

9104 08008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO TERMO E FOTO-INICIADA DA RESINA DI-CARBONATO DI-ALILA DO ETILENO GLICOL PARA A PRODUÇÃO DE LENTES OFTÁLMICAS

Autor: Fábio Marcelo Souza Brogna

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

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

Campinas – São Paulo

Dezembro de 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	T/ UNICAMP
	B786m
V.º	
TÍTULO	47706
PROC.	837102
C.º	D <input checked="" type="checkbox"/>
POR.º	R\$ 11,00
DATA	08-02-02
N.º CPD	

CM00162953-9

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

B786m Brogna, Fábio Marcelo Souza.
Modelagem e simulação da polimerização termo e foto-iniciada da resina di-carbonato di-alila do etileno glicol para a produção de lentes oftálmicas / Fábio Marcelo Souza Brogna.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

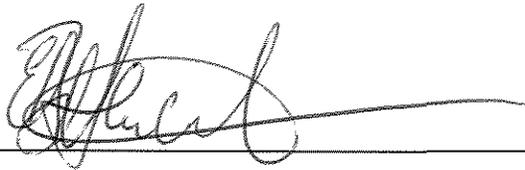
Orientador: Sergio Persio Ravagnani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Simulação (Computadores). 2. Modelos matematicos. 3. Lentes. 4. Polimerização. 5. Polímeros.
I. Ravagnani, Sergio Persio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese defendida e aprovada em 17 de Dezembro de 2001 pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Prof. Dr. Edison Bittencourt



Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Fábio Marcelo Souza Brogna e aprovada pela comissão julgadora em 17 de dezembro de 2001.



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Aos meus pais, Gerson e Dirce.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani pela orientação, paciência e sobretudo pela amizade presentes durante a realização deste trabalho.

À minha família pelo incentivo, apoio e carinho.

Ao pessoal do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (alunos, professores e funcionários), pela amizade, companheirismo e pelo excelente ambiente de trabalho.

À Zaida, à Andréa e ao Harold, pelas valiosas discussões sobre este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Aos amigos.

A todos que valorizam o trabalho científico e lutam pela manutenção da universidade pública.

Eu não concordo com uma só palavra do que dizeis, mas defenderei até a morte o vosso direito de dizê-las.

VOLTAIRE

SUMÁRIO

RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
NOMENCLATURA	xvii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 - Polimerização em molde do CR-39	6
2.2 - Polimerização foto-iniciada	9
2.3 - Cinética química da polimerização em cadeia	10
2.3.1 - Expressão da taxa de reação	12
2.3.1.1 - Iniciação com dissociação térmica do iniciador	13
2.3.2.2 - Iniciação com dissociação fotoquímica do iniciador	14
2.3.2 - Auto-aceleração	16
2.3.2.1 - Terminação controlada por difusão	16
2.3.2.2 - Efeitos das condições de reação	18
2.3.2.3 - Dependência da taxa de polimerização com o iniciador	18
3 - MÉTODOS MATEMÁTICOS	21
3.1 - Método da Colocação Ortogonal	21
3.1.1 - Colocação ortogonal em problemas com simetria	24
3.2 - Método de Runge-Kutta Semi-implícito	26
4 - MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DA RESINA DADC PARA A PRODUÇÃO DE LENTES OFTÁLMICAS	29
4.1 - Interpretação física do processo foto-iniciado	29
4.2 - Interpretação física do processo com iniciação térmica	30
4.3 - Equação do balanço de energia	30
4.4 - Equação do balanço de massa	32
4.4.1 - Foto-iniciação	33
4.4.2 - Iniciação térmica	35
4.5 - Resolução das equações do modelo	36
4.5.1 - Aplicação da colocação ortogonal nas equações do modelo	37
4.6 - Cálculo do coeficiente de troca térmica convectiva e origem das constantes dos modelos	39
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 - Análise dos métodos matemáticos utilizados para o modelo termo-iniciado	41
5.2 - Simulação e estudo dos parâmetros que influenciam a polimerização termo-iniciada	47

5.2.1 – Estudo da influência da temperatura isotérmica do meio externo ao molde _____	48
5.2.2 – Estudo da influência da temperatura inicial da mistura monômero-iniciador _____	55
5.2.3 – Estudo da influência da velocidade do fluido _____	57
5.2.4 – Estudo da influência da espessura da lente _____	63
5.2.5 – Perfil de temperatura modificado durante a polimerização _____	68
5.3 – Análise dos métodos matemáticos utilizados para o modelo foto-iniciado _____	70
5.4 – Simulação e estudo dos parâmetros que influenciam a polimerização foto-iniciada _____	71
5.4.1 – Estudo da influência da temperatura do ar de resfriamento _____	71
5.4.2 – Estudo da influência da velocidade do ar de resfriamento _____	76
5.4.3 – Estudo da influência espessura da lente _____	80
5.4.4 – Estudo da intensidade de luz absorvida _____	82
6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES _____	89
6.1 - Conclusões _____	89
6.2 – Sugestões _____	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	91
ANEXO 1: CONSTANTES DOS MODELOS _____	97

RESUMO

Os estudos relacionados ao processo de fabricação de lentes oftálmicas utilizando a resina di-carbonato di-alila do etileno glicol indicam que a taxa de remoção do calor gerado pela reação altamente exotérmica é um fator limitante para a obtenção de lentes de boa qualidade. Assim, o conhecimento dos perfis de temperatura e de conversão no interior do material durante da polimerização torna-se importante para a otimização do processo.

Com o objetivo de se encontrarem as condições ótimas do processo reduzindo-se a necessidade de dispendiosos testes em laboratório, apresentam-se neste trabalho modelagens matemáticas deste processo, enfocando a reação de polimerização com iniciação térmica e foto-induzida. As equações que descrevem os modelos são baseadas nas velocidades das reações químicas, nos balanços de massa das espécies reagindo e na transferência de calor axial no molde de polimerização da lente.

Os sistemas de equações matemáticas dos modelos foram resolvidos com a aplicação do Método da Colocação Ortogonal, que discretiza a variável espacial e do Método de Runge-Kutta Semi-implícito, que integra as equações na dimensão tempo. Os resultados obtidos com as simulações apresentam comportamento coerente com os encontrados na literatura, demonstrando a viabilidade dos modelos e métodos empregados.

ABSTRACT

The studies related to the process of production of ophthalmic lenses using diethylene glycol bis(allyl carbonate) indicate that the rate of removal of the heat generated by the highly exothermic reaction is an important factor to avoid the defects in the final material. The knowledge of the temperature and conversion profiles within the material during the polymerization becomes important for the process optimization.

In order to optimize the process, this work reports mathematical modeling for the processes thermal and photo-induced polymerization. The equations that describe the models are based on the chemical reaction rates, reacting species mass balances, and axial heat transfer rate in the polymerization mold.

The Orthogonal Collocation Method, and the Semi-implicit Runge-Kutta Method solved the systems of equations. The obtained results present coherent behavior with the literature results.

NOMENCLATURA

a	Difusividade térmica do polímero
a'	Parâmetro do método de Runge-Kutta Semi-implícito definido na equação (3.36)
a_i	Coefficientes definidos na equação (3.12)
A_{ji}	Coefficientes matriciais para o cálculo da derivada primeira de acordo com o método da Colocação Ortogonal
b_2	Parâmetro do método de Runge-Kutta Semi-implícito definido na equação (3.37)
b_{31}	Parâmetro do método de Runge-Kutta Semi-implícito definido na equação (3.38)
b_{32}	Parâmetro do método de Runge-Kutta Semi-implícito definido na equação (3.39)
B_{ji}	Coefficientes matriciais para o cálculo do Laplaciano de acordo com o método da Colocação Ortogonal
C	Conversão de monômero
c	Porcentagem mássica de termo-iniciador
c_i	Coefficientes do polinômio utilizado no método da Colocação Ortogonal
C_{ji}	Coefficientes matriciais definidos na equação (3.24)
C_M	Concentração de monômero
C_p	Calor específico do polímero
C_{pf}	Calor específico do fluido externo ao molde de polimerização
d_i	Constantes definidas na equação (3.16)
D_{ji}	Coefficientes matriciais definidos pela equação (3.25)
e_{n+1}	Vetor diferença definido na equação (3.42)
f	Eficiência do iniciador
$f(x)$	Função genérica
H	Passo de integração
h	Coefficiente de troca térmica convectiva
I	Matriz identidade
I_a	Intensidade de luz absorvida
J	Jacobiano

k	Condutividade térmica do polímero
k_1	Vetor definido pela equação (3.32)
K_1	Constante cinética definida na equação (4.20)
k_2	Vetor definido pela equação (3.33)
k_3	Vetor definido pela equação (3.34)
K_3	Constante cinética definida na equação (4.21)
k_d	Constante cinética de dissociação
k_f	Condutividade térmica do fluido externo ao molde de polimerização
k_i	Constante cinética de iniciação
k_p	Constante cinética de propagação
k_t	Constante cinética de terminação
k_{tc}	Constante cinética de terminação por combinação
k_{td}	Constante cinética de terminação por desproporcionamento
L	Metade da espessura da lente
m	Porcentagem mássica de monômero
N	Número de pontos internos de colocação
Nu	Número de Nusselt para a transferência de calor na superfície do molde de polimerização
PC	Tolerância para os valores de temperatura no método de ajuste de passo de integração
$P_N(x)$	Polinômio definido pela equação (3.3)
Pr	Número de Prandtl para a transferência de calor na superfície do molde de polimerização
PT	Tolerância para os valores de temperatura no método de ajuste de passo de integração
q	Valor máximo assumido pela relação definida na equação (3.43)
Q_{ji}	Coefficientes matriciais definidos pela equação (3.23)
R	Constante universal dos gases
$R(x, y_N)$	Resíduo definido pela equação (3.4)
R_1	Parâmetro do método de Runge-Kutta Semi-implícito definido na equação (3.40)

R_2	Parâmetro do método de Runge-Kutta Semi-implícito definido na equação (3.41)
Re	Número de Reynolds
s	Fator aplicado na Colocação Ortogonal que define a geometria do sistema
t	Tempo
T_∞	Temperatura do meio externo ao molde de polimerização
T^+	Temperatura adimensionalizada
T_L	Temperatura na superfície da lente
u	Vetor de temperaturas e concentrações desconhecidas no modelo
u_{z^+}	Deriva parcial de primeira ordem das temperaturas e concentrações do vetor u
$u_{z^+z^+}$	Deriva parcial de segunda ordem das temperaturas e concentrações do vetor u
v	Velocidade do fluxo de fluido externo ao molde de polimerização
w_j	Função de ponderação
x	Variável independente
x_j	Pontos de colocação ou raízes do polinômio de maior grau
y_N	Polinômio definido na equação (3.2)
z	Posição axial na lente
z^+	Posição axial adimensionalizada na lente
Z_1	Fator pré-exponencial de Arrhenius
Z_3	Fator pré-exponencial de Arrhenius

LETRAS GREGAS

ρ	Densidade do polímero
α	Parâmetro do polinômio de Jacobi
β	Parâmetro do polinômio de Jacobi
∇^2	Laplaciano
ΔH_R	Calor de reação
ϵ	Tolerância para o método de ajuste de passo de integração
ϕ	Rendimento para a produção de radicais
γ	Fator multiplicador utilizado na equação cinética (4.14)

μ_f Viscosidade do fluido externo ao molde de polimerização
 ρ_f Densidade do fluido externo ao molde de polimerização

1 - INTRODUÇÃO

A resina di-carbonato di-alila do etileno glicol, DADC, conhecida também pelos nomes comerciais de CR-39 ou Nouryset 200, é amplamente utilizada na produção de lentes oftálmicas em molde, pois apresenta vantagens sobre o vidro e os plásticos acrílicos com relação à abrasão, ao peso específico e às propriedades mecânicas. Dentre suas aplicações destacam-se lentes corretivas, lentes para óculos de sol e de segurança.

Essa resina foi descoberta na década de 1940, durante a Segunda Guerra Mundial, entre uma série de outros polímeros estudados para a Força Aérea Norte-americana. Ela começou a ser utilizada na fabricação de lentes oftálmicas entre 1955 e 1960.

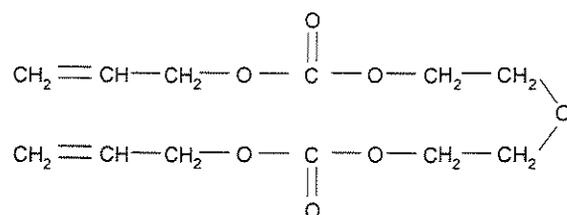


Figura 1.1 – Estrutura do monômero CR-39

Apesar de aplicada para este fim desde a década de 1950, poucos estudos foram realizados no campo da modelagem do processo de fabricação dessas lentes. A maioria dos trabalhos de modelagem enfoca a polimerização do CR-39 em nível microscópico, como o apresentado por PORTWOOD e STEJNY (1986a).

Até o presente momento, não se encontraram estudos envolvendo soluções matemáticas na determinação do perfil de conversão e de temperatura durante esse processo. LECAMP e colaboradores (1998, 1999) determinaram esses perfis para a polimerização de dimetacrilato para a produção de lentes oftálmicas.

Os estudos relacionados ao processo de polimerização das resinas DADC indicam que, especialmente nos materiais espessos, a taxa de remoção do calor

gerado pela reação altamente exotérmica é o fator limitante para a obtenção de lentes oftálmicas de boa qualidade, sem trincas e sem bolhas no interior da rede reticulada.

No processo convencional, utilizam-se termo-iniciadores para a geração dos radicais livres para a polimerização do CR-39. Os longos ciclos de tempo necessários para se evitarem defeitos nas lentes são inconvenientes deste tipo de iniciação. Por esse motivo, a foto-iniciação torna-se uma alternativa atraente, pois se obtêm lentes de boa qualidade em ciclos muito mais curtos.

Outra vantagem da foto-iniciação é a possibilidade de polimerização à temperatura ambiente ou menor, o que facilita a remoção do calor gerado; porém as altas taxas de reação proporcionadas por este método quando se utiliza iluminação intensa e o efeito exotérmico da reação podem causar defeitos no produto final.

No processo com termo-iniciação, se houver aquecimento excessivo, a reação ocorre mais rapidamente, aumentando a taxa de liberação de calor. As tensões criadas pela rápida cura causam fraturas na lente. Além disso, a alta temperatura de reação pode reduzir a eficiência do termo-iniciador (DIAL e colaboradores, 1955).

Portanto, o conhecimento do perfil de temperatura e de conversão no interior do material ao longo da polimerização é essencial para a otimização do processo, tanto termo quanto foto-iniciado. Entretanto, como a medida desses parâmetros durante a polimerização é praticamente impossível, a simulação torna-se importante.

Com o objetivo de se encontrarem as condições ótimas com simulação e sem a necessidade de longos e dispendiosos testes em laboratório, apresentam-se neste trabalho modelagens matemáticas que descrevem os fenômenos envolvidos no processo de cura de resinas DADC para a fabricação de lentes oftálmicas; são enfocadas polimerizações foto e termo-iniciadas.

A revisão bibliográfica é apresentada no capítulo 2, no qual se descreve o método de cura do CR-39 para a obtenção de lentes e faz-se uma breve discussão sobre a cinética de polimerização dessa resina.

No capítulo 3 são apresentados os métodos matemáticos utilizados para a resolução das equações dos modelos: método da Colocação Ortogonal e método de Runge-Kutta Semi-implícito, este aplicado com ajuste do passo de integração em cada iteração.

No capítulo 4 são apresentadas as modelagens matemáticas para a polimerização foto e termo-iniciada da resina DADC e as suas resoluções. As equações dos modelos baseiam-se nos balanços de energia e de massa do processo.

Com a solução das equações dos modelos, são obtidos os perfis de temperatura e conversão durante a polimerização. No capítulo 5 apresentam-se esses perfis e um estudo sobre os parâmetros que influenciam o processo.

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

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais ópticos, como as lentes oftálmicas, precisam ser transparentes e incolores. Resinas sintéticas transparentes têm estendido sua aplicação para a produção de lentes e substituído materiais inorgânicos devido à sua leveza, excelente resistência ao impacto, facilidade de coloração e processabilidade.

O mercado óptico brasileiro está consagrado com produtos em resina. Segundo dados da EMBRAPOL (2001), a parcela de participação deste tipo de material é expressiva, sendo de 79% em 1999 e chegando a 82% no ano 2000.

Algumas características são exigidas dessas resinas para a utilização na produção de lentes oftálmicas. Destaca-se, dentre essas, o índice de refração, o qual determina a espessura; materiais com alto índice de refração permitem a aplicação de uma lente mais fina e conseqüentemente mais leve. A resistência ao impacto também é uma vantagem importante das lentes de plástico quando comparadas às de vidro (MATSUDA e colaboradores, 1998).

O CR-39 apresenta considerável interesse comercial para a aplicação na produção de lentes oftálmicas de alta qualidade por ser altamente transparente, duro e resistente à abrasão (SANDLER e KARO, 1980). Outras características importantes dessa resina são leveza, boa resistência ao calor – propriedade relevante para as etapas de pós-processamento, quando pode ocorrer aumento da temperatura superficial devido a operações mecânicas como polimento e corte -, boa resistência ao impacto e boa estabilidade dimensional depois de curada. A facilidade de coloração dessas lentes também contribui para esse interesse comercial (YONEMORI, MASUI e NOSHIRO, 1991).

A proposta de simular o processo de polimerização do CR-39 através de modelagem matemática surgiu de trabalhos desenvolvidos nesta área no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, como o apresentado por LEÓN, TROCHMANN e BITTENCOURT (2001), no qual obtém-se uma redução significativa no tempo total de cura desta resina por meio de estudos para a otimização do processo.

2.1 - Polimerização em molde do CR-39

As lentes de CR-39 são geralmente polimerizadas dentro de moldes precisos de vidro envolvidos por uma gaxeta flexível, como mostrado em corte na Figura 2.1. A curvatura e a espessura dos moldes de vidro e a geometria da gaxeta são determinados pela aplicação final da lente.

A primeira etapa do processo de fabricação da lente é a mistura de uma pequena quantidade de um iniciador apropriado com o monômero líquido. A mistura é então armazenada a uma temperatura menor que a ambiente e depois filtrada antes de ser injetada na cavidade do molde – esta etapa é ilustrada na Figura 2.2. O molde é então colocado em um forno com convecção forçada que proporciona aquecimento a uma taxa controlada e pré-determinada. Durante o aquecimento, inicia-se a polimerização e o monômero é convertido em um polímero altamente reticulado. O material sofre uma redução de volume durante a cura, mudando o formato da cavidade do molde e alterando a geometria final da lente (GUNASEGARAM, BIDHENDI e MCCAFFREY, 2000).

Um sistema de aquecimento no qual o molde é imerso em água circulante, como o descrito em HUNGERFORD e MULLANE (1962), também pode ser utilizado na fabricação de lentes oftálmicas e pode oferecer vantagens devido ao maior coeficiente de troca térmica da água quando comparado ao do ar.

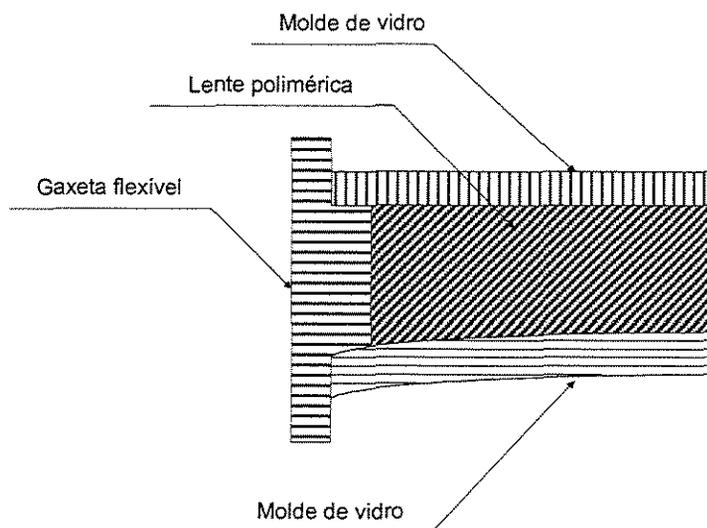


Figura 2.1 – Metade da seção do molde de polimerização (GUNASEGARAM, BIDHENDI e MCCAFFREY, 2000).

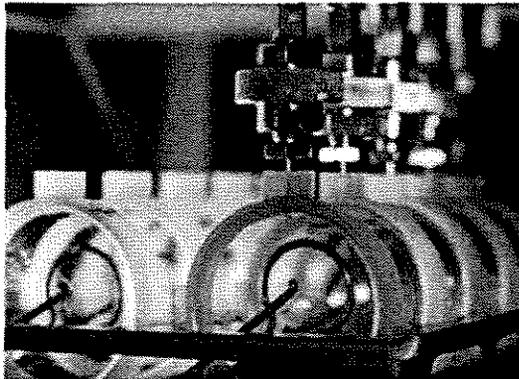


Figura 2.2 – Preenchimento dos moldes pela mistura a ser polimerizada (ZEISS, 2001).

O processo de polimerização envolve ligações tridimensionais formadas entre cadeias diferentes que terminam em uma única macromolécula. Durante esta transformação, o CR-39 passa por estado de gel e de borracha. O estado de gel acontece no início da formação da rede tridimensional, quando os segmentos das cadeias têm mobilidade suficiente para sustentar deformações como um material borrachoso. Com o aumento da conversão, a densidade da rede aumenta e a mobilidade, conseqüentemente, diminui. Neste ponto, quando os segmentos não são capazes de se reorganizarem suficientemente rápidos para acomodarem as deformações, o polímero atinge um estado vítreo.

O tempo total para a cura utilizando processos termo-iniciados pode alcançar 72 horas. A concentração de iniciador deve ser suficiente para uma conversão completa, pois a polimerização incompleta reduz a resistência ao calor e à abrasão devido ao efeito plastificante dos monômeros livres. Esse longo período é necessário por causa da natureza altamente exotérmica da reação, que é também mantida a temperaturas relativamente baixas para não prejudicar a qualidade das lentes. No final do processo, o polímero é removido do molde e exposto à temperatura elevada para reduzir as tensões.

Durante a maior parte do processo de cura do CR-39, a taxa global de polimerização é controlada pela etapa de iniciação e, em particular, pela produção de radicais livres, os quais são gerados com a decomposição térmica do iniciador. Entretanto, no final da cura, como a mobilidade do meio é drasticamente reduzida,

a taxa de polimerização também diminui, sendo necessárias temperaturas elevadas para se completar a cura. Por outro lado, se altas temperaturas são utilizadas desde o início da polimerização, a rápida decomposição do iniciador - que nesta fase está presente em sua maior concentração -, gera muitos radicais, fazendo com que a velocidade da reação aumente consideravelmente. Assim, o calor gerado pode não ser dissipado e superaquecer o sistema. Os gradientes de temperatura na massa reacional podem levar a não homogeneidade e a eventual degradação térmica do polímero.

Materiais de excelente qualidade podem ser obtidos quando a polimerização ocorre em temperatura constante, porém o intervalo de tempo requerido é longo. Como a fase inicial da polimerização é mais crítica em relação ao calor gerado, sugere-se que temperaturas mais altas sejam usadas nas etapas finais do processo. Valores constantes das taxas de polimerização e de decomposição do iniciador seriam ideais para que a taxa de calor gerado também se mantenha constante. Esta última seria determinada pela espessura do material e pelas condições de transferência de calor do sistema. Assim, todo calor gerado pela reação seria dissipado pelo forno (DIAL e colaboradores, 1955). Caso a dissipação do calor seja insuficiente, as altas tensões resultantes da reação acelerada causam fraturas na lente. Para se prevenir isso, curvas de temperatura de cura são determinadas por tentativa e erro (YONEMORI, MASUI e NOSHIRO, 1993). SAROFEEN (1960) descreve a determinação dessas curvas pelo método de tentativa e erro.

Uma alternativa para reduzir os problemas relacionados à rápida decomposição do iniciador com o aumento da temperatura é utilizar um processo de iniciação da reação que não necessite de calor, como a aplicação de iniciadores sensíveis à radiação ultravioleta. As propriedades do CR-39 polimerizado desta forma são similares ao polimerizado pela maneira convencional (STEJNY, CARRELL e PALMER, 2000).

2.2 – Polimerização foto-iniciada

A tecnologia fotoquímica com a utilização de ultravioleta é um dos campos relevantes de pesquisa no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp e vem sendo estudada há bastante tempo, como pode ser observado nos trabalhos de RODRIGUES (1985), MALDONADO (1986), REGGIANI (1991) e GANDOLPHI (1996).

A cura por ultravioleta é um processo que transforma monômeros multifuncionais em polímeros reticulados por reações em cadeia iniciadas por uma espécie reativa (radicais livres), que é gerada pela irradiação. A maioria dos monômeros não produz espécies iniciantes com rendimento suficiente quando expostos à luz ultravioleta, o que torna necessária a utilização de foto-iniciadores; ALLEN (1996) discute os mecanismos e propriedades de alguns desses compostos.

Uma vez iniciada, a reação se desenvolve de maneira muito parecida ao processo convencional com iniciação térmica, exceto pelas taxas de iniciação muito maiores que podem ser obtidas com iluminação intensa (DECKER, 1996). O processo global é representado na Figura 2.3.

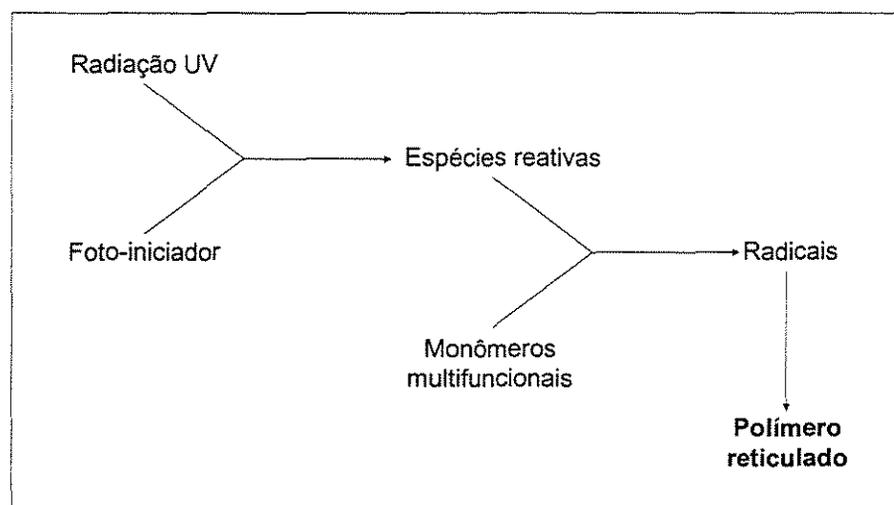


Figura 2.3 – Representação esquemática da foto-polimerização (DECKER, 1996).

O processo iniciado por ultravioleta apresenta algumas vantagens (PAPPAS, 1992):

- Permite altas taxas de reação, aumentando a produtividade;
- Consome pouca energia;
- Demanda baixo investimento.

Porém, essas altas taxas e o efeito exotérmico da reação podem causar defeitos no material final. As heterogeneidades alteram significativamente as propriedades físicas do produto final e particularmente, as suas propriedades ópticas, o que se torna um grande empecilho para a produção de uma lente espessa e opticamente perfeita, conforme LECAMP e colaboradores (1997). Um sistema eficiente para o resfriamento do molde é essencial para se evitar o superaquecimento.

O uso de foto-iniciadores para a cura do CR-39 oferece ainda a possibilidade de controle da concentração de radicais, independentemente da temperatura, pela mudança da taxa de irradiação ultravioleta em qualquer estágio do processo (STEJNY, CARRELL e PALMER, 2000).

2.3 – Cinética química da polimerização em cadeia

As informações para o balanço de massa do sistema são obtidas através do estudo da cinética química, que é determinada estabelecendo-se as simplificações necessárias e suas implicações no tratamento matemático. Para o entendimento do processo de polimerização é essencial o estudo dos mecanismos de reação e da medida do seu progresso.

A cinética de adição por radicais livres ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação, conforme ODIAN (1970) e RAVVE (1995).

Na etapa de iniciação há duas reações. A primeira é a produção de radicais livres que usualmente ocorre através da dissociação de um iniciador ou catalisador (I) em um par de radicais (R•):



onde k_d é a constante da taxa de dissociação do iniciador. A segunda parte da iniciação envolve a adição deste radical com a primeira molécula de monômero para produzir a cadeia iniciadora $M_1\bullet$:



onde M representa a molécula de monômero e k_i é a constante da taxa de iniciação.

A propagação consiste no crescimento do radical livre $M_1\bullet$ através de adição sucessiva de monômeros. Cada adição cria um radical que tem as mesmas características do antecessor, diferindo apenas pelo tamanho. As adições sucessivas podem ser representadas por:



ou, em termos gerais:



onde k_p é a constante da taxa de propagação.

A certa altura, a cadeia polimérica em propagação termina de crescer. A aniquilação dos centros dos radicais livres ocorre pela reação bi-molecular entre os radicais. Uma forma de terminação é por combinação, na qual dois radicais reagem resultando em uma única molécula "morta", incapaz de se propagar:



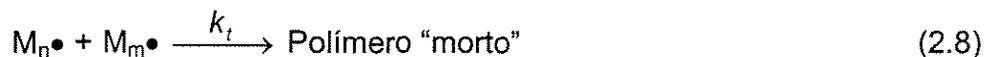
onde k_{tc} é a constante da taxa de terminação por combinação.

Outra forma de terminação é por desproporcionamento, na qual dois radicais reagem dando origem a duas moléculas "mortas":



onde k_{td} é a constante da taxa de terminação por desproporcionamento.

Agrupando os dois modos de terminação, tem-se a constante global de terminação:



na qual $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

2.3.1 - Expressão da taxa de reação

Para a obtenção da expressão da taxa de polimerização é necessário assumir que a constante de propagação k_p e a de terminação k_t são independentes do tamanho do radical. Embora o tamanho da cadeia em propagação afete a reatividade, tem-se larga evidência experimental de que o efeito de tal dependência praticamente desaparece após 5 ou 6 unidades monoméricas (ODIAN, 1970). Para altos graus de conversão de polímeros reticulados, muito além da região de gel, a taxa de reação passa a ser controlada por difusão e portanto, independe do tamanho do centro ativo em propagação.

A equação da taxa de desaparecimento de monômeros, que é sinônimo da taxa de polimerização, é dada por:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (2.9)$$

onde R_i e R_p são, respectivamente, a taxa de iniciação e de propagação.

Como o número de moléculas de monômero que reage na etapa de iniciação é muito menor que na etapa de propagação, pode-se dizer que a taxa de propagação é muito maior que a de iniciação ($R_p \gg R_i$). Assim:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (2.10)$$

A taxa de propagação e portanto, a taxa de polimerização, pode ser dada pela soma dos passos de propagação. Desde que a constante de propagação é a mesma para todos esses passos, a taxa de polimerização pode ser expressa por:

$$R_p = k_p[M\bullet][M] \quad (2.11)$$

onde k_p é a constante da taxa de propagação, $[M]$ é a concentração de monômero e $[M\bullet]$ é concentração de todos os centros ativos em propagação.

Esta equação não pode ser usada diretamente porque o termo de concentração de centros ativos é difícil de ser medido devido à sua baixa ordem de grandeza (aproximadamente 10^{-8} mol/l). Para eliminar este termo da equação assume-se estado estacionário, ou seja, a concentração de radicais atinge um valor constante quase que instantaneamente. Isso equivale a dizer que a taxa de iniciação e de terminação são iguais ($R_i=R_t$), e portanto:

$$R_i = 2 k_t [M\bullet]^2 \quad (2.12)$$

Assim, isolando o termo $[M\bullet]$ de (2.12) e substituindo em (2.11), tem-se a expressão para a taxa de polimerização:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

Por esta equação conclui-se que ao dobrar o valor da taxa de iniciação, a taxa de polimerização não dobra e sim é multiplicada por um fator $2^{1/2}$. Este comportamento é uma consequência da terminação bi-molecular entre os radicais.

A equação (2.13) é geral e não especifica a taxa de reação da produção de radicais. Vários iniciadores podem ser usados para provocar a polimerização. Os radicais podem ser produzidos por uma variedade de métodos térmicos e fotoquímicos.

2.3.1.1 - Iniciação com dissociação térmica do iniciador

A taxa de decomposição térmica do iniciador R_d é dada por:

$$R_d = 2 f k_d [I] \quad (2.14)$$

na qual $[I]$ é a concentração do iniciador e f é a eficiência do iniciador. Esta eficiência é definida como a fração de radicais produzidos que iniciam a polimerização.

Na maioria das polimerizações, o segundo passo da etapa de iniciação (adição do radical primário no monômero) é muito mais rápida que a decomposição do iniciador. Portanto, esta última é a controladora e a equação para esta etapa torna-se:

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad (2.15)$$

Assim, a expressão da taxa de polimerização com iniciação térmica é:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

De acordo com esta equação, a taxa de polimerização depende da raiz quadrada da concentração do iniciador. Essa dependência é fortemente confirmada para diferentes combinações monômero-iniciador em várias faixas de concentração destes.

A dependência de primeira ordem com relação à concentração de monômeros ocorre para a maioria das polimerizações. Entretanto, em outras a dependência pode ser maior que de primeira ordem. Para a obtenção da equação (2.16), assume-se que a taxa de iniciação R_i independe da concentração de monômeros $[M]$. Esta taxa pode ser dependente desta concentração de diversas formas, como por exemplo, no caso da eficiência f do iniciador variar diretamente com a concentração de monômero:

$$f = f'[M] \quad (2.17)$$

Neste caso, a taxa de polimerização teria uma dependência de ordem 3/2 em relação à concentração de monômeros.

2.3.2.2 - Iniciação com dissociação fotoquímica do iniciador

Em geral, os iniciadores que produzem radicais por homólise térmica também podem ser empregados na foto-iniciação, produzindo o mesmo tipo de radicais livres. Entretanto, o processo fotoquímico é bem mais específico. Por ocorrer, em alguns casos, somente em altas temperaturas, o processo

termoquímico gera um amplo espectro de radicais diferentes não presentes no fotoquímico.

A taxa de iniciação fotoquímica é dada por:

$$R_i = 2 \Phi I_a \quad (2.18)$$

na qual I_a é a intensidade de luz absorvida e Φ é o rendimento para a produção de radicais, chamado também de rendimento quântico. A intensidade de luz absorvida é dada por:

$$I_a = \varepsilon I_o [I] \quad (2.19)$$

na qual ε é a absorvidade molar (coeficiente de extinção) do iniciador para o comprimento de onda particular da radiação absorvida, I_o é a intensidade de luz incidente e $[I]$ é a concentração do iniciador.

Substituindo a equação (2.19) em (2.18), obtém-se a equação da taxa de polimerização:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi \varepsilon I_o [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

A utilização da equação (2.20) assume que a intensidade de luz incidente não varia significativamente ao longo da espessura do reator. Isso é válido quando a absorção é bastante baixa ou quando são empregados reatores de espessura bem pequena. Para os casos em que se considera a variação da intensidade ao longo da espessura do reator, pode-se utilizar a lei de Lambert-Beer para se obter I_a :

$$I = I_o \exp(-\varepsilon [I] b) \quad (2.21)$$

na qual I é a intensidade de luz incidente em uma distância b dentro do reator. A intensidade de luz absorvida pelo sistema é dada por:

$$I_a = I_o [1 - \exp(-\varepsilon [I] L)] \quad (2.22)$$

na qual L é a espessura do reator. A taxa de polimerização pode ser expressa então:

$$R_p = k_p [M] \left\{ \frac{\phi I_0 [1 - \exp(-\varepsilon [I] L)]}{k_t} \right\}^{1/2} \quad (2.23)$$

O uso da equação (2.23) pode ser evitado com a medida direta da intensidade de luz absorvida por um sistema particular. Essa medida é possível com a utilização de actinômetros.

2.3.2 - Auto-aceleração

A polimerização de monômeros multifuncionais é um processo complexo, o qual exhibe comportamentos anômalos com respeito à cinética de reação, como a auto-aceleração e a terminação controlada por difusão (DECKER, ELZAOUK e DECKER, 1996).

Como as concentrações de monômero e de iniciador diminuem durante a polimerização, espera-se um decréscimo da taxa de reação. Entretanto, não é isso o que se observa para diversos sistemas poliméricos, que apresentam comportamento totalmente oposto. Esse comportamento é chamado de efeito gel.

O efeito gel é causado pela diminuição da constante da taxa de terminação com o aumento da conversão. À medida que a polimerização prossegue, a viscosidade do meio aumenta e a terminação torna-se mais lenta. Embora a propagação seja também afetada, o efeito é bem menor, já que k_p é menor que k_t por um fator de 10^4 a 10^5 . A terminação envolve a reação de duas moléculas grandes, enquanto que a propagação envolve a reação entre uma molécula grande (centro ativo em propagação) e um monômero. Como a taxa de polimerização é proporcional à razão $k_p/k_t^{1/2}$, reduzindo-se o valor de k_t haverá um aumento na taxa de conversão.

2.3.2.1 - Terminação controlada por difusão

O início do efeito gel é freqüentemente descrito como o ponto no qual a etapa de terminação passa a ser controlada por difusão. A terminação pode ser descrita por três etapas:

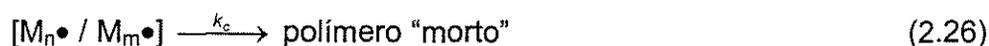
1 - Difusão translacional de dois centros ativos em crescimento até que se aproximem:



2 – Rearranjo de duas cadeias de modo que as extremidades onde se localizam os centros ativos se aproximem o suficiente para permitir a reação química, a qual ocorre por difusão de segmentos das cadeias pelo movimento de partes da cadeia e não dela toda:



3 - Reação entre as duas extremidades:



Para os casos usuais, nos quais a reação (2.26) é muito mais rápida; assumindo estado estacionário para as concentrações das espécies $[M_n\bullet \dots M_m\bullet]$ e $[M_n\bullet / M_m\bullet]$, obtém-se:

$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M\bullet]^2}{k_2 + k_3} \quad (2.27)$$

Dois casos limites podem ser considerados. Para o caso em que de difusão translacional é a etapa controladora ($k_3 \gg k_2$), tem-se:

$$R_t = k_1 [M\bullet]^2 \quad (2.28)$$

No caso da etapa controladora ser a de difusão dos segmentos ($k_2 \gg k_3$):

$$R_t = \frac{k_1 k_3 [M\bullet]^2}{k_2} \quad (2.29)$$

Assim, a determinação experimental de k_t corresponde à determinação de k_1 , no caso da difusão translacional se controladora, e de $k_1 k_3 / k_2$ para o caso da etapa controladora ser a difusão dos segmentos.

2.3.2.2 - Efeitos das condições de reação

O grau de conversão no qual se observa a auto-aceleração depende das condições da reação e da precisão dos procedimentos experimentais utilizados.

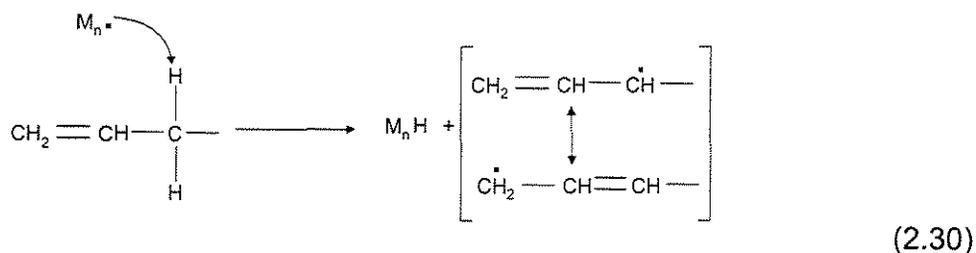
A massa molecular do polímero pode afetar o ponto no qual a auto-aceleração ocorre e também a extensão em que ocorre. Devido à menor viscosidade do meio reacional, polímeros de baixa massa molecular apresentam um efeito gel mais modesto.

Da mesma maneira, a redução da viscosidade em decorrência de altas temperaturas retarda o efeito gel ou diminui a intensidade da auto-aceleração. Efeitos similares são observados na presença de solventes de menor viscosidade que a do meio reacional.

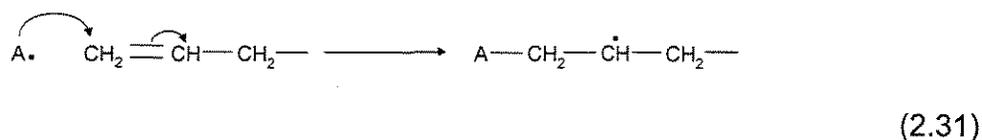
2.3.2.3 - Dependência da taxa de polimerização com o iniciador

A ocorrência do efeito gel, tanto em polimerização heterogênea como em homogênea, dá origem a desvios da ordem de $\frac{1}{2}$ na dependência de R_p em relação à concentração de iniciador. É comum se observar ordem entre $\frac{1}{2}$ e 1, o que indica que a terminação provavelmente ocorre por dois processos: um o usual, de segunda ordem, e o outro é uma reação a qual tem dependência de primeira ordem em relação à concentração de radicais. Esta última provavelmente consiste em transferência de cadeia para o monômero, polímero ou para outra espécie presente no meio. Ela torna-se progressivamente mais importante à medida que a polimerização aumenta e a dependência global de R_p sobre R_i passa a ter ordem maior que $\frac{1}{2}$. Em alguns sistemas heterogêneos, as moléculas poliméricas ficam tão enoveladas e engaioladas do meio reacional que se tornam praticamente inacessíveis para a terminação; isso é observado em sistemas de fotopolimerização, os quais podem apresentar atividade mesmo dias após a retirada da fonte de irradiação.

Uma característica geral da polimerização de monômeros alílicos é a reação de transferência de cadeia, na qual a cadeia em crescimento (M_n^\bullet) é terminada e um radical alílico é produzido (equação 2.30).



Como este último é estabilizado por ressonância, ele tem menor possibilidade de causar crescimento da cadeia do que a terminação por combinação com um radical em propagação ou um radical alílico similar. Por esta razão, este tipo de transferência de cadeia talvez seja uma das etapas mais importantes da polimerização do CR-39, conforme observado por HILL e colaboradores (1990, 1997). Entretanto, STARKWEATHER e EIRICH (1955) mostraram que nos últimos estágios do processo, a importância da transferência de cadeia é menor para compostos di-alílicos do que para mono-alílicos e mostraram que a conversão final das duplas ligações do CR-39 é maior do que se esperava. Isso é explicado devido à reiniciação causada pelos radicais alílicos (A•) (equação 2.31).



No final da cura, a formação da rede tridimensional de cadeias reticuladas dificulta a reação entre o radical em propagação e o grupo vinílico. As espécies ativas ficam isoladas umas das outras, pois estão quimicamente ligadas à rede, que contém grupos vinílicos que não reagiram e radicais alílicos. Desta forma, os radicais alílicos têm menor chance de causar terminação por combinação com outros radicais do que de reagir com as ligações C=C, causando reiniciação (SMITH e colaboradores, 1997).

Outros autores estudaram o desvio da ordem $\frac{1}{2}$ da taxa de reação com respeito à concentração de iniciador para a polimerização do CR-39. SCHNARR e RUSSELL (1980) estudaram os estágios iniciais da reação e apresentaram um valor de 0,79 para a dependência da taxa em relação ao iniciador. Eles sugerem que este valor está relacionado à etapa de transferência de cadeia para o

monômero e a outra de reiniciação. PORTWOOD e STEJNY (1986b) concluíram que a dependência de ordem $\frac{1}{2}$ representa melhor a equação na primeira metade da faixa de conversão, enquanto que a outra metade é mais bem representada por uma relação de primeira ordem. Assim, o primeiro estágio da reação comporta-se como uma polimerização normal de compostos vinílicos, na qual as reações de terminação predominantes são desproporcionamento e combinação. O segundo estágio é a fase na qual a transferência (abstração do hidrogênio alílico) predomina como mecanismo de terminação. Isso contraria o que propuseram STARKWEATHER e EIRICH (1955) que a importância da transferência de cadeia é diminuída acima do ponto de gel.

BELLOBONO e colaboradores (1989) apresentaram uma equação cinética que leva em conta a mudança da ordem com relação ao iniciador durante a reação. O termo de primeira ordem, que no início é desconsiderado, vai ganhando “peso” com o aumento da conversão, enquanto que o de ordem $\frac{1}{2}$ vai perdendo importância até ser desconsiderado quando a conversão atinge 70%. Esta equação é utilizada neste trabalho para a modelagem do processo de fotopolimerização, como é apresentado na seção 4.1.1.

3 - MÉTODOS MATEMÁTICOS

Neste capítulo são apresentados os métodos matemáticos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Os fenômenos físicos e químicos envolvidos em um sistema podem ser modelados por equações que representam esses fenômenos. Quando se confronta com um modelo na forma de equações, deve-se decidir qual o método mais adequado para a sua solução.

Inicialmente será apresentado o método da Colocação Ortogonal (VILLADSEN, 1970) o qual, aplicado a um sistema de equações diferenciais parciais, as transforma em equações diferenciais ordinárias, tornando um problema de condição de fronteira em um problema de valor inicial. Dependendo do caso, a colocação ortogonal pode transformar as equações diferenciais ordinárias em equações algébricas.

Em seguida, será apresentado o método de Runge-Kutta Semi-implícito, que é aplicado para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias obtido depois da aplicação da colocação ortogonal.

3.1 - Método da Colocação Ortogonal

O método da Colocação Ortogonal é muito útil para resolver muitos problemas de condição de fronteira da Engenharia Química. Desde que foi apresentado por VILLADSEN e STEWART (1967) este método tem sido aplicado com sucesso para vários sistemas, obtendo alta confiabilidade. Seu sucesso pode ser explicado por apresentar ótima precisão e por ser fácil para programar, já que sua teoria não é tão complicada (SHIRAISHI, HASEGAWA e NAGASUE, 1995).

A Colocação Ortogonal (VILLADSEN, 1970) é um método de resíduos ponderados que é utilizado na solução aproximada de equações diferenciais. Na aplicação para problemas de contorno, a solução aproximada é especificada como uma série de polinômios ortogonais que satisfazem as condições de contorno, sendo os pontos de colocação as raízes do polinômio de maior grau. Partindo-se de equações diferenciais parciais, esse método as transforma em equações

diferenciais ordinárias e, se aplicado em equações diferenciais ordinárias, resulta em equações algébricas.

Basicamente, o método se desenvolve nas seguintes etapas:

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

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

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

terá como solução aproximada um polinômio do tipo:

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

ou

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

Os coeficientes c_i do polinômio serão calculados de forma que satisfaçam as condições de contorno da equação (3.1). Como o objetivo é de se obter a melhor solução aproximada possível, definem-se os resíduos como a diferença entre a solução real e a aproximada para cada valor de x :

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

O resíduo $R(x, y_N)$ é calculado de acordo com o critério de minimização estabelecido e representado pela integral ponderada dos resíduos, através da qual é possível se calcular os coeficientes do polinômio:

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

A função de ponderação w_j é quem determina os vários tipos de polinômios, sendo que na colocação emprega-se a função delta de Dirac:

$$w(x) = \delta(x - x_j) \quad (3.6)$$

Esta função apresenta as seguintes propriedades genéricas:

$$\delta(x - x_j) = 0, \text{ para } x \neq x_j \quad (3.7)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_j) dx = 1 \quad (3.8)$$

$$\int_b^a \delta(x - x_j) R(x, y_N) dx = R(x_j, y_N) = 0 \quad (3.9)$$

Os resíduos calculados nos pontos de colocação se anulam e a função polinomial se torna igual à original nesses pontos. Isso significa que o critério na determinação dos coeficientes do polinômio é a imposição de que o resíduo avaliado nos pontos de colocação seja nulo.

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

$$\int_b^a w(x) P_{j-1}(x) P_N(x) dx = 0 \quad (3.10)$$

onde $w(x)$ é a função de ponderação e tem valor maior ou igual a zero.

Para isso, é imposta a condição de que P_N seja ortogonal a cada P_{j-1} , com $j=1, \dots, N$. Os pontos de colocação (x_j) , uma vez encontrados os polinômios, são as raízes do polinômio de maior grau. Os polinômios de grau inferior irão compor a expansão da solução. A ortogonalidade da equação (3.10) assegura que os zeros de $P_N(x)$ sejam reais, distintos e localizados no intervalo entre b e a . Neste trabalho serão utilizados os polinômios de Jacobi (VILLADSEN, 1970), que são ortogonais no intervalo $[0,1]$. Os pontos de colocação serão tomados como as raízes do polinômio de Jacobi $P_N^{(\alpha,\beta)}(x)$, ou simplesmente $N(\alpha,\beta)$, dado por:

$$\int_b^a x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha,\beta)}(x) dx = 0, \text{ com } j=1,2,\dots,N \quad (3.11)$$

3.1.1 – Colocação ortogonal em problemas com simetria

Os problemas simétricos são muito comuns em Engenharia Química, tais como difusão de massa e calor em partículas catalíticas, perfis de velocidade em dutos circulares, entre outros. A propriedade simétrica natural dos sistemas físicos pode ser usada como vantagem na solução aproximada de modelos matemáticos. Assim sendo, os polinômios escolhidos devem satisfazer esta característica.

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

$$y(x^2) = y(1) + (1 - x^2) \sum_{l=1}^N a_l P_{l-1}(x^2) \quad (3.12)$$

na qual N é o número de pontos internos de colocação. Os polinômios ortogonais desta equação são determinados usando a condição de ortogonalidade de Jacobi:

$$\int_0^1 (1-z)^\alpha z^\beta P_k(z) P_N(z) dz = 0, \text{ para } k=0,1,\dots,N-1 \quad (3.13)$$

Sendo $z=x^2$, $dz=2x dx$. Substituindo então, tem-se:

$$\int_0^1 (1-x^2)^\alpha (x^2)^{\beta+1} P_k(x^2) P_N(x^2) dx = 0, \text{ para } k=0,1,\dots,N-1 \quad (3.14)$$

Desta forma, com a equação (3.14) pode-se determinar a série de polinômios ortogonais pares. FINLAYSON (1980) recomenda o uso de $\alpha=0$, o que faz a convergência ser mais rápida para muitos problemas de Engenharia Química.

Com os polinômios definidos, pode-se reescrever a equação (3.12):

$$y = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x^{2i-2} \quad (3.16)$$

A solução tentativa é avaliada nos pontos de colocação:

$$y_j = \sum_{i=1}^{N+1} d_i x_j^{2i-2} \quad (3.17)$$

A equação (3.16) fornece N+1 constantes (d_i). Como os pontos x são facilmente obtidos das raízes do polinômio de grau N, N constantes são determinadas nesses pontos de colocação através da equação (3.17). Como são necessárias N+1 equações, a outra é dada pela condição de contorno superficial (em $x=1$). O ponto $x=0$ não é incluído devido à condição de simetria, e esta informação já está na definição da solução aproximada.

O operador gradiente para a equação (3.16) avaliado nos pontos de colocação é:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_j} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) x_j^{2i-3}, \text{ para } j=1,2,\dots,N+1 \quad (3.18)$$

Já o Laplaciano, de uma forma genérica, pode ser representado por:

$$\nabla^2 y \Big|_{x_j} = \frac{1}{x^{s-1}} \frac{d}{dx} \left(x^{s-1} \frac{dy}{dx} \right) \Big|_{x_j} = \sum_{i=1}^{N+1} d_i (2i-2) [(2i-3) + s - 1] x_j^{2i-4} \quad (3.19)$$

Os valores de s são 1,2 e 3, respectivamente, para geometria plana, cilíndrica e esférica.

Na forma matricial, tem-se:

$$y = Qd \quad (3.20)$$

$$\frac{dy}{dx} = Cd \quad (3.21)$$

$$\nabla^2 y = Dd \quad (3.22)$$

onde:

$$Q_{ji} = x_j^{2i-2} \quad (3.23)$$

$$C_{ji} = (2i-2) x_j^{2i-3} \quad (3.24)$$

$$D_{ji} = [(2i-2)(2i-3) + s - 1] x_j^{2i-4} \quad (3.25)$$

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

$$\frac{dy}{dx} = CQ^{-1}y = Ay \quad (3.26)$$

$$\nabla^2 y = DQ^{-1}y = By \quad (3.27)$$

ou ainda:

$$\frac{dy}{dx}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} y(x_i) \quad (3.28)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} y(x_i) \quad (3.29)$$

Assim, as derivadas ficam expressas em termos do valor da função nos pontos de colocação. A resolução da equação diferencial consiste em aproximar as derivadas da função por somatórios ponderados dos valores da função nos pontos de colocação. A derivada para um determinado ponto de colocação é expressa em termos da solução de todos os pontos de colocação. Os coeficientes A_{ji} e B_{ji} são facilmente calculados, pois são dependentes somente dos pontos de colocação. Explicações mais detalhadas das técnicas de colocação ortogonal são encontradas em VILLADSEN e STEWART (1967), VILLADSEN (1970), VILLADSEN e MICHELSEN (1978) e FINLAYSON (1980).

O programa COLOC é utilizado neste trabalho para o cálculo das raízes do polinômio e dos coeficientes A_{ji} e B_{ji} das matrizes em função do número de pontos internos e dos parâmetros α e β . Este programa foi desenvolvido por ROSA (1999).

3.2 - Método de Runge-Kutta Semi-implícito

A solução de uma equação diferencial por expansão em série de Taylor não é prática do ponto de vista computacional se derivadas de ordem maior que um são aplicadas. Porém, é possível desenvolver métodos que utilizam apenas derivadas de primeira ordem que obtêm resultados com precisão equivalente aos obtidos com expansão de Taylor de ordens superiores. Esses algoritmos são chamados de métodos de Runge-Kutta.

Os métodos explícitos, como o método clássico de Runge Kutta de quarta ordem, não são convenientes para a resolução de sistemas de equações diferenciais rígidas (tipo “stiff”). Esses sistemas, quando resolvidos por métodos explícitos, requerem passo de integração muito pequeno e portanto, um número muito alto de passos para que não haja problemas com estabilidade. Já os métodos semi-implícitos são estáveis mesmo para passos grandes.

Neste trabalho é utilizada a versão do método de Runge-Kutta Semi-implícito com ajuste de passo de integração, conforme MICHELSEN (1976).

Sendo o sistema a ser integrado:

$$\frac{d}{dt}(y) = f(y) \quad (3.30)$$

com valor inicial: $y(t_n) = y_n$

A solução em $(t_n + H)$ é encontrada por:

$$k_1 = H(I - Ha'J)^{-1}f(y_n) \quad (3.31)$$

$$k_2 = H(I - Ha'J)^{-1}f(y_n + b_2k_1) \quad (3.32)$$

$$k_3 = H(I - Ha'J)^{-1}(b_{31}k_1 + b_{32}k_2) \quad (3.33)$$

$$y_{n+1} = y_n + R_1k_1 + R_2k_2 + k_3 \quad (3.34)$$

onde:

O Jacobiano J é dado por:

$$J_{ij} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial y_j} \right)_{y_n} \quad (3.35)$$

I = matriz identidade

$$a'^3 - 3a'^2 + \frac{3}{2}a' - \frac{1}{6} = 0 \quad a' = 0,4358 \quad (3.36)$$

$$b_2 = 0,75 \quad (3.37)$$

$$b_{31} = \frac{-1}{6a'}(8a'^2 - 2a' + 1) \quad (3.38)$$

$$b_{32} = \frac{2}{9a'}(6a'^2 - 6a' + 1) \quad (3.39)$$

$$R_1 = \frac{11}{27} - b_{31} \quad (3.40)$$

$$R_2 = \frac{16}{27} - b_{32} \quad (3.41)$$

Uma técnica de ajuste de passo é utilizada. Inicialmente o problema é integrado usando-se o passo de integração pré-determinado, H . O vetor solução encontrado é definido como sendo $y_{n+1}(H)$. Em seguida, realiza-se a mesma integração por duas vezes com o passo igual a $\frac{1}{2}H$. Com esse procedimento é encontrada a solução $y_{n+1}(H/2)$. Calcula-se então a diferença entre essas duas soluções:

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

e o vetor diferença é comparado com o vetor tolerância pré-estabelecido ϵ .

Definindo q como:

$$q = \text{Max} \left(\left| \frac{e_i}{\epsilon} \right| \right) \quad (3.43)$$

Se q for menor que a unidade, o vetor solução é refinado através da expressão:

$$y_{n+1} = y_{n+1}(H/2) + \frac{1}{7} e_{n+1} \quad (3.44)$$

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

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

$$H_{n+1} = H_n \text{Min} \left[(4q)^{-0.25}, 3 \right] \quad (3.45)$$

o que permite acelerações de H para valores de q menores que 0,25 e de um fator 3 quando q for muito menor que 1.

4 – MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DA RESINA DADC PARA A PRODUÇÃO DE LENTES OFTÁLMICAS

Neste capítulo apresentam-se as modelagens matemáticas e suas resoluções para os processos de polimerização da resina DADC foto e termo-iniciado. As equações que governam os modelos baseiam-se nos balanços de energia e de massa e na velocidade das reações químicas.

4.1 – Interpretação física do processo foto-iniciado

O modelo foi baseado em um sistema que consiste em um molde cilíndrico composto por duas faces de vidro envolvidas e uma gaxeta flexível, semelhante ao descrito na seção 2.1. A irradiação ultravioleta ocorre em seu eixo axial por ambos os lados. A espessura pré-definida deste molde é preenchida por uma mistura homogênea de resina DADC e de foto-iniciador; esta mistura é considerada um sólido homogêneo. Ar de resfriamento flui paralelamente às faces irradiadas, através das quais o calor gerado pela reação é dissipado. O esquema é apresentado na Figura 4.1.

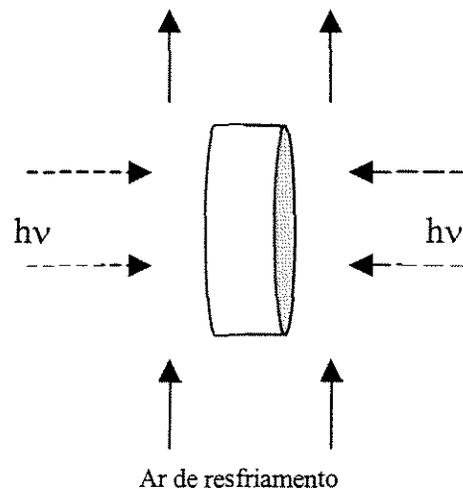


Figura 4.1 – Esquema do modelo utilizado para o processo com foto-iniciação.

4.2 – Interpretação física do processo com iniciação térmica

Para o caso de iniciação térmica, considera-se que o molde descrito na seção 2.1, agora preenchido com resina DADC e termo-iniciador, é colocado em um forno com ar circulante que flui paralelamente as suas faces de vidro. O ar fornece inicialmente o calor necessário para que a reação ocorra e posteriormente, inverte-se o fluxo de calor e o ar passa a dissipar o calor gerado por ela. Contempla-se também a possibilidade de a reação ocorrer com o molde submerso em água fluindo paralelamente as suas faces, o que permite uma comparação da eficiência de troca térmica entre esses dois processos.

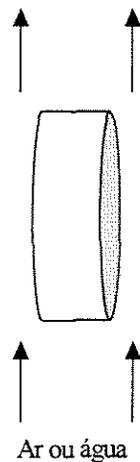


Figura 4.2 – Esquema do modelo utilizado para o processo com iniciação térmica.

4.3 – Equação do balanço de energia

A equação de balanço de energia é apresentada de maneira genérica, sendo aplicada tanto para a polimerização foto-iniciada quanto para a termo-iniciada.

Para o balanço de energia, algumas hipóteses são assumidas:

- (1)-Fluxo de calor unidirecional (eixo z);
- (2)-Transferência de calor na amostra apenas por condução;
- (3)-Propriedades físicas constantes durante a reação;

(4)-Simetria no eixo z;

(5)-Resistência à troca térmica controladora é a do contato molde/meio externo.

(6)-O calor gerado no sistema é somente devido à reação química.

Um balanço de energia diferencial pode ser usado para descrever o comportamento da temperatura no interior da lente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T + \frac{\dot{q}}{\rho C_p} \quad (4.1)$$

na qual T é a temperatura, t é o tempo, a é a difusividade térmica, ρ é a densidade, C_p é a capacidade térmica e q é a taxa volumétrica de energia gerada. Assim, aplicando o balanço no eixo z, a equação (4.1) torna-se:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\Delta H_R}{a C_p} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.2)$$

na qual ΔH_R é a variação de entalpia de polimerização e C é a conversão de monômeros. Com a hipótese de que a energia gerada é somente devido à reação química, considera-se que, para o caso de foto-iniciação, há um filtro entre a lâmpada e o molde para barrar a radiação infravermelha.

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

Condição inicial: para um tempo igual a zero, considera-se que a temperatura da lente é uniforme e igual a T_0 :

$$T(0,z) = T_0 \quad (4.3)$$

Condição de contorno 1: tomando o centro da lente como a origem do eixo z, pela condição de simetria tem-se:

$$\frac{\partial T}{\partial z}(t,0) = 0 \quad (4.4)$$

Condição de contorno 2: pela continuidade do fluxo de calor na superfície do molde, tem-se:

$$\frac{\partial T}{\partial z}(t,L) = -\frac{h}{k}(T_L - T_\infty) \quad (4.5)$$

na qual T_L é a temperatura na superfície, T_∞ é a temperatura do ar de resfriamento, h é o coeficiente de troca de calor convectivo entre a superfície do molde e o meio externo e L é metade da espessura da lente.

Na forma adimensionalizada, a equação de balanço de energia e as condições de contorno e inicial tornam-se:

$$\frac{T_o}{a} \frac{\partial T^+}{\partial t} = \frac{T_o}{L^2} \frac{\partial^2 T^+}{\partial z^2} + \frac{\Delta H_R}{a C_p} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.6)$$

Condição inicial:

$$T^+(0, z^+) = T_o/T_o \quad (4.7)$$

Condição de contorno 1:

$$\frac{\partial T^+}{\partial z^+}(t, 0) = 0 \quad (4.8)$$

Condição de contorno 2:

$$\frac{\partial T^+}{\partial z^+}(t, 1) = -\frac{hL}{k} \left(T^+ - \frac{T_\infty}{T_o} \right) \quad (4.9)$$

onde T^+ é a temperatura adimensionalizada ($T^+=T/T_o$) e z^+ é a distância adimensionalizada em relação ao centro da lente ($z^+=z/L$).

4.4 – Equação do balanço de massa

O balanço de massa do sistema de cura das lentes resulta em expressões que descrevem as conversões do monômero em função do tempo. Essas expressões dependem da forma de iniciação da reação e de outras considerações, como mostrado a seguir.

4.4.1 - Foto-iniciação

BELLOBONO e ZENI (1986) estudaram, através de medidas do desaparecimento da dupla ligação do monômero ao longo do tempo e da intensidade de luz absorvida, a cinética de reação do di-carbonato di-alila do etileno glicol. Utilizaram como foto-iniciador 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona, como fonte de radiação ultravioleta uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com 2000 Watts de potência e os experimentos ocorreram à temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Primeiramente, eles analisaram a dependência da taxa de iniciação em relação à intensidade de luz absorvida, o que resultou em uma dependência de ordem $\frac{1}{2}$. Consideraram que o foto-iniciador dá origem a dois radicais de reatividades praticamente iguais para a propagação e, portanto, o valor do rendimento quântico é 0,5. Assim, a equação de desaparecimento de monômero depois de atingido o estado-estacionário é:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_p C_M \left(\frac{I_a}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.10)$$

onde C_M é a concentração de monômero, I_a é a intensidade de luz absorvida e k_p e k_t são, respectivamente, as constantes cinéticas de propagação e de terminação. Neste caso, assume-se que todos os processos de propagação ocorrem com uma mesma constante de propagação k_p e que as reações de terminação são representadas pela constante de terminação k_t .

Para comprovar a validade da equação, confrontaram com dados experimentais e observaram que a equação (4.10) representa perfeitamente esses dados até uma conversão de 50% do monômero. Acima deste valor, há um desvio da linearidade, o que, segundo eles, pode ser explicado: pelo aumento da viscosidade devido à formação de uma estrutura em gel, que torna o acesso do monômero controlado por difusão e afeta as reações de propagação e terminação; pelo decréscimo da intensidade de luz absorvida devido à fotólise do iniciador.

A adimensionalização da concentração na equação (4.10) é feita da seguinte forma:

$$C = \frac{C_{MO} - C_M}{C_{MO}} \quad (4.11)$$

onde C_{MO} é a concentração inicial de monômero. Assim, a equação (4.10) torna-se:

$$\frac{dC}{dt} = k_p(1-C) \left(\frac{I_a}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

A equação (4.12) requer uma condição inicial para ser resolvida, na qual a conversão é considerada nula no início:

$$C(t = 0) = 0 \quad (4.13)$$

BELLOBONO e colaboradores (1989) em experimento semelhante ao descrito acima, estudaram a variação no mecanismo da polimerização em estágios mais avançados de conversão. Graficando o logaritmo da conversão em função do logaritmo da intensidade de luz absorvida, observaram variação contínua no mecanismo fotoquímico; no início da reação, a ordem $\frac{1}{2}$ para a relação entre a taxa de polimerização e a intensidade de luz absorvida é comprovada, porém esta cresce para valores mais elevados de conversão.

Assim, apresentaram a equação da taxa de desaparecimento de monômero considerando que a etapa de terminação ocorre basicamente por dois mecanismos simultâneos, mas com diferentes “pesos” em função do tempo: a reação bi-molecular usual através de combinação e/ou desproporcionamento; uma reação competitiva de terminação envolvendo apenas um radical (terminação de primeira ordem, como, por exemplo, a transferência de cadeia). Neste caso, “pesos” relativos (γ e $1-\gamma$) são adicionados à equação da taxa, que se torna:

$$-\frac{dC_M}{dt} = \gamma k_p C_M \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} + (1-\gamma) k_p' C_M \left(\frac{\phi I_a}{k_t'} \right) \quad (4.14)$$

onde k_p e k_p' referem-se ao processo propagação para os dois mecanismos descritos acima, respectivamente (esses valores não devem ser muito diferentes) e da mesma forma, k_t e k_t' referem-se às etapas de terminação desses mecanismos. O valor do rendimento quântico ϕ é novamente considerado 0,5.

O valor de γ é 1,0 para baixos valores de conversão do monômero e zero quando a conversão atinge 70%.

Adimensionalizando a concentração na equação (4.14) utilizando a expressão (4.11), tem-se:

$$\frac{dC}{dt} = \gamma k_p (1-C) \left(\frac{I_a}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} + (1-\gamma) k_p' (1-C) \left(\frac{I_a}{2k_t} \right) \quad (4.15)$$

A condição inicial desta equação é:

$$C(t = 0) = 0 \quad (4.16)$$

4.4.2 - Iniciação térmica

DIAL e colaboradores (1955) estudaram a cinética de polimerização termo-iniciada do di-carbonato di-alila do etileno glicol através de medidas da concentração de catalisador, da quantidade de insaturações e da densidade da massa parcialmente polimerizada ao longo do tempo. Utilizaram como iniciador percarbonato de isopropila a uma concentração inicial de 3,3% e temperaturas entre 40 e 60°C. Observaram que a taxa de desaparecimento de monômero é proporcional à de iniciador e determinaram a constante desta proporcionalidade a diferentes temperaturas. Consideraram que a relação da taxa de desaparecimento de monômero é de ordem $\frac{1}{2}$ com respeito à concentração de iniciador. Assim, desenvolveram uma expressão que apresenta a taxa de variação da porcentagem mássica de monômero relacionada à temperatura e à porcentagem de iniciador.

$$\frac{dm}{dt} = K_3 m \sqrt{c} \quad (4.17)$$

na qual m e c são, respectivamente, as porcentagens mássicas de monômero e de iniciador.

A taxa de conversão pode ser expressa por:

$$\frac{dC}{dt} = K_3 (1-C) \sqrt{c} \quad (4.18)$$

A porcentagem de catalisador é expressa em função das porcentagens iniciais de iniciador (c_o) e de monômero (m_o) e da porcentagem de monômero:

$$c = c_o + \frac{m - m_o}{K_1} \quad (4.19)$$

As constantes K_1 e K_3 são expressas na forma de Arrhenius:

$$K_1 = Z_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (4.20)$$

$$K_3 = Z_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \quad (4.21)$$

A condição inicial para a equação (4.18) é:

$$C(t = 0) = 0 \quad (4.22)$$

4.5 - Resolução das equações do modelo

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

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(z^+, t, u, u_{z^+}, u_{z^+z^+}) \quad (4.23)$$

O método da Colocação Ortogonal é aplicado na única dimensão espacial (z^+) e é utilizado associado a um método de integração para a resolução do sistema. A posição z foi discretizada por pontos de colocação. Como se utiliza o polinômio de Jacobi e este é ortogonal no intervalo entre 0 e 1, é necessário normalizar a variável z de modo que no centro da lente ela tenha valor 0 e na superfície seja igual a 1. A adimensionalização é feita da forma: $z^+ = z/L$, onde L é metade da espessura da lente.

Empregando as técnicas de colocação ortogonal na equação (4.23), as derivadas com relação a z^+ são substituídas por polinômios ortogonais, determinados por N pontos de colocação internos para a lente. Portanto um

conjunto de problemas de valor inicial é obtido para cada ponto de colocação, que é resolvido por um método de integração.

4.5.1 - Aplicação da colocação ortogonal nas equações do modelo

A colocação ortogonal é aplicada na posição adimensionalizada z^* , de acordo com a Figura 4.3, pois a conversão e a temperatura dependem desta posição.

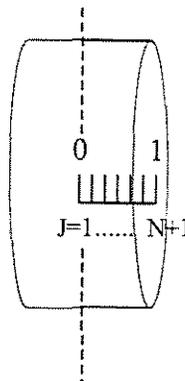


Figura 4.3 - Aplicação da colocação ortogonal no eixo axial da lente, z^*

Como se analisam diferentes meios de iniciação da reação e diferentes equações cinéticas, apresentam-se separadamente as equações do modelo. Para a resolução, a equação de balanço de energia (4.6) é associada a uma das equações cinéticas apresentadas a seguir.

Equação do balanço de energia

Conforme as equações (3.28) e (3.29), o gradiente e o laplaciano podem ser escritos da forma:

$$\frac{dy}{dx}(x_j) = \sum_{i=1}^{N+1} A_{ji} y(x_i) \quad j = 1, 2, \dots, N+1$$

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

A equação de balanço de energia torna-se:

$$\frac{dT^+}{dt}(j) = \frac{a}{L^2} \sum_{i=1}^{N+1} B_{ji} T_i + \frac{\Delta H_R}{C_p T_o} \frac{dC}{dt}(j), \text{ com } j = 1, 2, \dots, N \quad (4.24)$$

Duas condições de contorno devem associadas a esta equação. Como a condição de simetria já está embutida nas equações, a colocação é aplicada na condição de contorno na superfície, ou seja, em $j = N+1$.

$$\sum_{i=1}^{N+1} A_{N+1,i} T_i = \frac{-hL}{k} \left(T_{N+1} - \frac{T_\infty}{T_o} \right) \quad (4.25)$$

Desenvolvendo o somatório e isolando o termo T_{N+1} , tem-se:

$$T_{N+1} = \frac{\frac{hL}{k} \frac{T_\infty}{T_o} - \sum_{i=1}^N A_{N+1,i} T_i}{A_{N+1,N+1} + \frac{hL}{k}} \quad (4.26)$$

Substituindo (4.26) em (4.24):

$$\frac{dT^+}{dt}(j) = \frac{a}{L^2} \left\{ B_{j,N+1} \left[\frac{\frac{hL}{k} \frac{T_\infty}{T_o} - \sum_{i=1}^N A_{N+1,i} T_i}{A_{N+1,N+1} + \frac{hL}{k}} \right] + \sum_{i=1}^N B_{ji} T_i \right\} + \frac{\Delta H_R}{C_p T_o} \frac{dC}{dt}(j) \quad (4.27)$$

A equação (4.27) é resolvida para $j = 1, 2, \dots, N$.

Equação de balanço de massa – foto-iniciação

As equações balanço de massa são resolvidas também para cada ponto de colocação (j). Assim, a equação (4.12) torna-se:

$$\frac{dC}{dt}(j) = k_p [1 - C(j)] \left(\frac{I_a}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}}, \text{ para } j = 1, 2, \dots, N+1 \quad (4.28)$$

No caso de se considerar um mecanismo de terminação de primeira ordem ocorrendo simultaneamente com o de ordem $\frac{1}{2}$ (equação 4.15), a equação a ser resolvida é:

$$\frac{dC}{dt}(j) = \gamma k_p [1 - C(j)] \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} + (1 - \gamma) k_p' [1 - C(j)] \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right) \quad (4.29)$$

A equação (4.29) é resolvida para $j = 1, 2, \dots, N+1$

Equação de balanço de massa – iniciação térmica

Neste caso, a equação (4.18) é expressa em cada ponto de colocação e as suas constantes também são calculadas utilizando-se o valor de temperatura do mesmo ponto:

$$\frac{dC}{dt}(j) = K_3(j)[1 - C(j)]\sqrt{c(j)} \quad (4.30)$$

$$c(j) = c_o + \frac{m(j) - m_o}{K_1(j)} \quad (4.31)$$

$$K_1(j) = Z_1 \exp\left[\frac{-E_1}{RT_o T^+(j)}\right] \quad (4.32)$$

$$K_3(j) = Z_3 \exp\left[\frac{-E_3}{RT_o T^+(j)}\right] \quad (4.33)$$

Nas equações de (4.30) a (4.33), o valor de j varia de 1 até $N+1$.

Portanto, com a aplicação da colocação ortogonal, as equações se transformam em equações diferenciais ordinárias que dependem apenas do tempo de reação. Os sistemas de equações são compostos pela equação de balanço de energia (4.27) e uma das apresentadas de balanço de massa (4.28, 4.29 ou 4.30). Para a resolução desses sistemas, utiliza-se o método de integração de Runge-Kutta Semi-implícito. O algoritmo de ajuste de passo de integração apresentado na seção 3.2 é utilizado, o que reduz consideravelmente o tempo de processamento computacional.

4.6 – Cálculo do coeficiente de troca térmica convectiva e origem das constantes dos modelos

O valor médio do coeficiente de troca térmica convectiva (h) entre a face do molde e o meio externo (ar ou água) é calculado através de correlação do número de Nusselt, que é função do número de Reynolds e de Prandtl (KREITH, 1981) e (WELTY, WICKS e WILSON, 1984).

Considera-se escoamento paralelo à superfície de uma placa plana. Para o caso de escoamento laminar, utiliza-se a equação:

$$\overline{Nu} = 0,664 Pr^{1/3} Re^{1/2} \quad (4.34)$$

onde \overline{Nu} é o valor médio do número de Nusselt ao longo da placa, Pr é o número de Prandtl e Re é o número de Reynolds, representados por:

$$\overline{Nu} = \frac{\overline{h}x}{k_f} \quad (4.35)$$

$$Pr = \frac{\mu_f C_{p,f}}{k_f} \quad (4.36)$$

$$Re = \frac{\rho_f Vx}{\mu_f} \quad (4.37)$$

nas quais x é o comprimento da placa plana e \overline{h} é o coeficiente de troca de calor convectiva médio.

Para o caso de escoamento turbulento, a equação utilizada é:

$$\overline{Nu} = 0,036 Pr^{1/3} (Re^{0,8} - 23200) \quad (4.38)$$

Para a aplicação das equações (4.34) e (4.38), calculam-se as propriedades físicas do fluido em questão à temperatura definida como de filme, que é uma média aritmética entre a temperatura da superfície e a do fluido.

Os modelos apresentados predizem os valores de temperatura e conversão de monômeros ao longo do tempo. Os diversos parâmetros contidos nos modelos, como propriedades físicas e dados cinéticos, estão resumidos no Anexo 1 e foram obtidos em pesquisas anteriores.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A simulação computacional da polimerização em molde da resina DADC para a produção de lentes oftálmicas requer um algoritmo adequado para a resolução das equações de balanço de massa e de energia do sistema. Com a resolução dessas equações, são obtidos os perfis de temperatura e conversão ao longo do tempo e os gradientes de temperatura e conversão no interior da lente. Com essas informações, é possível estudar o comportamento da cura desta resina e encontrar as melhores condições para se conduzir este processo, de modo que minimize os efeitos da reação exotérmica.

Neste capítulo é apresentado um estudo dos parâmetros que influenciam o modelo e uma análise dos métodos matemáticos utilizados. Os resultados apresentados são provenientes de modelos que consideram as propriedades físicas do material constantes e equações cinéticas que podem não ser mais válidas para faixas de temperatura atingidas durante algumas das simulações. Há grande possibilidade de defeitos nas lentes quando se atingem temperaturas muito elevadas, porém não podemos aferi-los.

5.1 – Análise dos métodos matemáticos utilizados para o modelo termo-iniciado

Para analisar a aplicação da Colocação Ortogonal nas equações do modelo, estudam-se as curvas de temperatura e concentração ao longo do tempo para uma mesma posição adimensionalizada quando se variam os parâmetros relacionados a este método, ou seja, o número de pontos internos e os valores de α e de β .

O método da Colocação Ortogonal apresentou-se adequado para a resolução das equações do modelo, tanto para o caso de polimerização em forno com ar circulante quanto para o caso em que ela ocorre com o molde submerso em água.

Para o modelo com ar circulante, as simulações foram feitas para uma lente com 5 mm de espessura e diâmetro de 65 mm, com temperatura do forno de

50°C e velocidade do ar de 5 m/s. A temperatura inicial da mistura monômero e iniciador foi considerada igual a 15°C. No caso do modelo em que o molde é imerso em água, fizeram-se as mesmas considerações, exceto para a velocidade do fluido, que passou a ser considerada igual a 5,0E-4 m/s.

Para ambos os casos, a variação no número de pontos de colocação não alterou o perfil de temperatura e de conversão para a posição estudada ($z^+=0,3807$), como é ilustrado nas Figura 5.1 e 5.2.

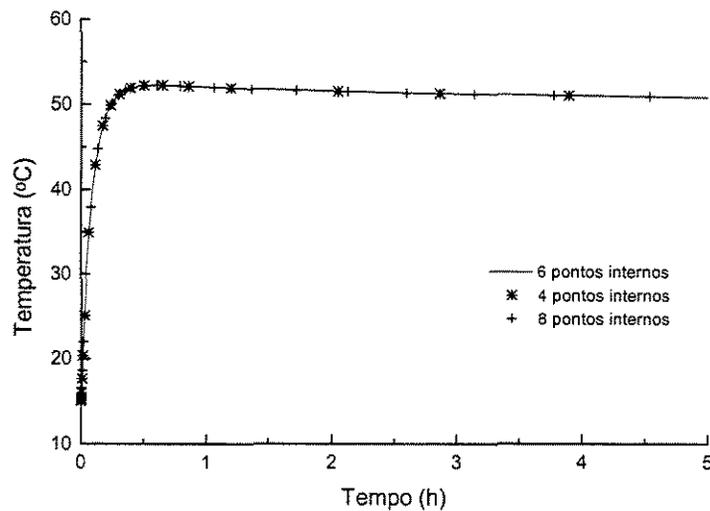


Figura 5.1 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante com 4, 6 e 8 pontos internos de colocação ($\alpha=0$ e $\beta=0$)

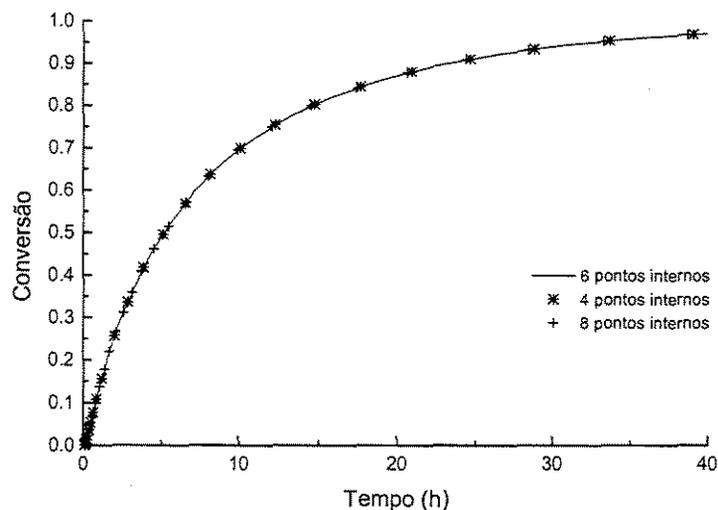


Figura 5.2 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante com 4, 6 e 8 pontos internos de colocação ($\alpha=0$ e $\beta=0$)

Com relação aos valores de α e β , tanto para o caso com ar circulante quanto para o com água, não se encontraram variações nos comportamentos das curvas, porém observa-se maior número de pontos gerados pelo método de integração com o aumento do valor de α . Isso significa que um valor maior exigiu passos de integração menores, aumentando ligeiramente o tempo de integração. Algumas simulações que ilustram os estudos realizados para os valores de α e β são representadas nas Figuras 5.3 e 5.4. Nessas simulações foram utilizados 6 pontos internos de colocação.

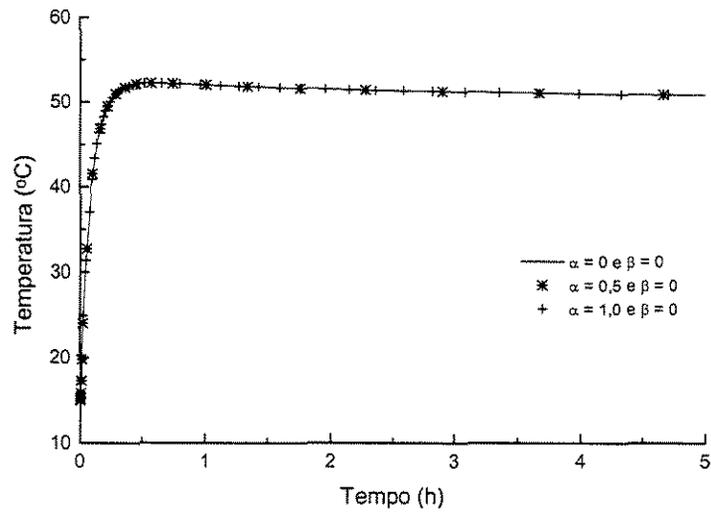


Figura 5.3 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante variando o valor de α

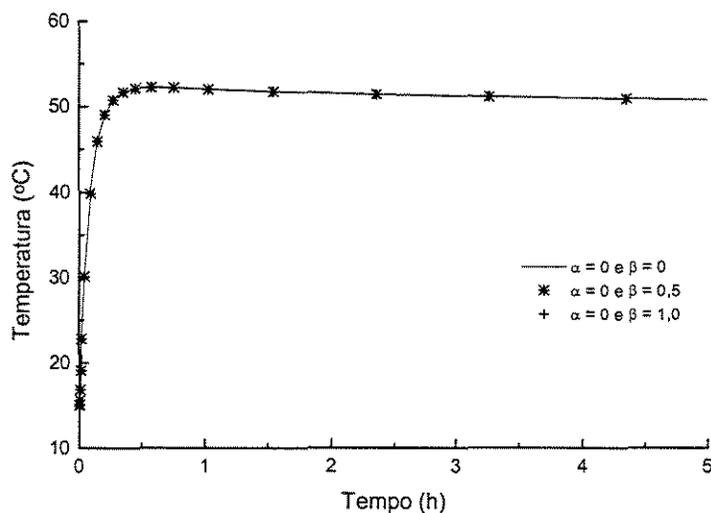


Figura 5.4 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante variando o valor de β

Baseando-se nos estudos apresentados acima, para as simulações foram utilizados 6 pontos internos de colocação e valores de α e β iguais a zero, o que

resulta em uma distribuição uniforme dos pontos de colocação no interior da lente. Todas as comparações são feitas em relação a uma posição adimensionalizada fixa ($z^+ = 0,3807$). A integração no tempo das equações obtidas pelo método da colocação ortogonal é realizada pelo método Runge-Kutta Semi-implícito com ajuste de passo, mais apropriado para equações com comportamento rígido, como as do modelo. A aplicação de um outro método de integração nessas equações, como o de Runge-Kutta-Gill, levaria ao uso de passos de integração muito pequenos para a obtenção de bons resultados, o que acarretaria em aumento considerável do tempo computacional.

A fim de analisar os valores da tolerância do método de integração conforme a equação (3.43) para temperatura (PT) e para conversão (PC) a serem utilizados para o ajuste do passo nas simulações, estudaram-se os perfis de temperatura e de conversão em relação a essas tolerâncias, como ilustrado nas Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8.

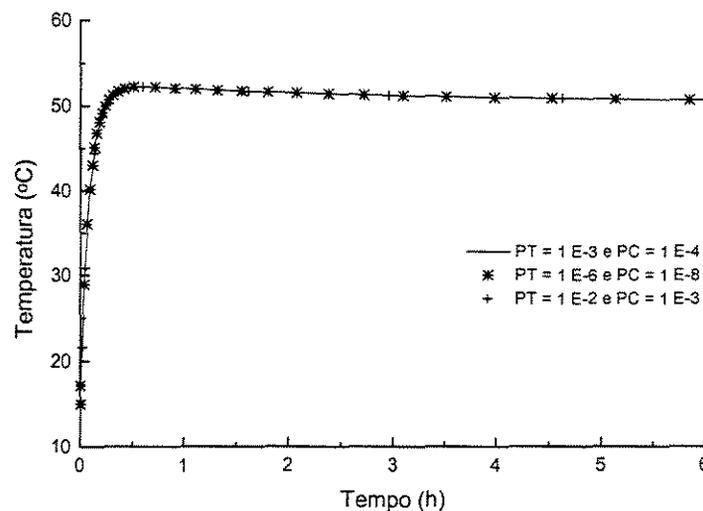


Figura 5.5 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante com relação à variação das tolerâncias

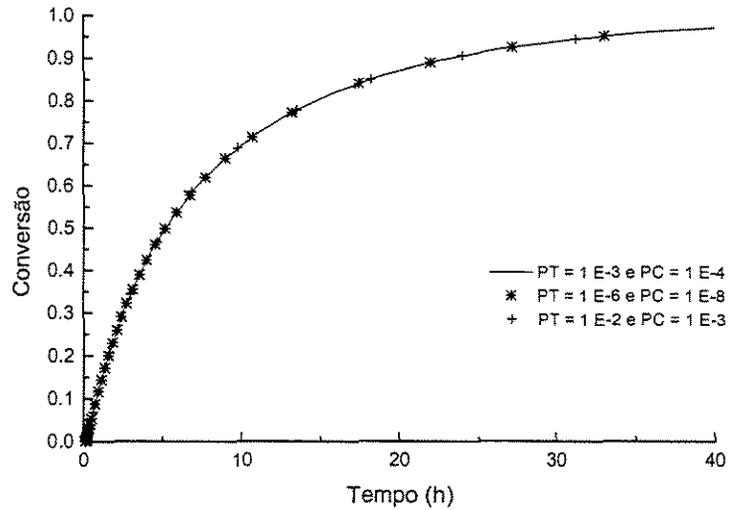


Figura 5.6 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante com relação à variação das tolerâncias

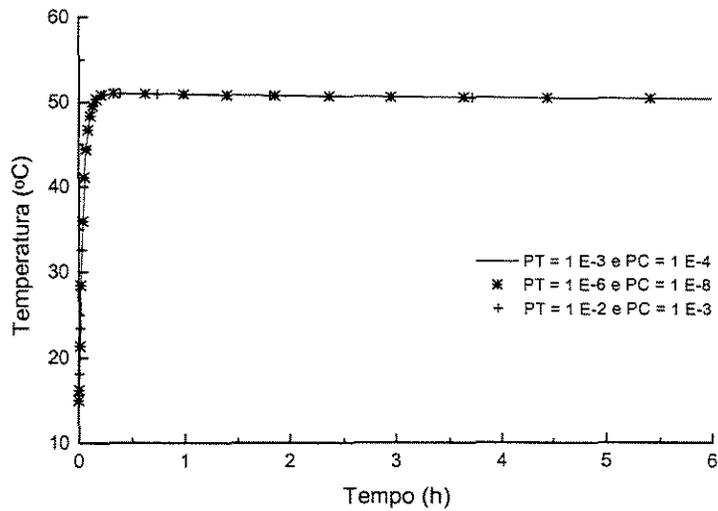


Figura 5.7 – Perfis de temperatura para reação com molde imerso em água com relação à variação das tolerâncias

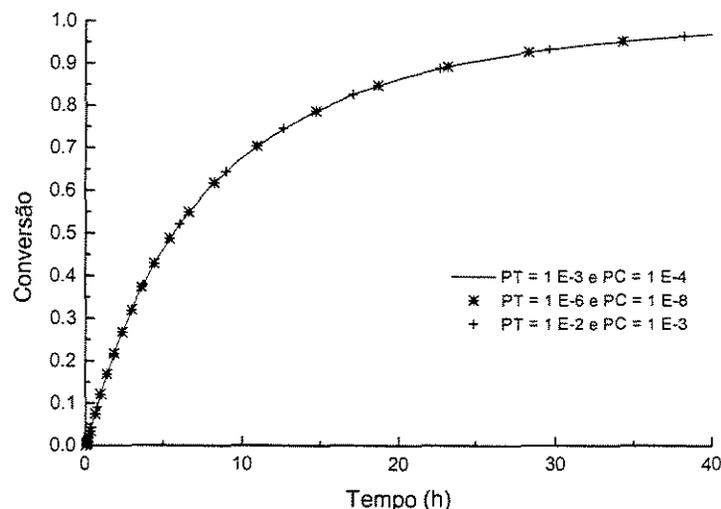


Figura 5.8 – Perfis de conversão para reação com molde imerso em água com relação à variação das tolerâncias

Quando se diminui o valor da tolerância, observa-se um aumento significativo no número de pontos gerados pelo método de integração e um aumento do tempo de processamento, ou seja, os passos de integração são bem menores (para as curvas com $PT=1E-6$ e $PC=1E-8$, estão graficados nas figuras mostram um a cada quinze pontos devido à grande quantidade de pontos gerados). Porém, não se observa mudança no comportamento das curvas, o que indica que os resultados são confiáveis mesmo para os maiores valores de tolerância estudados. Portanto, para as simulações são utilizados valores de PT igual a $1E-3$ e de PC igual a $1E-4$.

Outro parâmetro estudado foi o passo inicial de integração, não sendo observada mudança nos resultados. O passo inicial utilizado é de $1E-4$ s.

5.2 – Simulação e estudo dos parâmetros que influenciam a polimerização termo-iniciada

Com a resolução do modelo são obtidos perfis de temperatura e de conversão ao longo do tempo e em função da posição no interior da lente. Para a

análise em função da posição é escolhido o tempo no qual se apresenta a maior diferença entre os valores de temperatura e conversão entre o centro e a superfície da lente. Com esses resultados, pode-se estudar os efeitos dos parâmetros de maior influência na cura do CR-39 para a obtenção de lentes oftálmicas.

5.2.1 – Estudo da influência da temperatura isotérmica do meio externo ao molde

Para este estudo, avaliou-se o efeito da temperatura do ar, no caso de forno com ar circulante, ou da água, no caso da polimerização ocorrer com o molde submerso em água. As condições utilizadas para as simulações são apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Condições utilizadas nos casos [1], [2] e [3] com variação da temperatura do ar

Condição	[1]	[2]	[3]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	50	40	57
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	5,0	5,0

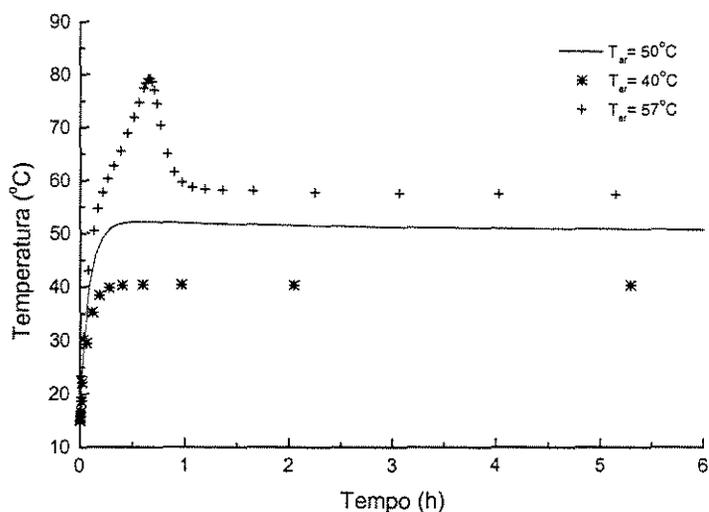


Figura 5.9 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante nas condições [1], [2] e [3]

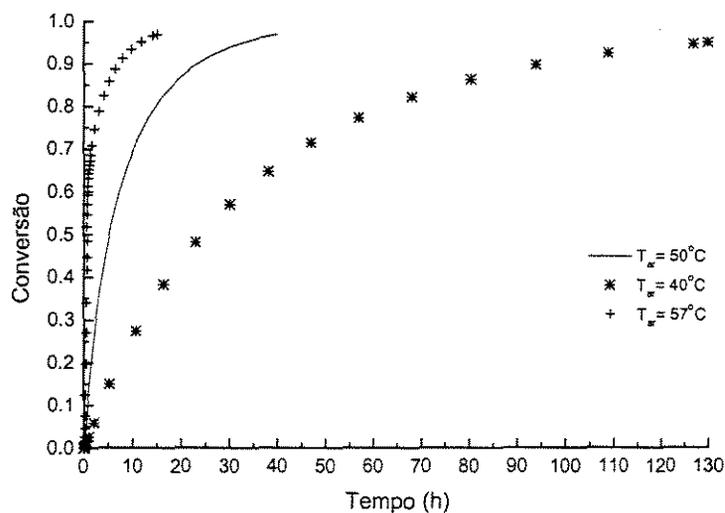


Figura 5.10 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante nas condições [1], [2] e [3]

Com a variação da temperatura do ar no forno, aumenta-se a taxa de decomposição do iniciador – principalmente no início, quando este está presente

em maior concentração. Com isso, há um aumento considerável da velocidade de reação e, conseqüentemente, da liberação de calor. Como é observado na Figura 5.9, quando a temperatura do ar no interior do forno é constante e igual a 57°C, há uma diferença bastante acentuada entre esta e a temperatura da lente na posição adimensionalizada estudada, fazendo com que o gradiente de temperatura entre o centro e a superfície da lente seja também acentuado (Figura 5.13). Este pico de temperatura não é observado no caso da temperatura do ar ser de 50 ou 40°C, indicando a redução dos gradientes no interior da lente, como é observado nas Figuras 5.11 e 5.12. Por outro lado, o tempo para a cura é aumentado significativamente quando se reduz a temperatura, podendo chegar a mais de 100 horas quando se trabalha a 40°C (Figura 5.10).

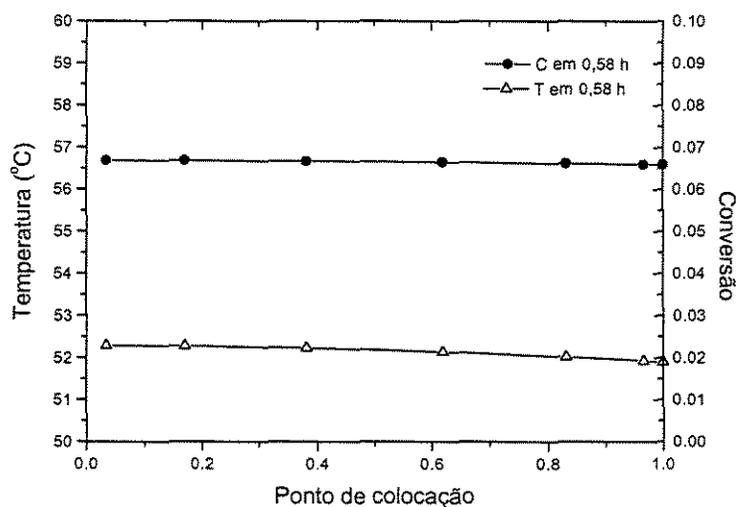


Figura 5.11 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [1]

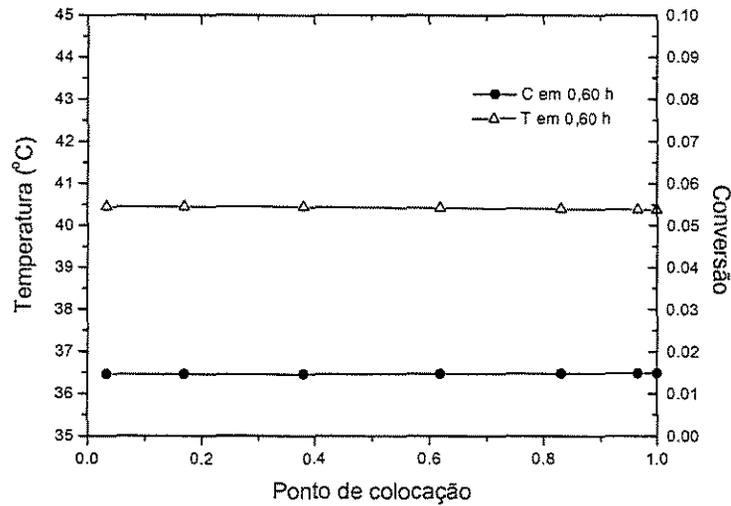


Figura 5.12 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [2]

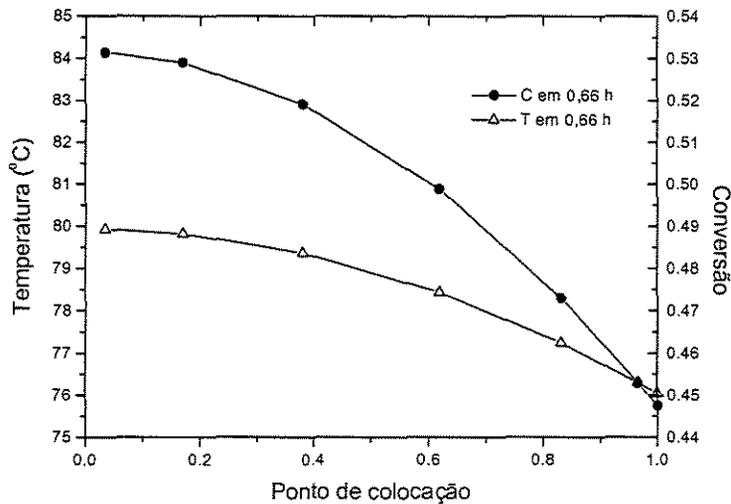


Figura 5.13 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [3]

Um estudo semelhante pode ser feito em relação à temperatura da água quando a reação é conduzida com o molde imerso nela. Neste caso, a troca

térmica é bem mais eficiente, podendo-se então trabalhar com uma velocidade de água bem menor que a do ar. As condições utilizadas para as simulações são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Condições utilizadas nos casos [4], [5] e [6] com variação da temperatura da água

Condição	[4]	[5]	[6]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura da água (°C)	50	40	60
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade da água (m/s)	5,0E-4	5,0E-4	5,0E-4

Devido à maior eficiência da troca térmica, os gradientes de temperatura são reduzidos (Figuras 5.16, 5.17 e 5.18) em relação aos casos quando se trabalha com ar e o pico de temperatura para o caso [6] também é menor (Figura 5.14). Os tempos para a cura não são alterados significativamente, como ilustrado na Figura 5.15.

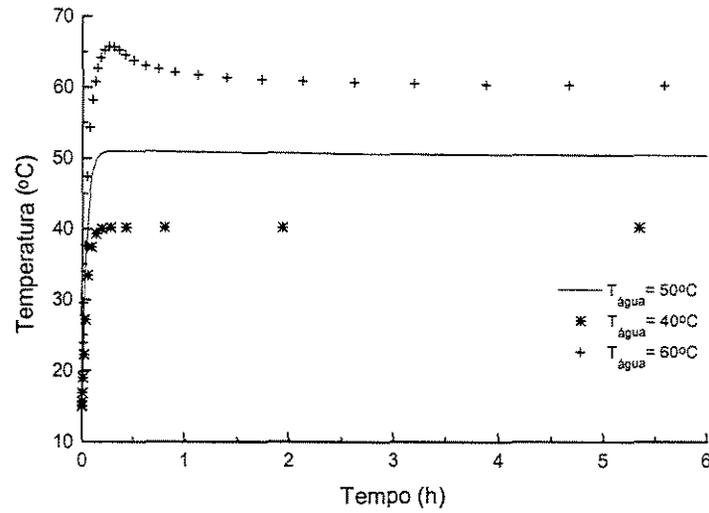


Figura 5.14 – Perfis de temperatura para reação com molde imerso em água nas condições [4], [5] e [6]

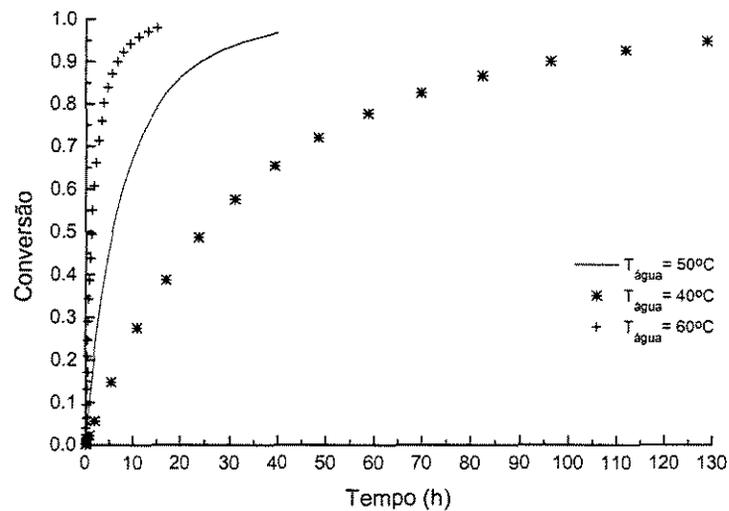


Figura 5.15 – Perfis de conversão para reação com molde imerso em água nas condições [4], [5] e [6]

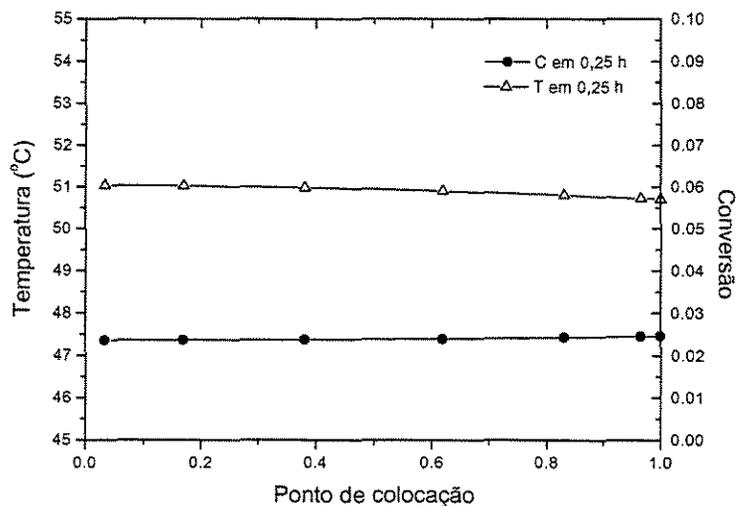


Figura 5.16 – Gradientes de temperatura e conversão para reação com molde imerso em água na condição [4]

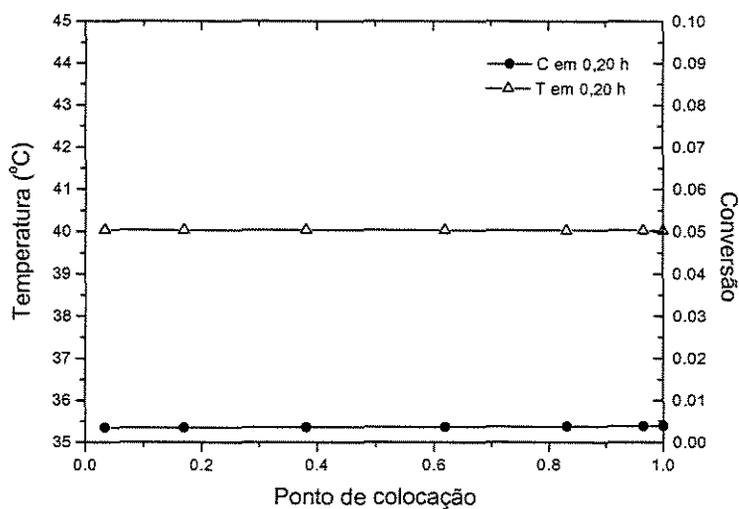


Figura 5.17 – Gradientes de temperatura e conversão para reação com molde imerso em água na condição [5]

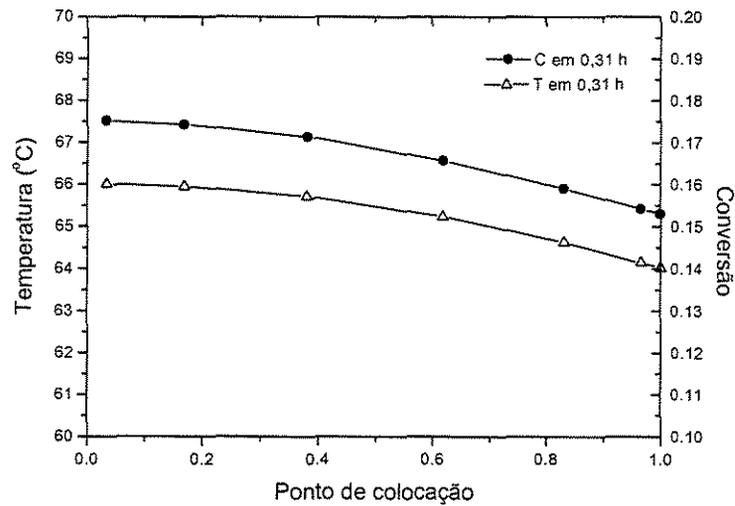


Figura 5.18 – Gradientes de temperatura e conversão para reação com molde imerso em água na condição [6]

5.2.2 – Estudo da influência da temperatura inicial da mistura monômero-iniciador

Para este estudo, variou-se a temperatura inicial da amostra mantendo-se os demais parâmetros constantes. As condições utilizadas para as simulações são mostradas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Condições utilizadas nos casos [7], [8] e [9] com variação da temperatura inicial da mistura

Condição	[7]	[8]	[9]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	50	50	50
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	10	25
Velocidade do ar (m/s)	5,0	5,0	5,0

Neste caso, não houve variações significativas no formato dos perfis de temperatura ao longo do tempo. Apenas no início do processo nota-se pequena diferença de temperatura (Figura 5.19), o que não chega a afetar os perfis de concentração (Figura 5.20). Isso pode ser explicado pela baixa taxa de reação a temperaturas menores que 25°C (maior temperatura inicial estudada).

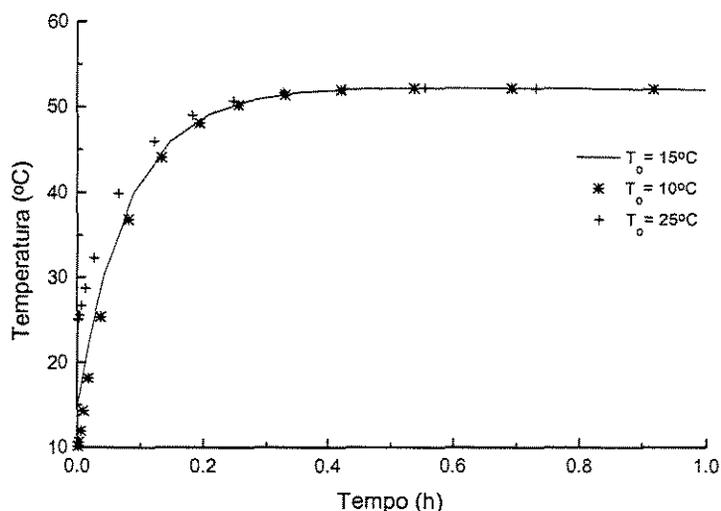


Figura 5.19 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante nas condições [7], [8] e [9]

A diferença nos perfis de temperatura quando se varia a temperatura inicial da mistura monômero-iniciador passa a ser praticamente imperceptível no caso de o molde estar imerso em água, já que a maior eficiência da troca térmica favorece o rápido equilíbrio das temperaturas.

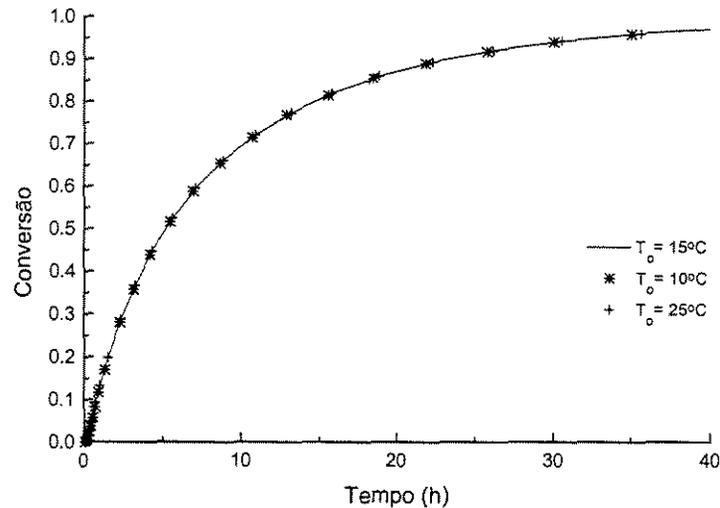


Figura 5.20 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante nas condições [7], [8] e [9]

5.2.3 – Estudo da influência da velocidade do fluido

Como esperado, a variação da velocidade do fluxo de ar ou de água deve piorar ou melhorar as condições de troca térmica e conseqüentemente a dissipação do calor gerado pela reação. As condições para as simulações no estudo deste parâmetro quando se trabalha em forno com ar circulante são apresentadas na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Condições utilizadas nos casos [10], [11] e [12] com variação da velocidade do fluxo de ar

Condição	[10]	[11]	[12]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	50	50	50
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	1,0	10,0

Reduzindo-se a velocidade do ar reduz-se o coeficiente de troca de calor convectiva, dificultando a dissipação do calor, como é mostrado na Figura 5.21, na qual percebe-se a ocorrência de um pico de temperatura quando o ar escoia com velocidade de 1 m/s. Como a temperatura é maior, a taxa de conversão também é aumentada (Figura 5.22) para este caso. Os gradientes de temperatura e de conversão são ligeiramente maiores quando a velocidade do ar é menor (Figuras 5.23 e 5.24).

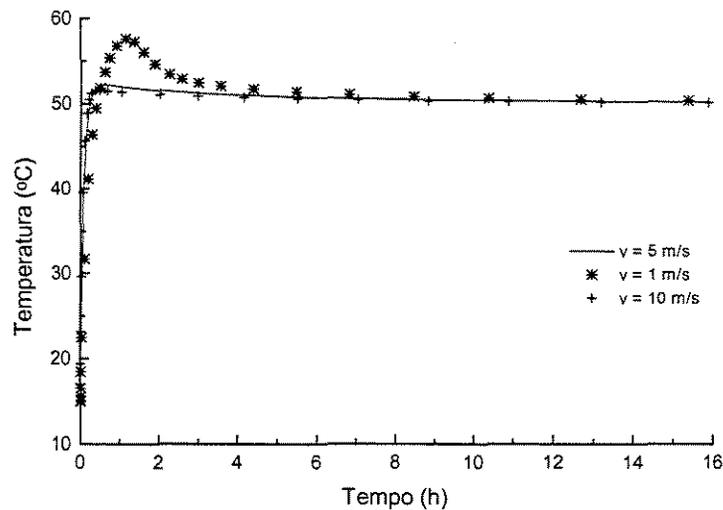


Figura 5.21 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante nas condições [10], [11] e [12]

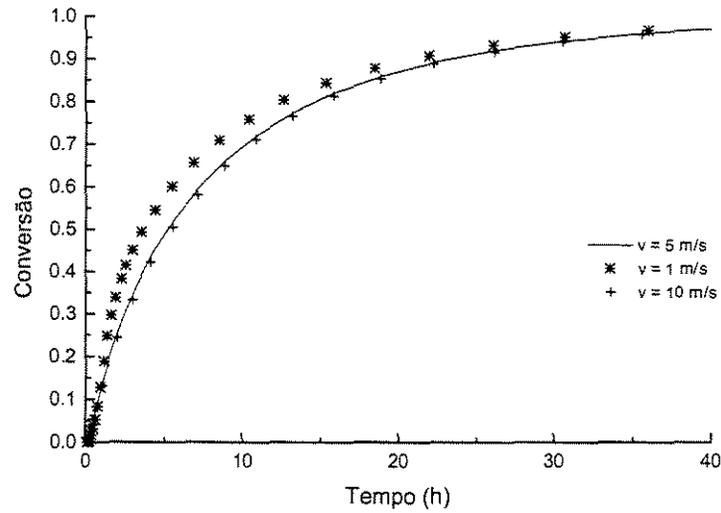


Figura 5.22 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante nas condições [10], [11] e [12]

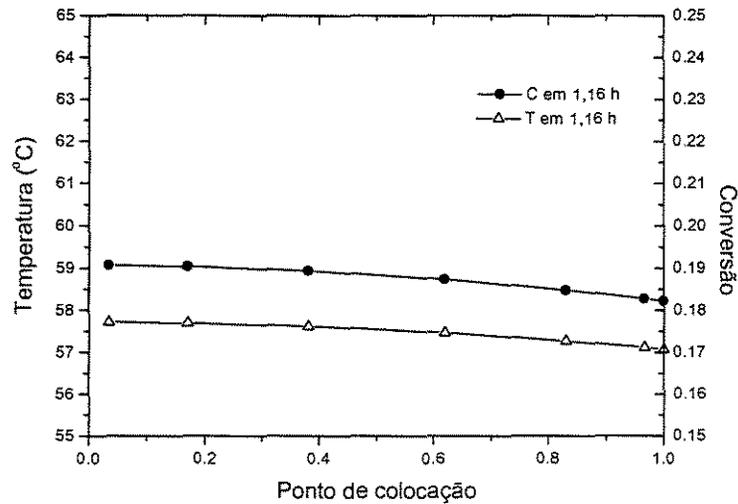


Figura 5.23 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [11]

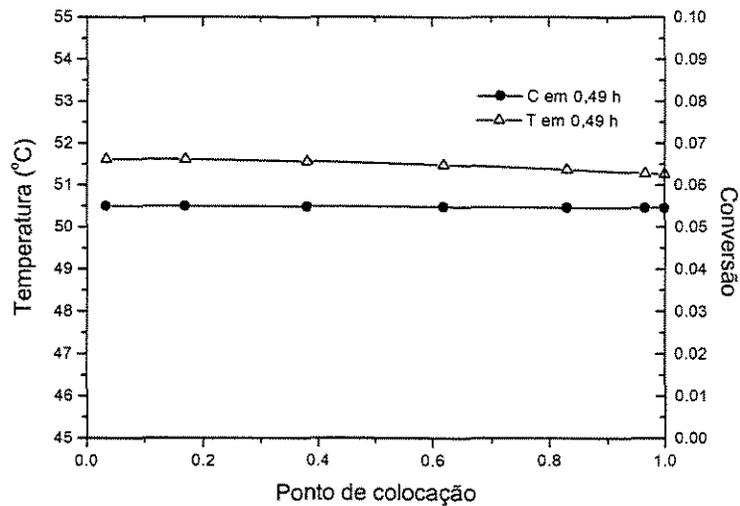


Figura 5.24 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [12]

As condições utilizadas para o estudo da influência da velocidade do fluxo de água são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Condições utilizadas nos casos [13], [14] e [15] com variação da velocidade do fluxo de água

Condição	[13]	[14]	[15]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura da água (°C)	50	50	50
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade da água (m/s)	5,0E-4	1,0E-4	1,0E-3

A variação na velocidade do fluxo de água resulta em uma variação bem menos acentuada nos perfis de temperatura e de conversão, mostrando um ligeiro aumento na temperatura e na conversão quando a velocidade é reduzida (Figuras 5.25 e 5.26).

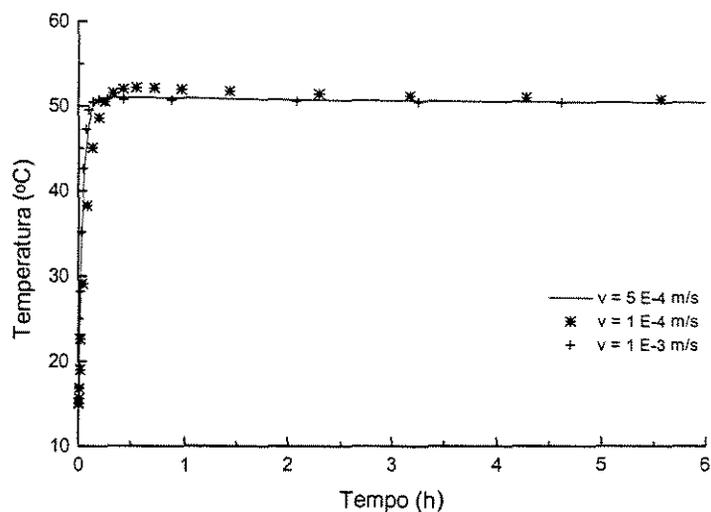


Figura 5.25 – Perfis de temperatura para reação com molde imerso em água nas condições [13], [14] e [15]

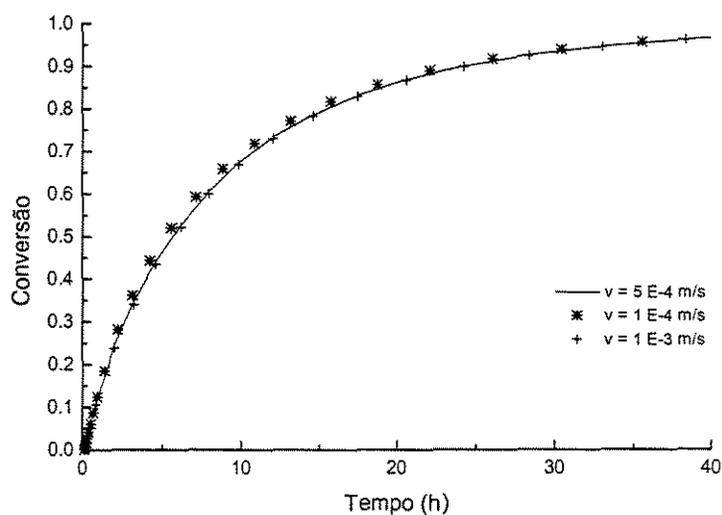


Figura 5.26 – Perfis de conversão para reação com molde imerso em água nas condições [13], [14] e [15]

Como a troca térmica é mais eficiente quando se trabalha com água, não se observam gradientes acentuados com a redução da velocidade do fluxo (Figuras 5.27 e 5.28).

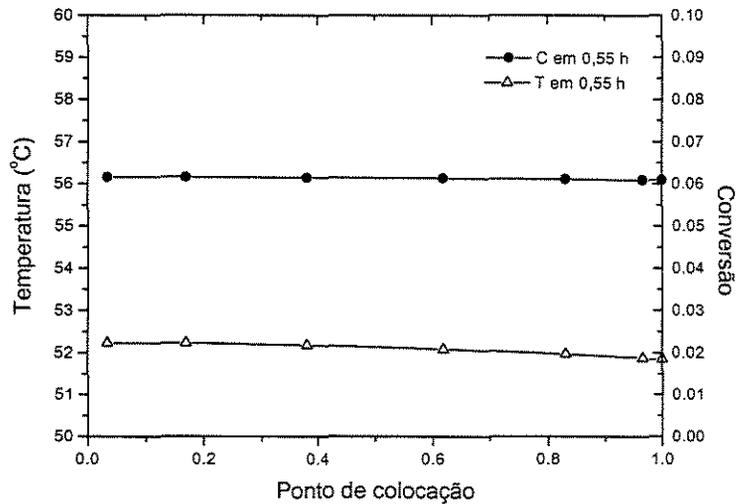


Figura 5.27 – Gradientes de temperatura e conversão para reação com molde imerso em água na condição [14]

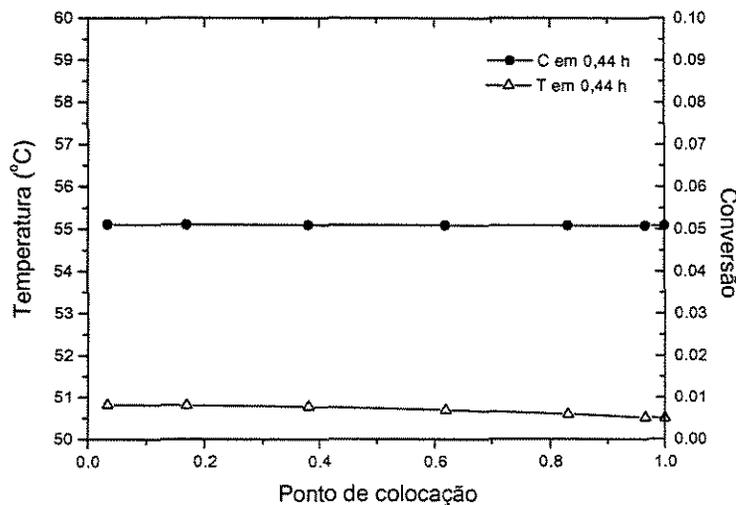


Figura 5.28 – Gradientes de temperatura e conversão para reação com molde imerso em água na condição [15]

5.2.4 – Estudo da influência da espessura da lente

A mudança da espessura da lente altera a resistência à transferência de calor condutiva e a massa reacional - o que resulta em mudança na geração de calor. As condições utilizadas para o estudo da influência da espessura da lente são apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Condições utilizadas nos casos [16], [17] e [18] com variação da espessura da lente

Condição	[16]	[17]	[18]
Espessura da lente (mm)	5,0	2,0	10,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	50	50	50
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	5,0	5,0

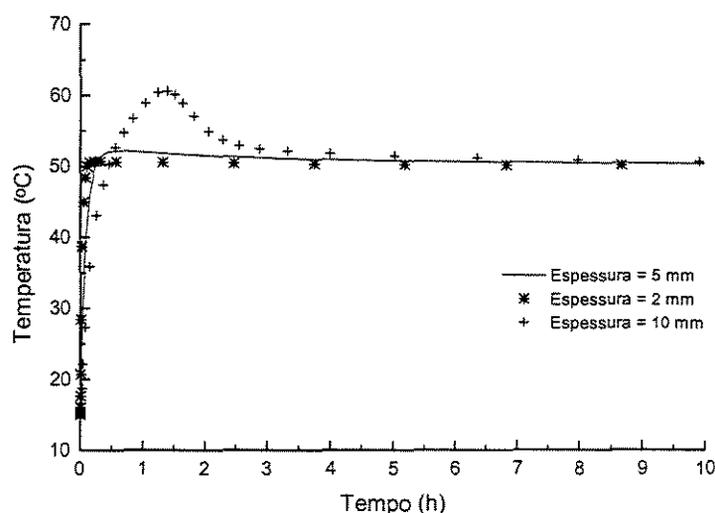


Figura 5.29 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante nas condições [16], [17] e [18]

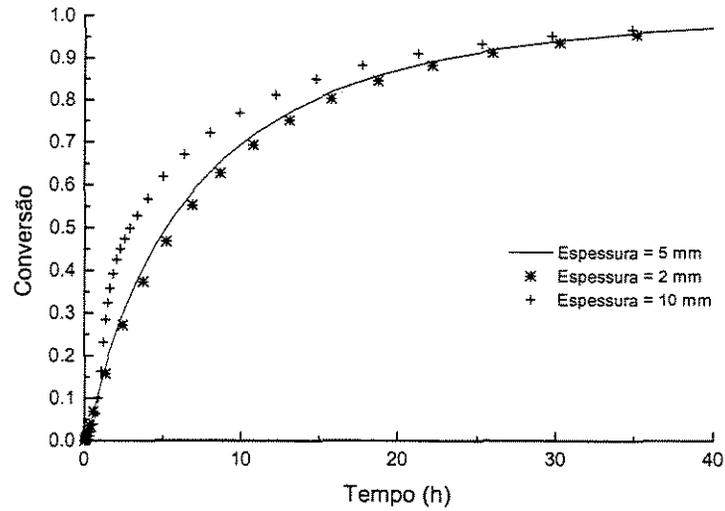


Figura 5.30 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante nas condições [16], [17] e [18]

O aumento da espessura aumenta o calor gerado pelo aumento da massa reacional, aumentando os perfis de temperatura e de conversão (Figuras 5.29 e 5.30). Como a resistência condutiva aumenta com o aumento da espessura, o gradiente da conversão entre o centro e a superfície torna-se mais acentuado na condição [18], chegando a 0,06 como pode ser observado na Figura 5.32.

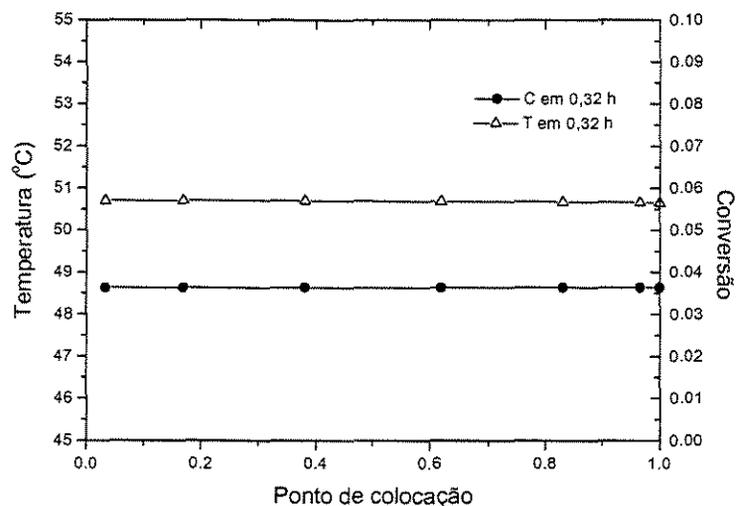


Figura 5.31 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [17]

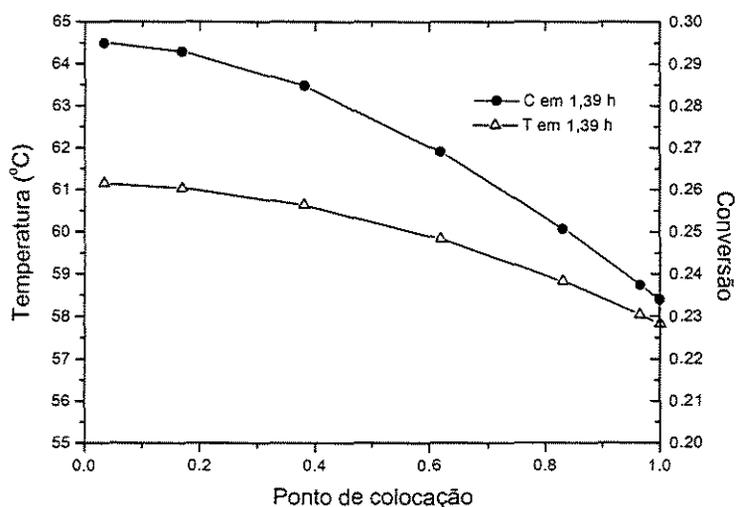


Figura 5.32 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [18]

Quando a reação ocorre com o molde imerso em água, o aumento da espessura resulta em valores maiores para a temperatura ao longo do tempo,

porém o pico é bem menor devido à maior eficiência da troca térmica neste meio (Figura 5.33). Isso faz com que a diferença nos perfis de conversão também seja menor, como observado na Figura 5.34. As condições para essas simulações são dadas na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Condições utilizadas nos casos [19], [20] e [21] com variação da espessura da lente

Condição	[19]	[20]	[21]
Espessura da lente (mm)	5,0	2,0	10,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura da água (°C)	50	50	50
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade da água (m/s)	5,0E-4	5,0E-4	5,0E-4

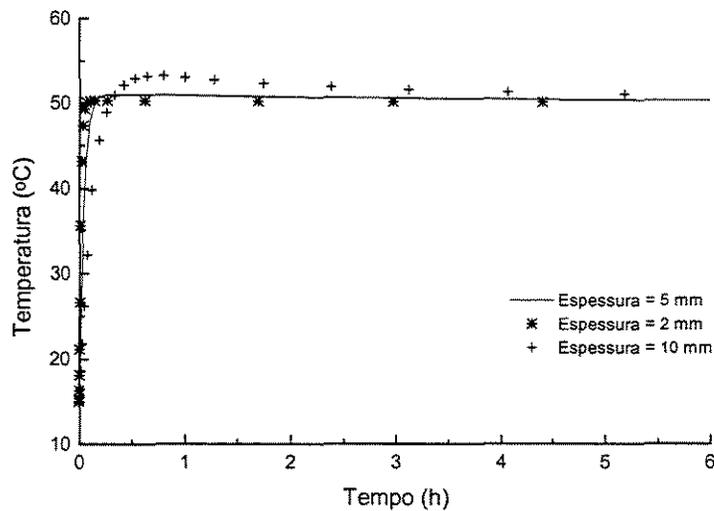


Figura 5.33 – Perfis de temperatura para reação com molde imerso em água nas condições [19], [20] e [21]

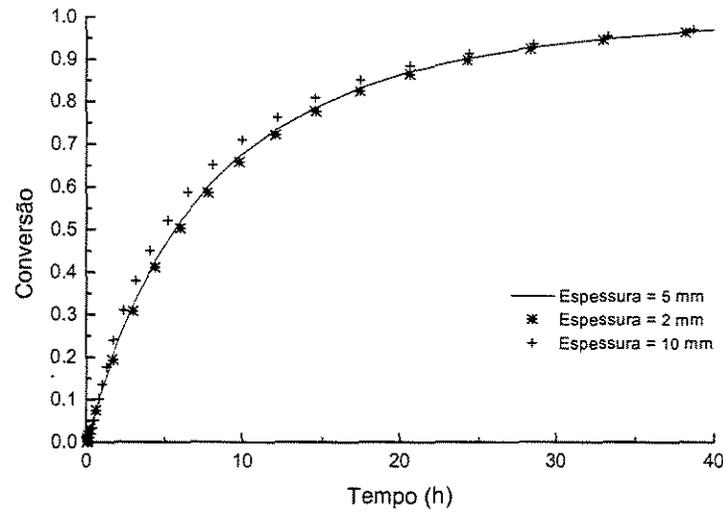


Figura 5.34 – Perfis de conversão para reação com molde imerso em água nas condições [19], [20] e [21]

A troca térmica mais efetiva reduz os gradientes na lente de 10 mm, que é de 0,06 para a conversão quando se trabalha com ar, passa a ter um valor menor que 0,005 com o molde imerso em água (Figura 5.35).

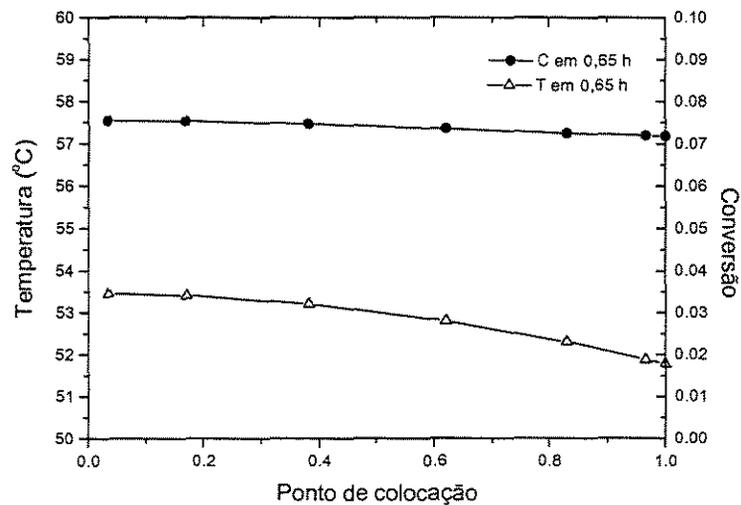


Figura 5.35 – Gradientes de temperatura e conversão para reação com molde imerso em água na condição [21]

5.2.5 – Perfil de temperatura modificado durante a polimerização

Uma alternativa para se reduzir o tempo de cura sem produzir elevados gradientes de temperatura e de conversão no interior da lente é o aumento da temperatura do forno durante a reação. Assim, espera-se evitar as altas taxas de geração de calor no início da cura quando se utiliza uma temperatura isotérmica alta e também os longos ciclos de reação proporcionados por uma temperatura isotérmica baixa. A condição utilizada para o estudo deste caso é apresentada na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Condições utilizadas no caso [22] com aumento da temperatura do ar no forno

Condição	[22]
Espessura da lente (mm)	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0
Temperatura inicial do ar (°C)	40
Temperatura inicial da mistura (°C)	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0
Aumento da temperatura do ar	2°C a cada 0,5 hora até atingir 66°C

A Figura 5.36 mostra os perfis de temperatura para a temperatura isotérmica do ar a 40°C, a 57°C e o perfil a temperatura variável do caso [22]. Nota-se, para este último, a ausência de pico de temperatura, como é observado no perfil com reação a 57°C. A Figura 5.37 mostra que a conversão é praticamente a mesma entre esses dois casos depois de aproximadamente 10 horas de polimerização.

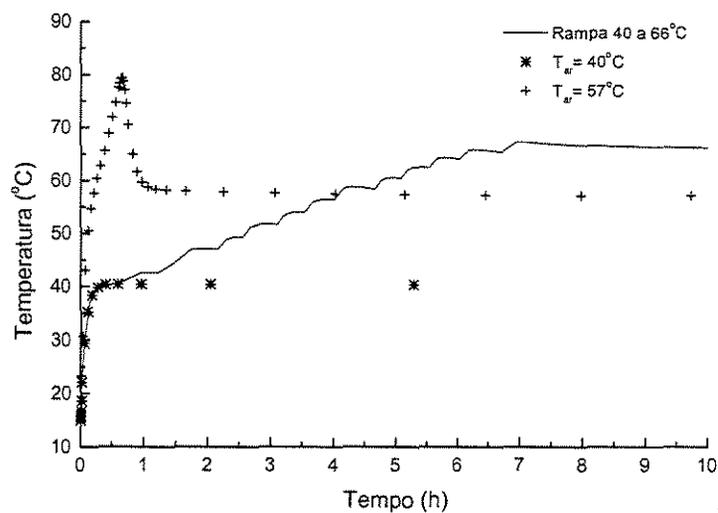


Figura 5.36 – Perfis de temperatura para reação em forno com ar circulante nas condições [2], [3] e [22]

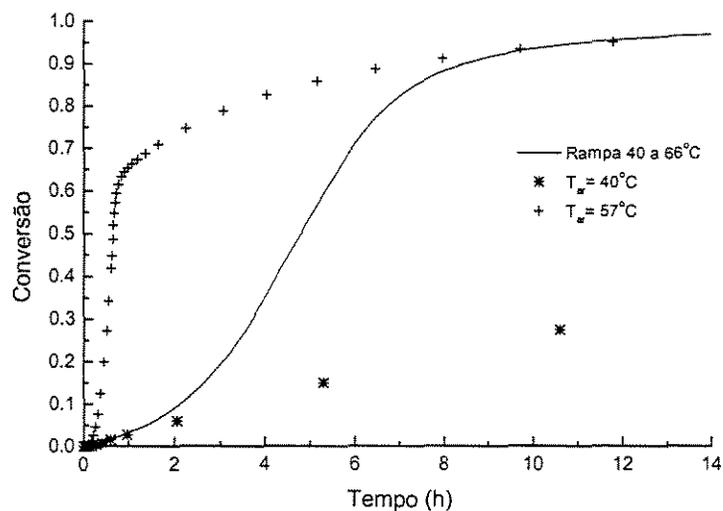


Figura 5.37 – Perfis de conversão para reação em forno com ar circulante nas condições [2], [3] e [22]

Analisando a Figura 5.38, percebe-se que os gradientes são bastante reduzidos. A diferença de temperatura não passa de 0,5°C e a de conversão, que

é de aproximadamente 0,08 para a condição [3] (Figura 5.13), é pouco maior que 0,01. Isso demonstra que o aumento da temperatura do forno ao longo do processo é uma forma eficiente de se reduzir o tempo de cura sem causar grandes diferenças de temperatura e de conversão no interior da lente.

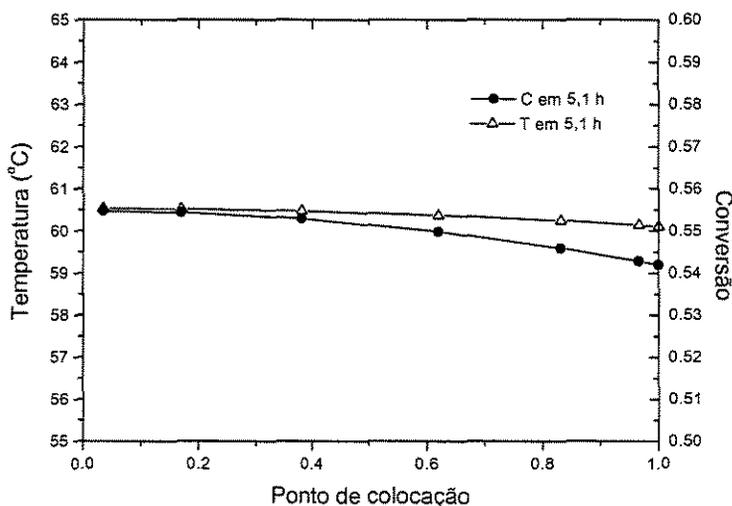


Figura 5.38 – Gradientes de temperatura e conversão para reação em forno com ar circulante na condição [22]

5.3 – Análise dos métodos matemáticos utilizados para o modelo foto-iniciado

Para se analisar a aplicação dos métodos matemáticos utilizados na resolução das equações dos modelos foto-iniciados, procedeu-se da mesma forma apresentada na seção 5.1.

As simulações para as duas equações cinéticas de polimerização consideradas foram feitas para uma lente com 5 mm de espessura e diâmetro de 65 mm, com temperatura do ar de resfriamento igual a 15°C e velocidade do ar de 5 m/s. A temperatura inicial da mistura monômero e iniciador foi considerada igual a 15°C.

O método da Colocação Ortogonal novamente mostrou-se adequado para a resolução dos modelos. A variação no número de pontos de colocação não

alterou o perfil de temperatura e de conversão para a posição estudada ($z^+=0,3807$). A variação dos parâmetros α e β também não alterou os perfis.

Assim, para as simulações foram utilizados 6 pontos internos de colocação e valores de α e β iguais a zero. Todas as comparações são feitas em relação a uma posição adimensionalizada fixa ($z^+ = 0,3807$).

Fez-se um estudo do método de integração Runge-Kutta Semi-implícito com relação à variação da tolerância e do passo inicial de integração, como o descrito na seção 5.1, o que também não alterou o formato dos perfis. Assim, os valores escolhidos para as simulações são: PT igual a 1E-3, PC igual a 1E-4 e passo inicial igual a 1E-4 s.

5.4 – Simulação e estudo dos parâmetros que influenciam a polimerização foto-iniciada

Com a resolução do modelo para a reação foto-iniciada são obtidos perfis de temperatura e de conversão ao longo do tempo e a temperatura em função da posição no interior da lente. Para a análise da temperatura em função da posição é escolhido o tempo no qual se apresenta a maior diferença entre os valores da temperatura no centro e na superfície da lente.

5.4.1 – Estudo da influência da temperatura do ar de resfriamento

Devido às altas taxas de polimerização proporcionadas pela iniciação fotoquímica, um sistema eficiente de resfriamento deve ser utilizado. A temperatura pode ser menor que a ambiente, pois a iniciação não depende de fornecimento de calor. Assim, para uma análise da influência da temperatura do ar de resfriamento, consideram-se as situações descritas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Condições utilizadas nos casos [23], [24] e [25] com variação da temperatura do ar de resfriamento

Condição	[23]	[24]	[25]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	15	10	25
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	5,0	5,0
Intensidade de luz absorvida (Einstein.l ⁻¹ .s ⁻¹)	1,25E-6	1,25E-6	1,25E-6

Observa-se, através da Figura 5.39, que a temperatura do ar de resfriamento tem influência significativa na temperatura da mistura reacional. Nas três curvas são notados picos de temperatura, provenientes da rápida reação proporcionada pela iniciação fotoquímica, como pode ser observado na Figura 5.40, onde a conversão atinge valores próximos de 1 em aproximadamente 1 hora de reação. Essas curvas apresentam comportamento semelhante ao apresentado por LECAMP e colaboradores (1999), que estudam um sistema de polimerização foto-iniciada para a produção de lentes utilizando dimetracrilato.

Os gradientes não são muito afetados com a variação da temperatura do ar de resfriamento. A diferença máxima de temperatura entre o centro e a superfície da lente durante a polimerização é de aproximadamente 6°C tanto para a condição [24] (Figura 5.41) quanto para a [25] (Figura 5.42). Devido à equação cinética não considerar variação da velocidade de reação com relação à temperatura para o caso de iniciação fotoquímica, não se pode estudar possíveis gradientes de conversão.

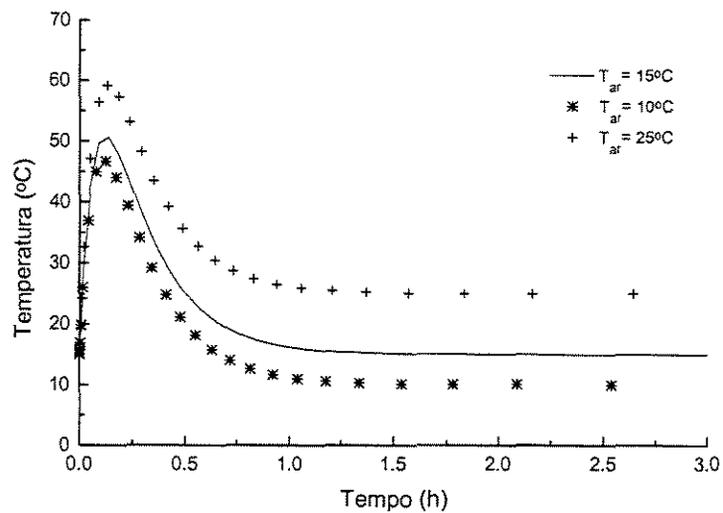


Figura 5.39 – Perfis de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ em relação à taxa de iniciação nas condições [23], [24] e [25]

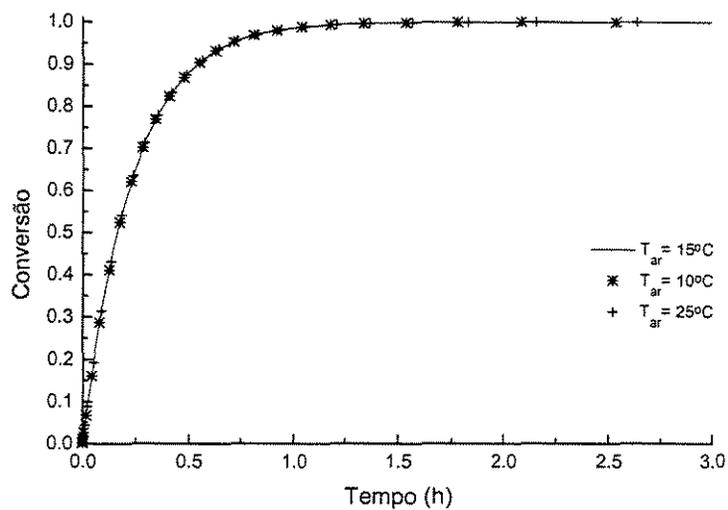


Figura 5.40 – Perfis de conversão para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ em relação à taxa de iniciação nas condições [23], [24] e [25]

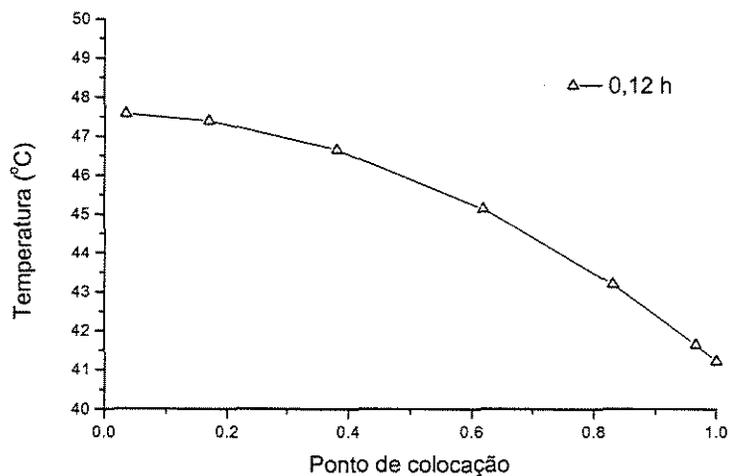


Figura 5.41 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [24]

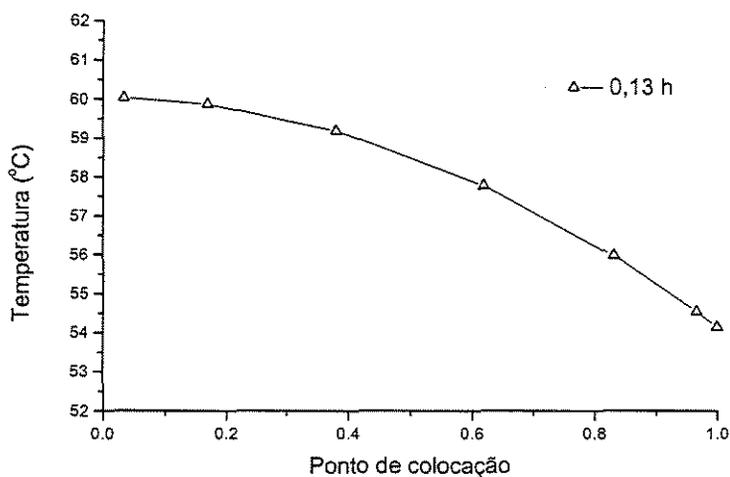


Figura 5.42 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [25]

Quando se considera a equação cinética com ordem variável em relação à taxa de iniciação, a velocidade da reação diminui conforme o termo de primeira ordem ganha peso, isto é, com o aumento da conversão. Isso ocorre pelo fato de a intensidade de luz absorvida ser muito menor que a unidade, obtendo-se valor maior quando este é elevado à potência $\frac{1}{2}$. Isso pode ser observado através da

comparação dos perfis de temperatura e de conversão apresentados nas Figuras 5.43 e 5.44 com os das Figuras 5.39 e 5.40.

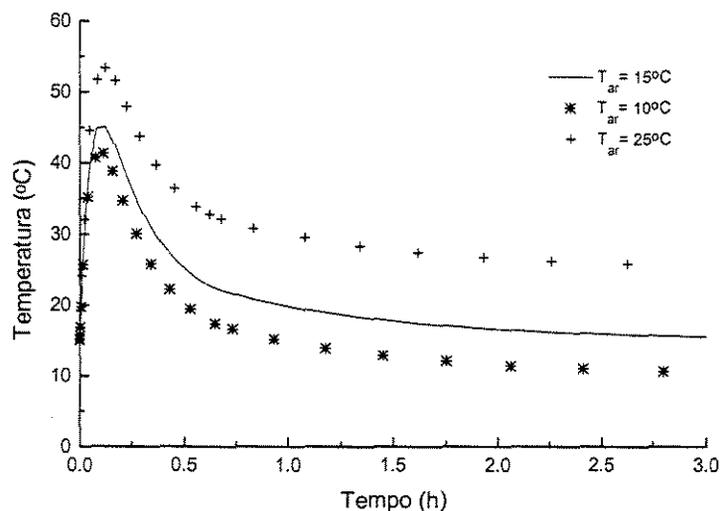


Figura 5.43 – Perfis de temperatura para cinética de ordem variável em relação à taxa de iniciação nas condições [23], [24] e [25]

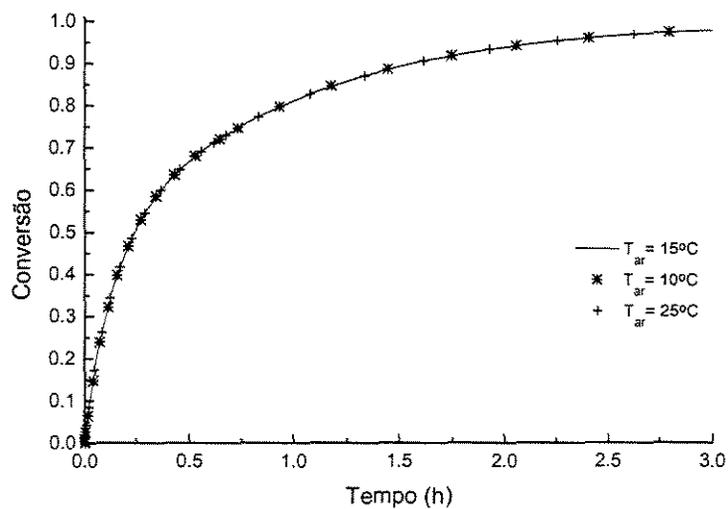


Figura 5.44 – Perfis de conversão para cinética de ordem variável em relação à taxa de iniciação nas condições [23], [24] e [25]

Da mesma forma como visualizado nas Figuras 5.41 e 5.42, os gradientes para as condições [24] e [25] não diferem entre si; porém, devido ao abrandamento da reação quando se considera a cinética com ordem variável, assumem um valor máximo de 4°C para ambas as condições.

5.4.2 – Estudo da influência da velocidade do ar de resfriamento

Como discutido na seção 5.2.2, espera-se que a variação da velocidade do ar de resfriamento tenha influência significativa na dissipação do calor gerado pela reação. As condições utilizadas para o estudo envolvendo este parâmetro são mostradas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Condições utilizadas nos casos [26], [27] e [28] com variação da velocidade do ar de resfriamento

Condição	[26]	[27]	[28]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	15	15	15
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	1,0	10,0
Intensidade de luz absorvida (Einstein.l⁻¹.s⁻¹)	1,25E-6	1,25E-6	1,25E-6

Como observado na Figura 5.45, quando se trabalha com velocidade de 1 m/s, a baixa troca de calor convectiva faz com que a temperatura atinja um valor máximo acima de 70°C na posição adimensionalizada estudada, enquanto que com uma velocidade de 10 m/s a temperatura máxima atingida é de aproximadamente 45°C.

Quanto aos gradientes, o maior resfriamento proporcionado pela velocidade 10 m/s (Figura 5.47) faz com que a diferença de temperatura entre o centro e a superfície da lente seja maior que no caso de se trabalhar com

velocidade de 1 m/s (Figura 5.46). Isso indica que a resistência à transferência de calor condutiva do material da lente tem papel importante no processo global de troca térmica e nos defeitos causados pelo efeito exotérmico da reação. Assim, para se evitarem os gradientes de temperatura no interior do material, o controle da taxa de calor gerado é tão ou mais importante que um sistema efetivo de resfriamento.

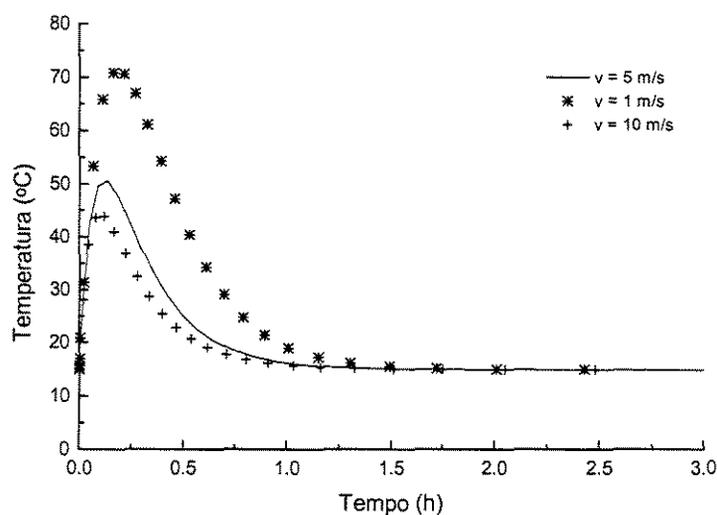


Figura 5.45 – Perfis de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ em relação à taxa de iniciação nas condições [26], [27] e [28]

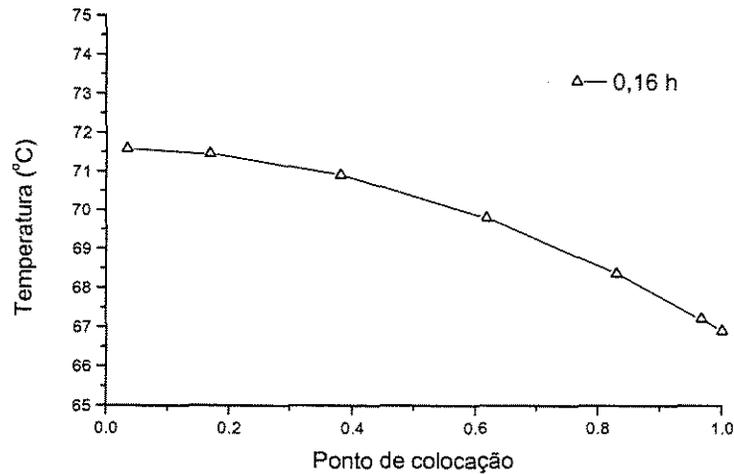


Figura 5.46 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [27]

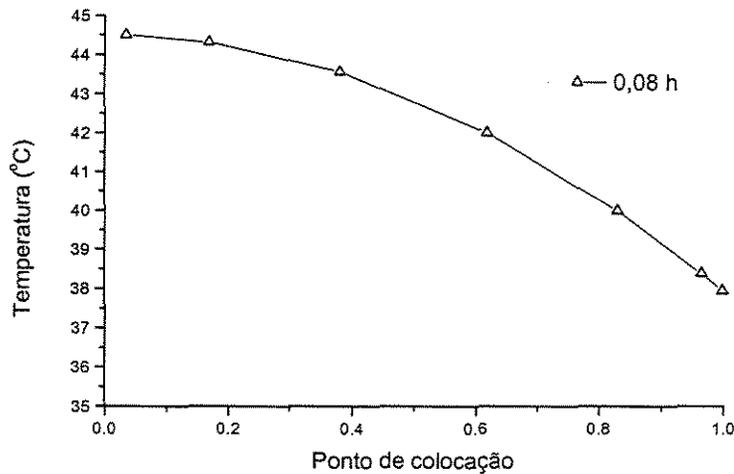


Figura 5.47 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [28]

Como discutido acima e visualizado nas Figuras 5.43 e 5.44, quando se considera a equação cinética com ordem variável a reação é abrandada com o aumento da conversão. Assim, com a variação da velocidade do ar de resfriamento, o comportamento é o mesmo que o observado na Figura 5.45, porém com valores de temperatura menores. Quando se trabalha com 1 m/s, por

exemplo, o valor máximo assumido no perfil de temperatura é de aproximadamente 62°C. Pelo mesmo motivo, os gradientes também são ligeiramente menores como mostrado nas Figuras 5.48 e 5.49, aumentando com o aumento da velocidade.

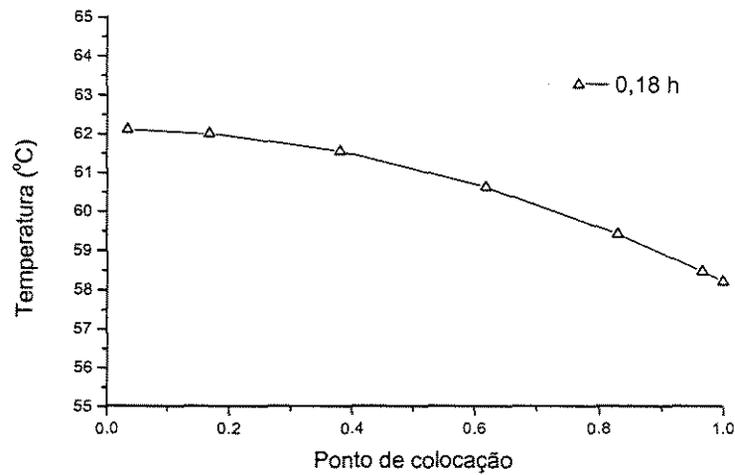


Figura 5.48 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem variável com relação à taxa de iniciação na condição [27]

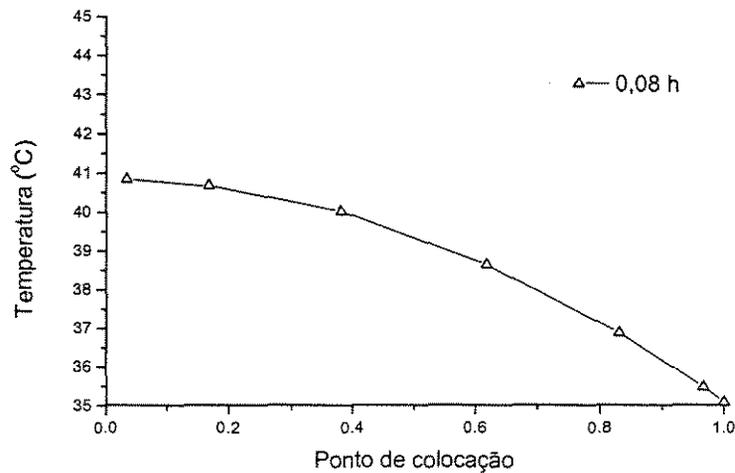


Figura 5.49 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem variável com relação à taxa de iniciação na condição [28]

5.4.3 – Estudo da influência espessura da lente

As condições utilizadas nas simulações para o estudo deste parâmetro são apresentadas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Condições utilizadas nos casos [29], [30] e [31] com variação da espessura da lente

Condição	[29]	[30]	[31]
Espessura da lente (mm)	5,0	2,0	10,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	15	15	15
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	5,0	5,0
Intensidade de luz absorvida (Einstein.l ⁻¹ .s ⁻¹)	1,25E-6	1,25E-6	1,25E-6

Como pode ser observado na Figura 5.50, um aumento na espessura da lente faz com que o perfil de temperatura aumente consideravelmente. Em uma lente de 2 mm, a facilidade da dissipação de calor devido à menor resistência à transferência de calor condutiva e a menor geração de calor devido à redução da massa reacional fazem com que a temperatura máxima fique abaixo de 30°C. Quando se aumenta a espessura para 5 mm, o pico de temperatura passa a ser de aproximadamente 50°C. Para uma lente mais espessa, de 10 mm, a temperatura na posição estudada chega próximo de 70°C.

O gradiente de temperatura para a lente de 2 mm não passa de 2°C (Figura 5.51), enquanto que para a lente de 10 mm é de aproximadamente 20°C, como mostrados na Figura 5.52. Este valor representa uma diferença de 4°C para cada 1 mm da espessura da lente.

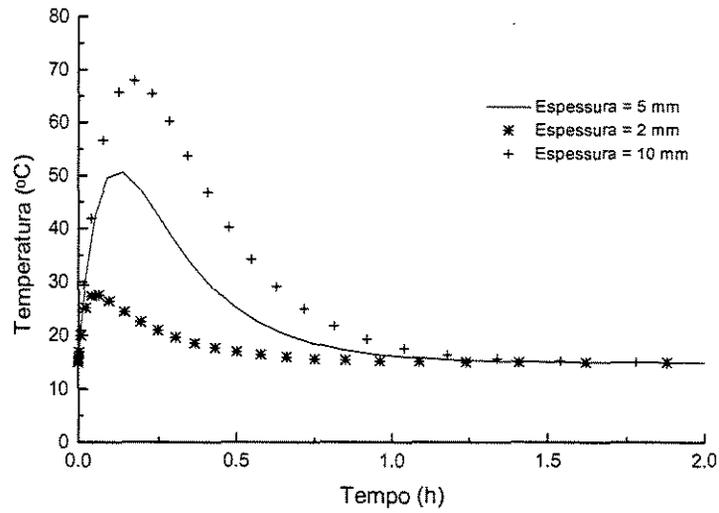


Figura 5.50 – Perfis de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ em relação à taxa de iniciação nas condições [29], [30] e [31]

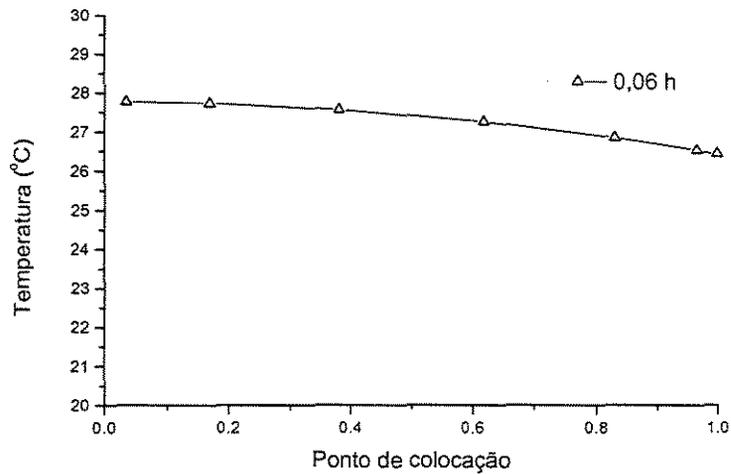


Figura 5.51 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [30]

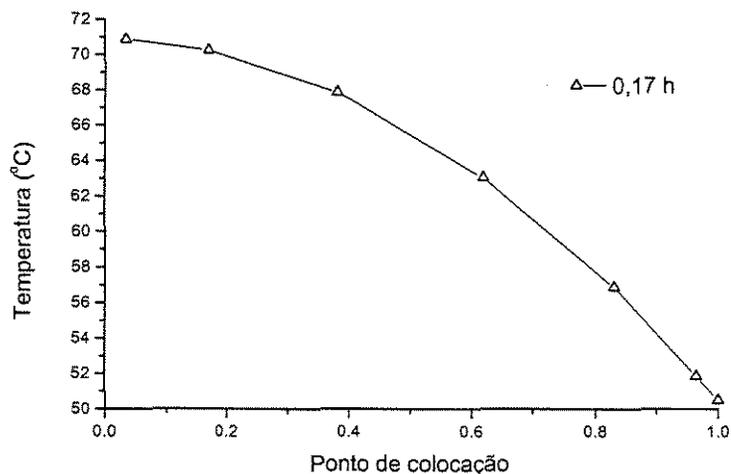


Figura 5.52 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [31]

Quando considerada a equação cinética com ordem variável, a máxima temperatura atingida pela lente de 10 mm é de aproximadamente 65°C, tendo os perfis o mesmo comportamento visualizado na Figura 5.50. Os gradientes também apresentam o mesmo comportamento visualizado nas Figuras 5.51 e 5.52, porém com diferenças menores entre o centro e a superfície da lente: aproximadamente 1°C para a lente de 2 mm e por volta de 15°C para a lente de 10 mm.

5.4.4 – Estudo da intensidade de luz absorvida

A intensidade de luz absorvida tem papel fundamental na velocidade de reação de polimerização foto-iniciada. Para o estudo da influência desse parâmetro, são utilizados quatro valores dentre os apresentados por Bellobono e Zeni (1986) e Bellobono e colaboradores (1989) para a obtenção das constantes cinéticas da reação de polimerização foto-iniciada do CR-39. As condições utilizadas nas simulações são apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Condições utilizadas nos casos [32], [33], [34] e [35] com variação da intensidade de luz absorvida

Condição	[32]	[33]	[34]	[35]
Espessura da lente (mm)	5,0	5,0	5,0	5,0
Diâmetro da lente (mm)	65,0	65,0	65,0	65,0
Temperatura do ar (°C)	15	15	15	15
Temperatura inicial da mistura (°C)	15	15	15	15
Velocidade do ar (m/s)	5,0	5,0	5,0	5,0
Intensidade de luz absorvida (Einstein.l⁻¹.s⁻¹)	1,25E-6	1,08E-7	1,03E-5	4,83E-5

Como esperado, um aumento na intensidade de luz absorvida aumenta bastante a velocidade de reação e, conseqüentemente, o calor gerado pela reação, fazendo com que a temperatura atinja mais de 110°C na condição [35] (Figura 5.53). Através da Figura 5.54, observa-se que para os maiores valores de intensidade de luz absorvida, a cura é praticamente completada em menos de 0,5 hora, enquanto que para o menor valor (1,08E-7 Einstein.l⁻¹.s⁻¹), são necessárias mais de 3,0 horas para a cura completa.

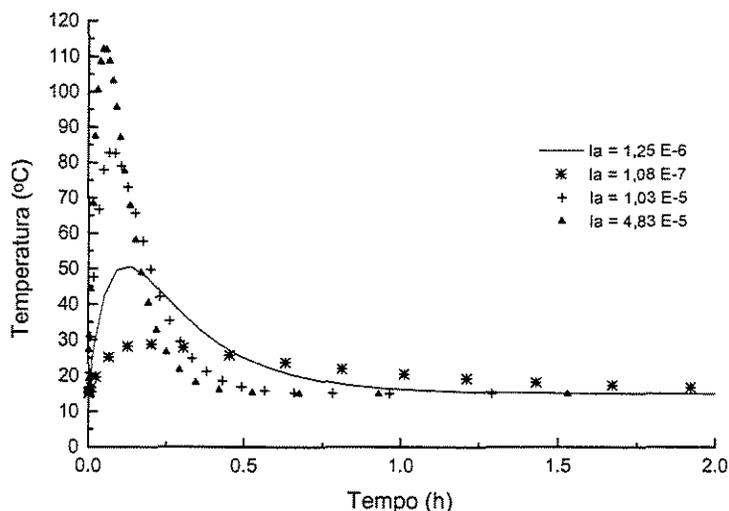


Figura 5.53 – Perfis de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ em relação à taxa de iniciação nas condições [32], [33], [34] e [35]

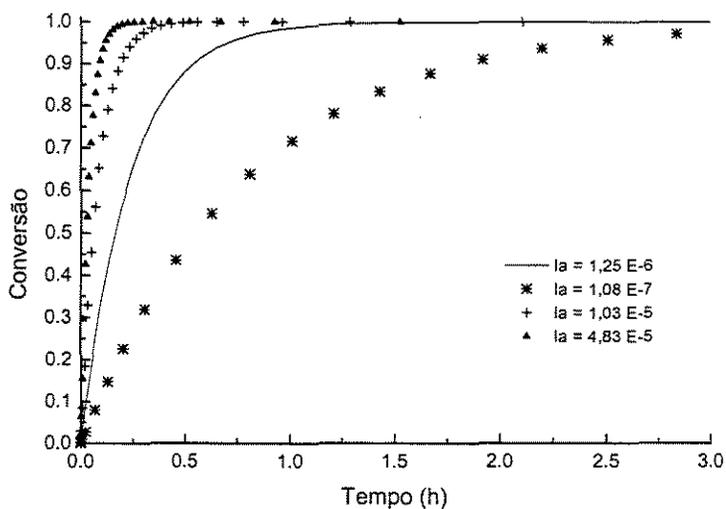


Figura 5.54 – Perfis de conversão para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ em relação à taxa de iniciação nas condições [32], [33], [34] e [35]

Quanto aos gradientes, a reação na condição [33] resulta em uma diferença máxima pouco maior que 2°C entre a temperatura do centro e da

superfície da lente, que ocorre depois de 0,20 hora de reação (Figura 5.55); na condição [35] esta diferença é maior que 15°C e ocorre apenas 0,05 hora depois de iniciado o processo (Figura 5.56).

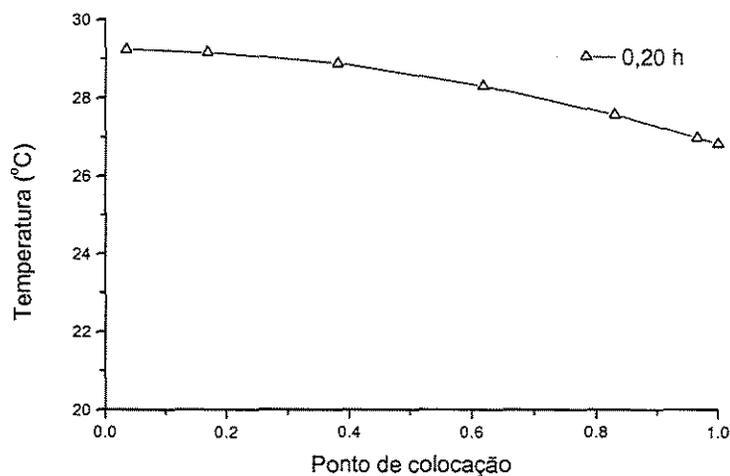


Figura 5.55 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [33]

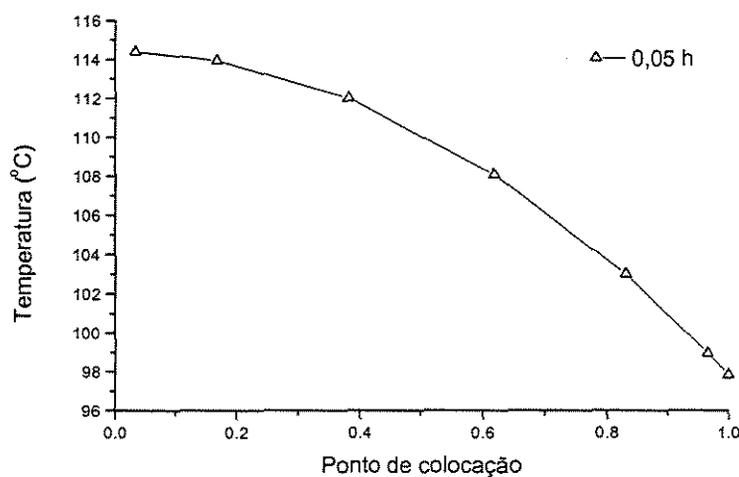


Figura 5.56 – Gradiente de temperatura para cinética de ordem $\frac{1}{2}$ com relação à taxa de iniciação na condição [35]

Quando se faz a análise da influência da intensidade de luz absorvida utilizando a equação com ordem variável em relação à taxa de iniciação, percebe-se o mesmo comportamento observado na Figura 5.53, ou seja, o aumento da intensidade de luz faz com que a reação ocorra muito mais rapidamente, levando a um brusco aumento da temperatura no início.

Comparando-se as Figuras 5.53 e 5.54 com as Figuras 5.57 e 5.58, nota-se que, quando considerada a equação com ordem variável, a reação é mais rápida para os dois maiores valores de intensidade de luz, enquanto que para os menores é mais lenta. Isso pode ser explicado porque a relação entre os termos I_a e $I_a^{1/2}$ torna-se menor com o aumento de I_a e, como a constante que multiplica o termo de primeira ordem é maior que a que multiplica o de ordem $\frac{1}{2}$, a parcela que contém o termo de primeira ordem suplanta a de ordem $\frac{1}{2}$ para valores maiores de luz absorvida.

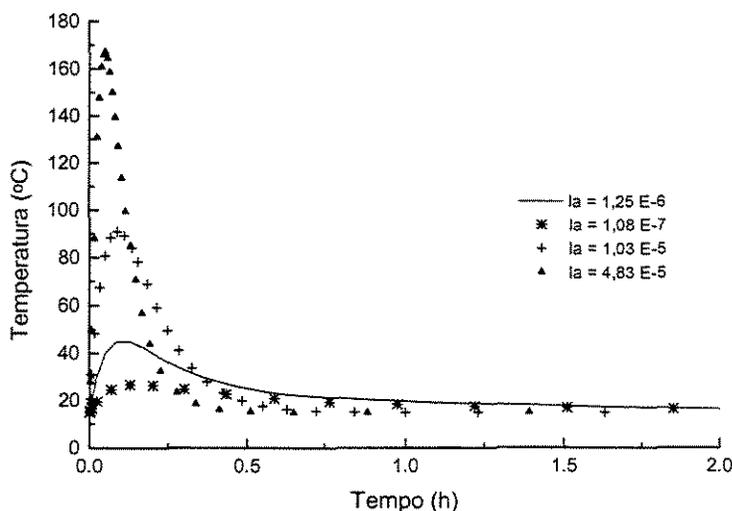


Figura 5.57 – Perfis de temperatura para cinética de ordem variável em relação à taxa de iniciação nas condições [32], [33], [34] e [35]

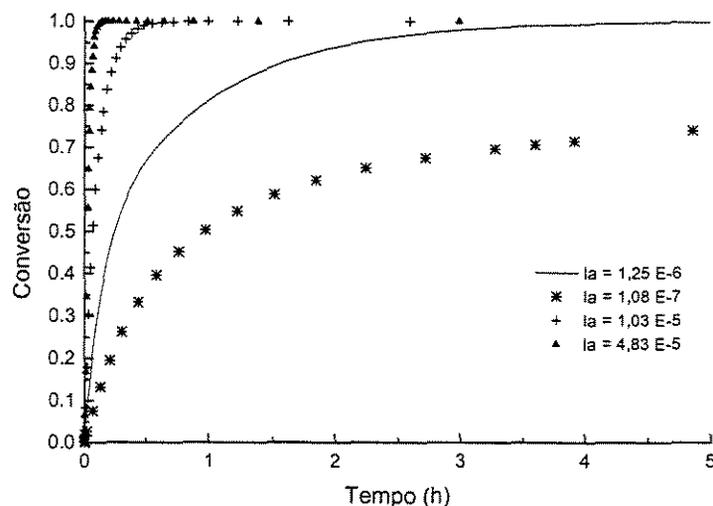


Figura 5.58 – Perfis de conversão para cinética de ordem variável em relação à taxa de iniciação nas condições [32], [33], [34] e [35]

Em relação aos gradientes, quando a equação cinética de ordem variável é considerada, o comportamento é semelhante ao visualizado nas Figuras 5.55 e 5.56. Porém, como a reação é mais violenta, a diferença de temperatura para o caso em que a intensidade de luz absorvida é $4,83\text{E-5 einstein.l}^{-1}\text{s}^{-1}$ é de aproximadamente 26°C , um valor extremamente alto considerando-se a distância de apenas 2,5 mm entre o centro da lente e a sua superfície. Isso representa uma diferença de mais de 10°C para cada milímetro da espessura da lente.

6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - Conclusões

Os processos de polimerização termo e foto-iniciado em molde da resina di-carbonato di-alila do etileno glicol para a produção de lentes oftálmicas, a partir das equações matemáticas obtidas pelo modelo que representa o processo e através dos métodos numéricos empregados, puderam ser modelados com sucesso.

Para a resolução das equações dos modelos foram utilizados o Método da Colocação Ortogonal e o Método de Runge-Kutta Semi-implícito.

O Método da Colocação Ortogonal mostrou-se adequado para a resolução dos modelos, apresentando resultados coerentes, quando comparados com os disponíveis na literatura.

O Método de Runge-Kutta Semi-implícito mostrou-se adequado para a integração no tempo dos sistemas de equações, já que este método é bem aplicado para equações que apresentam comportamento rígido. O algoritmo de ajuste de passo de integração aplicado com este método reduziu significativamente o tempo computacional.

As conclusões sobre os resultados dos valores dos perfis de conversão e temperatura em função da posição no interior da lente e do tempo são:

- A natureza exotérmica da reação faz com que a temperatura no interior da lente seja maior que a temperatura do meio externo ao molde, criando gradientes entre o centro e a superfície da lente. Dependendo das condições do processo, este gradiente é significativo, podendo inclusive prejudicar a qualidade da lente obtida.
- No processo com iniciação térmica, a utilização de temperaturas altas no início acentua a diferença de temperatura entre a lente e o meio externo, aumentando os gradientes de temperatura e conversão no interior da lente. A forma dos perfis de temperatura e de conversão depende da temperatura do meio externo, das condições de transferência de calor e da espessura da lente.

- O aumento gradual da temperatura durante este processo reduz o tempo de reação sem aumentar os gradientes no interior da lente, proporcionando uma lente de qualidade em um menor tempo.
- No processo foto-induzido, a maior taxa de reação proporcionada por este método de iniciação faz com que o aumento da temperatura seja maior. A forma dos perfis de temperatura e de conversão depende da intensidade de luz absorvida, das condições de transferência de calor e da espessura da lente.
- As simulações apontam a importância da temperatura de reação no caso de iniciação térmica e da intensidade de luz absorvida no caso de iniciação foto-induzida para o controle do calor gerado pela reação. Para ambas, as condições de transferência de calor são de grande importância para a redução dos gradientes no interior da lente, demonstrando assim que o controle da temperatura do banho e da luz irradiada é de fundamental importância para a obtenção de uma lente de qualidade.

6.2 – Sugestões

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Melhorar os modelos cinéticos, estendendo a sua faixa de validade, sobretudo quanto à temperatura de reação.
- Implantar métodos de predição de propriedades físicas e ópticas durante a polimerização e estudar suas variações sobre as lentes obtidas.
- Verificar experimentalmente as condições ótimas de obtenção das lentes, obtidas pela otimização do processo realizado através do modelo obtido
- Aplicar redes neurais aos resultados obtidos, de modo a agilizar e simplificar os cálculos necessários para o modelamento do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKZO NOBEL, Technical Bulletin, *Characteristics of Nouryset 200*.
- ALLEN, N. S., *Photoinitiators for UV and Visible Curing of Coatings: Mechanisms and Properties*, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 100, p. 101-107, 1996.
- BELLOBONO, I. R., SELLI, E., RIGHETTO, L., RAFELLINI, P., TREVISAN, L., *Kinetic Effect of Radiation Intensity and Thermal After-treatment in the Photopolymerization of Diallyl Oxydiethylene Dicarbonate*, Macromol. Chem., v. 190, p. 1945-1952, 1989.
- BELLOBONO, I. R., ZENI, M., *Kinetic Study of Photo-induced Polymerization of Diallyl Oxydiethylene Dicarbonate [Diethylene Glycol bis(Allylcarbonate)]*, Makromol. Chem., Rapid Commun., v. 7, p. 733-738, 1986.
- DECKER, C., ELZAOUK, B., DECKER, D., *Kinetic Study of Ultrafast Photopolymerization Reactions*, Pure Appl. Chem., v. 33, n. 2, p. 173-190, 1996.
- DECKER, C., *Photoinitiated Crosslinking Polymerization*, Prog. Polym. Sci., v. 21, p. 593-650, 1996.
- DIAL, W. R., BISSINGER, W. E., DEWITT, B. J., STRAIN, F., *Polymerization Control in Casting a Thermosetting Resin*, Ind. Eng. Chem., v. 47, n. 12, p. 2447-2451, 1955.
- EMBRAPOL, disponível na Internet, <<http://www.embrapol.com.br>>, Janeiro 2001.
- FINLAYSON, B. A., *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, New York, McGraw-Hill Inc., 1980.
- GANDOLPHI, C. R., *Estudo da Reatividade e Adesão de Sistemas Fotocuráveis Híbridos para Laminados Plásticos Flexíveis*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1996.
- GUNASEGARAM, D. R., BIDHENDI, I. M., MCCAFFREY, N. J., *Modelling the Casting Process of Plastic Ophthalmic Lenses*, Int. J. of Machine Tools & Manufacture, v. 40, p. 623-639, 2000.

Referências Bibliográficas

- HILL, D. J., LONDERO, D. I., O'DONNELL, J. H., POMERY, P. J., *Polymerization of Diethylene Glycol bis(Allyl Carbonate) at 85°C*, Eur. Polym. J., v. 26, n. 10, p. 1157-1160, 1990.
- HILL, D. J., O'DONNELL, H. J., PERERA, M. C. S., POMERY, P. J., *Polymerization Kinetics of Allyl Monomers at Low Conversions*, Eur. Polym. J., v. 33, n. 8, p. 1353-1364, 1997.
- HUNGERFORD, A. O., MULLANE, P. J., *Method of Producing Plastic Lenses*, U.S. Patent 3 038 210, 1962.
- KREITH, F., *Princípios da Transmissão de Calor: Tradução da 3. Ed. Americana*, São Paulo, E. Blucher, 1981.
- KROSCWITZ, J., BICKFORD, M., MULDOON, J., KLINGSBERG, A., SALVATORE, A., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2. Ed., John-Wiley & Sons, 1986. Vol. 4: *Diallyl and Related Polymers*, p. 779-811.
- LECAMP, L., LEBAUDY, P., YOUSSEF, B., BUNEL, C., *Simulation of Conversion Profiles and Temperature Distributions Within Dimethacrylate Thick Material During Photopolymerization*, Macromol. Symp., v. 148, p. 77-86, 1999.
- LECAMP, L., LEBAUDY, P., YOUSSEF, B., BUNEL, C., *Simulation of Temperature Distributions Within Monomer Film During Photopolymerization*, J. of Thermal Analysis, v. 51, p. 889-895, 1998.
- LECAMP, L., YOUSSEF, B., BUNEL, C., LEBAUDY, P., *Photoinitiated Polymerization of a Dimethacrylate Oligomer: 1. Influence of Photoinitiator Concentration, Temperature and Light Intensity*, Polymer, v. 38, n. 25, p. 6089-6095, 1997.
- LEÓN, H. R., TROCHMANN, J. L. L., BITTENCOURT, E., *Desenvolvimento e Otimização de Processos para a Obtenção de Dispositivos Ópticos com Propriedades Controladas*, 6º Congresso Brasileiro de Polímeros – Anais, 2001.
- MALDONADO, L., *Síntese, Caracterização e Aplicação de Resinas Fotocuráveis para Revestimento de Fibras Ópticas*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1986.

Referências Bibliográficas

- MATSUDA, T., FUNAE, Y., YOSHIDA, M., YAMAMOTO, T., TAKAYA, T., *Ophthalmic Lens Material Prepared by Unsaturated Nitrile – Polyfunctional Methacrylate – Styrenic Monomer Copolymerization*, J. of Applied Polym. Sci., v. 68, p. 1227-1235, 1998.
- MICHELSEN, M., *An Efficient General Purpose Method for the Integration of Stiff Ordinary Differential Equations*, AIChE Journal, v. 22, n. 3, p. 594-597, 1976.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, New York, McGraw-Hill, 1970.
- PAPPAS, S. P., *Radiation Curing – Science and Technology*, New York, Plenum Press, 1992.
- PERRY, R. H., *Chemical Engineer's Handbook*, 5.ed., McGraw-Hill, New York, 1984.
- PORTWOOD, T., STEJNY, J., *Computer Simulation of Polymerizing CR-39*, Nuclear Tracks, v. 12, n. 1-6, p. 117-120, 1986a.
- PORTWOOD, T., STEJNY, J., *Polymerization Kinetics of CR-39 by FTIR*, Nuclear Tracks, v. 12, n. 1-6, p. 113-116, 1986b.
- RAVVE, A., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, Plenum Press, 1995.
- REGGIANI, A. E., *Estudo de Formulações de Revestimentos Fotocuráveis para Fibras Ópticas sob o Aspecto da Adesão com a Superfície Vítrea*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1991.
- RODRIGUES, L. A. O., *Modificação Superficial de Materiais Poliméricos com Luz Ultravioleta e seu Efeito sobre as Propriedades de Adesão*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1985.
- ROSA, A. M. A., *Modelagem e Simulação da Etapa de Estabilização Termo-oxidativa de Fibras de Poliácrlonitrila (PAN) Precursoras na Fabricação de Fibras de Carbono*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1999.
- SANDLER, S. R., KARO, W., *Polymer Syntheses*, v. 3, Academic Press inc, 1980. Cap. 8: Polymerization of Allyl Esters, p. 248-294.

Referências Bibliográficas

- SAROFEEEN, G. M. J., *Glycol Carbonate Addition Polymers*, U. S. Patent 2 964 501, 1960.
- SCHNARR, E., RUSSELL, K. E., *Polymerization of Diethylene Glycol bis(Allyl Carbonate) by Means of Di-sec-Butyl Peroxydicarbonate*, J. Polym. Sci: Polym. Chem. Edition, v. 18, p. 913-922, 1980.
- SHIRAIISHI, F., HASEGAWA, T., NAGASUE, H., *Accuracy of the Numerical Solution of a Two-Point Boundary Value Problem by the Orthogonal Collocation Method*, J. of Chem. Eng. of Japan, v. 28, n 3, p. 316-323, 1995.
- SMITH, I. K., ANDREWS, S. R., WILLIAMS, G., HOLMES, P. A., *Bulk Thermal Polymerization of Diethylene Glycol bis(Allyl Carbonate) as Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy*, J. Mater. Chem., v. 7, n. 2, p. 203-209, 1997.
- STARKWEATHER, H. W., EIRICH, F. R., *Allyl Polymerization Beyond the Gel Point*, Ind. Eng. Chem., v. 47, n. 12, p. 2452-2455, 1955.
- STEJNY, J., CARRELL, J., PALMER, M. J., *Polymerization, Structure and Track Recording Properties of CR-39 Cured with UV Photoinitiators*, Radiation Measurements, v. 32, p. 299-305, 2000.
- VILLADSEN, J. V., STEWART, W. E., *Solution of Boundary-value Problems by Orthogonal Collocation*, Chem. Eng. Sci., v. 22, p. 1483-1501, 1967.
- VILLADSEN, J., MICHELSEN, M. L., *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*, New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1978.
- VILLADSEN, J., *Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems*, Lyngby, Danmarks Tekniske Hojskole, 1970.
- WELTY, J. R., WICKS, C. E., WILSON, R. E., *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*, 3. Ed., New York, J. Wiley, 1984.
- YONEMORI, S., MASUI, A., NOSHIRO, M., *Analysis of Allyl Diglycol Carbonate CR-39 Polymerization by Laser Raman Spectroscopy*, J. of Polym. Sci.: Applied Polym. Symposium, v. 52, p. 277-283, 1993.

Referências Bibliográficas

YONEMORI, S., MASUI, A., NOSHIRO, M., *Lens Coloring and Chemical Structure of Allyl Diglycol Carbonate CR-39 Polymer*, J. of Applied Polim. Sci.: Applied Polymer Symposium, v. 48, p. 523-532, 1991.

ZEISS, disponível na Internet, <<http://www.zeiss.de>>, Março 2001.

ANEXO 1: CONSTANTES DOS MODELOS**Tabela 1:** Constantes requeridas nos modelos com iniciação térmica e foto-induzida

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	REFERÊNCIA
ΔH_R	Varição da entalpia de reação = 445 kJ/kg	AKZO NOBEL
a	Difusividade térmica do polímero = $(k/C_p\rho) = 6,96E-8 \text{ m}^2/\text{s}$	KROSCWITZ e colaboradores (1986)
C_p	Calor específico do polímero = 2300 J/kg.K	KROSCWITZ e colaboradores (1986)
h	Coefficiente de troca de calor convectiva	
k	Condutividade térmica do polímero = 0,21 W/m.K	KROSCWITZ e colaboradores (1986)
k_f	Condutividade térmica do fluido (ar ou água)	Perry (1984)
ρ_f	Densidade do fluido	Perry (1984)
μ_f	Viscosidade do fluido	Perry (1984)
C_{pf}	Calor específico do fluido	Perry (1984)
$k_p/k_t^{1/2}$	Razão entre as constantes cinéticas para os casos com iniciação fotoquímica = $1,5 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$	BELLOBONO e ZENI (1986)
k_p/k_t'	Razão entre as constantes cinéticas para os casos com iniciação fotoquímica = 500 l/mol	BELLOBONO e colaboradores (1989)

Anexo 1 – Constantes dos modelos

CONSTANTE	DESCRIÇÃO	REFERÊNCIA
I_a	Intensidade de luz absorvida	BELLOBONO e ZENI (1986) e BELLOBONO e colaboradores (1989)
Z_1	Fator pré-exponencial de Arrhenius = 4,3E-2	DIAL e colaboradores (1955)
E_1	Pseudo-energia de ativação = -4410 cal	DIAL e colaboradores (1955)
Z_3	Fator pré-exponencial de Arrhenius = 3,51E18	DIAL e colaboradores (1955)
E_3	Pseudo-energia de ativação = 29050 cal	DIAL e colaboradores (1955)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE