de polimerização. O modelo é baseado nos estudos de Achilias e Kiparissides (1988, 1992) e Chiu et al. (1983). Os autores elaboraram um novo modelo que não depende das condições iniciais de polimerização, o que amplia ainda mais a sua utilização para sistemas semibatelada.

As equações das constantes de taxa de terminação e propagação controladas por difusão propostas pelos autores são as seguintes:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \Theta_t(T) \cdot \mu_n^2 \cdot \frac{\lambda_0}{V} \cdot \frac{1}{\exp[-\psi + \psi_{ref}]}$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \Theta_p(T) \cdot \frac{\lambda_0}{V} \cdot \frac{1}{\exp[\xi_{13} \cdot \{-\psi + \psi_{ref}\}]}$$

$$\psi = \frac{\gamma \cdot \left(\frac{\rho_m \cdot \phi_m \cdot V_m^*}{\xi_{13}} + \frac{\rho_s \cdot \phi_s \cdot V_s^*}{\xi_{23}} + \rho_p \cdot \phi_p \cdot V_p^* \right)}{\rho_m \cdot \phi_m \cdot V_m^* + \rho_s \cdot \phi_s \cdot V_s^* + \rho_p \cdot \phi_p \cdot V_p^*}$$

$$\psi_{ref} = \frac{\gamma}{V_{fp}}$$

$$\xi_{13} = \frac{V_m^* \cdot (PM_m)}{V_p^* \cdot M_{jp}}$$

$$\xi_{23} = \frac{V_s^* \cdot (PM_s)}{V_p^* \cdot M_{jp}}$$

Os parâmetros $\Theta_i(T)$ são calculados em função da temperatura por expressões do tipo Arrhenius, cujas constantes foram estimadas para cada sistema. Os parâmetros V_s^* , V_m^* , V_p^* , γ e M_{jp} são parâmetros constitutivos, advindos da teoria de Vrentas e Duda (1979) apud Ghosh et al. (1998), a qual Achilias e Kiparissides (1988, 1992) tomaram como base para desenvolverem seu modelo.

A grande vantagem do modelo RSG está no fato de que k_t depende apenas dos valores de T , M_n , $[R^*]$ onde $[R^*]$ é a concentração de radicais livres no meio V , etc. a cada instante da simulação.

Neste modelo, notou-se uma grande sensibilidade dos parâmetros θ_t e θ_p . Esta sensibilidade foi removida por Seth e Gupta (1995) apud Ghosh et al. (1998), que incorporaram uma equação para modelar f usando uma modificação do modelo de Achilias e Kiparissides (1992). Estas modificações são mostradas no artigo de Ghosh et al. (1998).

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_0} \cdot \left[1 + \theta_t(T) \cdot \frac{M}{V} \cdot \frac{1}{\exp[\xi_{13} \cdot \{-\psi + \psi_{ref}\}]} \right]$$

O modelo de Seth e Gupta (1995) é o que será utilizado durante as simulações para comparações com as correlações apresentadas anteriormente.

3.7 Simulação

Resolveu-se um sistema de equações diferenciais ordinárias constituídas pelo balanço de massa de cada espécie presente, momentos zero, primeiro e segundo para o polímero morto e polímero vivo além da equação que representa a contração de volume. As três correlações para os efeitos difusivos estão disponíveis no programa. Para isto, utilizou-se uma rotina do Fortran Powerstation V para resolução de EDO's por diferenças finitas. A rotina DDASPG da biblioteca IMSL, utiliza o método BDF. Uma pequena visão do método das diferenças finitas e BDF pode ser visto no apêndice 2. O tempo computacional de simulação foi proporcional ao tempo simulado. Para uma simulação de 12h o tempo computacional foi de 3 minutos. Vale salientar que as simulações foram realizadas em um PC Pentium III 450MHz.

Capítulo IV

Validação do modelo para reator batelada

Este capítulo é destinado à validação do modelo proposto para reator batelada. Apresentam-se os gráficos obtidos tanto para homopolimerização de metacrilato de metila como para o estireno.

4. Validação do modelo de reator batelada.

4.1 Validação do modelo proposto para homopolimerização de metacrilato de metila em reator batelada

Com a finalidade de validar o modelo proposto para metacrilato de metila, os dados da simulação foram comparados com dados experimentais encontrados nos artigos de Marten e Hamielec (1991) e Tefera et al. (1997b).

4.1.1 Validação com dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)

Primeiramente, mostra-se os dados experimentais de Marten e Hamielec (1979). Os autores apresentam resultados de conversão e peso molecular para três temperaturas e quatro concentrações de iniciador (AIBN/VAZO-64-2,2'-Azodiisobutyronitrile) que podem ser visualizadas na tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 Conjunto de dados para validação da homopolimerização de metacrilato de metila. Dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)

Temperatura (°C)	Concentração de iniciador (mol/l)
50	0,02018
	0,01548
	0,02580
	0,05000
70	0,02580
	0,01548
90	0,02580
	0,01548

Os gráficos a seguir representam a validação do modelo para o conjunto de dados de Marten e Hamielec (1979). Considerou-se a hipótese de estado estacionário para os radicais livres durante todo curso da reação.

Inicialmente o modelo foi validado utilizando-se a correlação de Ross e Laurence (1977). Os parâmetros cinéticos utilizados foram os apresentados no artigos de Ray et al. (1995) e estão apresentados no apêndice 3.

4.1.1.1 Validação do modelo usando correlação de Ross e Laurence (1977) e dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)

Temperatura de 50°C

Concentração de AIBN de 0,01548 mol/l

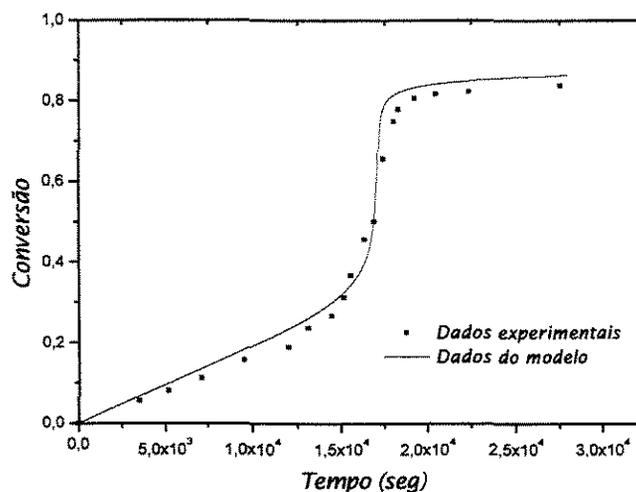


Figura 4.1: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 50°C e concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

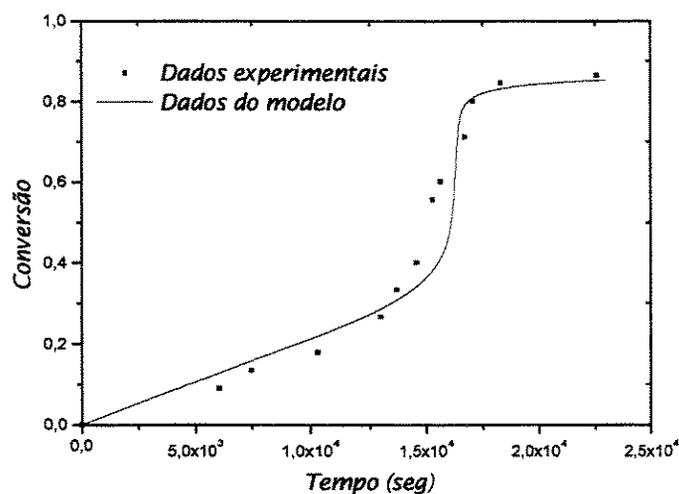
Concentração de AIBN de 0,02018 mol/l

Figura 4.2: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 50°C e concentração inicial de AIBN de 0,02018 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

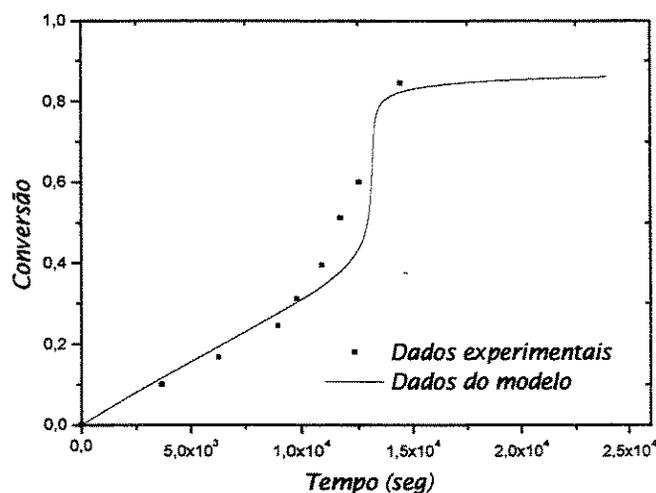
Concentração de AIBN de 0,0500 mol/l

Figura 4.3: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 50°C e concentração inicial de AIBN de 0,0500 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

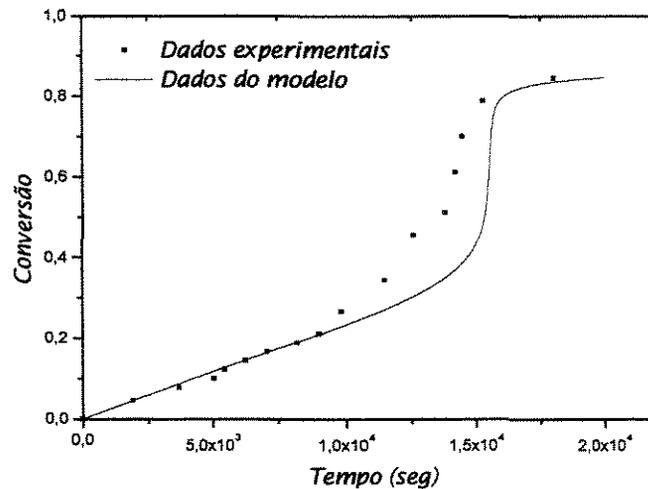
Concentração de AIBN de 0,0258 mol/l

Figura 4.4: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 50°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

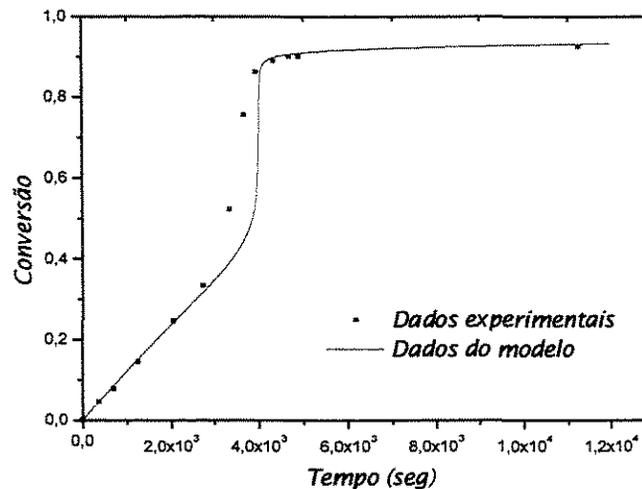
Temperatura de 70°C**Concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l e T=70°C**

Figura 4.5: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 70°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

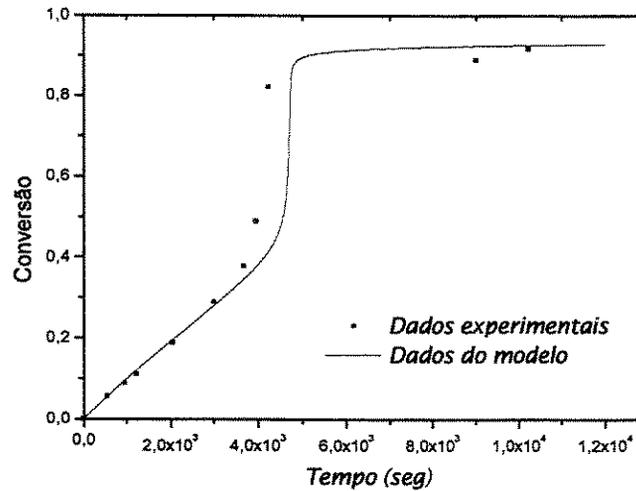
Concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/l e T=70°C

Figura 4.6: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 70°C e concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

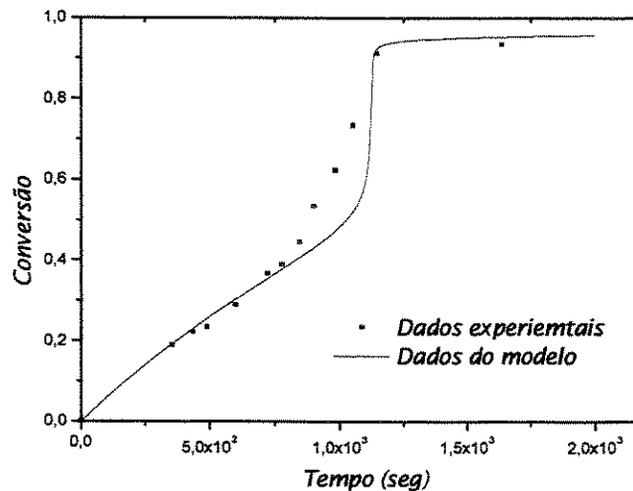
Temperatura de 90°C**Concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l e T=90°C**

Figura 4.7: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 90°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

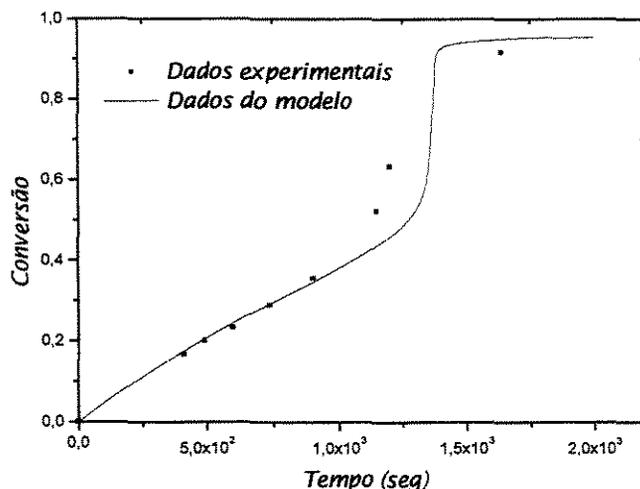
Concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/l e T=90°C

Figura 4.8: Validação do modelo para homopolimerização de metacrilato de metila para temperatura de 90°C e concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/l. Dados experimentais retirados da literatura: Marten e Hamielec (1979)

Dos gráficos, pode-se dizer que, para validação da curva de conversão, o modelo de Ross e Laurence (1977) ajustou de forma adequada os dados. Nota-se também algumas diferenças importantes entre as curvas. Observa-se que o efeito gel da figura 4.1 comparado com o da figura 4.3 ocorre menos precocemente, ou seja, aproximadamente após o valor de $1,5 \cdot 10^4$ seg enquanto na figura 4.3 ocorre antes de $1,5 \cdot 10^4$ seg. Isto representa que, quanto maior a quantidade de iniciador mais 'rápida' a reação. Entretanto necessita-se ter uma certa atenção em fazer esta afirmação. Se a concentração de monômero for mantida constante e um aumento na concentração de iniciador for proposto, pode-se dizer que a auto aceleração precoce da reação é devida ao aumento do número de radicais livres do meio. Os gráficos foram traçados sobre estas condições. Entretanto, se o volume do reator for mantido fixo, um aumento da concentração de iniciador acarreta uma diminuição da concentração de monômero. Neste caso, tem-se que atentar para as afirmações que forem feitas. O motivo neste caso para uma aceleração da reação pode estar relacionado a uma diminuição da concentração de monômero, não se podendo afirmar que o efeito da autoaceleração mais precoce é para este caso apenas função do aumento da concentração de iniciador.

Comparando-se o efeito da temperatura na auto aceleração, observou-se que para temperaturas maiores, maior a taxa de polimerização. A dissociação do iniciador também é maior, aumentando o número de radicais livres no meio, que contribuem para o aumento da taxa de polimerização. O efeito gel aumenta como consequência do aumento da concentração de radicais livres no meio, que dificultam a difusão translacional e provocam um aumento na taxa de terminação das cadeias.

Como a taxa de propagação também é alta, os dois efeitos juntos provocam um aumento da auto aceleração. Para uma temperatura maior, observa-se uma maior conversão limite. Isto ocorre porque a curva da T_g da mistura em função da conversão é crescente. Desta forma, para temperaturas maiores, o ponto de vitrificação ocorrerá para conversões maiores.

Sabendo-se da dificuldade da visualização do quanto o modelo realmente se ajustou aos dados experimentais, uma regressão linear foi realizada entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo. A regressão linear não foi feita para todos os gráficos traçados, escolheu-se uma determinada concentração de iniciador e traçou-se o gráfico de regressão para três temperaturas diferentes.

A seguir, analisa-se o valor do coeficiente de correlação para os dados obtidos pelo modelo através da utilização da correlação de efeito gel e vítreo obtida por Ross e Laurence (1977). Esta análise é composta por uma concentração de iniciador de 0,0258 mol/l para três temperaturas diferentes, 50°C, 70°C e 90°C. É importante frisar que não se trabalhou com um modelo linear, o que se chama de regressão linear é a comparação entre os dados experimentais com os dados do modelo desenvolvido. Esta regressão é realizada segundo a expressão:

$$r = \frac{\sum_i \hat{y}_i \cdot y_i}{\sqrt{\sum_i \hat{y}_i^2} \cdot \sqrt{\sum_i y_i^2}}$$

$$SSE = \sum_i \hat{e}_i^2$$

$$\hat{\epsilon}_i = y_i - \hat{y}_i$$

T = 50°C

Regressão linear para dados de conversão de MMA - PMMA a uma concentração de AIBN de 0,0258 mol/l e temperatura de 50°C:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetro	Valor	Erro		
A	0,00341	0,02809		
B	1,16475	0,06665		
R	SD	N	P	
0,97631	0,07268	17	<0.0001	

Onde R é o coeficiente de correlação, P probabilidade de R ser zero, N numero de pontos, SD desvio padrão.

Ajuste Linear para o conjunto de dados a 50°C

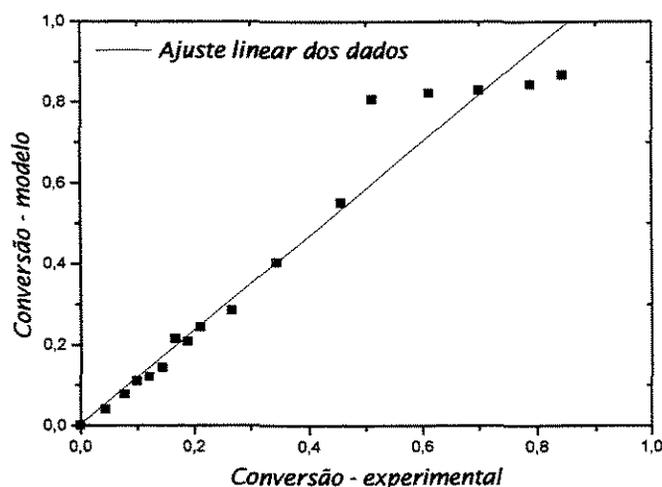


Figura 4.9: Ajuste linear dos dados do modelo com dados experimentais para temperatura de 50°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Utilização da correlação de Ross e Laurence (1977)

T = 70°C

Regressão linear para dados de conversão de MMA – PMMA a uma concentração de AIBN de 0,0258 mol/l e temperatura de 70°C:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valor	Erro
A	2,93522E-4	0,01327
B	1,04324	0,0213

R	SD	N	P
0,99771	0,02778	13	<0.0001

Ajuste Linear para o conjunto de dados a 70°C

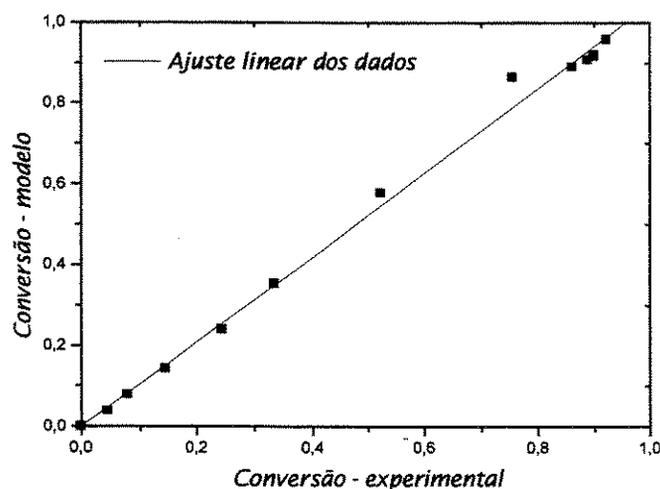


Figura 4.10: Ajuste linear dos dados do modelo com dados experimentais para temperatura de 70°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l

T=90°C

Regressão linear para dados de conversão de MMA – PMMA a uma concentração de AIBN de 0,0258 mol/l e temperatura de 90°C:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valor	Erro
A	0,0045	0,0251
B	1,08376	0,0476

<i>R</i>	<i>SD</i>	<i>N</i>	<i>P</i>
0,98956	0,04686	13	<0.0001

Ajuste Linear para o conjunto de dados a 90°C

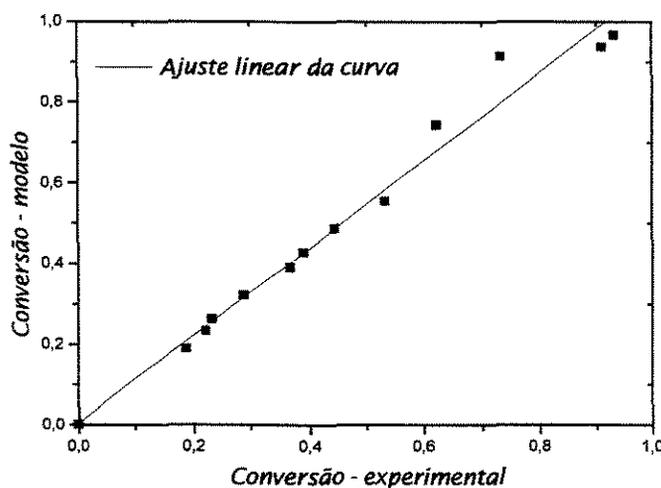


Figura. 4.11: Ajuste linear dos dados do modelo com dados experimentais para temperatura de 90°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l

Notou-se que o modelo de Ross e Laurence (1977) ajustou os dados experimentais de forma desejável. Isto pode ser comprovado pelos gráficos de ajuste linear, onde os coeficientes de correlação assumiram valores entre 0,97 e 0,99.

4.1.1.2 Validação do modelo usando correlação de Seth e Gupta (1995) com dados experimentais de Marten e Hamielec (1979)

Por simplicidade, neste caso a comparação é feita só em termos do ajuste linear entre os pontos experimentais e de simulações. O modelo utilizado foi o de Seth e Gupta (1995) e os parâmetros cinéticos foram os encontrados no artigo de Ray et al. (1995), os valores se encontram no apêndice 3.

T = 50°C

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores</i>	<i>Erros</i>
A	0,03194	0,02957
B	1,08598	0,07016

<i>R</i>	<i>SD</i>	<i>N</i>	<i>P</i>
0,97009	0,07651	17	<0.0001

Ajuste para o conjunto de dados a temperatura de 50°C – correlação de Seth e Gupta (1995)

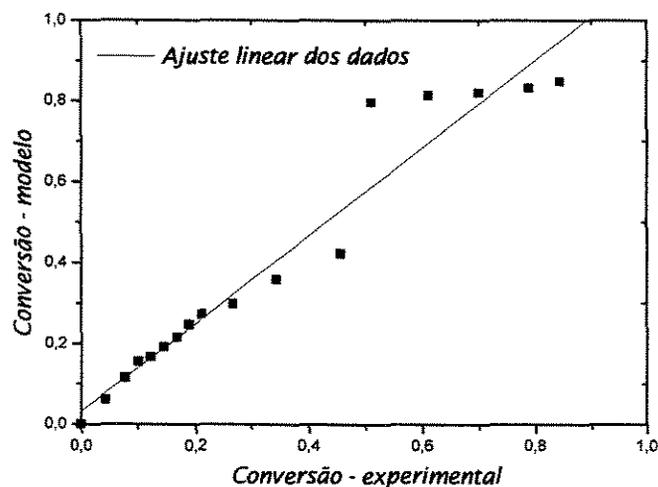


Figura 4.12: Ajuste linear dos dados do modelo com dados experimentais para temperatura de 50°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Correlação para os efeitos de difusão de Seth e Gupta, 1995

T = 70°C

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	Erros
A	0,06528	0,04784
B	1,00245	0,0768

R	SD	N	P
0,9692	0,10014	13	<0.0001

Ajuste para o conjunto de dados a temperatura de 70°C – correlação de Seth e Gupta (1995)

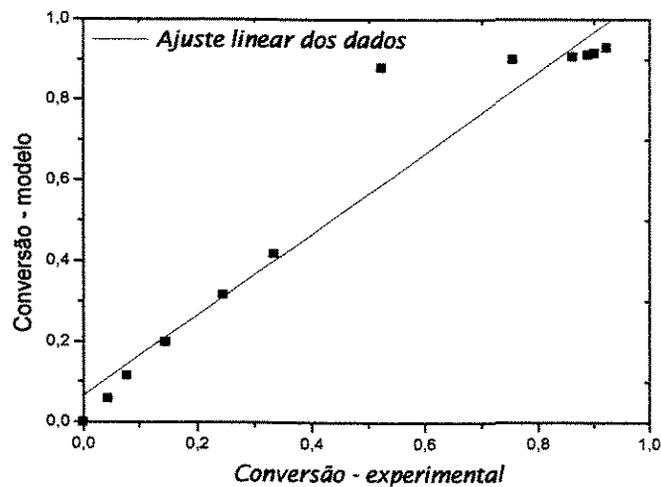


Figura 4.13: Ajuste linear dos dados do modelo com dados experimentais para temperatura de 70°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Correlação para os efeitos de difusão de Seth e Gupta (1995)

T= 90°C

Regressão Linear:

$$Y = A + B * X$$

Parâmetros	Valores	Erros
A	0,08799	0,06267
B	1,08761	0,11881

R	SD	N	P
0,9402	0,11697	13	<0.0001

Ajuste para o conjunto de dados a temperatura de 90°C – correlação de Seth e Gupta (1995)

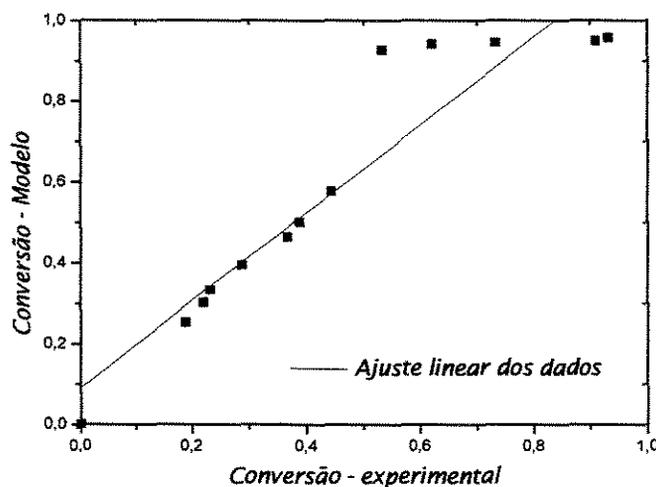


Figura 4.14: Ajuste linear dos dados do modelo com dados experimentais para temperatura de 90°C e concentração inicial de AIBN de 0,0258 mol/l. Correlação para os efeitos de difusão de Seth e Gupta (1995)

Observa-se que para este modelo o ajuste linear não gerou coeficientes de correlação tão bons quanto aos observados no modelo de Ross e Laurence (1977), uma vez que R fica entre 0,94 e 0,97.

Como ilustração, tem-se o quadro 4.1 abaixo.

Quadro 4.1 Comparação dos coeficientes de correlação

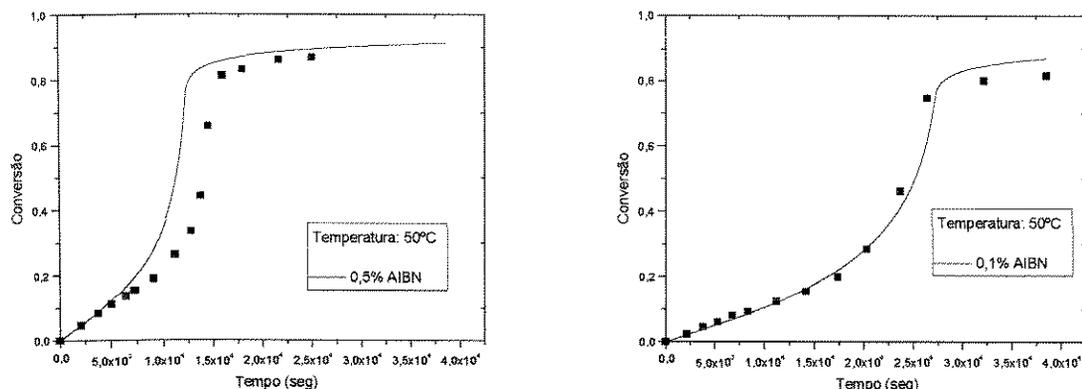
		Coeficiente de Correlação	
		Correlações	
Concentração de iniciador (mol/l)	Temperatura (K)	Ross e Laurece (1977)	Seth e Gupta (1998)
0,0258	50	0,97631	0,97009
0,0258	70	0,99771	0,96920
0,0258	90	0,98956	0,94020

4.1.2 Validação com dados experimentais de Tefera et al (1997b)

As figuras 4.15 (*a* e *b*) mostram as curvas de conversão versus tempo para duas concentrações diferentes de iniciador a uma temperatura de 50°C. Os dados experimentais foram retirados do artigo de Tefera et al. (1997b) e validou-se utilizando o modelo dos efeitos da difusão do próprio autor (Tefera et al., 1997b)

Pode-se observar que a correlação de Tefera et al.,(1997b) também valida os dados experimentais.

Validação do modelo segundo correlação de Tefera et al. (1997b)



(a)

(b)

Figura 4.15 Validação do modelo de Tefera et al. (1997b) para a correlação de efeito gel dos próprios autores. Em (a) temos dados de conversão para uma temperatura de 50°C e uma concentração mássica de 0,5% de iniciador (AIBN), em (b) temos uma temperatura de 50°C e uma concentração mássica de iniciador (AIBN) de 0,10%.

Este modelo foi mais utilizado para simulações de homopolimerização de estireno, uma vez que no artigo os dados são disponíveis para ambos monômeros.

4.1.3 Validação do modelo para pesos moleculares numérico e ponderado

Validou-se o modelo também para valores de peso molecular numérico, M_n e ponderado M_w . Os dados referem-se a duas temperaturas diferentes, 70°C e 90°C e duas concentrações iniciais de iniciador AIBN, 0,01548 mol/l e 0,0258 mol/l.

As simulações foram realizadas com duas correlações de efeito gel, correlação de Ross e Laurence (1977) e Seth e Gupta, (1995) enquanto o modelo de Tefera et al. (1997a,.b) foi usado na simulação da homopolimerização de estireno. O gráfico a seguir, mostra os resultados obtidos em cada modelo para o seguinte conjunto: temperatura de 90°C e concentração inicial de iniciador AIBN de 0,0258 mol/l.

Comparação entre as correlações para validação do peso molecular numérico, M_n

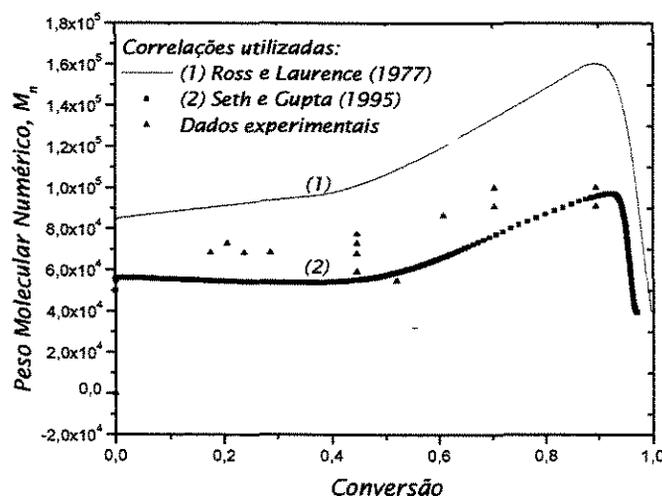


Figura 4.16: Comparação entre duas correlações de efeitos de difusão utilizadas. Compara-se a correlação de Ross e Laurence (1977) e de Seth e Gupta (1995) com dados experimentais de Marten e Hamielec (1979). Temperatura de polimerização de 90°C e concentração de iniciador (AIBN) de 0,0258 mol/l.

Comparação entre as correlações para validação do peso molecular ponderado, M_w

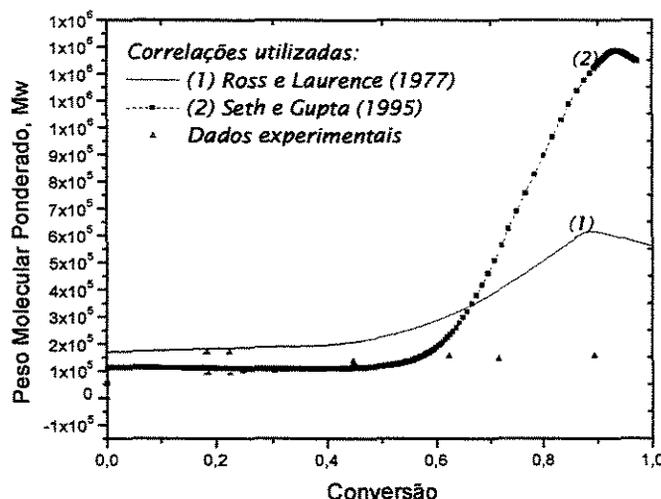


Figura 4.17: Comparação entre duas correlações de efeitos de difusão utilizadas. Compara-se a correlação de Ross e Laurence (1977) e de Seth e Gupta (1995) com dados experimentais de Marten e Hamielec (1979). Temperatura de polimerização de 90°C e concentração de iniciador (AIBN) de 0,0258 mol/l.

Após se observar os resultados da simulação acima e de outras realizadas e que não estão mostradas aqui, observou-se que o modelo de Ross e Laurence (1977), apresenta um desvio menor na região de conversão de aproximadamente 60%, onde pela análise do gráfico de peso molecular ponderado, pode-se observar um grande desvio de comportamento da curva que representa o modelo de Seth e Gupta (1995). Por outro lado, o modelo de Seth e Gupta (1995), apresenta uma boa conformidade com a curva de peso molecular numérico, enquanto o modelo de Ross e Laurence (1977), gera valores maiores de peso molecular numérico.

De posse dos resultados de peso molecular numérico e ponderado, observou-se que um modelo híbrido composto pelos modelos de Ross e Laurence (1977) e pelo modelo de Seth e Gupta, (1995), poderiam gerar valores mais próximos da realidade para peso molecular ponderado. Assim, desenvolveu-se um modelo híbrido composto pela junção dos dois modelos. Utilizou-se para conversões menores a 60% o modelo de Seth e Gupta (1995) e para conversões acima destas, o modelo de Ross e Laurence (1977). Os resultados obtidos podem ser visualizados nas figuras a seguir.

Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido para peso molecular numérico, M_n

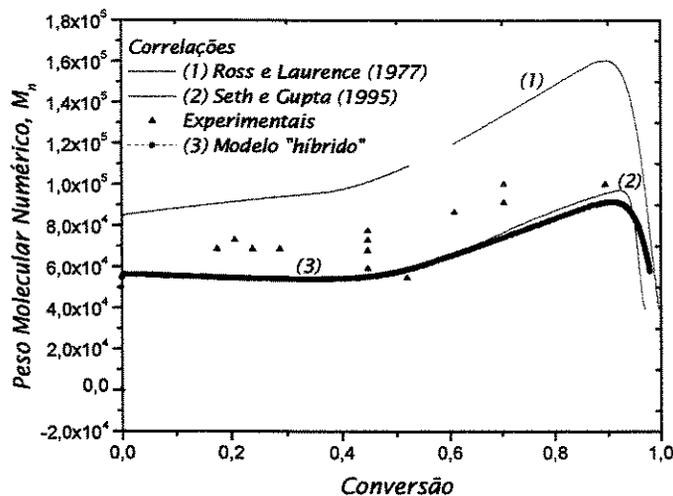


Figura. 4.18: Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido. Temperatura de polimerização de 90°C e concentração de iniciador de 0,0258 mol/l

Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido, para peso molecular ponderado, M_w

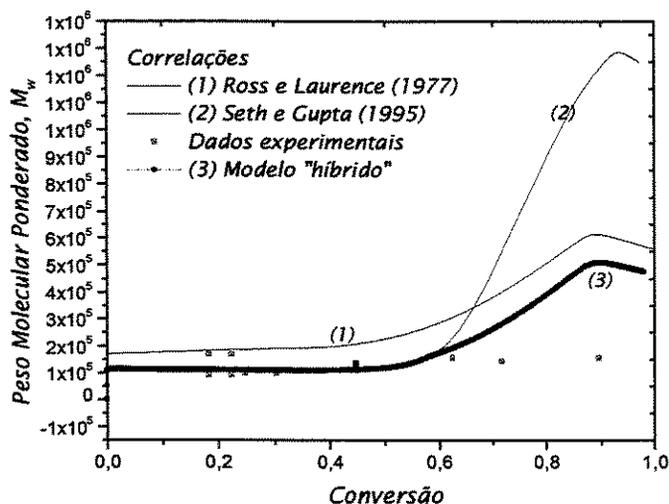


Figura. 4.19: Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido. Temperatura de polimerização de 90°C e concentração de iniciador de 0,0258 mol/l. Gráfico de conversão versus peso molecular ponderado

Comparação entre as correlações e o modelo “híbrido” desenvolvido, para peso molecular numérico, M_n para temperatura de 70°C

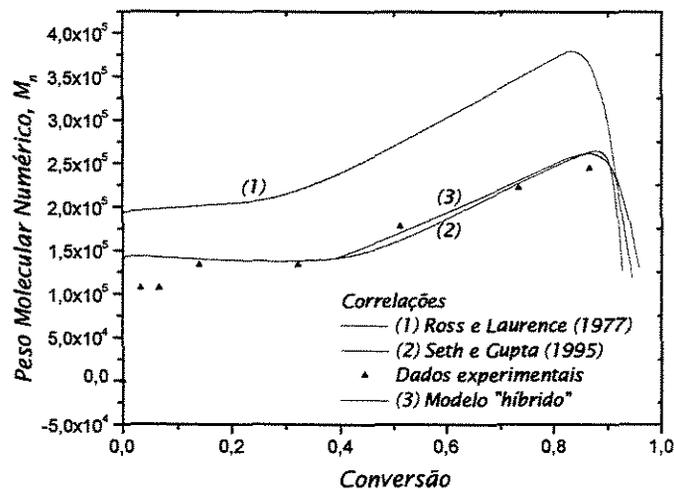


Figura. 4.20: Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo “híbrido” desenvolvido. Temperatura de polimerização de 70°C e concentração de iniciador de 0,0258 mol/l.

Comparação entre as correlações e o modelo “híbrido” desenvolvido, para peso molecular ponderado, M_w em uma temperatura de 70°C

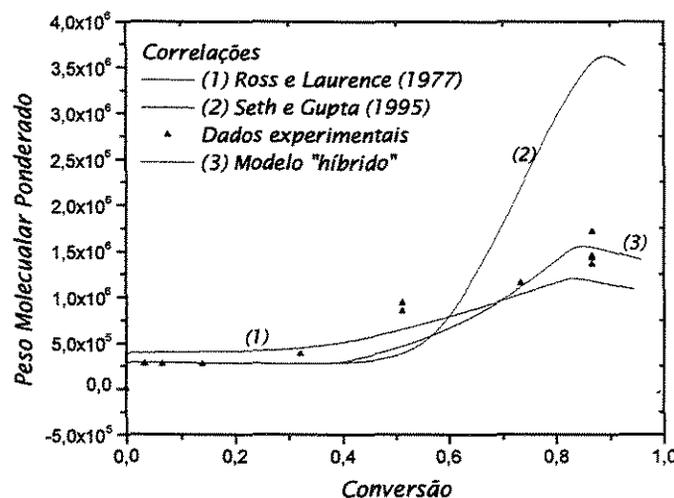


Figura. 4.21: Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo “híbrido” desenvolvido. Temperatura de polimerização de 70°C e concentração de iniciador de 0,0258 mol/l.

Os próximos gráficos foram traçados para uma temperatura de 90°C e concentração inicial de AIBN de 0,01548 mol/l

Comparação entre as correlações e o modelo "híbrido" – Peso molecular numérico

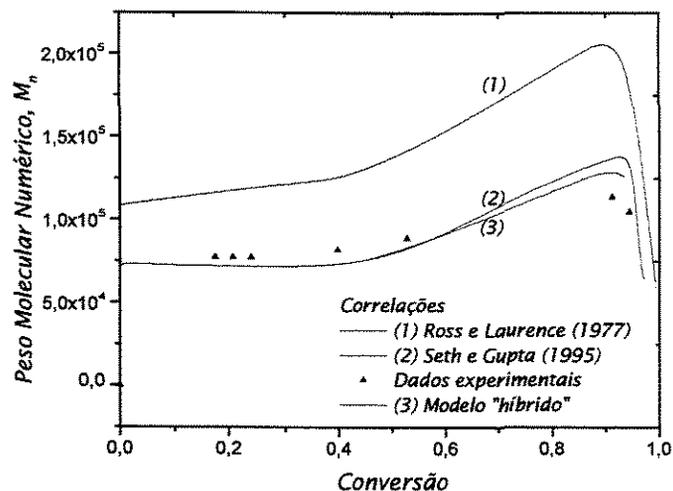


Figura. 4.22: Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido. Temperatura de polimerização de 90°C e concentração de iniciador de 0,01548 mol/l.

Comparação entre as correlações e o modelo híbrido – Peso molecular ponderado

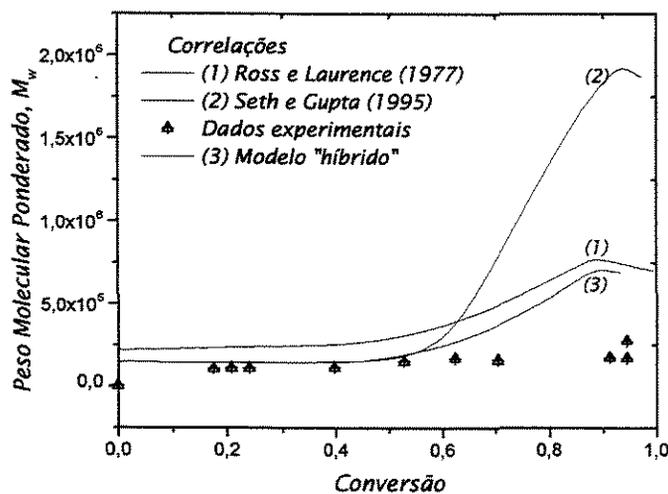


Figura. 4.23: Comparação entre as correlações de Ross e Laurence (1977), Seth e Gupta (1995) e o modelo "híbrido" desenvolvido. Temperatura de polimerização de 90°C e concentração de iniciador de 0,01548 mol/l.

Os valores de polidispersão para o início da reação ficaram em torno de 2 conforme pode ser observado nos gráfico abaixo.

Valor de polidispersão

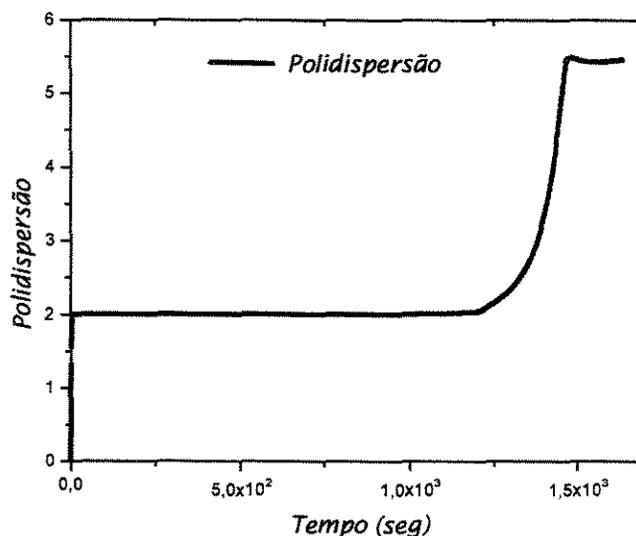


Figura. 4.24: Valor da polidispersão obtida pela simulação nas condições de temperatura de 90°C e concentração inicial de iniciador AIBN de 0,01548 mol/l

Com o objetivo de compreender melhor o motivo das correlações apresentarem uma diferença tão grande nas predições de peso molecular, conforme já discutido na seção 4.1.3, realizou-se um pequeno estudo das correlações.

Uma teoria amplamente utilizada nos trabalhos é a teoria do volume livre, e o modelo de Chui et al. (1983) referenciado como uma nova visão do processo de terminação, sendo ela a base para estudos como de Achilias e Kiparissides (1988). Verifica-se que vários modelos para efeito gel são propostos, e mesmo que tenham origens teóricas diferentes apresentam resultados similares, Vianna Junior (1991).

O modelo utilizado de Ross e Laurence (1977) é baseado na teoria dos volumes livres. Segundo Tulig e Tirrell (1981), durante a reação de polimerização vários regimes podem ser considerados. Pode-se ter um regime diluído, semi-diluído entrelaçado, semi-diluído não entrelaçado, concentrado entrelaçado e concentrado não entrelaçado.

No regime diluído, as macromoléculas estão distantes. As propriedades da solução resultam de interações hidrodinâmicas, ou seja, interações friccionais entre as moléculas de polímero e solvente, e intramoleculares. Atingida uma certa concentração, ocorre a interpenetração das macromoléculas levando o meio a uma concentração uniforme de segmentos de monômeros. Considera-se para concentrações maiores que esta, o regime semi-diluído. Ocorre uma segunda transição onde são impostas limitações às cadeias de polímero. Uma terceira transição ocorre, onde as interações polímero-polímero vem a ser importantes. Segundo estes autores, para altas concentrações, particularmente próximo da transição vítrea, a teoria do volume livre de Vrentas e Duda tem-se provado efetiva.

O modelo desenvolvido por Ray et al. (1995) foi baseado no modelo de Chui et al. (1983), e as modificações efetuadas, que são mostradas por Seth e Gupta (1995) no artigo de Ghosh et al. (1998), seguem a mesma linha de raciocínio. O modelo não considera uma entrada para o efeito gel, ou seja, uma condição na qual o efeito gel inicia mas sim, o processo como sendo composto de duas etapas: reação intrínseca e difusão total, e são consideradas desde o início da reação. A difusão foi estudada como sendo composta de duas partes: uma como função da temperatura e outra como função do peso molecular. O modelo apresenta também todos os efeitos causados pela difusão: do iniciador o efeito gaiola; dos macroradicaís, o efeito gel; e dos polímeros, o efeito vítreo.

Com base nestas informações sobre as correlações, pode-se esperar, talvez, como já mencionado por Tulig e Tirrel (1981), que para meios poliméricos concentrados, a consideração da teoria dos volumes livres, e apenas ela seja suficiente para descrever os perfis obtidos experimentalmente. De posse dos resultados, pode-se imaginar que, se o modelo de Ross e Laurence (1977) previsse também o comprometimento da reação oriundo da eficiência do iniciador, o modelo responderia de forma mais precisa os valores de pesos moleculares.

O modelo de Seth e Gupta (1995) apresenta uma ótima validação dos dados de peso molecular ponderado para as regiões onde se pode dizer que o meio não está poliméricamente concentrado. Este fato pode ser um indício de que,

a utilização de todas as hipóteses do modelo são muito necessárias no início da polimerização e que, embora este modelo também faça uso da teoria de Vrentas e Duda, a utilização direta desta é mais efetiva para altas conversões. É também razoável se imaginar que, se o modelo de Ross e Laurence (1977) incluí-se o comprometimento da difusão no fator de eficiência, os dados poderiam ser melhor ajustados.

Uma parcela do desvio observado é também devido a constante de terminação. Tem-se também que considerar especialmente para altas conversões que, a formulação clássica empregada no modelo, na qual a constante de terminação tem um único valor, independente do tamanho dos macrorradicais que estão terminando. É na verdade um valor "médio numérico" de k_t , o qual pode não fornecer previsões muito acuradas para a massa molar média mássica M_w , aqui chamada por peso molecular ponderado. Não se pode ignorar que os dados experimentais utilizados apresentam uma amplitude muito grande entre seus valores. Pode se observar que em alguns casos, existiam mais de um valor de peso molecular para uma só concentração assim, pode-se dizer que estes dados são passíveis de não serem dados experimentais bons, ou seja, possuem um erro muito grande em suas medidas.

Foi baseando-se nestas análises que o modelo "híbrido" foi desenvolvido. Entretanto, falta a este modelo, maiores estudos e validações para mais dados experimentais assim como a inclusão do efeito gaiola. Seria também bastante interessante se fazer uma análise dos parâmetros de cada modelo. Com essa análise seria possível se observar qual desses parâmetros estariam comprometendo um modelo ou outro.

4.2 Validação do modelo para homopolimerização de estireno em reator batelada

4.2.1 Polimerização em massa

Na polimerização de estireno utilizou-se o modelo de efeito gel desenvolvido por Tefera et al. (1997b) e os parâmetros cinéticos os encontrados no artigo dos mesmos autores. Estes valores se encontram no apêndice 3.

Estudou-se o sistema sobre várias condições. Uma temperatura de 80°C foi utilizada para mostrar o comportamento da reação com diferentes concentrações de iniciador.

De início, a figura 4.25 mostra o efeito da concentração de iniciador.

Validação do modelo para homopolimerização em massa de estireno.

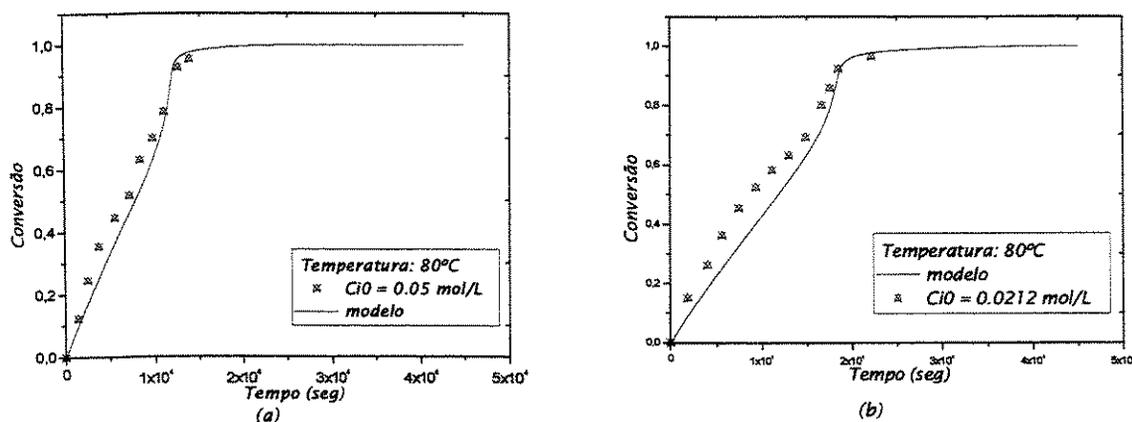


Figura 4.25: Homopolimerização de estireno em massa. Iniciador AIBN. Em (a) dados experimentais de Nishimura (1966) apud Marten e Hamielec (1982), e em (b) dados experimentais de Tobolsky et al., (1960) apud Marten e Hamielec (1982).

Na figura 4.25 (a) e (b) observou-se que as previsões do modelo desenvolvido, considerando as correlações para o “efeito gel” e o “efeito vítreo” e “efeito cage”, são boas.

Observou-se também, como era de se esperar que, uma quantidade maior de iniciador no sistema gera uma aceleração na reação. Aumentando-se o número de radicais livres do meio, conseqüência de uma concentração maior de iniciador, contribuí-se para o aumento da taxa de polimerização. O efeito gel aumenta como

conseqüência do aumento da concentração de radicais livres no meio, que dificultam a difusão translacional e provocam uma diminuição na taxa de terminação das cadeias. Isto pode ser observado quando se compara os dois gráficos da figura 4.25 e nota-se um efeito gel mais evidente e precoce na figura (a), e quando trabalha-se com mesma concentração de monômero, aumentado-se apenas a concentração de iniciador.

4.2.2 Polimerização em solução de estireno

Analisou-se a capacidade do modelo de descrever a polimerização em solução do estireno a 80°C. Para este propósito, dados experimentais de Hui e Hamielec (1972), e modelo de Tefera et al. (1997b) foram utilizados.

O ajuste entre os dados experimentais e teóricos a 80°C para concentrações iniciais de solvente de $C_{s0} = 1,80 \text{ mol/l}$, podem ser vistos na figura 4.26.

Validação do modelo para homopolimerização em solução de estireno

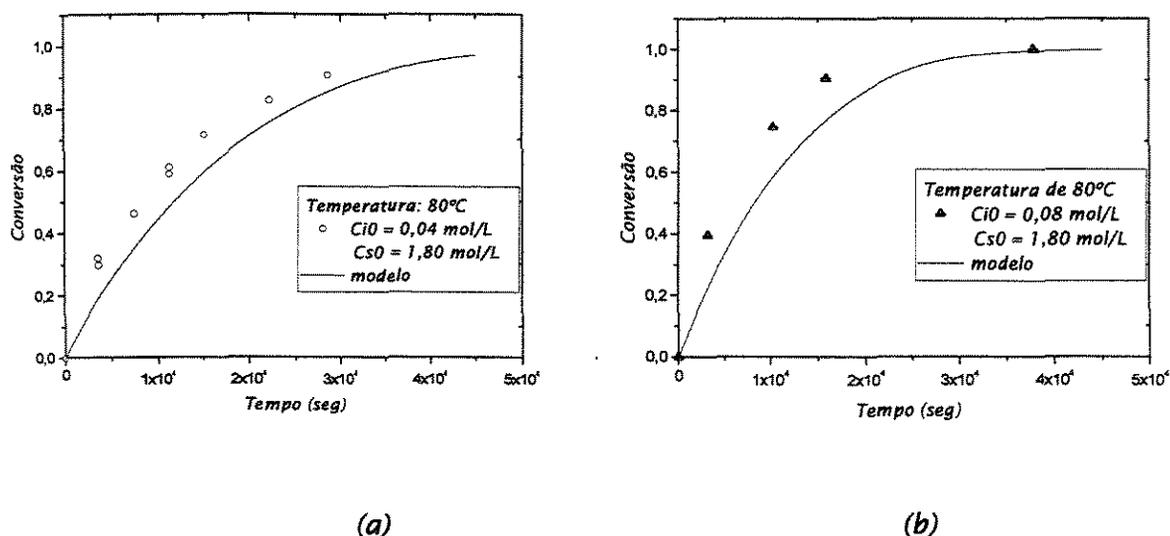


Figura 4.26: Homopolimerização de estireno em solução. Iniciador AIBN e solvente tolueno. Dados experimentais de ambas figuras retirados de Hui e Hamielec (1972). Em 4.26a temos para uma temperatura de 80°C concentrações de iniciador e de solvente respectivamente 0,04 e 1,80 mol/L, e em 4.26b temos para a mesma temperatura concentrações iniciais de iniciador e solvente de respectivamente 0,08 e 1,80 mol/L.

O modelo apresentou uma polimerização um pouco mais lenta do que a apresentada pelos dados experimentais mas, pode-se dizer que no geral os dados concordam razoavelmente com os experimentais.

Maiores concentrações de solvente foram também testadas. Estas simulações podem ser observados na figura 4.27 (a e b).

Comportamento do gráfico de conversão versus tempo para duas concentrações iniciais de iniciador diferentes

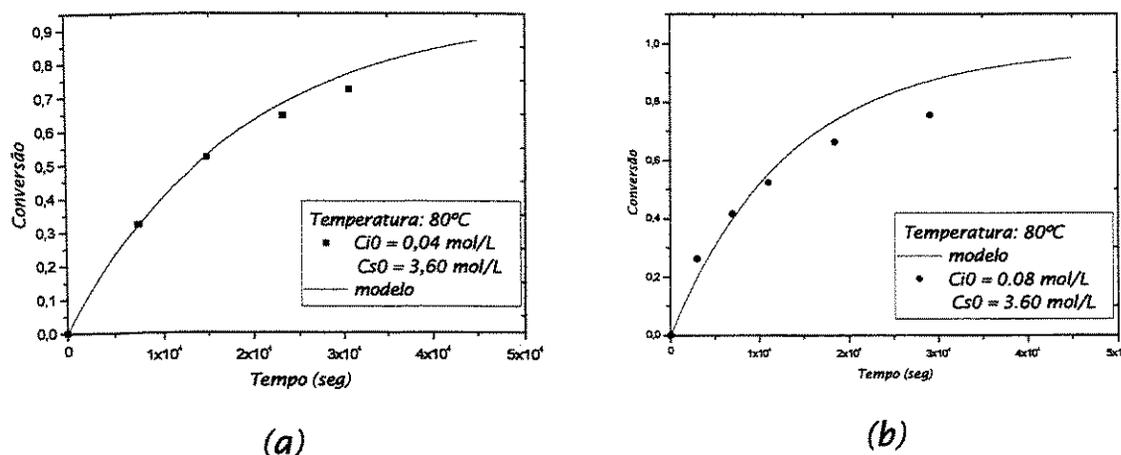


Figura 4.27: Homopolimerização de estireno em solução. Iniciador AIBN e solvente tolueno. Dados experimentais de ambas figuras retirados de Hui e Hamielec (1972).

A comparação entre os dados experimentais e teóricos a 80°C para concentração de solvente de 1,80 mol/l, demonstraram ter um bom ajuste com respeito a conversão x tempo, conforme observado na figura 4.26. Na figura 4.27 onde trabalhou-se com concentrações maiores de solvente, obteve-se um ajuste muito bom das curvas obtidas com os dados experimentais.

O pequeno desvio das curvas, também foi observado nos resultados obtidos por Marten e Hamielec (1982) (figura 4.28a e 4.28b). Pode-se observar que, estes autores tiveram um problema quando trabalharam com concentrações de iniciador de 0,08 mol/l juntamente com concentrações de solvente de 3,60 mol/l. Pode-se notar ainda que, o modelo apresentado neste trabalho possui um ajuste melhor quando se trabalha com concentrações de solvente de 3,60 mol/l

(C_{s0}) e de iniciador de 0,04 mol/l (C_{i0}) se comparado com o modelo apresentado por Marten e Hamielec (1982).

Comparação dos valores obtidos pelo modelo, dados experimentais de Hui e Hamielec (1972) e dados do modelo de Marten e Hamielec (1982).

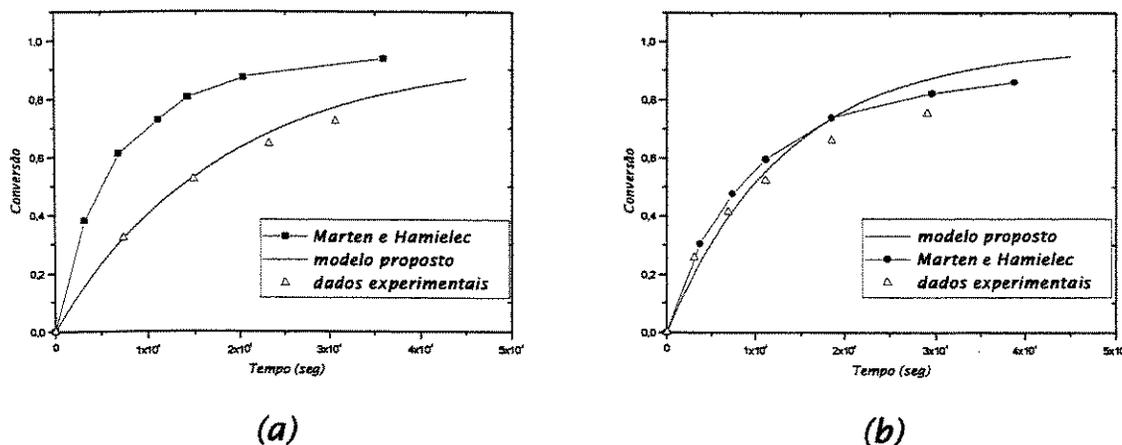


Figura 4.28: Comparação da homopolimerização de estireno com tolueno com o modelo de Marten e Hamielec (1982). Em (a) temos a comparação dos dados para uma concentração de iniciador, $C_{i0} = 0,04$ mol/l e de solvente, $C_{s0} = 3,60$ mol/l, em (b) temos comparação dos resultados para concentração de iniciador, $C_{i0} = 0,08$ mol/l e $C_{s0} = 3,60$ mol/l.

De todos os gráficos pode-se concluir que a diminuição dos “efeitos gel e vítreo” é consequência do aumento do volume livre do meio reacional devido a adição de solvente. Desta maneira, as cadeias do polímero possuem maior mobilidade e a taxa de terminação não é tão afetada quanto no caso da polimerização em massa, diminuindo a autoaceleração. A conversão limite, consequência do “efeito vítreo” se aproxima de 100%, porque a adição de solvente também age como desplastificante do meio, diminuindo a temperatura de transição vítrea da mistura, evitando o ponto de vitrificação. Quanto maior a quantidade de solvente adicionado, menores os “efeitos gel e vítreo” e mais lenta a reação, pois o efeito gel provoca um aumento na taxa de polimerização. O efeito da adição de uma maior quantidade de solvente pode ser observado na figura 4.29.

Efeito da concentração de solvente

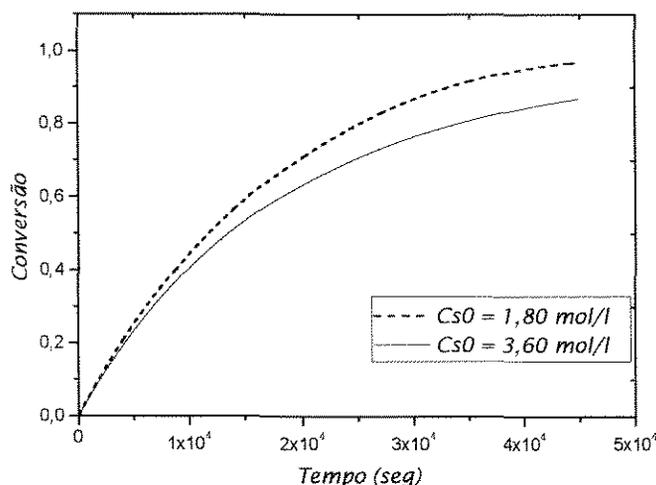


Figura 4.29: Efeito da concentração de solvente na conversão limite e no tempo de reação

Os dados do modelo proposto se ajustaram adequadamente aos dados experimentais obtidos da literatura. Pode-se notar que os efeitos de difusão existentes na homopolimerização de estireno são bem menos intensos dos que existem na polimerização de metacrilato de metila.

4.3 Testes adicionais para reator batelada

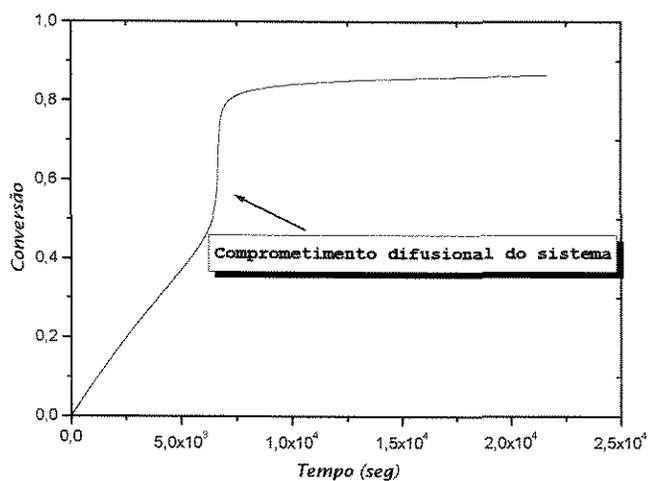
Além da validação do modelo proposto, realizou-se alguns testes para o reator batelada. Estas simulações adicionais foram realizadas para homopolimerização de metacrilato de metila. Os conjuntos de dados utilizados em cada simulação estão disponíveis no texto. As constantes cinéticas utilizadas durante as simulações da homopolimerização de metacrilato de metila estão listadas no apêndice 3, e para reprodução destas simulações usar parâmetros de Ray et al. (1995).

Na tabela 4.2 estão o conjunto de dados para a simulação de polimerização de metacrilato de metila que será apresentada.

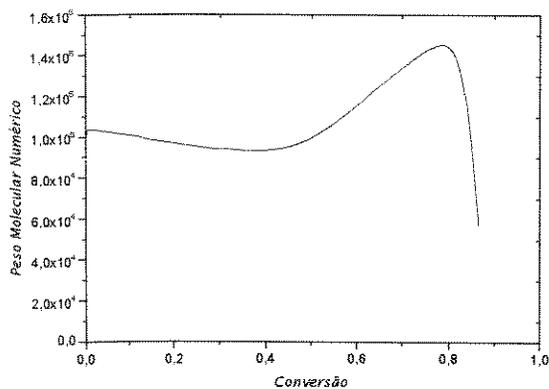
Tabela 4.2 Conjunto de dados para simulação

	Simulação 1	Simulação 2	Simulação 3
Volume do reator (m ³)	10	1	1
Temperatura (Kelvin)	323,15	343,15	343,15
Tempo de reação (horas)	6	1,67	1,67
Massa de monômero (g)	910.500	910.500	910.500
Concentração de iniciador (mol/l)	0,02018	0,02580	0,01548
Correlação para os efeitos de difusão	Seth e Gupta (1995)	Seth e Gupta (1995)	Seth e Gupta (1995)

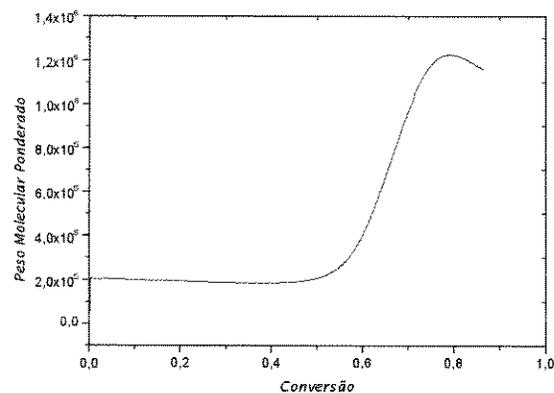
Curvas obtidas pelo conjunto de dados para simulação 1



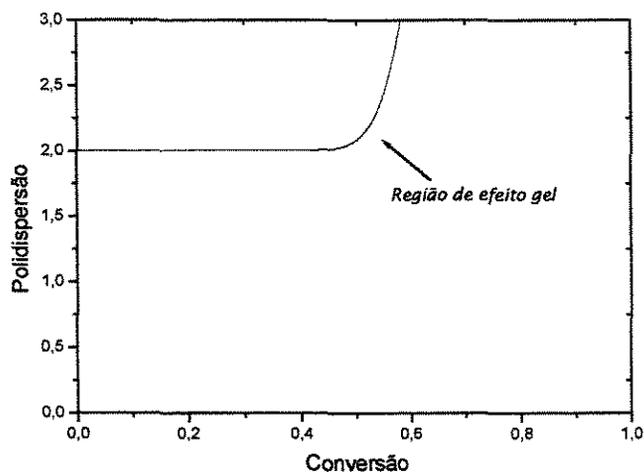
(a)



(b)



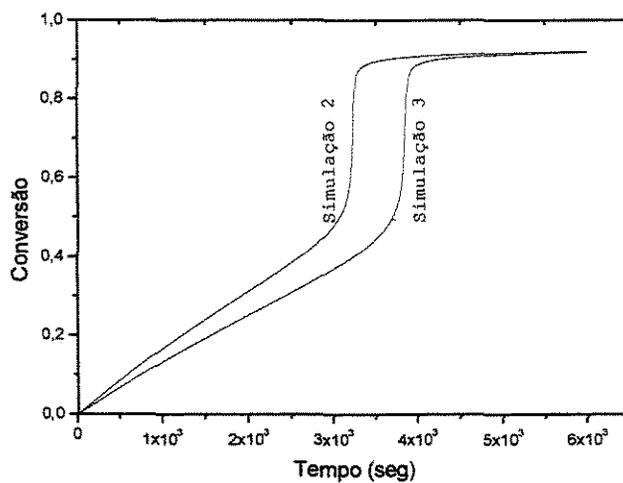
(c)



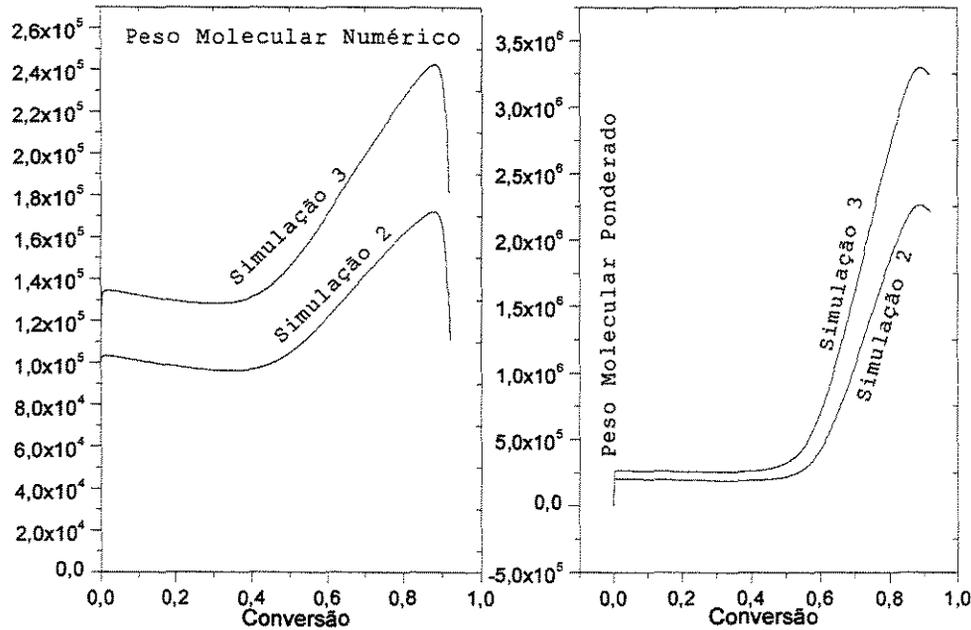
(d)

Figura 4.30 A figura se refere a simulação dos dados referidos na tabela 4.2. Em (a) tem-se a curva de conversão versus tempo, em (b) peso molecular numérico, em (c) peso molecular ponderado e em (d) valores da polidispersão obtidos durante a simulação.

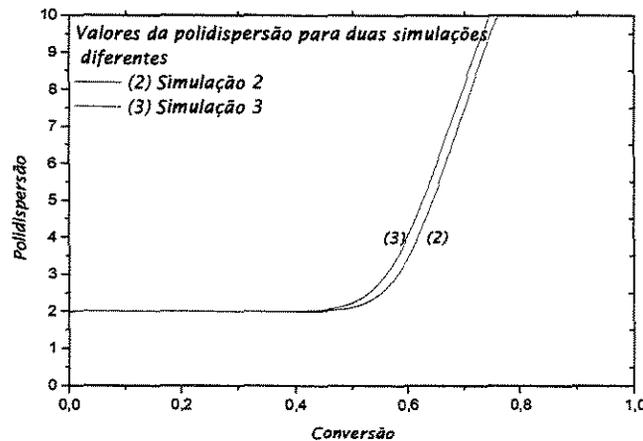
Curvas obtidas pelo conjunto de dados para simulações 2 e 3



(a)



(b)



(c)

Figura 4.31. As curvas representadas nesta figura são referentes as simulações das condições apresentadas na tabela 4.2. Nas curvas, simulação 2, representa o conjunto de dados da tabela 4.2 listados na coluna simulação 2; simulação 3, representa o conjunto de dados da tabela 4.2 listados na coluna simulação 3. Em (a) tem-se a curva da conversão no tempo para os dois conjuntos de dados, em (b) os valores dos pesos moleculares, também para os dois conjuntos de dados e em (c) os valores de polidispersão obtidos durante as duas simulações.

Este item do trabalho teve o objetivo de propor alguns valores de temperatura, concentração de iniciador e volume do reator para serem posteriormente reproduzidos.

Mostra-se também que, o modelo desenvolvido se comporta de maneira coerente quando trabalha-se com volume maior do reator, podendo ser facilmente utilizado.

Vale também salientar que, nas simulações realizadas até aqui considerou-se a hipótese de estado estacionário para os radicais durante toda a reação. Esta hipótese é baseada no trabalho de Powell e Brooks (1995) que considera que a concentração de radicais não varia durante toda a reação de polimerização, uma vez que se considera que a taxa de formação dos radicais via iniciação seja igual a taxa de terminação destes radicais. Na seção 4.4 este efeito será analisado.

4.4 Testes de estado não estacionário para o radical primário

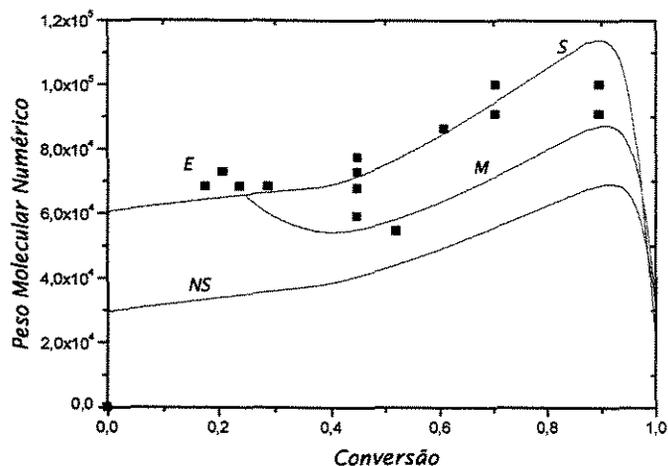
Com a finalidade de observar as diferenças existentes na consideração ou não da hipótese de estado estacionário para o radical, alguns testes foram realizados, para homopolimerização em massa de metacrilato de metila. Estes testes também tiveram a finalidade de poder observar se os desvios das curvas de pesos moleculares podiam ser consequência da consideração de estado estacionário para o radical.

Os seguintes testes foram realizados: fez-se a comparação entre a consideração de estado estacionário, não estacionário, assim como a mescla das duas hipóteses.

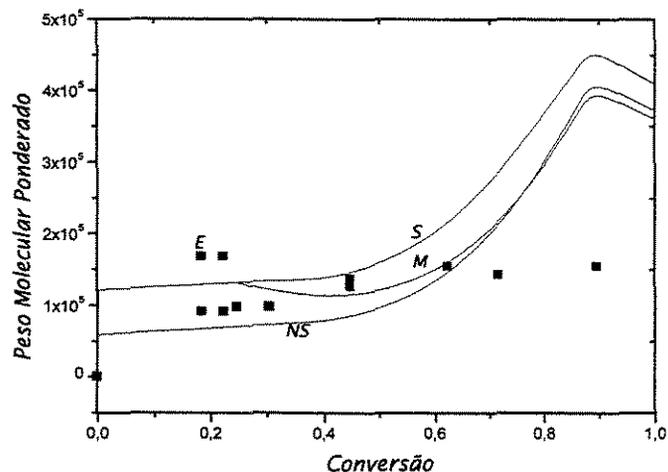
Condições:

- Modelo de efeitos de difusão de Ross e Laurence (1977) para considerações de estado estacionário e não estacionário
- Temperatura de 90°C
- Concentração inicial de iniciador de 0,0258 mol/l

Testes de estado estacionário para o radical



(a)



(b)

Figura 4.32 Curvas de pesos moleculares. Em (a) tem-se o peso molecular numérico, em (b) peso molecular ponderado. Os pontos indicados por ϵ representam os dados experimentais, a curva S foi traçada considerando estado estacionário durante toda simulação, MS estado não estacionário durante toda reação e em M as duas hipóteses foram consideradas

Legenda:

\square	ϵ = Dados experimentais
—	NS = Estado não estacionário
—	S = Estado estacionário
—	M = Estado estacionário e não estacionário

Na legenda o item referido como M se refere a consideração de estado estacionário até cerca de 20% de conversão e acima desta, a consideração de estado não estacionário.

Observa-se que para predições de peso molecular numérico a consideração de estado estacionário condiz com os dados experimentais. Para peso molecular ponderado, a hipótese de estado estacionário até conversão de 20% e, maiores que esta, a consideração de estado não estacionário condiz melhor com os dados experimentais. A explicação desta diferença entre as curvas pode ser devido a hipótese de que até cerca de 20% de conversão, a quantidade de radicais produzidos são terminadas, não havendo uma grande diferença. Com o decorrer da reação, as limitações difusionais começam a se tornar expressivas, desta forma, a quantidade de radicais formados começa a não ser proporcional a quantidade de radicais terminados. É por este motivo que as curvas sem a consideração de estado estacionário possuem pesos moleculares menores, ou seja, o programa leva em conta a quantidade de radical que não termina, diminuindo assim os pesos moleculares.

Testou-se outro conjunto de dados para a mesma temperatura segundo as condições abaixo:

- Modelo de efeitos de difusão de Ross e Laurence (1977) para considerações de estado estacionário e não estacionário
- Temperatura de 90°C
- Concentração inicial de iniciador de 0,01548 mol/l

Testes de estado estacionário para o radical a 90°C

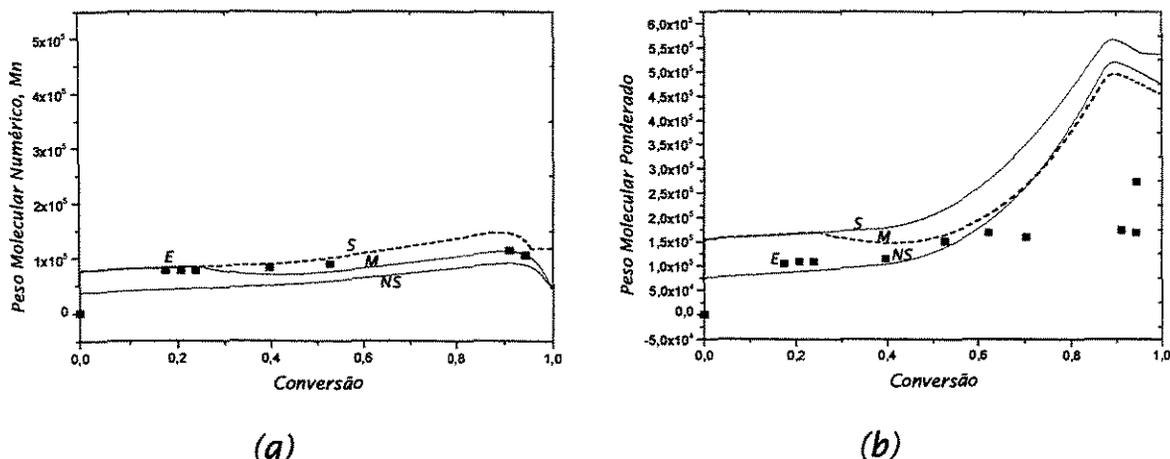


Figura 4.33 Dados de pesos moleculares. Em (a) peso molecular numérico e em (b) peso molecular ponderado. A legenda continua a mesma dos gráficos anteriores (4.32)

Da mesma forma que os resultados obtidos anteriormente, o modelo considerando estado estacionário ou as hipóteses de estacionário e não estacionário para o peso molecular numérico não possuem muita diferença com relação com os dados experimentais, enquanto que, o peso molecular ponderado é mais sensível as modificações. A grande sensibilidade do peso molecular ponderado pode ser devida a sua própria natureza. Como o peso molecular ponderado considera a contribuição ponderada de cada tamanho de cadeia, qualquer modificação afetara bastante os valores. Uma modificação é a consideração de estado não estacionário, ou seja, um número maior de radicais livres no meio, diminui o valor do peso molecular ponderado.

É também provável que se obtivéssemos um k_t efetivo e dados experimentais menos dispersos o comportamento dos gráficos de pesos moleculares seriam melhores.

Capítulo V

5 Modelo proposto para reator semibatelada

Tem-se neste capítulo o desenvolvimento do modelo alguns testes realizados para o reator semibatelada para os dois monômeros de estudo – metacrilato de metila e estireno. Deseja-se obter uma visão geral do comportamento deste tipo de reator tão importante industrialmente.

5. Modelo proposto para reator semibatelada

5.1 Esquema do reator utilizado

Em operações semibatelada, pode-se operar de diversas formas ou regimes. Pode-se adicionar monômero e iniciador no tanque vazio, pode-se adicionar gradualmente iniciador a um tanque contendo uma solução de monômero, ou pode-se ainda adicionar monômero a uma solução que já contenha o iniciador. As duas primeiras opções são modos de operação mais comumente encontrados nas indústrias. A adição controlada de solvente é também muitas vezes utilizada para evitar o efeito gel.

Um esquema simplificado de um reator de polimerização semibatelada é mostrado na figura 5.1 abaixo.

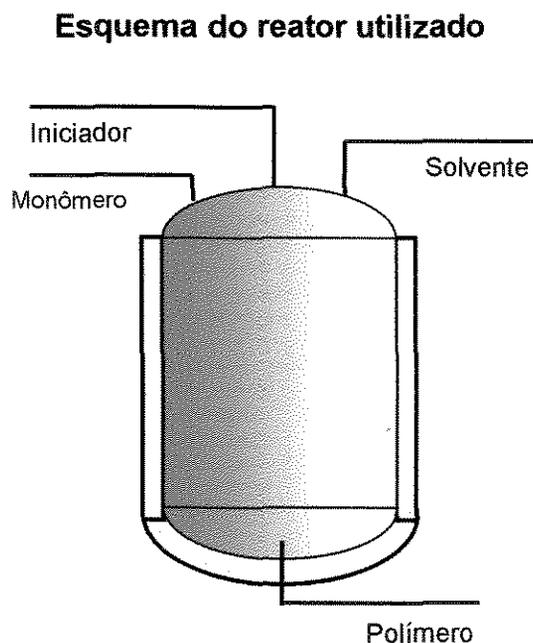


Figura 5.1: Esquema simplificado de um reator de polimerização semibatelada

5.2 Equações para reator semibatelada

As equações para este tipo de reator são pouco modificadas com relação as desenvolvidas para o reator batelada. Com o conhecimento da equação geral do balanço de massa:

$$Acúmulo = entra - sai + produção - desaparecimento$$

adicionou-se em todas as equações desenvolvidas para reator batelada o termo de entrada. A variação de volume continuou sendo considerada e, encontrou-se outras equações na literatura como sendo específicas para operação em regime semibatelada. Desta forma, as equações geradas e a modificação realizada em cada uma podem ser observadas a seguir, com as equações de balanço de massa de cada espécie presente e a equação de volume modificada.

Balanço de massa de cada espécie presente

Monômero

$$\frac{dM}{dt} = \frac{q_m * d_m}{V * PM_m} + R_m - \frac{M}{V} * \frac{dV}{dt}$$

Iniciador

$$\frac{dI}{dt} = \frac{q_i}{V * PM_i} + R_i - \frac{I}{V} * \frac{dV}{dt}$$

Solvente

$$\frac{dS}{dt} = \frac{q_s * d_s}{V * PM_s} - \frac{S}{V} * \frac{dV}{dt}$$

utilizou-se para a variação de volume a expressão encontrada no artigo de Teymour (1997).

$$\frac{dV}{dt} = q \cdot \frac{d_f}{d_{p(T)}} + V \cdot PM_m \cdot R_m \cdot \left[\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_m} \right]$$

e

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-dM}{dt} \cdot V - M \cdot \frac{dV}{dt} \\ M_0 \cdot V_0$$

As equações de caracterização do polímero não necessitam serem modificadas, portanto utilizou-se as mesmas do reator batelada. Durante as simulações considerou-se estado não estacionário para os radicais.

As unidades utilizadas tanto para simulação em reator batelada como semibatelada estão na tabela 5.1. A resolução do sistema de equações foi realizada pela mesma subrotina DDASPG da biblioteca IMSL do Fortran V.

Tabela 5.1: Unidade utilizadas nas simulações

		Unidades
concentrações	<i>monômero</i>	<i>mol/ litros</i>
	<i>iniciador</i>	<i>mol/ litros</i>
	<i>solvente</i>	<i>mol/ litros</i>
Vazões	<i>monômero</i>	<i>litros/ seg.</i>
	<i>iniciador</i>	<i>g/seg.</i>
	<i>solvente</i>	<i>litros/seg.</i>
densidades	<i>solvente</i>	<i>g/ litros</i>
	<i>Iniciador</i>	<i>g/ litros</i>
	<i>monômero</i>	<i>g/ litros</i>
Tempo		<i>segundos</i>
temperatura		<i>Kelvin</i>
massas		<i>gramas</i>
Volume		<i>litros</i>

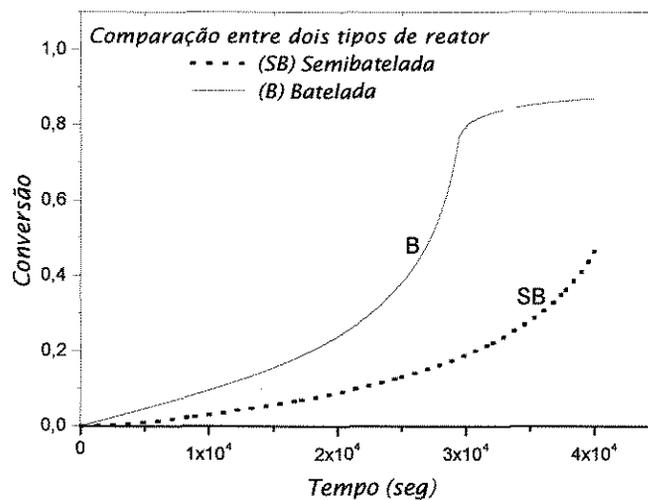
5.3 Semibatelada para o iniciador – homopolimerização de metacrilato de metila

Primeiramente, testes com uma vazão de iniciador, $q_i = 7.0075 \cdot 10^{-5}$ g/seg e uma temperatura de 323.15 K em uma polimerização em massa foi realizada com a finalidade de observação do comportamento dos gráficos. Utilizou-se para isso a correlação de Seth e Gupta (1995). Esta correlação foi utilizada pois pesquisas bibliográficas realizadas apontaram como sendo esta uma boa correlação para reator operando em regime semibatelada. Traçou-se os gráficos de conversão e pesos moleculares para este caso e comparou-se com os gráficos obtidos para quando a operação é realizada em reator batelada. O quadro 5.1 mostra as condições simuladas.

Quadro 5.1 – Condições de simulação

Tipo de operação do reator	
Batelada	Semibatelada
Massa inicial de iniciador: 2,8g Temperatura do reator: 323,15K	Vazão de iniciador: $7,0075 \cdot 10^{-5}$ Temperatura do reator: 323,15K

Operação semibatelada para o iniciador



(a)

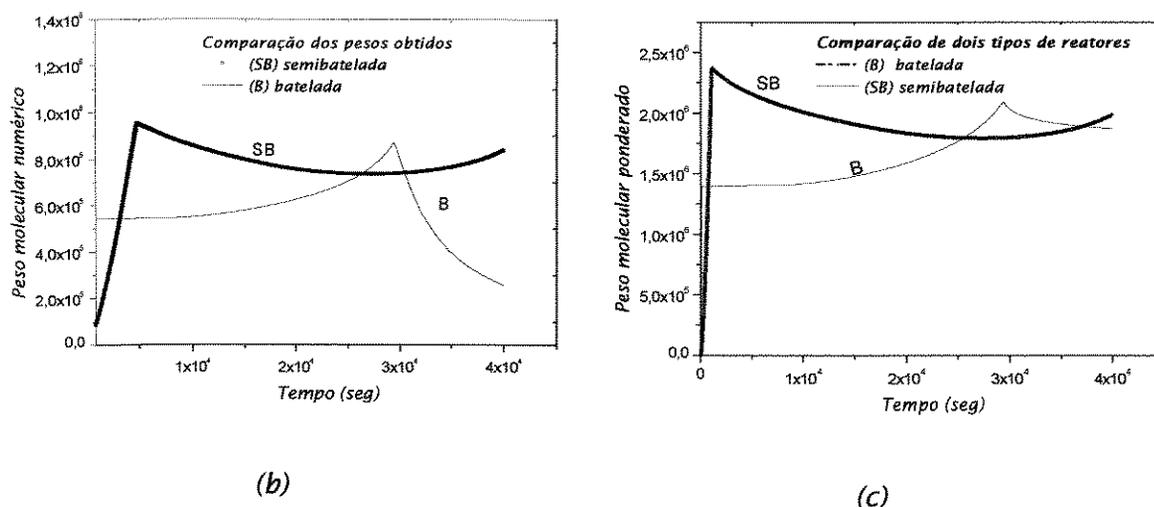


Figura 5.2. Comparação entre uma operação semibatelada para o iniciador e uma operação em reator batelada. Na figura a temos dados de comparação da conversão, na figura b peso molecular numérico e em c peso molecular ponderado.

Observou-se, que a operação semibatelada para o iniciador, afeta de forma significativa o início do efeito gel. Nos dois casos temos a mesma massa de iniciador no final, porém colocando-se iniciador aos poucos, notamos que a reação torna-se mais lenta pois, menos radicais livres estão presentes na mistura em cada tempo, iniciando menos cadeias. Com este fato, o início do emaranhado que faz com que a difusão fique extremamente comprometida demorará mais a ocorrer. Pode-se observar na figura 5.2(a), que a curva de conversão possui um ponto de inflexão. Esta região é caracterizada por uma grande quantidade de cadeias de altos pesos moleculares que, devido a este seu grande tamanho impedem mais cadeias de propagarem. Em relação ao peso molecular, o fato de menos iniciador estar presente no início da reação para o caso semibatelada faz com que menos cadeias sejam iniciadas, fazendo com que os pesos moleculares sejam maiores no início pois, as cadeias iniciadas reagirão entre si, resultando nos pesos moleculares maiores.

Outro gráfico com a finalidade de comparar o comportamento do reator batelada e semibatelada pode ser visto na figura 5.3 a seguir. Para este teste, o reator batelada operou a uma temperatura de 363,15K e concentração de iniciador de 20,18 mol/L; o reator semibatelada operou sob a mesma temperatura e com uma vazão mássica de 0,3g/seg. de iniciador, o que equivale, ao final da operação, a massa inicial de iniciador existente no reator batelada. Notou-se que a

operação em regime semibatelada pode promover um atraso no início do efeito gel e desta forma, pode-se ter um controle melhor dos fenômenos causados pela difusão.

Comparação entre operação em regime batelada e em regime semibatelada

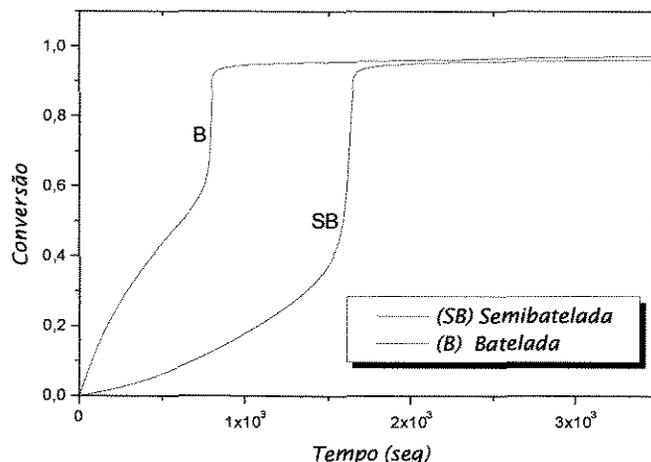
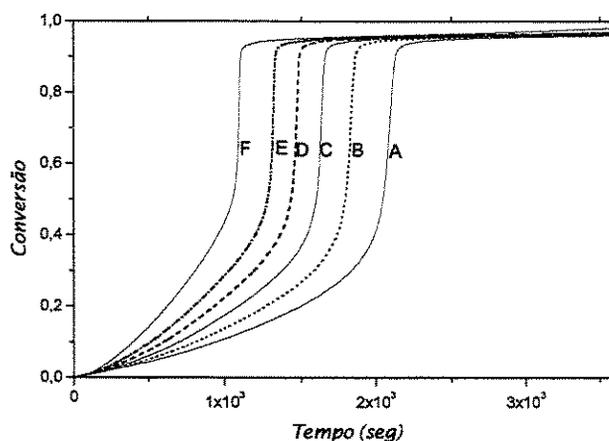


Figura 5.3 Comparação entre uma homopolimerização ocorrendo em regime batelada e outra ocorrendo em regime semibatelada. Curva de conversão em função do tempo.

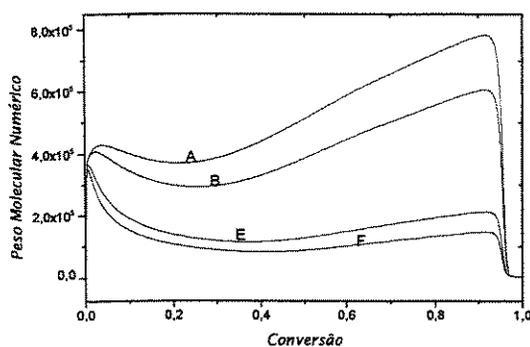
Propôs-se algumas formas de operação do reator em regime semibatelada com a adição de iniciador. Os testes foram realizados para que se tenha uma visão geral de como as curvas de concentração, pesos moleculares e como a polidispersão varia com a vazão. A tabela.5.2 mostra as condições em que os gráficos foram traçados. A correlação de efeito gel utilizada foi a de Seth e Gupta (1995)

Tabela 5.2 Vazões de iniciador (AIBN) propostas.

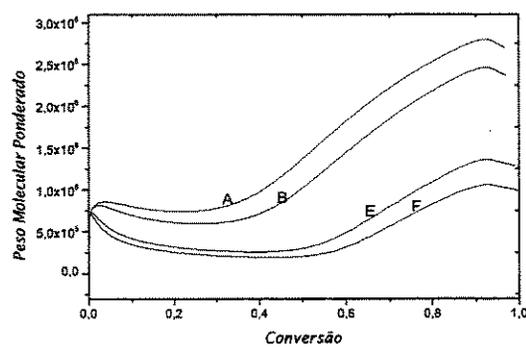
Temperatura = 363,15 K	
Letra do teste	Vazão mássica de iniciador (g/seg.)
A	0,125
B	0,250
C	0,500
D	1,000
E	2,000
F	4,000

Curvas obtidas pela simulação das vazões propostas na tabela 5.2

(a)



(b)

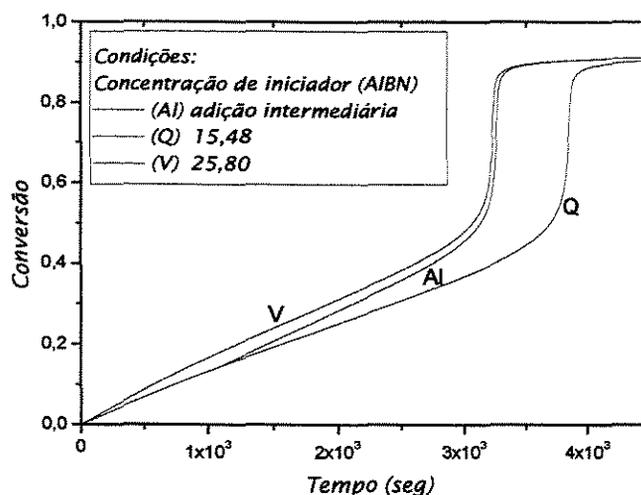


(c)

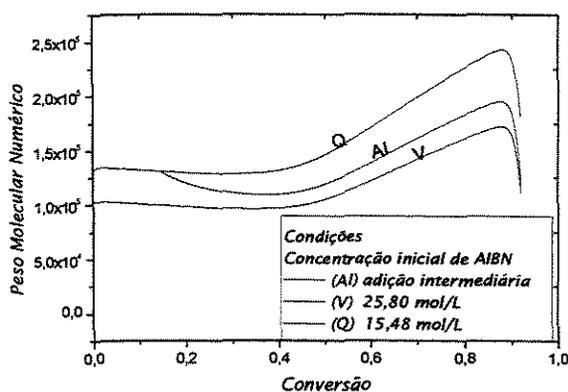
Figura 5.4 Curvas que representam a variação da vazão de iniciador. Em (a) tem-se as curvas de conversão com o tempo e com a variação das vazões, em (b) e (c) tem-se os pesos moleculares numérico e ponderado respectivamente.

Várias formas de operação são possíveis. Pode-se trabalhar com a adição durante toda a reação a uma vazão constante, pode-se propor um perfil de alimentação, pode-se adicionar até um certo tempo, ou ainda apenas na região de início de efeito gel.

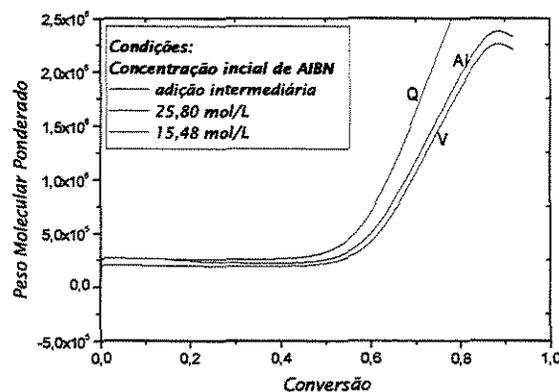
Comportamento das curvas com a adição intermediária de iniciador



(a)



(b)



(c)

Figura 5.5 Tem-se nas curvas uma análise dos comportamento com a adição instantânea de certa quantidade de iniciador. Em (a) observa-se o comportamento da conversão com a adição de iniciador em (b) e (c) observa-se o comportamento dos pesos moleculares.

Traçou-se inicialmente as curvas para reator batelada, representadas pela figura 5.5 nas curvas Q e V sobre as seguintes condições:

temperatura: 70°C

fração volumétrica inicial de solvente: 0

volume do reator de 1m³

Concentrações de iniciador de 25,80 mol/L e 15,48 mol/L

A figura 5.5 acima mostra o efeito da adição de 10,32 mol de AIBN no ponto onde a conversão é de 14%. A massa reacional é iniciada com 15,48 mol/L de AIBN em 1m³ de mistura. Ao se adicionar 10,32 mol de AIBN é como se a reação tivesse iniciado com concentração de AIBN de 25,80 mol/L. A curva não acompanha a curva de 25,8 mol/l como era de se esperar, existe uma pequena diferença entre elas. Esta diferença pode ser melhor observada nos gráficos de pesos moleculares. Observa-se que, no ponto onde a adição foi realizada, a viscosidade do meio reacional é maior que a da reação iniciada com 25,8 mol/L devido a valores de pesos moleculares maiores. Nesta região, as maiores concentrações de polímero da curva V é dominada por maiores valores de pesos moleculares. Pode-se notar que os valores dos pesos da curva onde houve a adição de iniciador são menores que os da curva Q. Isto retrata a importância da adição intermediária de iniciador durante a reação na propriedade do polímero. Está foi um reprodução da análise realizada por Ray et al. (1995), onde os autores mostram as influências de adições ou remoções intermediárias de constituintes.

5.4 Semibatelada para o solvente – homopolimerização de metacrilato de metila

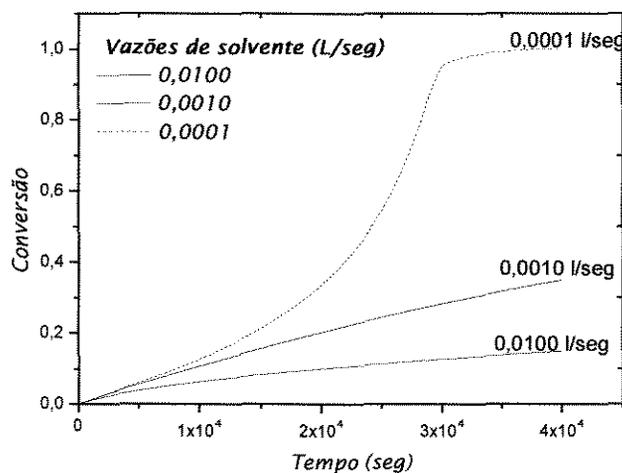
Testou-se, para uma temperatura de 323,15K e para uma massa de monômero no reator de 10000g, a composição do sistema listada na tabela 5.3.

Tabela 5.3 Variação da vazão de solvente para homopolimerização de MMA.

Massa de iniciador (g)	Vazão de solvente (l/seg)
46.8914	0.0100
46.8914	0.0010
46.8914	0.0001

Os gráficos mostram os resultados obtidos.

Operação semibatelada para o solvente



(a)

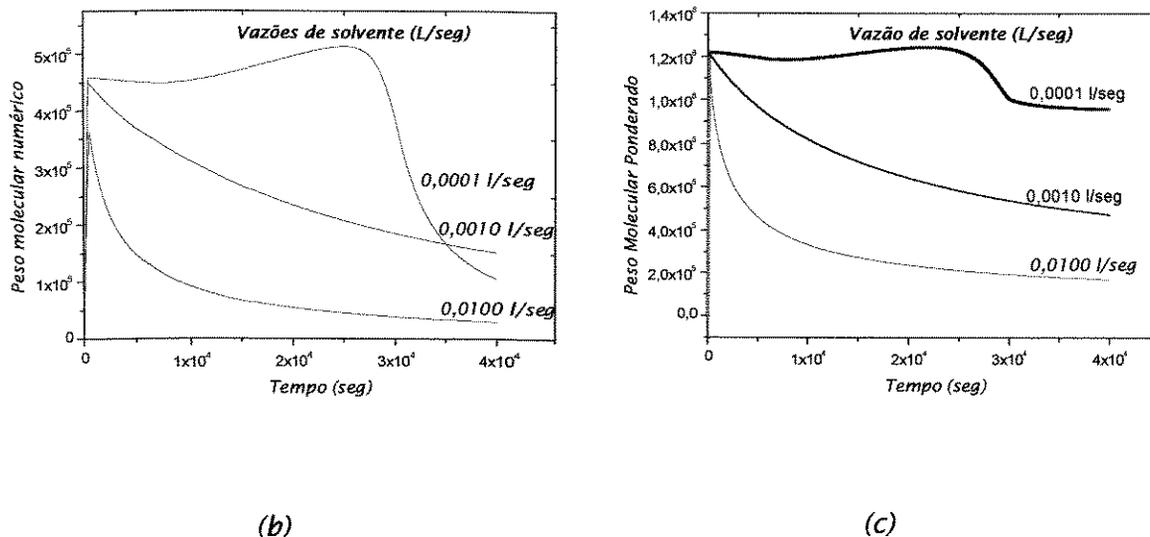


Figura 5.6 Resultados obtidos na simulação dos dados da tabela 4.2. Em (a) tem-se a curva de conversão em função do tempo, em (b) e (c) observa-se a influência da vazão de solvente nos pesos moleculares

Realizou-se uma análise do comportamento dos gráficos quando uma adição intermediária de solvente é realizada durante a reação. As condições estão na tabela 5.4 a seguir.

Tabela 5.4 Dados para adição intermediária de solvente

Temperatura = 323,15K

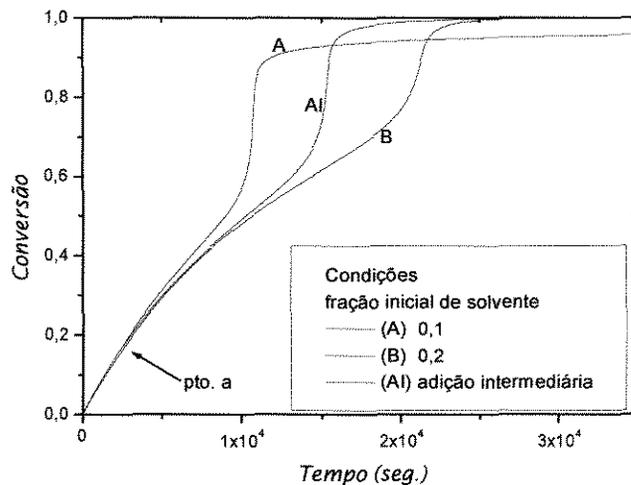
Volume do reator = 1m³

concentração inicial de AIBN = 41,3 mol/m³

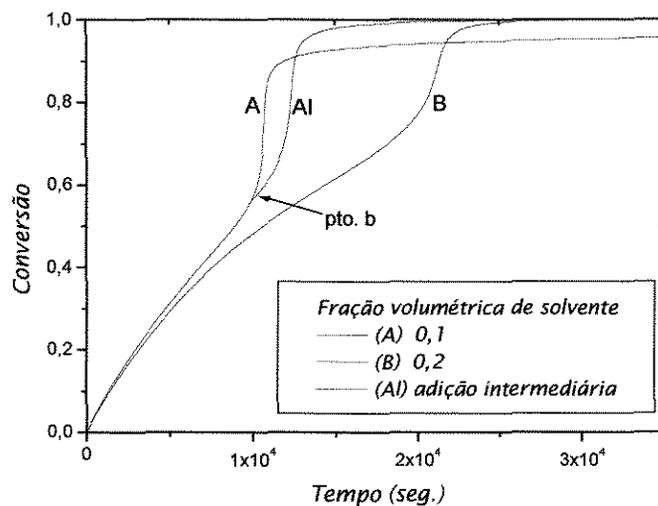
fração volumétrica de solvente	adição intermediária de solvente	
	conversão	
	16%	56%
0,1	1,0806 mol	1,0806 mol
0,2	≈ ≈ ≈	≈ ≈ ≈

Os testes foram realizados da seguinte maneira: traçou-se duas curvas com frações volumétricas diferentes de solvente, conforme tabela 5.4, na curva de 0,1 de fração volumétrica de solvente adicionou-se em tempos diferentes uma quantidade de solvente como se a simulação tivesse iniciado com 0,2 em fração volumétrica de solvente, e obteve-se os seguintes gráficos.

Adição intermediária de solvente



(a)



(b)

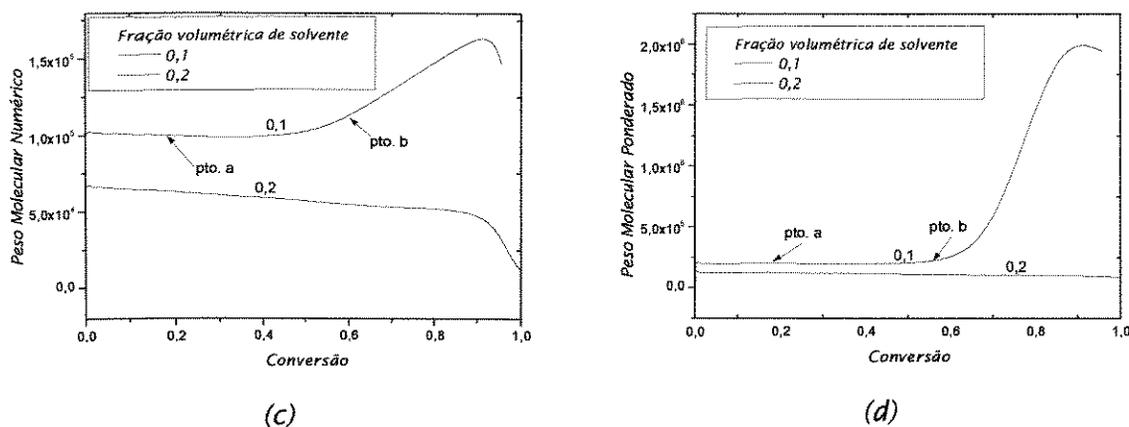


Figura 5.7 Observa-se o comportamento da curva de conversão e pesos moleculares com a adição intermediária de solvente. Em (a) a adição foi realizada a uma conversão de 16% e em (b) a uma conversão de 56%. Os pontos a e b representados nas figuras (c) e (d) representam as adição em conversões diferentes sendo 16% e 56% respectivamente

Durante a simulação, adicionou-se instantaneamente 1,0806 mol de solvente (benzeno) em dois pontos distintos da curva que representa a simulação com 0,1 de fração volumétrica de solvente. No primeiro ponto, citado no gráfico como ponto a, a adição desta quantidade de solvente foi feita em uma conversão de 16%. Após a adição, o sistema fica como se tivesse iniciado com 0,2 de fração volumétrica de solvente. Esperava-se que a curva seguisse a curva de 0,2 a partir do momento em que a adição foi feita. Para o ponto a, observa-se que os pesos moleculares são maiores na curva de 0,1 assim como a viscosidade. Desta forma, a adição intermediária de solvente faz com que a curva não acompanhe a de 0,2 uma vez que a condições difusionais já estão mais comprometidas na simulação com 0,1. Conforme a reação prossegue, os comprometimentos difusionais são maiores e pode-se notar que, a adição de solvente em regiões comprometidas, conforme pode-se notar na figura 5.7b, o efeito torna-se menor.

Os gráficos que representam o comportamento das curvas com a adição intermediária de solvente em pontos distintos, resume a atuação do solvente no sistema. Vários testes para reator semibatelada podem ser realizados, assim como para o iniciador, o solvente pode ser adicionado a uma vazão constante durante toda a reação, em pontos isolados da reação, um perfil de vazão também pode ser proposto.

5.5 Semibatelada para o monômero – homopolimerização de metacrilato de metila

As seguintes condições iniciais foram utilizadas para os primeiros testes de homopolimerização de metacrilato de metila em reator semibatelada.

Tabela 5.5 Condições iniciais

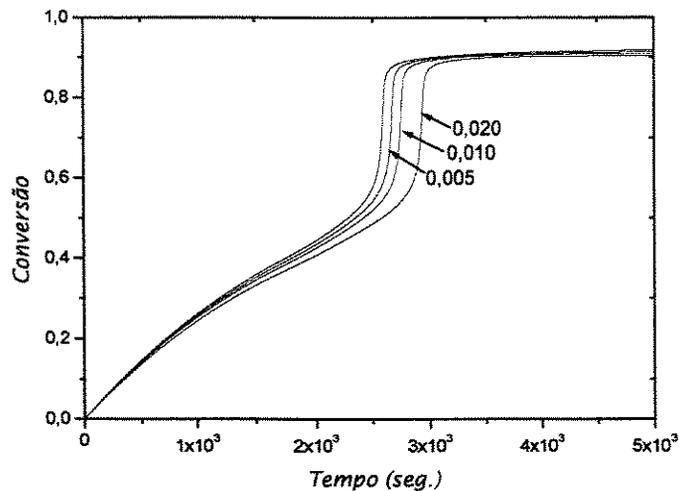
Condições iniciais	
Temperatura (K)	<i>343,15</i>
Volume do reator (m³)	<i>1,0</i>
Concentração inicial de AIBN (mol/m³)	<i>20,18</i>

As vazões utilizadas estão listadas na tabela 5.6 a seguir.

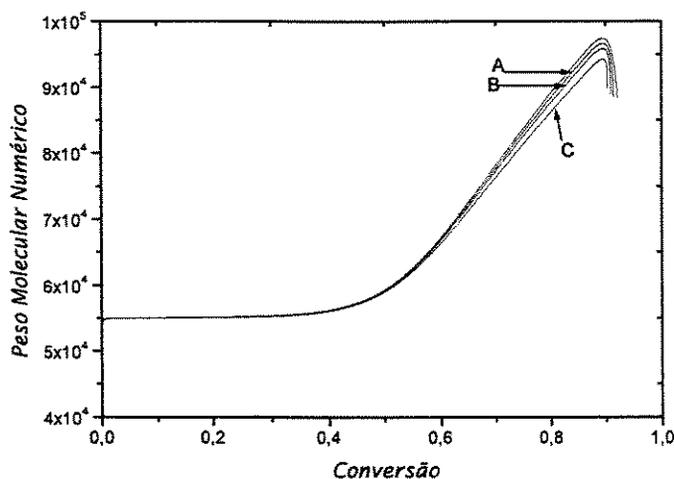
Tabela 5.6 Vazões de monômero propostas

Testes	Vazões (L/seg.)
A	<i>0,005</i>
B	<i>0,010</i>
C	<i>0,020</i>

Como resultado dos testes tem-se os gráficos a seguir.

Comportamento das curvas com a variação da vazões de monômero

(a)



(b)

Figura 5.8 Os gráficos representam o comportamento da reação com a vazão de monômero. Em (a) tem-se a curva de concentração com o tempo, em (b) a curva de peso molecular numérico com a conversão

Observa-se que com as vazões propostas a mudança no peso molecular numérico foi muito pequena. O mesmo comportamento foi obtido na curva de peso molecular ponderado, desta forma, não foi traçado.

Varição da polidispersão

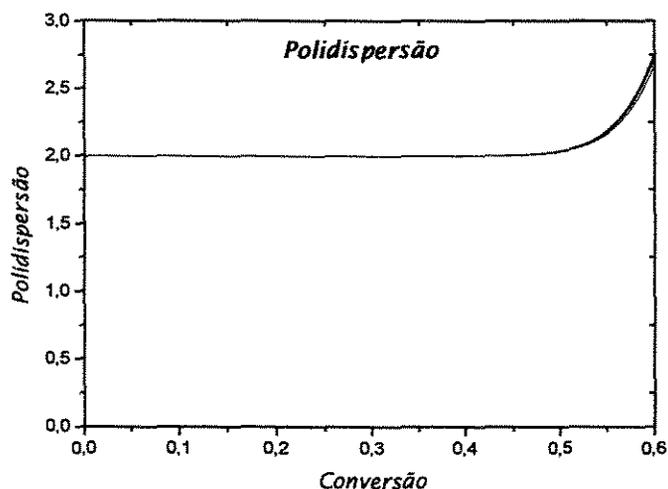


Figura 5.9 Traçou-se a polidispersão segundo a variação da vazão de monômero

Mostra-se no gráfico de polidispersão, o valor correspondente aos quatro testes, a condição inicial, ou seja, operação em reator batelada e as três correspondentes as vazões descritas acima. Nota-se que, para conversões de até 60% não existiu grande diferença nos valores de polidispersão, tanto é verdade, que não se percebe diferenças entre as curvas. Para conversões maiores que esta, a diferença continua muito pequena sendo que, menores polidispersões são obtidas em menores vazões. O gráfico é mostrado até conversão de 60% pois, a partir daí, a polidispersão cresce muito devido a própria natureza da reação.

Um outro teste foi realizado. Desta vez, trabalhou-se com adição de monômero na região onde os efeitos de difusão são mais evidentes. O primeiro teste consiste na adição de uma vazão volumétrica constante de 0,10L/seg. a partir de uma conversão de 45%. No segundo, trabalhou-se com uma vazão volumétrica de 0,01L/seg. até 45% de conversão. A partir desta conversão a vazão foi aumentada para 0,1L/seg.. A temperatura de simulação foi de 343,15K e a concentração inicial de AIBN de 20,18 mol/m³.

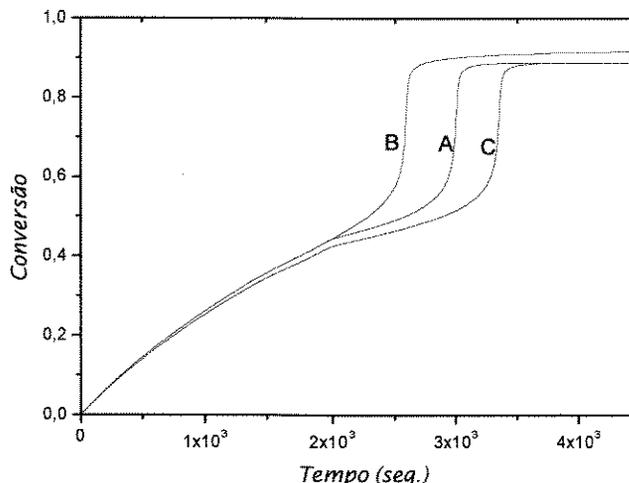
Comparação da operação batelada com a operação semibatelada

Figura 5.10 As curvas representam a variação da conversão com a variação da vazão de monômero. A curva B representa a operação em regime batelada iniciando-se a operação com uma concentração de $20,18 \text{ mol/m}^3$ e volume do reator de 1 m^3 . Em A tem-se a adição de uma vazão de $0,10 \text{ L/seg.}$ a partir de uma conversão de 45%. Em C, uma vazão de monômero de $0,010 \text{ L/seg.}$ foi adicionada até uma conversão de 45%, acima desta a vazão foi de $0,10 \text{ L/seg.}$

Os resultados apontam para o fato de que a adição de monômero pode retardar o início dos efeitos de difusão. Dos gráficos 5.8 e 5.10 nota-se que quanto maior a vazão de monômero delonga-se mais o início de efeito gel. Neste tipo de operação semibatelada onde monômero é adicionado ao iniciador, a conversão limite é encontrada antes quando comparada com reator batelada, ou mesmo, quando menores vazões forem adicionadas. Este fato está relacionado ao fato de que o monômero continuará sendo adicionado mesmo com uma quantidade insuficiente de iniciador capaz de iniciar todas as moléculas de monômero adicionadas. Desta forma, o monômero se acumula e a conversão final diminui.

Nota-se também, não apenas pelos gráficos de semibatelada para o monômero mas, também para o iniciador que, a atuação deste modo de operar a reação é relacionada com o atraso do início do efeito gel e não na diminuição deste, ou seja, seja qual o tipo de operação, semibatelada para o monômero ou

iniciador, o comprometimento da reação irá ocorrer a por exemplo, 60% de conversão, a única atuação das operações semibatelada é em retardar o início deste efeito e não em sua intensidade.

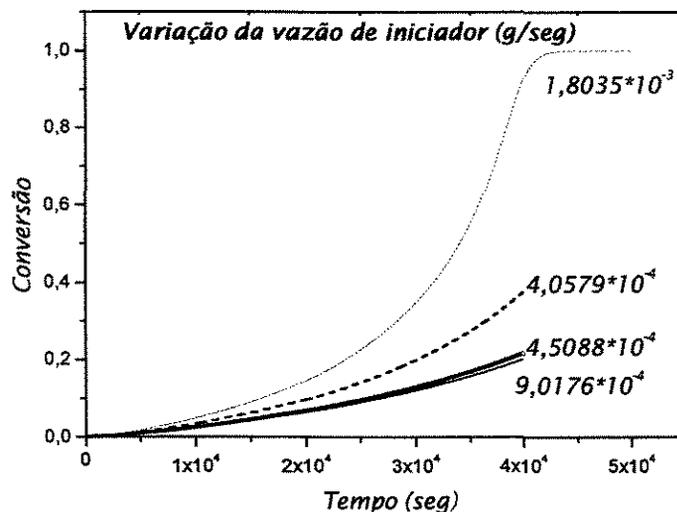
Uma otimização heurística foi realizada da seguinte maneira: vários testes foram realizados variando-se as vazões de solvente e iniciador, primeiramente separadamente. Quando uma vazão teoricamente melhor foi encontrada. A partir deste valor começou-se a propor valores novos vazões, no caso, vazão de iniciador. Chegou-se desta forma, a vazões ótimas de solvente e iniciador para a operação em questão. Como critério para a escolha da melhor operação, foi fixado um tempo, por exemplo, 6 horas de reação na qual sobre determinadas condições pode-se encontrar uma conversão maior.

Com a melhor vazão de solvente que se obteve uma maior conversão, testou-se quatro vazões diferentes de iniciador. Os valores utilizados estão na tabela 5.7.

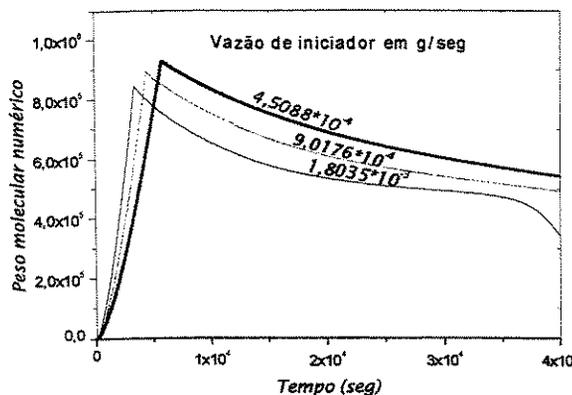
Tabela 5.7 Valores de vazão de iniciador

Vazão de iniciador (g/seg)	Vazão de solvente (L/seg)
$4,0579 \cdot 10^{-4}$	0,0001
$4,5088 \cdot 10^{-4}$	0,0001
$9,0176 \cdot 10^{-4}$	0,0001
$1,8035 \cdot 10^{-3}$	0,0001

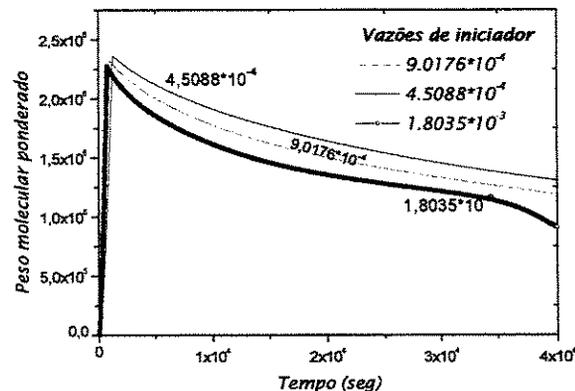
Gráficos obtidos pela simulação dos dados da tabela 5.7



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11 Resultados das simulações dos dados da tabela 5.7. Em (a) temos as conversões, em (b) e (c) os pesos moleculares numéricos e ponderados.

Para estas simulações obteve-se melhores conversões quando trabalhamos com uma maior vazão de iniciador, pois chegou-se a valores de conversão de aproximadamente 100% com pouca evidência de efeito gel. Porém, este método de operação é vantajoso quando não se necessita de altos pesos moleculares ou pelo menos valores maiores do que os obtidos nesta simulação. Observou-se que, as curvas de pesos moleculares apresentam uma diferença em

relação as obtidas por polimerizações em regime batelada uma vez que nestas, altos pesos moleculares são obtidos desde o início pois, todos os componentes do sistema já estão presentes o reator. Como trabalha-se alimentando o reator com iniciador é de se esperar que exista um tempo para termos altos pesos moleculares.

Encontrou-se portanto para esta operação vazões ótimas de solvente de 0,0001L/seg. e vazões de iniciador de $1,8035 \cdot 10^{-3}$ g/seg.

5.6 Semibatelada para o iniciador e solvente - homopolimerização de St

Primeiramente, tem-se uma visualização do comportamento do sistema operando em regime semibatelada para o solvente quando aumentamos a temperatura. O comportamento da reação com a variação da temperatura já foi testado para reator batelada e, desta forma, procura-se validar o comportamento do gráfico segundo comparação com resultados observados em reatores batelada, ou seja, um aumento da temperatura gera uma aceleração na reação. As simulações foram realizadas utilizando-se a correlação de Tefera et al. (1997b) para prever os efeitos da difusão que ocorrem durante a reação.

A tabela 5.8 mostra as quantidades de cada constituinte e a temperatura de cada simulação realizada. A figura 5.12 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5.8 Dados para teste da polimerização de estireno em reator semibatelada

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Massa inicial de monômero no reator (g)</i>	<i>Massa inicial de iniciador no reator (g)</i>	<i>Massa inicial de solvente no reator (g)</i>	<i>Vazão (l/seg) de solvente</i>
343,15	1000	9,5496	0	0,001
348,15	1000	9,5496	0	0,001
353,15	1000	9,5496	0	0,001

Resultados da simulação dos dados da tabela 5.8

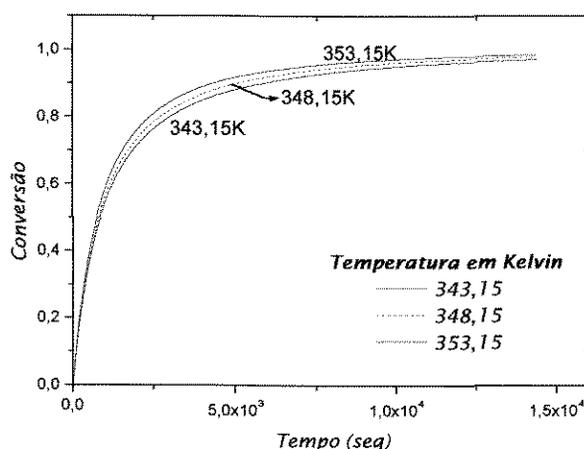


Figura 5.12. Homopolimerização de estireno em três temperaturas diferentes.

Em seguida, testes variando-se a vazão de solvente foram realizados. Na tabela 5.9 temos os valores de massa de monômero, iniciador e solvente assim como os valores de vazões.

Tabela 5.9 Valores de vazão para polimerização de estireno em reator semibatelada

Temperatura (K)	Massa inicial de monômero no reator (g)	Massa inicial de iniciador no reator (g)	Massa inicial de solvente no reator (g)	Vazão de solvente puro (l/seg)
348,15	1000	9,5496	0	0,0001
348,15	1000	9,5496	0	0,0010
348,15	1000	9,5496	0	0,0100

Resultados da simulação dos dados da tabela 5.9

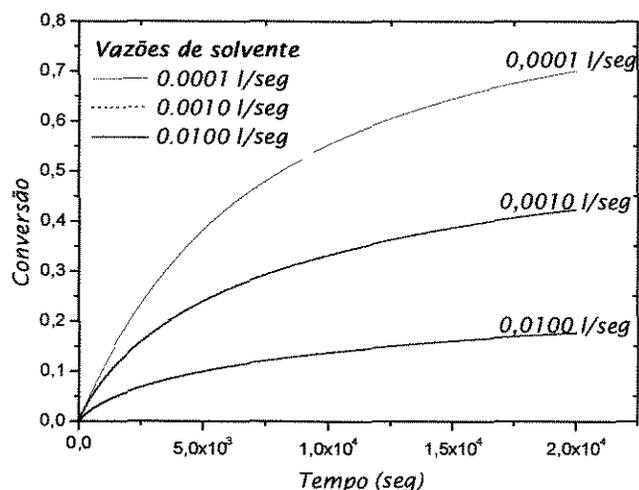


Figura 5.13. Homopolimerização de estireno em três vazões diferentes de solvente.

Observou-se que, a medida que a vazão torna-se alta, a concentração final de monômero vai diminuindo e com isso um grande retardamento da reação é observado. O efeito do solvente nos pesos moleculares permanece o mesmo, ou seja, quanto maior a quantidade de solvente utilizada menor o peso molecular obtido.

Resultados de peso molecular numérico e ponderado para os dados da tabela 5.9

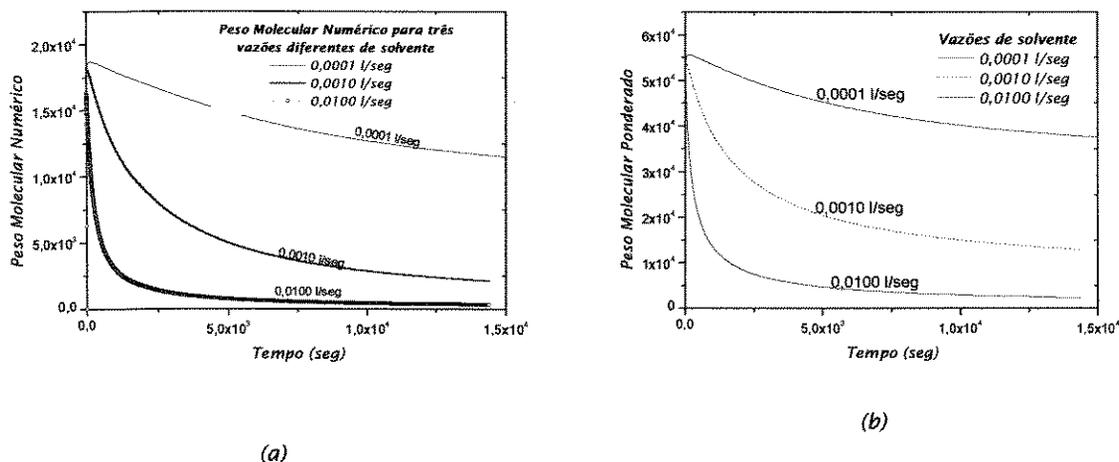


Figura 5.14 Dados da homopolimerização de estireno em reator semibatelada para pesos molecular numérico e ponderado obtidos como resultado dos dados da tabela 4.5. Em (a) temos dados de pesos moleculares numéricos para três vazões, em (b) dados de pesos moleculares ponderado nas três vazões de solvente puro.

Como terceiro teste para se ter um apanhado geral do comportamento do processo em regime semibatelada, a tabela 5.10 e a figura 5.15 mostram respectivamente os valores utilizados e os resultados obtidos.

Tabela 5.10 Valores da variação da massa de solvente puro para a polimerização de estireno

Temperatura (K)	Massa inicial de monômero no reator (g)	Massa inicial de iniciador no reator (g)	Massa inicial de solvente no reator (g)	Vazão de solvente puro (l/seg)
348,15	1000	9,5496	100	0,001
348,15	1000	9,5496	300	0,001
348,15	1000	9,5496	500	0,001

Efeito da variação da massa de solvente puro

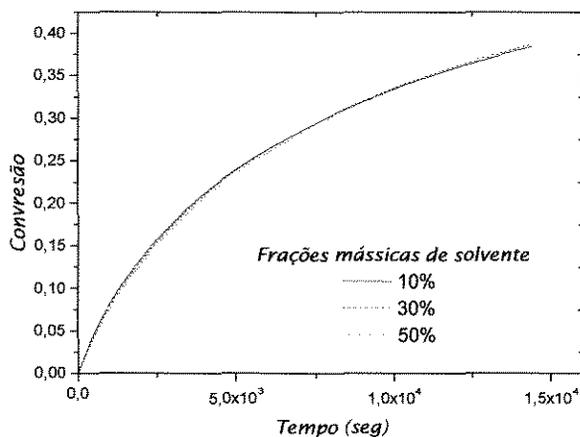


Figura 5.15 Gráfico com a variação da massa de solvente puro que foi utilizada para comparação de resultados.

A grande similaridade entre os gráficos pode ser devido a massa de solvente utilizada ser muito pequena não possibilitando assim uma visualização melhor do efeito do solvente na reação.

Realizou-se testes comparando os gráficos obtidos por uma polimerização em batelada sem a presença de solvente e uma polimerização semibatelada com uma vazão bem pequena de solvente, sendo de 0,0001 l/seg. Teve-se com este propósito, analisar as principais diferenças entre estas duas formas de operação do reator, embora sabe-se que são bastante diferentes. A figura 5.16 nos mostra a diferença obtida no gráfico de conversão.

Comparação entre polimerização em reator batelada e semibatelada

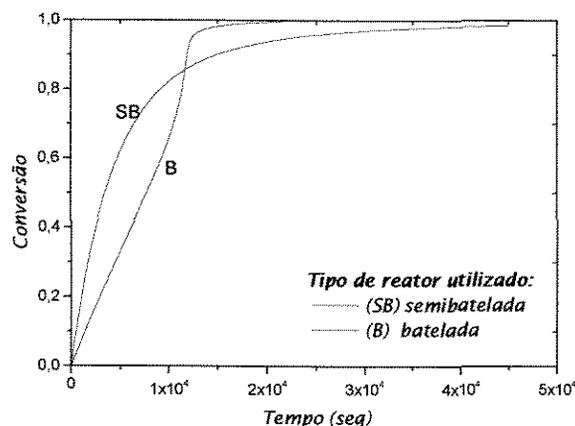


Figura 5.16 Comparação da homopolimerização de estireno em regime batelada e semibatelada

A comparação entre os pesos moleculares foi feita e pode ser vista na figura 5.17.

Comparação entre os pesos moleculares

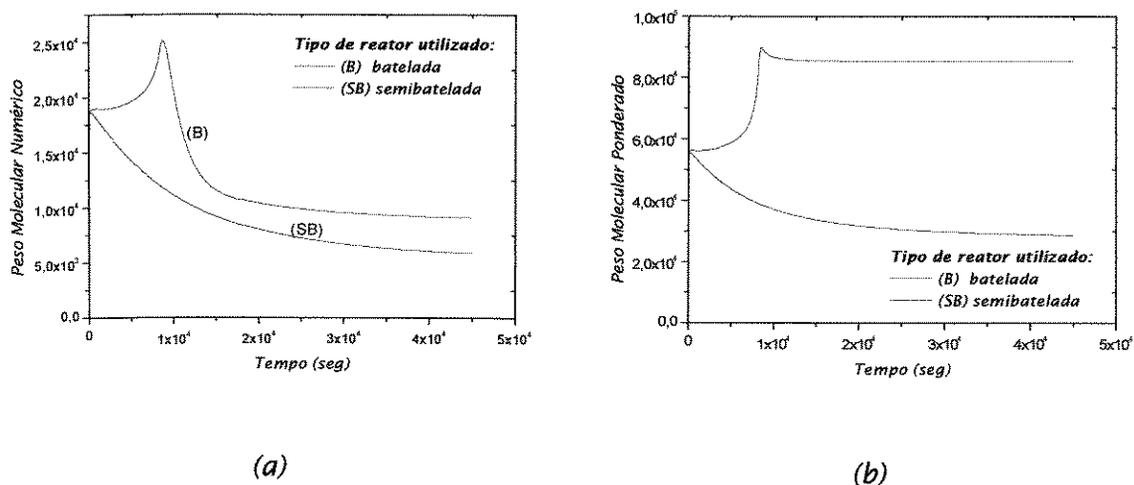


Figura 5.17 Comparação entre os pesos moleculares obtidos por reator batelada e semibatelada.

Estes gráficos mostram a diferença entre os valores de conversão versus tempo e dos pesos moleculares versus tempo para uma polimerização em massa e uma em semibatelada com uma vazão de solvente de 0,0001 l/seg. O gráfico de conversão mostra que a região do efeito gel perde a grande acentuação da curva,

região referente ao ponto de inflexão. Isto pode ser devido ao aumento do volume livre da mistura. Como trabalhou-se com adição de solvente, a diminuição de ambos os pesos moleculares médios mássicos e numérico estão ligados com a diminuição da concentração de monômero, à medida que a conversão aumenta. Um quadro comparativo entre os reatores utilizados e as diferenças observadas estão representados no quadro 5.2

Quadro 5.2 Comparação entre operação batelada e semibatelada

	Batelada	Semibatelada
Conversão máxima atingida	Aproximadamente 100%	Aproximadamente 90%
Intensidade do efeito gel	“bastante” evidente	Curva suavizada
Peso molecular numérico	Início da reação: $\sim 2,0 \cdot 10^4$ Final da reação: $\sim 1,25 \cdot 10^4$	Início da reação: $\sim 2,0 \cdot 10^4$ Final da reação: $\sim 1,0 \cdot 10^4$
Peso molecular ponderado	Início da reação: $\sim 6,0 \cdot 10^4$ Final da reação: $\sim 8,0 \cdot 10^4$	Início da reação: $\sim 6,0 \cdot 10^4$ Final da reação: $\sim 4,0 \cdot 10^4$
Efeito vítreo	Evidente no ponto de máximo da figura 5.17(a)	Efeito não visualizado no tempo simulado

Foi realizado um teste para verificar a existência da diferença entre se operar um reator batelada com uma determinada massa de solvente ou se trabalhar com uma determinada vazão de solvente, de forma que a massa final do solvente seja a mesma que a do reator batelada. Os resultados são mostrados na figura 5.18

Comparação do tipo de reator para homopolimerização em solução

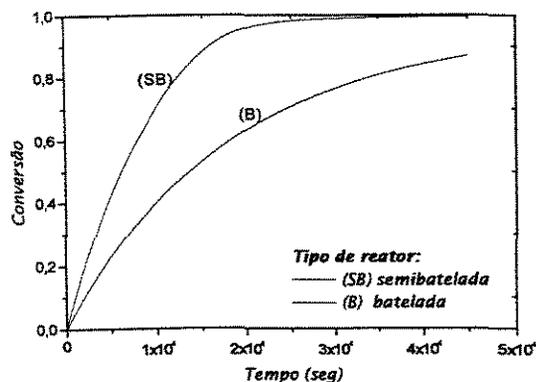


Figura (a)

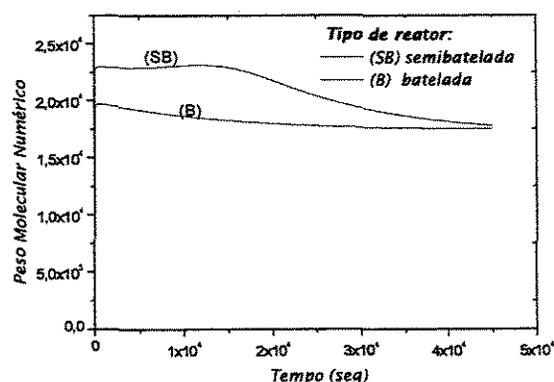
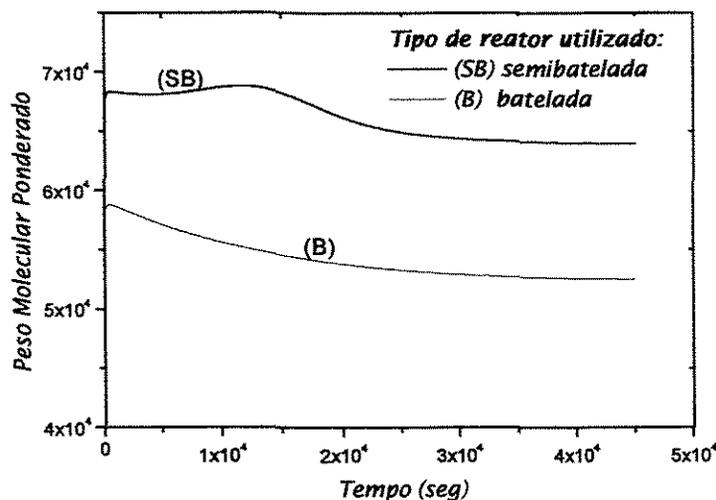


Figura (b)



(c)

Figura 5.18 Comparação de dados da homopolimerização de estireno em solução, em regime batelada e em regime semibatelada sobre as mesmas condições de operação e a mesma massa final de solvente. Figura (a) comparação das conversões, figura (b) comparação do peso molecular numérico, figura (c) comparação do peso molecular ponderado.

A massa final de solvente é a mesma tanto na operação batelada como semibatelada. A diferença reside então, no montante de solvente que existe em cada tempo isoladamente. Na operação batelada, uma quantidade grande de solvente está presente desde o início da reação, sendo que no regime semibatelada esta massa total estará presente apenas no final da batelada. Conclui-se que, mesmo possuindo uma massa equivalente final de solvente no

reator, e tendo o conhecimento de que este componente do sistema age sobre a difusão das espécies, como o montante de solvente é maior no batelada em todos os tempos exceto no tempo final onde são iguais, no batelada a atuação do solvente é mais efetiva que no regime semibatelada. Entretanto neste caso, o peso molecular do reator semibatelada é maior do que para reator batelada. Isto pode ser um indício de que o solvente facilita a difusão do meio. Desta forma o sistema é capaz de produzir pesos moleculares maiores, uma vez que a difusão das espécies está facilitada pela atuação do solvente.

Uma outra simulação foi realizada e comparada com dados da homopolimerização em massa de estireno segundo dados experimentais de Nishimura (1966) apud Marten e Hamielec (1982). Uma determinada vazão de iniciador foi ajustada de forma a termos a mesma massa de iniciador no final. Como resultado desta simulação obtivemos a figura 5.19, onde os dados experimentais estão representados pela curva de reator batelada.

Comparação da operação em regime semibatelada e batelada para dados experimentais de Nishimura, 1996

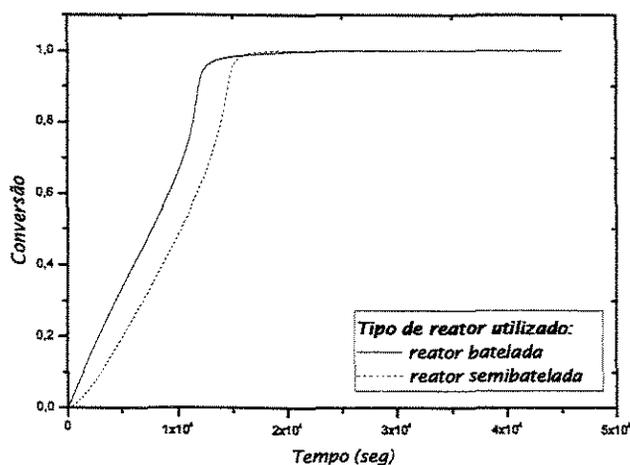


Figura 5.19 Comparação entre operação batelada e semibatelada para o iniciador

Observa-se que, da mesma maneira que aconteceu com semibatelada para o solvente, embora as quantidades finais sejam as mesmas, neste caso, menos cadeias serão iniciadas em cada tempo e desta forma a reação se torna mais lenta.

Tem-se alguns aspectos a serem salientados. O iniciador é o reagente limitante e sua decomposição é independente das etapas anteriores, sendo sua trajetória de decomposição dependente do instante em que se deseja fazer a análise e da carga inicial. A operação semibatelada para o iniciador produz altos rendimentos porque não há acúmulo de monômero não reagido. Este acúmulo pode ocorrer em reatores batelada, onde se ocorrer do iniciador se esgotar, monômeros ainda passíveis de reagirem estarão se acumulando, gerando níveis de conversão menores. Este fato é bastante comentado na literatura onde se observa que adições de iniciador geram conversões maiores de monômero.

Capítulo VI

6. Resultados, Discussão e Sugestões para trabalhos futuros

Este capítulo foi destinado a reunir algumas das conclusões obtidas assim como sugerir alguns tópicos para estudos que possam ser realizados posteriormente

6. Discussão e conclusões

Neste trabalho, foram desenvolvidos modelos rigorosos em um software para a simulação de reatores de polimerização operando em regime batelada e semibatelada, utilizando-se como caso estudo poli(metacrilato de metila) e poliestireno.

No trabalho, pode-se observar alguns dos comportamentos das reações de polimerização em questão. Notou-se a atuação da concentração de solvente no atraso dos efeitos difusionais, assim como a atuação do aumento da concentração de iniciador e da temperatura. A temperatura é uma fator muito importante nas reações de polimerização onde seu aumento gera uma aceleração da reação e uma aceleração também dos efeitos difusionais.

Pode-se notar também as vantagens da utilização de um reator semibatelada quando se deseja manter um controle maior da qualidade do polímero formado. A operação de um reator em regime semibatelada é bastante interessante para homopolimerização de metacrilato de metila uma vez que os efeitos difusionais estão bem evidentes na reação e podem ser observados nas curvas geradas. Para homopolimerização de estireno, os efeitos difusionais são menos evidentes como consequência da própria estrutura molecular pois, o estireno é uma molécula “maior” o que faz com que as cadeias estejam “mais longe” entre si do que as moléculas de metacrilato de metila, embora ambas formem cadeias lineares.

Das correlações de efeitos de difusão apresentadas, pode-se concluir que ainda necessita-se de muitos estudos para poder prever de forma realística o comportamento da reação nas regiões mais comprometidas, principalmente para prever valores de peso molecular ponderado. Uma das causas do desvio existente é a consideração relativa a constante de terminação como sendo um valor médio numérico. Outra, seriam as próprias considerações presentes nos modelos, onde pode-se observar que a maioria dos modelos prevêem bem valores de pesos moleculares apenas para algumas faixas de conversão. A discussão das possíveis causas das discrepâncias observadas estão discutidas no texto.

Apresentou-se no trabalho, um modelo matemático capaz de simular reações de homopolimerização via radical livre de metacrilato de metila e estireno. O programa simula operações em reatores batelada e semibatelada com a opção de três solventes (acetato de etila, benzeno e tolueno), hipótese ou não de estado estacionário para o radical ou ainda, pode-se simular considerando estado estacionário para o radical até aproximadamente 20% e depois deste valor de conversão não considerar hipótese de estado estacionário, além da existência de valores de constantes para a simulação utilizando-se como iniciador o BPO. Estes valores estão disponíveis para simulação de metacrilato de metila.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Uma proposta de trabalho futuro baseada nos resultados obtidos nesta pesquisa, seria a otimização matemática dos reatores operando em regime semibatelada. Sua importância surge a medida que observa-se que o modo de operação do reator é muito amplo. Pode-se adicionar seja monômero, solvente ou iniciador assim como uma combinação destes constituintes de muitas formas. Adiciona-se desde o início da reação a uma vazão constante, ou mesmo pode-se propor um perfil de adição do constituinte em questão, pode-se adicionar apenas na região de início dos efeitos difusionais, ou mesmo adições intermediárias, dependendo muito da qualidade do polímero que se deseja, da produtividade, enfim de muitos pontos a serem considerados.

Durante a leitura de alguns artigos de otimização, observou-se que é costume otimizar as vazões e as conversões visando produtividade. Portanto, uma proposta para trabalho futuro seria a otimização matemática das vazões de entrada do reator visando uma alta produtividade, ou ainda, objetivando uma alta qualidade, o que seria caracterizado por um baixo valor de polidispersão.

Neste trabalho, foi feito um teste a fim de otimizar as vazões de entrada do reator visando uma polidispersão em torno de 2. Esta otimização seria univariável. Desta forma, um perfil de alimentação de monômero, solvente e iniciador seriam encontrados.

Para esta finalidade duas rotinas foram testadas. Estas rotinas são internas do fortran V na biblioteca IMSL. Utilizou-se uma chamada DUMCGG para otimização multivariável, usando um algoritmo de gradiente conjugado e um gradiente fornecido pelo usuário, e a outra foi a DUMING, para otimização univariável também pertencente a biblioteca do fortran V que utiliza o método de quasi-Newton conjugado e um gradiente fornecido pelo usuário.

As rotinas citadas otimizariam a polidispersão com relação às vazões. Entretanto, nenhuma das rotinas citadas acima foram capazes de otimizar o problema proposto, dando como resposta, que existia mais de uma vazão ótima para cada tempo, podendo-se assim, obter uma vazão ótima média.

Acredita-se que seria necessário para otimização deste sistema, a utilização de uma rotina mais robusta, onde algumas hipóteses e restrições adicionais fossem levadas em consideração.

Sugere-se ainda para trabalhos futuros, um estudo mais detalhado das correlações de efeitos de difusão utilizadas neste trabalho, assim como a comparação de mais correlações que estão disponíveis na literatura com dados experimentais. Acredita-se ainda que um trabalho de grande contribuição seria a modelagem matemática de um reator operando em regime semibatelada, considerando-se o balanço de energia, talvez considerando também reciclo de solvente ou monômero não reagido, a evaporação de cada constituinte presente no reator.

Seria também bastante interessante propor um perfil de alimentação de solvente como por exemplo o seguinte perfil gaussiano:

$$\frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \delta^2}} \cdot \exp\left\{-\frac{(x - \mu)^2}{2 \cdot \delta^2}\right\}, \text{ onde teríamos uma vazão maior na região onde}$$

o efeito gel está mais evidente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHILIAS, D.S. ; KIPARISSIDES, C. Development of a general mathematical framework for modeling diffusion-controlled free-radical polymerization reactions. **Macromol.**, 25, p. 3739-3750, 1992.

ACHILIAS, D.S. ; KIPARISSIDES, C. Modeling of diffusion-controlled free-radical polymerization reaction, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 35, p. 1303-23, 1988.

AIRES, R.S., NEWTON, R.D. "Chemical Engineering cost estimation" **Macgraw-Hill**, 1955, USA

BALKE, S.T. ; HAMIELEC, A.E. Bulk polymerization of methyl methacrylate. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 17, p. 905-49, 1973.

BANFORD, C.H., BEUB, W.G., JENKINS, A.D. E ONYON, P.F. "The kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism" Butterworth, London, 1958

BARTON, J.A. ; NOLAN, P.F. Runaway reactions in batch reactors I, **Chem. Eng. Symp. Ser.**, 85, p. 13-21, 1984.

BIESENBE, J.A. ; CAPINPIN, R. Quasi-stationary state approximation in polymerization kinetics. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 16, n. 3, p. 695-697, 1972.

BONVIN, DOMINIQUE. Optimal operation of batch reactors – a personal view. **Journal Proc. Cont.**, [s.l.], v. 8, n. 5-6, p. 355-368, 1998.

CHADHA, R. N. ; SHUKLA, J. S. ; MÉSRA, G. S. Studies in Chain – transfer: Part 2. **Catalyzed Polymerization of Methil Methacrylate**. [s.n.], p. 240-247, 1956.

CHEN, C.C ; NAUMAN, E.B. Verification of a complex variable viscosity model for a tubular polymerization reactor **Chemical Engineering Science**, 44, p. 179-188, 1989

CHIU, W.Y. ; CARRAT, G.M. ; SOONG, D.S. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization, **Macromol.**, v. 16, p. 348-57, 1983.

FLEURY, P. A. ; MEYER, TH. ; RENKEN A. Solution polymerization of methyl-methacrylate at high conversion in a recycle tubular reactor. **Chem. Eng. Sci.**, v. 47, n. 9-11, p. 2597-2602, 1992.

GAO, J. ; PENLIDIS, A. A comprehensive simulator/database package for reviewing free-radical homopolimerizations. **J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.**, v. C36, n. 2, p. 199-404, 1996.

GLOSH, Pallab ; GUPTA, S. K. ; SARAF, D. N. An experimental study on bulk and solution polymerization of methil methacrylate with responses to step changes in temperature. **Chem. Eng. J.**, 70, p. 25-35, 1998.

HAMIELEC, A.E. ; TOBITA, H. Polymerization Process. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. A21, p. 305-428, 1992.

HAMIELEC, A.E., Recent developments in free radical polymerization at high conversion: Difusion controlled termination and propagation., **Chem. Eng. Commun.**, v. .24, p. 1-19, 1983.

Hazardous Substance Fact Sheet, Ethyl Acetate. **New Jersey Department of Health and Senior Services**. Revision: June, 1996

HUI, Albert W. ; HAMIELEC, Archie E. Thermal Polymerization of styrene at high conversions and temperatures: An experimental study. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 16, p. 749-769, 1972.

IVANOVA-CEMISANSKA, L e LAUWERYS, R. "Limites abosrados por razones de salud en la exposición profesional a determinados solventes orgánicos"
Organización Mundial de la Salud, Ginebra, 1982

KELLY, F.N. e BUECHE, F * **Jounal Polymer Science**, 50, 549, 1961

KENT, Michael S. ; TIRREL, Matthew ; LODGE, Timothy P. Solution noperties of polymer mixtures. **Macromol.**, 25, p. 5383-5397, 1992.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions. **Chem. Eng. Sci.**, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.

LOUIE, B. M. ; CARRATT, G. M. ; SOONG, D. S. Modeling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. **J. of appl. polym. Sci.**, v. 30, p. 3985-4012, 1985.

LOUIE, Brian M. ; CARRATT, Gregory M. ; SOONG, David S. Modeling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 30, p. 3985-4012, 1985.

MADRUGA, E.L. ; MALFEITO, J.J. Effect of chain transfer agent and the reaction medium on the limiting conversion of methyl methacrylate free radical polymerization, **Eur. Polym. J.**, v. 28, n. 8, p. 863-866, 1992.

MANO, E. B. **Introdução a POLÍMEROS**. São Paulo: E. Blücher, 1985.

MARTEN, F.L. ; HAMIELEC, A.E. High conversion diffusion-controlled polymerization, In: **Henderson, J.N.; Bouton, T.C., eds. Polymerization reactors and process. ACS Symp. Ser.**, v. 104, p. 43-70, 1979.

MARTEN, F.L. ; HAMIELEC, A.E. High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene.I. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 27. n. 2, p. 489-505, 1982.

MITA, I. ; HORIE, K. Diffusion-controlled reaction in polymer systems, **J. Macromol, Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.**, v. 27, n. 1, p. 91-169, 1987.

MOAD, G. RIZZARDO ; SOLOMON, D.H. Sileteivity of the reaction of free radicals with styrene. **Macromol.**, 15, p. 909-914, 1982.

MONTENEGRO, Ricardo Sá P. Poliestireno: Área de operações industriais I. **BNDES**, outubro, 1997. Disponível em: < <http://www.bndes.gov.br>.> Acesso em: 20 mar. 2000.

O'DRISCOLL, K.F. ; DIONISIO, J.M. ; MAHABADI, H.K. **Polymerization reactors and processes**. Washington: American Chemical Society, 1979. 361p. (Symposium Series, 104).

O'NEIL, GREGORY ; WISNUDEL, MARC B. ; TORKEKELSON, JOHN M. Gel Effect in Free Radical Polymerization: Model Discrimination of its Cause. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 44, n. 5, p. 1226-1231, may 1998.

O'NEIL, GREGORY A.; WESNUDEL, MARC B.; TARKELSON, JOHN M. A critical experimental examination of the gel ejection in free radical polymerization: Do entanglements cause autacceleration. **Macromol.**, 29, p. 7477-7490, 1996.

OSUN, GIIRAY. A mathematical model of mixing and polymerization in a Semibatch Stirred-Tank Reactor. **AIChE J.**, v. 38, n. 3, 1992.

PARKER, H.Y. ; WESTEMARELAND, D.G ; CHANG, H.R. ESR Study of MMA batch emulsion polymerization in real time: Effects of particle size. **Macromol.**, 29, p. 5119, 1996.

POWELL, F. E.; BROOKS, B.W. Reactor performance and validity of steady state and state assumptions in semi-batch free-radical solution polymerisation. **Chim. Eng. Sci.**, v. 50, n. 5, p. 837-848, 1995.

RAY, ASIT B. ; SARAF, D. N. ; GUPTA, SANTOSH. Free Radical Polymerizations Associated with the Trommsdorff Effect Under Semi-batch Reactor Conditions I: Modeling. **Polym. Eng. and Sci.**, [s.l.], v. 35, n. 16, p. 1290 – 1299, aug. 1995.

ROBERTSON, E.R. Diffusion Control in the polymerizations of methyl methacrylate and styrene. [s.n.], p. 426-437, 1955.

ROSS, R.T. ; LAURENCE, R.L., Modelling the Free-Radical solution and Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate, **AIChE Sym. Ser.** v. 72, p. 974, 1977.

RUSSEL, T.G. ; NAPPER, D.H. ; GILBERT, R.G. Initiator efficiencies in high conversion bulk polymerizations. **Macromol.**, v. 21, p. 2141-8, 1988b.

RUSSEL, T.G. ; NAPPER, D.H. ; GILBERT, R.G. Termination in free radical polymerizing systems at high conversion, **Macromol.**, v. 21, p. 2133-40, 1988a.

RUSSO, Louis P. ; BEQUETE, B. Wayne. Process Design for Operability: A Styrene Polymerization Application. **Comput. Chem. Eng.**, v. 21, p. 5571-5576, 1997. Supplement.

SACKS, MARTIN E. ; SOO – II LEE ; BIESENBERGER, JOSEPH A. Effect of temperature variations on molecular weight distributions: batch, chain addition polymerizations. **Chem. Eng. Sci.**, [s.l.], v. 28, p. 241-257, 1973.

SAHA, G.N.G; NANDI, V.S.; PALIT, SANTI R. Azonitres as initiators for polymerization of methyl methacrylate. **J. Chem. Soc.**, p. 7-12, jan. 1958.

SCHMIDT, Alan D. ; RAY, Harmon W. The dynamic behavior of continuous polymerization reactors – I: Isothermal solution polymerization in a CSTR. **Chem. Eng. Sc.**, v. 36, p. 1401-1410, 1981.

SCHULZ, G.V., HARBORTH, G. **Makromol. Chem.**, 1, 106, 1947

SOUZA NETO, MÁRIO JOSÉ. "Desenvolvimento de um simulador de processos de polimerização em meio homogêneo" Tese de mestrado, **Escola Politécnica de São Paulo**, 1998

STICKLER, Manfred. Free – Radical Polymerization Kinetics of Methyl Methacrylate at Very High Conversions. **Makromol Chem.**, n. 184, p. 2563-2579, 1983.

TEFERA, N. ; WEICKERT, G. , WESTERTERP, K.R. Modeling of free Radical Polymerization up to high conversion. I. A method for the selection of models by simultaneous parameter estimation. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 63, p. 1649-1661, 1997a

TEFERA, N. ; WEICKERT, G. , WESTERTERP, K.R. Modeling of free Radical Polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 63, p. 1663-1680, 1997b.

TEYMOUR, F. Dynamics of Semibatch Polymerization Reactors: I. Theoretical Analysis. **AIChE J.**, v. 43, n. 1, 1997.

TOSUN, Güray "A mathematical model of mixing and polymerization in a Semibatch stirred tank reactor" **AIChE Journal**, vol 38, nº 3, 1992

TULIG, T. J. ; TERRELL, M. Toward a molecular theory of the Trommsdorff effect. **Macromol.**, v. 14, p. 1501-1511, 1981.

VIANNA JUNIOR, ARDSON DOS SANTOS. "Simulação do efeito gel na polimerização em massa do metacrilato de metila" Tese de mestrado, **COPPE/UFRJ**, 1991.

WANG, X. ; RUCKENSTEIN, E. On the gel effect in the presence of a chain transfer agent in methyl methacrylate polymerization and its copolymerization with various acrylates. **J. of appl. Polym. Sc.**, v. 49, p. 2179-2188, 1993.

WOLFF, Eric-Hans P. ; BOS, René A.N. Modeling of polymer molecular weight distributions in free-radical polymerization reactions. Application to the case of polystyrene. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, p. 1163-1170, 1997.

WU, G.Z. ; DENTON, L. ; LAURENCE, R.L. Batch Polymerization of Styrene – Optimal Temperature Histories. **Polym. Eng. and Sci.**, v. 22, n. 1, 1982.

ZIELINSKI, J. M. ; DUDA, J. L. Predicting polymer solvent diffusion coefficients using free-volume theory. **AICHE J.**, v. 38, n. 3, p. 405-415, 1992.

BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS

ABEL, O. ; HELBEG, A. ; MARQUARDT, W. ; ZWICK, H. ; DASZKOWISKI, T. Productivity optimization of an industrial semi-batch polymerization reactor under safety constraints. **J. of Process Control**. V. 10, p. 351-362, 2000.

ABNT (Rio de Janeiro, Rj). Referência Bibliográfica: NBR6023. Rio de Janeiro, 2000.

ACLEBEKEEN, A. K. ; KWALEK, K. M. ; SCHORK, F. J. Steady-state multiplicity during solution polymerization of methyl methacrylate in a CSTR. **Chem. Eng. Sci.**, v. 44, n. 10, p. 2269-2281, 1989.

BLAVIER, L ; VILLERMAUX, J. Free-Radical polymerization Engineering – II modeling of homogeneous polymerization of styrene in a batch reactor, influence of initiator. **Chem. Eng. Sci.**, v. 39, n. 1, p 101-110, 1984.

BROOKS, B. W. Why are polymerization reactors special. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.36, p. 1158-1162, 1997.

CHYLLA, R. W. ; CAMPBELL, J. D. ; TEYMOUR, F. Dynamics of semi-batch polymerization reactor: II pilot – plant study. **AIChE J.**, v. 43, n. 1, 1997.

CROWLEY, T. J. ; KYU YONG CHOI. Experimental studies on optimal molecular weight distribution control in a batch – free radical polymerization process. **Chem. Eng. Sci.**, v. 53, n. 15, p. 2769-2790, 1998.

DUBE, M. A. ; SOARES, J. B. P. ; PENLIDES, A. ; HAMIELEC, A. E. Mathematical modeling of multicomponent chain – growth polymerizations in batch, semibatch, and continuous reactors: a review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 966-1015, 1997.

FERNADEZ – GARCIA, M. ; MARTINEZ, J. J. ; MADRUGA, E. L. Solvent effects on the free-radical polymerization of methyl methacrylate. **Polym.**, v. 39, n. 4, p. 991-995, 1998.

GENTRIC, C. ; PLA, F. ; LATIFI, M. A. ; COERIOU, J. P. Optimization and non-linear control of a batch emulsion polymerization reactors. **Chem. Eng. J.**, v.75, p. 31-46, 1999.

HUI, A. W. ; HAMILEC, A. E. Thermal polymerization of styrene at high conversions temperature an experimental study. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 16, p. 749-769, 1972.

HUSAIN, A. ; HAMECLEC, A. E. Thermal polymerization of styrene. **J. of appl. Polym. Sci.**, v. 22, p. 1207-1223, 1978.

ITO, Katsukiyo ; Initecator concentration dependence of the autoacceleration of polymerization rate. **J. of Polym. Sci.: Polymer Chemistry Edition**, v. 13, p. 401-413, 1975.

JIN-WEEK KIM ; KI-JUN LEE and HONG H. LEE. Molecular weight distre bution and controllability in livinh polymerization with chain-transfer agents. **Polymer**, v. 39, n. 13, p. 2789-2793, 1998.

KROTHAPALLY, M. ; BENNETT, B. ; FINNEY, W. ; PALANKI, S. Experimental implementation of on-line optimization scheme to batch PMMA synthesis. **ISA Transations**, v. 38, p. 185-198, 1999.

MORBIDELLI, M. ; STORTE, G. ; CARRA, S. Role of mecellar equilíbrío on modelling of batch emulsion polymerization reactors. **J. of appl. Sci.**, v. 28, p.901-919, 1983.

MORTON, M. ; PIERMA, I. The branching reaction II styrene and methyl methacrylate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, n. 21, p. 5596-5602, 1958.

ODIAN, GEORGE "Principles of polymerization" A Wiley-Interscience Publication, 3ª Edição, 1991

PLADIS, P. ; KIPARESSIDES, C. A comprehensive model for the calculation of molecular weight – long – chain branching distribution in free radical polymerizations. **Chem. Eng. Sci.**, v. 53, n. 18, p. 3315-3333, 1998.

SRINEVAS, T. ; SERAKUMAR, S. ; GRUPTA, S. K. ; SARAF, D. N. Free radical polymerization associated with the Trommsdorff effect under semi-batch reactor conditions II: experimental responses to step changes in temperature. **Polym. Eng. and Sci.**, v. 36, n. 3, 1996.

TONGE, M. P. ; STUBBS, J. M. ; SUNDBERG, D. C. ; GILBERT, R. G. Penetrant diffusion in poly (methyl methacrylate) near T_g : dependence on temperature and polymer weight fraction. **Polymer**, v. 41, p. 3659-3670, 2000.

VILLALOBOS, M. A. ; HAMIELEC, A. E. ; WOOD, P. E. Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the presence of n-pentane. An Evaluation of monofunctional and bifunctional initiator. **J. of Appl. Polym. Sci.**, v. 50 , p 327-343, 1993.

VRENTAS, J. S. Diffusion in polymer – solvent systems: II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature concentration and molecular weight. **J. of Polym. Sci. Polym. edition**, v. 15, p. 417-439, 1977.

7- APÊNDICES

Apêndice 1

Comparação resumida das cinco técnicas de polimerização

Tabela A.1 Comparação das cinco técnicas de polimerização

Técnicas	Vantagens	Desvantagens
<i>Polimerização em massa</i>	<p>Técnica simples</p> <p>Contaminação mínima</p> <p>Propriedades ópticas excelentes</p> <p>Propriedades elétricas excelentes</p> <p>O polímeros se obtém diretamente</p> <p>O polímero se pode usar diretamente</p> <p>Equipamento simples</p>	<p>Reação exotérmica, nas poliadições</p> <p>Polimerização de controle difícil</p> <p>Velocidade de reação grande</p> <p>Temperatura alta</p> <p>Viscosidade grande</p> <p>Agitação difícil</p> <p>Transferência de calor difícil</p> <p>Remoção de calor difícil</p> <p>Controle de temperatura difícil</p> <p>Condições de reação sem uniformidade</p> <p>estequiometria entre comonômeros necessária, nas policondensações</p> <p>Remoção do produto secundário necessária, nas policondensações</p> <p>Reciclagem de parte do monômero pode ser necessária</p> <p>Distribuição ampla de pesos moleculares</p> <p>Purificação por dissolução e precipitação pode ser necessária</p> <p>Redução a partículas pequenas necessária</p>

<i>Polimerização em solução</i>	<p>Viscosidade controlável</p> <p>agitação fácil</p> <p>temperatura média</p> <p>transferência de calor fácil</p> <p>controle de temperatura fácil</p> <p>remoção de calor fácil</p> <p>o polímero em solução se pode usar diretamente</p>	<p>O solvente: diminui a velocidade de reação, pode provocar reações de transferência, pode ser combustível, explosivo, tóxico, poluente ambiental, deve ser recuperado (reciclado)</p> <p>Estequiometria entre comonômeros necessária, nas policondensações</p> <p>Remoção do produto secundário necessária, nas policondensações</p> <p>Peso molecular não muito elevado</p> <p>Não é boa técnica para polímeros sólidos</p> <p>Para usar o polímero sólido, há necessidade de destilar o solvente</p> <p>Remoção de solvente e iniciador ou catalisador difíceis</p> <p>Equipamento caro (processo contínuo)</p>
<i>Polimerização em suspensão</i>	<p>Viscosidade pequena</p> <p>Agitação fácil</p> <p>Temperatura baixa</p> <p>Transferência de calor muito fácil</p> <p>Remoção de calor muito fácil</p> <p>Controle de temperatura muito fácil</p> <p>Conversão alta</p> <p>Peso molecular muito elevado e homogêneo</p> <p>O polímero, em forma de pérolas, pode ser usado diretamente</p> <p>Equipamento simples</p>	<p>Agitação intensa e contínua</p> <p>Contaminação com estabilizantes possível</p> <p>Controle difícil do tamanho de partículas</p> <p>É necessário filtrar, lavar, secar</p>

<i>Polimerização em emulsão</i>	Viscosidade pequena Agitação fácil Temperatura baixa Transferência de calor muito fácil Remoção de calor muito fácil Controle de temperatura muito fácil Velocidade de reação grande Conversão alta Peso molecular muito elevado e homogêneo As emulsões podem ser usadas diretamente	"Emulsão" muito contaminada Para usar o polímero sólido, é preciso coagular, filtrar, lavar, secar Polímero sólido também contaminado
<i>Polimerização interfacial</i>	Possibilidade de obtenção de polímeros instáveis ao calor Possibilidade de obtenção de fibras insolúveis e infusíveis Temperatura ambiente Reação rápida não é reação de equilíbrio Estequiometria entre comonômeros desnecessária Remoção do produto secundário desnecessária Pureza dos monômeros desnecessária Peso molecular elevado Equipamento simples	Monômeros (di-haletos de diácidos) caros O solvente deve ser recuperado (reciclado)

Comparação mais detalhada entre as técnicas de emulsão e suspensão

emulsão: a polimerização em emulsão começa com água, monômero, emulsificante e um iniciador solúvel em água, com o monômero estando presente em grandes gotas e inchando as micelas, que são formadas pelo emulsificante. A polimerização resulta na formação de uma nova fase, polimérica, composta por

pequenas partículas de polímero e monômero, e estabilizadas pelo emulsificante. O locus de polimerização está nas partículas e não nas gotas de monômero.

suspensão: a polimerização em suspensão começa com água, monômero, estabilizante e um iniciador solúvel em óleo, com o monômero estando presente em grandes gotas. Neste caso, o locus de polimerização está nas grandes gotas de monômero, que se tornam a fase polimérica com o transcorrer da reação.

sistema	raio típico da partícula	tamanho da gota	Iniciador	fase contínua	fase polimérica
emulsão	50-300 nm	≈ 1-10 μ m	solúvel em água	água	inicialmente nula, partículas de polímero inchadas por monômeros
suspensão	≥ 1 μ m	≈ 1-500 μ m	solúvel em água	água	monômero mais polímero formado nas gotas pré existentes

Vantagens da emulsão:

- reduz a carga térmica, pois o calor gerado pode ser facilmente dissipado na fase aquosa e removido com trocadores de calor, devido à menor viscosidade do meio (emulsões têm viscosidade menor que soluções);
- taxa de polimerização é usualmente muito maior que nos processos em solução ou massa;
- como o peso molecular é muito elevado na ausência de agentes de transferência de cadeia, o peso molecular pode ser facilmente controlado pela adição de agentes de transferência de cadeia, sendo assim possível controlar as propriedades do produto final (resistência mecânica e temperatura mínima de formação de filme);
- processo de polimerização utiliza a água como meio contínuo, minimizando os riscos de incêndio e de efeitos tóxicos, aumentando assim a segurança da operação;

- polímero formado tem normalmente um peso molecular consideravelmente maior do que em solução ou massa, e tem também uma distribuição de pesos moleculares diferentes, a depender do número médio de radicais por partícula. Se os mecanismos de terminação predominarem em relação aos mecanismos de transferência, e se o número médio de radicais nas partículas será considerável e as distribuições apresentarão índices de polidispersão mais elevados;
- polímero é formado como látex, sendo de mais fácil manuseio, e muito mais adequado para a produção de tintas e adesivos (que são vendidos como emulsões) e de polímeros finamente divididos e com alto peso molecular;
- polimerização em emulsão pode ser realizada a altas conversões, minimizando problemas com o monômero residual e maximizando a eficiência do processo;
- produção de partículas estruturadas do tipo core-shell, o que gera diferentes características morfológicas do produto final, aumentando as possibilidades de aplicação do produto.

Desvantagens da emulsão:

- látex formado geralmente contém uma grande quantidade de emulsificante e iniciador decomposto, que são freqüentemente difíceis (ou caros) de remover. Estes compostos normalmente presentes no látex polimérico podem ser responsáveis por qualidades indesejadas no produto, tais como uma coloração indesejável;
- podem ocorrer incrustações dificultando a manutenção da eficiência da troca de calor (especialmente em processos contínuos), e a formação de coágulo, devido à perda parcial da estabilidade da emulsão;
- quando o produto final desejado não tem a forma de emulsão, é necessário um processo de separação do polímero da água, como coagulação e posterior retirada da água, o que aumenta os custos de produção;

- como o processo de polimerização é em meio heterogêneo e envolve pelo menos duas fases, os mecanismos são extremamente complexos, e por isto ainda não estão totalmente elucidados.

Vantagens da suspensão:

- mais fácil remoção de calor e controle de temperatura (comparada à polimerização em massa e solução);
- menor viscosidade (comparada à polimerização em massa e solução);
- menor nível de impurezas (comparada à polimerização em massa e solução);
- menor custo de separação (comparada à polimerização em massa e solução);
- produto final em uma forma particulada (comparada à polimerização em massa e solução);

Desvantagens da suspensão

- taxas de polimerização são muito menores, devido ao fato da cinética ser aproximadamente a mesma da polimerização em massa, requerendo tempos muito maiores de reação (comparada à polimerização solução);
- menor produtividade para a mesma capacidade do reator (comparada à polimerização em massa);
- dificuldade de manutenção da estabilidade da suspensão;
- não há nenhum processo comercial operando em contínuo;
- dificuldade no controle das propriedades do polímero final (ex. composição do copolímero). A operação em batelada alimentada é mais difícil com a suspensão em relação à emulsão devido ao fato da área interfacial (partícula/água) ser muito menor;
- incrustação nas paredes do reator, agitadores e outras superfícies.

Apêndice 2

Método das diferenças finitas

O objetivo do método das diferenças finitas é transformar um problema composto por equações diferenciais em um problema formado por equações algébricas. O primeiro passo nesta direção é a chamada discretização do domínio da variável independente. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em um certo número de subdomínios. Para um domínio semi-infinito, existem infinitos subdomínios. Quando o domínio é finito, o número de subdomínios também o é, digamos que seja J . Em qualquer caso, estipulam-se os pontos que delimitem os subdomínios, que, no caso de um domínio finito, são iguais a $(J+1)$ em número.

O segundo passo é gerar aproximações para as derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais, nos pontos discretos x_j (ou t_j), isto é, obter \dot{y}_j e \ddot{y}_j , utilizando apenas os valores de y nestes pontos discretos, y_j .

Finalmente, aplicam-se as equações diferenciais ordinárias aos pontos discretos x_j , substituindo as aproximações obtidas para \dot{y}_j e \ddot{y}_j . Isto gera sistemas de equações algébricas na forma:

$f(y_i) = 0$, onde f é um vetor de equações algébricas que depende dos valores desconhecidos y_j , sendo que esta dependência varia conforme o tipo de problema, de contorno ou inicial.

Ficam claras agora, duas características do método de diferenças finitas: a aplicação das equações diferenciais é local, isto é, em cada ponto x_j (ou t_j), e a solução obtida é composta por um conjunto enumerável de pontos onde os valores da solução são conhecidos.

Os métodos BDF ("*Backward Differentiation Formula*") são métodos de múltiplos pontos, pois procuram aumentar a ordem da aproximação através de informação obtida em pontos anteriores, utilizando também, fórmulas de

diferenças finitas para trás. Entretanto, os métodos BDF aproximam o próprio valor de y_{j+1} na forma geral de uma equação (ou sistema) algébrico-diferencial, obtendo-se

$F(t_{j+1}, y_{j+1}, y_{j+1}^{(k)}) = 0$, onde $y_{j+1}^{(k)}$ é uma aproximação de ordem k para y_{j+1} , que utiliza k pontos anteriores, sendo obtida a partir de valores de y_i , $i = j+1, j, \dots, j-k+1$. A presença do valor de y_{j+1} torna o método implícito.

Os métodos BDF tem boa estabilidade podendo ser utilizados para sistemas com rigidez numérica, como pode-se observar no problema em questão. Devido a isto, são usualmente, preferidos aos métodos de múltiplos pontos de Adams.

Apêndice 3

Algumas constantes cinéticas utilizadas para homopolimerização de Metacrilato de Metila e Estireno

Artigo de Ross e Laurence (1977)

$$f_o = 0,50 \text{ (AIBN)}$$

$$k_d = 1,69 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-30000/R \cdot T)$$

$$k_{po} = 4,92 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4353/R \cdot T)$$

$$k_{tr} = 9,8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-701/RT)$$

$$k_f = 0,043$$

$$k_{fs} = 0,091$$

Artigo de Ray, Saraf e Gupta (1995)

$$f_o = 0,52997 \text{ (AIBN)}$$

$$k_d = 1,053 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-3,068 \cdot 10^4/R \cdot T)$$

$$k_{po} = 4,917 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4,3518 \cdot 10^3/R \cdot T)$$

$$k_{to} = 9,8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-701.5025/RT)$$

$$k_f = 0,043$$

$$k_{fs} = 0,091$$

Artigo de Tefera et al. (1997)

$$f_o = 0,63 \text{ (AIBN)}$$

$$k_d = 2,8 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-15685/T)$$

$$k_{po} = 4,9 \cdot 10^5 \cdot \exp(-2190/T)$$

$$k_{to} = 9,8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-353/T)$$

$$k_f = 2,324 \cdot 10^8 \cdot \exp(-9218/T)$$

Artigo de Achilias e Kiparissides (1992)

$$f_o = 0,58 \text{ (AIBN)}$$

$$k_d = 0,10533 \cdot 10^{16} \cdot \exp(-30660/R \cdot T)$$

$$k_{po} = 4,9167 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4353/R \cdot T)$$

$$k_{t0} = 9,8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-701/R \cdot T)$$

$$k_f = 15800136 \cdot \exp(-13880/R \cdot T)$$

Dados cinéticos para homopolimerização de estireno

Artigo de Chen (1989)

$$k_d = 2,019 \cdot 10^1 \cdot \exp(-13,810/T_r), \text{ m}^3/(\text{kg})^2 \text{ (s)}$$

$$k_p = 1,009 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3557/T_r), \text{ m}^3/(\text{kg})^2 \text{ (s)}$$

$$(k_{tc})_0 = 1,205 \cdot 10^7 \cdot \exp(-844/T_r), \text{ m}^3/(\text{kg})^2 \text{ (s)}$$

$$k_{tc}/(k_{tc})_0 = \exp[-2 \cdot (A_1 \cdot w_p + A_2 \cdot w_p^2 + A_3 \cdot w_p^3)]$$

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \cdot 10^{-3} \cdot T_r$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \cdot 10^{-2} \cdot T_r$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \cdot 10^{-3} \cdot T_r$$

$$k_f = 2,218 \cdot 10^4 \cdot \exp(-6377/T_r), \text{ m}^3/(\text{kg})^2 \text{ (s)}$$

8 - TRABALHO EXTRA

Trabalho extra

Estudo do solvente

As reações de polimerização em solução ocorrem na presença de um solvente, que torna a reação mais lenta, levando a um controle mais fácil das propriedades desejadas. Estes solventes, por sua vez, são geralmente tóxicos ou agressivos ao meio ambiente. A quantidade a ser utilizada está intimamente ligada ao tipo de polímero que está sendo formado e à intensidade do efeito gel. Acreditou-se ser importante o estudo não só do efeito do solvente sobre a cinética da reação de polimerização, como o impacto causado sobre o ambiente, notadamente em seu descarte e reciclo. Como caso estudo, utilizou-se o poli(metacrilato de metila), em função do diferente grau de auto aceleração que apresenta.

Tendo em vista que, durante pesquisas na literatura, basicamente três solventes foram encontrados em maior número sendo, benzeno, tolueno e acetato de etila, e estes foram os solventes estudados.

Introdução

O efeito gel é também conhecido como efeito Trommsdorff ou auto aceleração, é um fenômeno que envolve uma aceleração distinta da taxa de polimerização e ocorre durante a reação a medida que a concentração de polímero aumenta. A transição entre a cinética normal e a auto aceleração é bem acentuada, e agravada pela taxa de geração de calor que pode causar um aumento da temperatura na mistura reacional e o conseqüente aumento ainda maior da taxa de polimerização.

Segundo Benson e North (1959), a taxa de terminação é controlada por difusão mesmo a zero de conversão. Os mesmos autores sugerem que a constante média de terminação deve ser proporcional a difusividade dos radicais. Segundo também Chui et al. (1983), o processo de terminação se divide em três etapas: inicialmente dois radicais separados no espaço se movem em direção um

do outro, estes orientam suas terminações radicalares através da difusão segmental e só então reagem para que haja a terminação, podendo esta ocorrer por desproporcionamento ou combinação. De acordo com Trommsdorff et al. (1947) apud Marten e Hamielec (1982) e Schultz e Harbroth (1947) a alta viscosidade da solução causa a diminuição da constante da taxa de terminação.

Um retardamento do início deste efeito gel pode ser obtido pela adição de uma quantidade maior de iniciador ou solvente, a fim de se obter um peso molecular menor.

Muitos estudos são encontrados em literatura com relação ao efeito do solvente no decorrer da polimerização. Em Zielinski e Duda (1992), foi estudado o coeficiente de difusão para o par polímero/solvente e foram utilizados solventes como acetona, benzeno, etilbenzeno, tolueno e muitos outros. Em Wolff e Bos (1997), para estudar a distribuição de peso molecular em reações de polimerização via radical livre para o caso do poliestireno, utilizou-se um agente de transferência de cadeia. Esse agente foi o 1-butanotiol, ($C_4H_{10}S$). Em Schmidt e Ray (1981), para polimerização de metacrilato de metila utilizou-se acetato de etila como solvente.

Isto posto, pode-se identificar os principais problemas do sistema reacional, tendo em vista que a difusão dos reagentes no meio é fundamental na conversão química. A natureza do solvente torna-se ponto crucial neste sistema; outro item relevante é o manuseio do solvente após a batelada. Sobre isto será tratado este capítulo.

Como a maior parte dos poluentes atmosféricos reagem com o vapor de água na atmosfera e volta à superfície sob a forma de chuvas, contaminando, pela absorção do solo os lençóis subterrâneos, a utilização de solventes menos agressivos e mais facilmente tratáveis, ou mais reutilizáveis é de extrema importância para a diminuição da contaminação das águas. Os rios geralmente conseguem “diluir” uma certa quantidade de poluentes químicos, mas se estas quantidades forem ultrapassadas, desenvolve-se no rio algas verde-azuladas, que fazem cheirar mal. Estas bactérias se reproduzem rapidamente e vão roubando todo o oxigênio da água. Sem oxigênio, os peixes vão morrendo aos poucos, e toda vida no rio vai deixando de existir, morrendo inclusive as bactérias.

As análises deste trabalho calçar-se-á na análise de custo de processamento, toxicidade e desempenho na reação.

A polimerização considerada neste capítulo ocorre via radical livre e o reator utilizado estará operando em regime batelada, considerando sistema isotérmico e mistura perfeita. O modelo cinético é uma junção do proposto por Bamford, et al. (1958) e o utilizado por Louie et al. (1985), que consideram a transferência de cadeia para o solvente e monômero.

Para o efeito gel, foi utilizado o modelo de Ross e Laurence (1976), onde as taxas de propagação e terminação tomam uma forma especial, como mostrado abaixo:

$$k_p = k_{p_0} \cdot g_p$$
$$k_t = k_{t_0} \cdot g_t$$

onde, g_p e g_t são funções da temperatura e composição do reator e tem seus valores diminuindo a medida que ocorre a reação, devido as limitações da difusão causadas a medida que a temperatura vai se aproximando da temperatura de transição vítrea. No modelo, o autor considera que a transição vítrea ocorre a um volume livre de 0,025, o que é uma boa aproximação para um grande número de sistemas poliméricos.

Impacto Ambiental e Econômico

Definição das alternativas: para este processo, as alternativas quanto ao solvente utilizado são: tolueno, benzeno e acetato de etila. É evidente que a quantificação do impacto ambiental é infinitamente mais subjetiva que a quantificação do impacto econômico. Assim, foi escolhido um parâmetro de impacto ambiental não apenas qualitativo (toxicologia, patologia, etc...), mas quantitativo, a saber, 0,10; 0,30 e 0,50 em fração volumétrica de cada solvente, objetivando uma conversão da ordem de 90-100%.

Este parâmetro está explicitado na tabela seguinte:

Tabela E.1: Propriedades dos solventes

Solventes	Propriedades e riscos a saúde
Acetato de etila	Pode causar um efeito na pele quando ocorrer uma exposição muito intensa. Quando uma exposição intensa e por longo período pode causar tontura e até desmaios. Repetido contato com a pele causa ressecamento e descamação da pele. Causa irritação no nariz e garganta.
Benzeno	Sua manipulação exige muito cuidado pois, é um solvente cancerígeno. Irrita os olhos, é um agente secante e descamador da pele, causa vertigem, dor de cabeça, vômito. Convulsões, coma ou morte súbita por parada cardíaca podem ocorrer quando os indivíduos estão expostos a uma grande quantidade.
Tolueno	As propriedades narcóticas e neurológicas do tolueno são os principais riscos à saúde. Concentrações elevadas do vapor do tolueno podem causar vertigem, sonolência e inconsciência. A exposição profissional prolongada pode ocasionar transtornos no sistema nervoso central. Há registros de morte por exposição acidental durante o trabalho

Por outro lado, o impacto econômico também deve ser levado em conta. Assim, o custo desses solventes se faz relevante, na medida em que, após a batelada sobra uma quantidade de solvente e este pode ser reaproveitado. Entretanto, pode-se embutir um custo de processo de separação que neste caso específico é muito oneroso. A seguir os custos unitários de cada solvente utilizado são apresentados.

Tabela E.2: Custos dos solventes

Componentes	Preço £ / ton
Benzeno	230,00
Tolueno	175,00
Acetato de etila	490,00
Metil metacrilato	1000,00
Conversão	1£ = 1,60 US\$

Fonte: Chemical Cost Guide UK (14 Jun)

O custo de manutenção do evaporador foi estimado em 800 US\$ / 1000 gal (Aires e Newton, 1955). O custo total foi calculado segundo as equações:

$$\left. \begin{aligned} C_s &= m_s \cdot \text{preço (US\$ / ton)} \\ C_{sep} &= \alpha \cdot \text{vol.solvente} \end{aligned} \right\} C_{us} = C_s + C_{sep}$$

onde: C_s = custo de solvente, m_s = massa de solvente utilizada, C_{sep} = custo do separador, α = custo de manutenção e vol.solvente = volume do solvente.

Resultados e Discussões

As simulações foram feitas seguindo dados cinéticos obtidos por Louie et al. (1985).

A simulação foi realizada visando um maior rendimento da reação, um impacto ambiental o menor possível e, obter um polímero com boas qualidades de forma que, se a sua utilização em massa for necessária não haja um custo muito alto da remoção do solvente. Fez-se uso de um programa em Fortran desenvolvido pelos autores que se utiliza de um método numérico para resolução do sistema de equações. Em pesquisas a empresas que mantêm páginas na internet obteve-se que a polimerização do metacrilato de metila é realizada a temperatura ambiente.

As simulações foram conduzidas a temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$), sendo que esta se manteve fixa durante toda simulação. Os solventes foram testados a várias frações volumétricas que variaram de 0,05 a 0,50

Os primeiros testes foram feitos com frações de 0,10, 0,30 e 0,50 para todos os solvente em um período de 24 horas e obtive-se os gráficos de conversão.

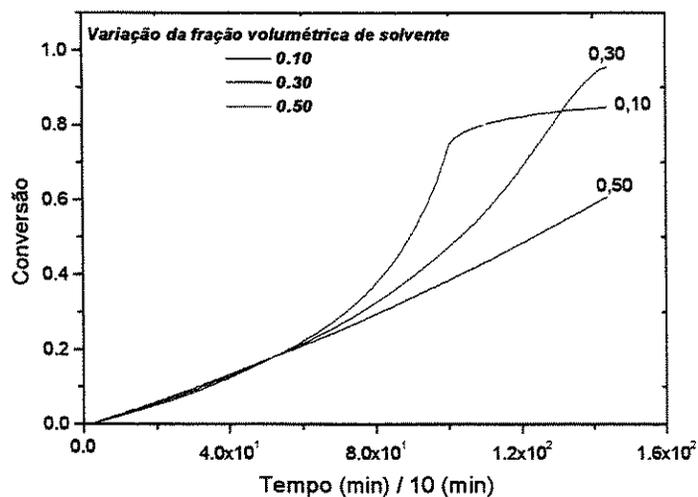
Acetato de etila:

Figura E.1 Gráfico de conversão para três frações volumétricas diferentes de solvente acetato de etila

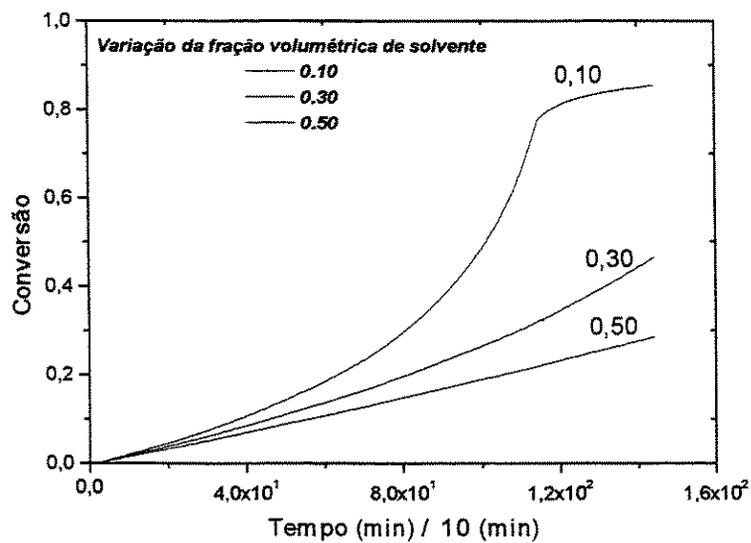
Benzeno:

Figura E.2 Curva de conversão em função do tempo para três frações volumétricas de solvente benzeno

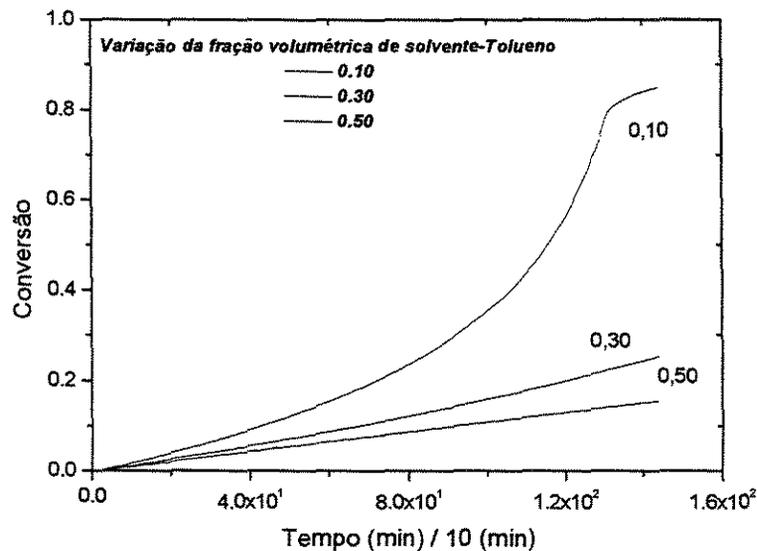
Tolueno:

Figura E.3 Curvas de conversão em função do tempo para três vazões volumétricas diferentes de solvente tolueno

O que se mostra bastante interessante é o fato de que não se considera a transferência de cadeia para o solvente, o que leva ao fato de que a atuação do solvente é apenas relacionada à diluição da mistura.

Com o objetivo de uma melhor visualização do comportamento que diferentes solventes e frações causam na reação, traçou-se o seguinte gráfico:

Comparação entre os solventes

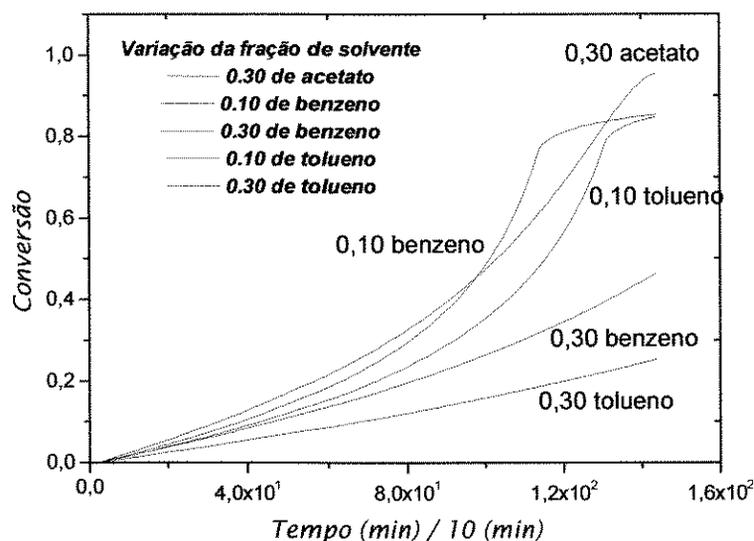


Figura E.4 Comparação entre frações volumétricas de diferentes solvente

Como pode ser observado, o acetato provoca um retardamento do efeito gel mas, a um certo tempo limitado, ele conduz a uma conversão alta, enquanto o benzeno e tolueno com a mesma fração de solvente retardam muito a reação, tendo conversões muito baixas no período de 24 horas. Para uma comparação ainda melhor, muitos testes foram feitos com o objetivo de determinar qual a fração dos solventes; benzeno e tolueno, que conduzem a um resultado com uma conversão próxima a obtida pelo acetato. O gráfico a seguir foi o resultado de vários testes para determinar a fração ideal dos solventes.

Frações volumétricas encontradas de cada solvente

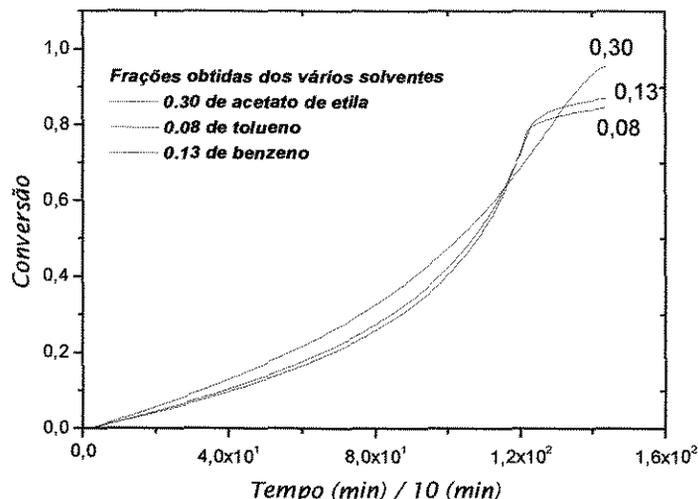


Figura E.5 As curvas de conversão pelo tempo mostram as frações volumétricas de tolueno e benzeno necessárias para se obter uma conversão próxima a da obtida pela utilização de 0,30 em fração volumétrica de acetato de etila.

Como mostrado no gráfico, a conversão de benzeno e tolueno não possuem a tendência de atingir um valor próximo ao obtido pelo acetato de etila. Este solvente mostrou uma curva suave na região mais propícia à ocorrência do efeito gel, que se inicia num valor aproximado de 30% de conversão.

Uma das explicações é a de que o acetato é o solvente mais polar dos três. Como o polímero é apolar, este solvente atua como um facilitador a difusão porém, não com a intensidade que pode ser observada por aqueles que possuem a mesma polaridade do polímero. O benzeno e o tolueno, ficam tão 'ligados' ao polímero que retardam por um tempo muito longo a reação, fazendo com que em um período de 24 horas se atinja uma conversão não muito alta.

Lançando mão das simulações numéricas, chegou-se aos resultados resumidos no quadro seguinte.

Tabela E.3. Massa utilizada e custo final

Fração volumétrica utilizada	Solvente	Massa (g)	Volume (l)	Custo total final US\$
0,30	Acetato de etila	$0,89619 \cdot 10^2$	0,15	28,6393
0,13	Benzeno	$0,392271 \cdot 10^2$	$0,650228 \cdot 10^{-1}$	12,3997
0,08	Tolueno	$0,245447 \cdot 10^2$	$0,40012 \cdot 10^{-1}$	7,6283

Através de uma análise dos limites permitidos de cada constituinte nas águas de *classe especial*, que são destinadas: ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção; e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, obtivemos, segundo Resolução CONAMA N°20, de 18 de junho de 1986, índices limites das substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos). Encontramos dados apenas para Benzeno, onde seu teor máximo é de 0.01mg/l e para o Tolueno, onde este limite é de $0.4 \cdot 10^{-3}$ (Fonte: www.epa.gov). O acetato de etila possui este fator como positivo pois, não está incluído como substâncias potencialmente prejudiciais.

Outra análise de custo foi feita, onde foi considerada a massa total de monômero que é colocada no reator para reagir, o custo desta matéria-prima e o quanto de polímero que foi gerado, além do custo adicional causado pela temperatura de ebulição do solvente, ou seja, quanto maior a temperatura de ebulição do solvente maior o custo de operação do equipamento. A tabela E.4 abaixo mostra qual o comportamento obtido em cada polimerização.

Tabela E.4 Análise das massas usadas de monômero e produção de polímero.

Solventes	Ponto de ebulição (°C)	Massa de monômero (g)		Massa de Polímero (g)	Massa de Solvente
		<i>inicial</i>	<i>Final</i>		
Acetato de etila	77,10	327,300	14,134	313,930	89,227
Benzeno	80,10	407,000	52,000	355,290	39,227
Tolueno	110,0	430,000	66,000	364,870	24,545

Tendo o conhecimento de que a poluição das águas tem sido um problema atual que afeta toda população, este trabalho buscou desenvolver um programa computacional que possibilite o estudo de possíveis solventes usados em reatores poliméricos, a fim de possibilitar a escolha de um solvente menos agressivo ao meio ambiente.

Baseado nos dados apresentados, verifica-se que, para o caso estudo escolhido, o acetato de etila como solvente é o que apresenta menores danos. A análise dos custos mostrou que este solvente é também o que gera um custo unitário maior, porém um custo de reciclagem menor, devido ao seu menor ponto

de ebulição. Apesar de necessitar de uma fração volumétrica maior de solvente, menos monômero é alimentado no reator e uma conversão maior de monômero a polímero é obtida. Este solvente apresentou também uma suavização da curva na região onde ocorre o efeito gel, facilitando a agitação e proporcionando condições de operação mais facilmente controláveis.