



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS – DPQ



EQUACIONAMENTO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO HIDROLÍTICA DE NYLON-6 EM UM REATOR SEMI-BATELADA

Autora: VANESSA ITO FUNAI

Orientador: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO



Campinas – SP

Outubro de 2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS – DPQ

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

VANESSA ITO FUNAI

**EQUACIONAMENTO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE
POLIMERIZAÇÃO HIDROLÍTICA DE NYLON-6 EM UM REATOR
SEMI-BATELADA**

Orientador: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

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 – SP
Outubro/2011

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

F962e Funai, Vanessa Ito
Equacionamento e simulação do processo de
polimerização hidrolítica de nylon-6 em um reator semi-
batelada / Vanessa Ito Funai. --Campinas, SP: [s.n.],
2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Modelagem de processos. 3.
Simulação por computador. 4. Poliamidas. I. Maciel
Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Equating and simulation of the polymerization process of
nylon-6 in a semi-batch reactor

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Process modeling, Computer
simulation, Polyamide

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

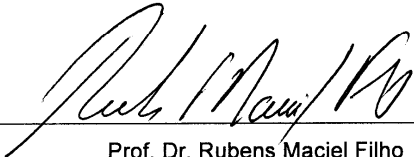
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Eduardo Coselli Vasco de Toledo, Carmen Gilda Barroso
Tavares Dias

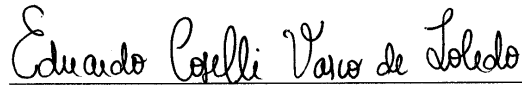
Data da defesa: 25-10-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

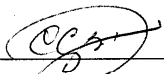
Dissertação de Mestrado defendida por Vanessa Ito Funai e aprovada em 25 de Outubro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

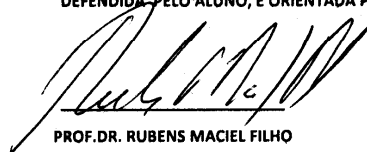


Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo



Prof. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE/DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO, E ORIENTADA PELO PROF.DR. RUBENS MACIEL FILHO



PROF.DR. RUBENS MACIEL FILHO

CAMPINAS, 2011

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus amigos e minha família, em especial a meu avô Jorge Ito (*in Memoriam*).

Agradecimentos

Gostaria neste momento de expressar minha gratidão às diversas pessoas que de alguma forma colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço...

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, meu orientador, pela oportunidade oferecida, compreensão, ensinamentos e pela orientação recebida desde quando ainda nem pensava em seguir na pós-graduação.

À Delba Nisi Cosme Melo e ao Nádson Murilo Nascimento Lima, meus co-orientadores extra-oficiais, pelos valiosos conselhos, acompanhamento e toda contribuição dada ao desenvolvimento deste trabalho.

À Ana Flávia Pataro e ao Anderson Jesus Bonon, por toda a dedicação e esforços feitos com relação aos procedimentos experimentais relacionados a este trabalho.

À Dra. Maria Carolina Burgos Costa pelo desenvolvimento do processo aqui estudado e todo o apoio prestado, principalmente durante na etapa inicial deste trabalho.

Ao corpo docente do Departamento de Processos Químicos pela contribuição dada à minha formação, em especial ao Prof. Dr. Martín Aznar pelo auxílio com o modelo termodinâmico e à Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel pela amizade.

Ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado, por fornecer a infra-estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.

À equipe do LOPCA, em especial ao Cristiano, pelo suporte técnico.

Aos pesquisadores Maria Ingrid Rocha Barbosa e André Jardini pelo apoio fornecido.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Biofabricação (INCT-BIOFABRIS) pela oportunidade oferecida.

À Capes e ao CNPQ pelo auxílio financeiro proporcionado durante a realização deste trabalho.

À Fernanda Zanata pelo incentivo dado para meu ingresso no mestrado, à Patrícia Kuzmenko, Raquel Alonso e Karina Fukuda pela amizade e companheirismo.

Aos membros da banca, Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo e Prof^a. Dr^aa. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, pelas preciosas contribuições a este trabalho.

Aos meus pais, Kenhiti Funai e Nair Yoshiko Ito Funai, pelo amor incondicional, paciência e esforços realizados para minha formação.

Resumo

Este trabalho apresenta o equacionamento e simulação do processo de polimerização hidrolítica de nylon-6 em um processo semi-batelada a partir do monômero ϵ -caprolactama e utilizando um terminador de cadeia ácido monofuncional, no caso, o ácido acético. O modelo cinético considerado levou em conta 6 reações, sendo 3 principais, duas reações secundárias que consideram a formação de dímero cíclico no processo e uma de terminação de cadeia. Foram desenvolvidas equações de taxas de reação globais e por componente, balanço de massa das fases líquida e vapor, balanço de energia para o reator e para a jaqueta de resfriamento, transferência de massa e equilíbrio químico. A modelagem matemática levou em conta as duas abordagens mais freqüentemente encontradas na literatura para a polimerização do nylon-6: uma utiliza o método dos momentos para representação da distribuição de peso molecular, enquanto a outra considera as moléculas de polímero como múltiplos grupos funcionais, sendo a modelagem em função desses grupos. Optou-se pelo modelo de contribuição de grupos para a simulação, realizada no simulador de processos *Aspen Polymer Plus®* e validada a partir de dados experimentais.

Por meio de simulação e planejamento experimental, investigou-se a influência da proporção de reagentes na alimentação e das condições operacionais (perfis de pressão e temperatura) com relação à conversão e massa molar média numérica. Essa avaliação é de grande interesse, uma vez que tais condições são necessárias para realizar as diversas etapas da polimerização e possuem significativo impacto nas características do produto e, portanto, em suas aplicações. Também foram analisados perfis dinâmicos de diversas variáveis do processo, tais como composição do reator e da saída de vapor, massa molar média, grau de polimerização médio. As simulações a partir do modelo matemático validado mostraram-se importantes por permitir realizar com maior agilidade estudos relacionados ao processo, uma vez que experimentos na planta são demorados e dispendiosos. Os resultados permitiram uma melhor compreensão do processo, o qual é considerado complexo, e podem ser aplicados na otimização do desempenho do reator experimental.

Palavras-chave: polimerização, modelagem de processos, poliamida-6.

Abstract

This work presents the equating and the simulation of the hydrolytic polymerization process of nylon-6 in a lab-scale semi-batch reactor, using ϵ -caprolactam as monomer and acetic acid as monofunctional acid chain terminator. The kinetic scheme comprises 6 reactions: 3 main reactions, 2 side reactions associated with the cyclic dimer formation and one monofunctional acid termination. Equations for global reaction rates, reaction rates for species, mass balance for liquid and gas phases, energy balance for the reactor and the cooling system, mass transfer model and phase equilibrium model were developed. The mathematical model took into account the two approaches most frequently found in the literature for the nylon-6 polymerization. The former uses the method of moments to represent the molecular weight distribution, while the latter considers the polymer molecules as multiple functional groups and the modeling is expressed in terms of these groups. The approach by group contribution was chosen for implementation in *Aspen Polymer Plus*® process simulator and the validation was performed with experimental data.

The influence of the effects of the process variables and feed conditions on the ϵ -caprolactam conversion (X_{CL}) and nylon-6 number average molecular weight (M_{WN}) were investigated by using of simulation and experimental design. This evaluation is quite interesting since such profiles are necessary to carry out the several polymerization steps and have a significant impact on product characteristics and therefore in its applications. Have also been studied the dynamic profiles of some process variables, like reactor and vapor composition, average molecular weight and polymerization degree. Since experimental runs are time consuming and expensive, simulations from the validated model showed to be very important, for allowing studies with more agility. The results allowed a better comprehension of the process, which is considered complex, and can be applied for optimization of the performance of the experimental reactor.

Keywords: polymerization, process modeling, polyamide-6.

SUMÁRIO

NOMENCLATURA.....	xix
LISTA DE FIGURAS	xxvi
 CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	 1
1.1 Introdução e motivação.....	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Organização da dissertação.....	3
1.4 Contribuições deste trabalho.....	4
 CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	 5
2.1 Introdução	5
2.2 Tipos de nylon	5
2.3 Rotas de polimerização de nylon-6.....	7
2.4 A polimerização hidrolítica do nylon-6	10
2.4.1 Reações e cinética	10
2.4.2 Formação de oligômeros cíclicos.....	14
2.4.3 Processos de polimerização	16
2.4.4 Estudos de simulação e otimização	17
2.4.4.1 Modelos de equilíbrio de fases	21
 CAPÍTULO III - METODOLOGIA	 23
3.1 Introdução	23
3.2 Metodologia	23
 CAPÍTULO IV – UNIDADE EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO	 25
4.1 Introdução	25
4.2 Descrição da planta	25
4.3 Descrição do processo	30

Capítulo V – EQUACIONAMENTO DO MODELO.....	33
5.1 Introdução	33
5.2 Esquema cinético	33
5.3 Modelo baseado no método dos momentos	37
5.3.1 Momentos da Distribuição de Massa Molecular (DPM)	37
5.3.2 Identificação das espécies químicas.....	39
5.3.3 Taxas de reação.....	40
5.3.4 Taxas de formação por componente	47
5.3.5 Concentração de monômeros e dímeros lineares.....	53
5.3.6 Resumo das taxas de formação dos componentes	54
5.3.7 Balanço de massa.....	55
5.3.7.1 Balanço para a fase líquida:	55
5.3.7.2 Balanços de Massa para a Fase Gás.....	58
5.4 Modelo matemático pelo método dos grupos funcionais	63
5.4.1 Definição dos grupos funcionais.....	64
5.4.2 Identificação das espécies químicas.....	65
5.4.3 Taxas de reação.....	67
5.4.4 Concentrações de dímeros e trímeros lineares e de ligações entre segmentos	73
5.4.4.1 Abordagem 1 (Fonte: Seavey, 2003b)	73
5.4.4.2 Abordagem 2 (Fonte: Seavey e Liu, 2009).....	78
5.4.5 Taxa de formação dos componentes	81
5.4.6 Balanço de massa.....	82
5.4.6.1 Balanço de massa para a fase líquida.....	82
5.4.6.2 Balanço de massa para a fase vapor.....	83
5.5 Balanço de Energia	84
5.5.1 Balanço de energia na camisa de resfriamento	90
5.6 Modelo de transferência de massa	91
5.7 Modelo de equilíbrio de fases	95
5.8 Propriedades do polímero	98
5.8.1 Massa total de polímero	98
5.8.2 Grau de polimerização médio	99

5.8.3	Massa molecular média numérica.....	100
5.8.4	Concentração de grupos terminais	101
5.8.5	Índice de polidispersão	101
5.8.6	Porcentagem de extratáveis	102
5.8.7	Viscosidade em ácido fórmico (FAV)	103
5.8.8	Viscosidade em ácido sulfúrico (RVS).....	104
5.9	Conclusões	104

CAPÍTULO VI – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO PELO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS NO ASPEN PLUS®..... 105

6.1	Introdução	105
6.2	Descrição do processo experimental.....	105
6.3	Implementação do modelo no <i>Aspen Plus</i> ®	106
6.3.1	Definição do modelo e fluxograma	106
6.3.2	Definição dos componentes no simulador	107
6.3.3	Propriedades físicas e parâmetros	109
6.3.4	Reações químicas	111
6.3.5	Configuração do reator e suas correntes	123
6.4	Análise de sensibilidade das variáveis de processo	126
6.5	Ajuste de parâmetros	127
6.5.1	Seleção dos parâmetros cinéticos	127
6.5.2	Obtenção de modelos simplificados para uso no ajuste de parâmetros.	134
6.5.2.1	Configuração do simulador para obtenção do modelo	134
6.5.2.2	Obtenção do modelo para M_n	136
6.5.2.3	Obtenção do modelo para X_{CI}	142
6.5.2.4	Ajuste de parâmetros utilizando Programação Quadrática Sequencial (SQP)	147
6.5.2.5	Validação do simulador	150
6.6	Conclusões	152

CAPÍTULO VII – SIMULAÇÃO DO PROCESSO PELO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

7.1	Introdução	154
7.2	Simulação do procedimento experimental.....	154
7.3	Conclusões	164
CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		165
8.1	Introdução	165
8.2	Conclusões	165
8.3	Sugestões para trabalhos futuros.....	166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		168
APÊNDICE I		174
APÊNDICE II.....		185
APÊNDICE III		186
APÊNDICE IV		188
ANEXO I.....		196

NOMENCLATURA

Símbolo	Variável	Unidades
A	Área de transferência de calor	m^2
A_i	Fator de frequência para a i -ésima constante de taxa	kg/mol.h
A_{int}	Área interfacial	m^2
$[C]$	Concentração mássica do componente C na fase líquida	mol/kg de mistura
$[C_i]^*$	Concentração interfacial do componente i na fase líquida	mol/ m^3
$[C_i]^l$	Concentração do componente i na fase líquida	mol/ m^3
$[C]^v$	Concentração do componente C na fase vapor	mol/ m^3
Cp_i^v	Capacidade calorífica específica da substância i na fase vapor;	kJ/kg.K
$C_{p,L}$	Capacidade calorífica específica da fase líquida.	kJ/kg.h
D_i	Coefficiente de difusão do componente i	m^2/h
E	Energia total	kJ
E_i^0	Energia de ativação da reação i não catalisada	kJ
E_i^c	Energia de ativação da reação catalisada	kJ
E_i	Taxa de evaporação do componente i	mol/h
$E_{i,bolhas}$	Taxa vaporização por formação de bolhas	mol/h
$E_{i,difusão}$	Taxa vaporização por difusão através da área superficial	mol/h
E_k	Energia cinética	kJ
E_p	Energia potencial	kJ
E_T	Taxa de evaporação total	kg/h
$\dot{F}$	Vazão mássica	kg/h
F_j	Vazão mássica na jaqueta de resfriamento	kg/h
h	Entalpia da fase vapor	J
ΔH_f^0	Variação da entalpia padrão de formação	J
H	Entalpia, entalpia da fase líquida	J

Símbolo	Variável	Unidades
ΔH_r^0	Variação da entalpia padrão de reação	J
IPD	Índice de polidispersão	-
J	Taxa de nucleação das bolhas	bolhas/h
k	Constante da taxa de reação no sentido direto	kg/mol.h
k'	Constante da taxa de reação no sentido reverso	kg/mol.h
$k_{L,i}$	Coefficiente de transferência de massa do componente i	mol/h
M_i	Massa molecular da molécula que vaporiza	kg/mol
M_L	Massa total da fase líquida dentro do reator	kg
MM_i	Massa molar do componente i	kg/mol
n_{bolhas}	Total de mols por bolha	mol/bolha
n_C	Numero de mols do componente C	mol
N_e	Número de entradas do sistema	-
N	Número total de mols de polímero	mol
$\bar{n}_n$	Grau de polimerização médio numérico	-
N_n	Número de mols de polímero com grau de polimerização n	mol
N_s	Número de saídas do sistema	-
$\bar{n}_w$	Grau de polimerização médio ponderado	-
p	Conversão de monômero	-
P	Pressão	Pa
P_e	Pressão de equilíbrio no interior da bolha (gás ideal)	Pa
P_i^{sat}	Pressão de vapor do componente i	Pa
P_V	Pressão na bolha	Pa
P_L	Pressão na fase líquida	Pa
$\dot{Q}$	Taxa de transferência de calor ao sistema	J/h
Q_j	Vazão volumétrica de água na jaqueta	m³/h
$\dot{Q}_j$	Taxa energia retirada do sistema pela jaqueta de resfriamento	J/h
Q_L	Vazão equivalente para a fase líquida considerando um reator PFR	m³/h

Símbolo	Variável	Unidades
$\dot{Q}_r$	Taxa de energia adicionada ao sistema pela resistência de aquecimento	J/h
$\dot{Q}_R$	Calor de reação	J/h
r_i	Taxa líquida de formação do componente i	mol/h
r_I	Grau de polimerização do componente I	-
$r_{i,I}$	Número de segmentos de i componente polimérico I	-
R_i	Taxa global da reação i	mol/h
ΔS_i	Variação de entropia para a reação i	J/mol.K
T	Temperatura, temperatura do sistema reacional	K
T_j	Temperatura do fluido na jaqueta de resfriamento	K
U	Energia interna	J
$\bar{V}$	Volume específico	m ³ /kg
V_L	Volume da fase líquida	m ³
V_R	Volume total do reator	m ³
V_T	Volume da fase vapor	m ³
W	Trabalho realizado pelo sistema	J
W_s	Trabalho de eixo	J
W_f	Trabalho de fluxo	J
W	Trabalho realizado pelo sistema	J
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida	-
x_I	Fração molar do componente I	-
y_i	Fração molar de voláteis do componente i na bolha	-

Símbolos gregos	Variável	Unidade
σ_i	Desvio padrão da variável i	-
ϕ_{1I}	Fração de segmento	
γ_I	Coeficiente de atividade do componente I	-
γ_I^{NRTL}	Coeficiente de atividade do componente I considerando composição local	-
γ_I^{FH}	Coeficiente de atividade do componente I considerando entropia	-
λ	Entalpia de vaporização	kJ
μ_i	Momento de distribuição de peso molecular de ordem i	mol/m ³

Subscritos/sobrescritos

e Entrada
s Saída
j Jaqueta de resfriamento
L Fase líquida
V Fase vapor

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Poliamidas comerciais e suas nomenclaturas.	6
Tabela 2.2 – Espécies químicas e nomenclatura.	11
Tabela 2.3 – Esquema cinético padrão para a polimerização do nylon-6.	12
Tabela 2.4 – Constantes da taxa e de equilíbrio	15
Tabela 5.1 – Espécies químicas e nomenclatura.	40
Tabela 5.2 – Fórmulas estruturais dos componentes.	41
Tabela 5.3– Taxas de formação por componente.	54
Tabela 5.4 – Balanço de massa para componentes da fase líquida	57
Tabela 5.5 – Grupos funcionais para as espécies poliméricas.	64
Tabela 5.6 – Espécies químicas não poliméricas e nomenclatura.	65
Tabela 5.7 – Moléculas com grau de polimerização 1.	65
Tabela 5.8 – Moléculas com grau de polimerização 2.	66
Tabela 5.9 – Moléculas com grau de polimerização n , $n > 3$	66
Tabela 5.10 – Resumo das taxas de reações.	72
Tabela 5.11 – Taxas de reação para a polimerização de nylon-6 pela abordagem 1.	77
Tabela 5.12 – Taxas de reação para a polimerização de nylon-6 pela abordagem 2.	79
Tabela 5.13– Taxas de formação dos componentes	81
Tabela 5.14 – Balanço de massa da fase líquida	83
Tabela 5.15 – Propriedades para cálculo das entalpias dos componentes e da mistura reacional.	88
Tabela 5.16– Constantes da equação de Antoine (Daubert & Danne, 1989).	93
Tabela 5.17– Parâmetros de interação binária do modelo Poly-NRTL para o sistema sistema água/ ϵ -caprolactama/nylon-6 ($\alpha_{ij} = 0,3$). Fonte: Seavey et al. (2003)	98
Tabela 6.1– Definição dos componentes para simulação no <i>Aspen Polymer Plus®</i>	108
Tabela 6.2 – Definição dos segmentos no simulador.	109
Tabela 6.3 – Definição das massas molares dos componentes P_1 e C_2	109
Tabela 6.4– Parâmetros de pressão de vapor inseridos no simulador.	110
Tabela 6.5 – Parâmetros de interação binária para o modelo de coeficiente de atividade PolyNRTL (temperatura em K).	111

Tabela 6.6 – Classificação dos grupos funcionais nucleofílicos e eletrofílicos de acordo com o <i>AspenPolymer Plus®</i>	115
Tabela 6.7 – Definição da estrutura das espécies químicas no simulador através de seus grupos funcionais.	115
Tabela 6.8 – Parâmetros das taxas das reações de policondensação inseridas no simulador.	116
Tabela 6.9 – Reações de policondensação geradas pelo simulador.	116
Tabela 6.10 – Reações inseridas manualmente no simulador e expressão para a taxa (reações 1-14).	120
Tabela 6.11– Parâmetros das taxas de reação das reações da Tabela 6.10.	123
Tabela 6.12 – Informações da corrente de alimentação (<i>ALIM</i>).	124
Tabela 6.13 – Dados inseridos no simulador para a definição do perfil de temperatura.	124
Tabela 6.14– Dados inseridos no simulador para a definição do perfil de pressão.	125
Tabela 6.15 – Nomenclatura simplificada utilizada para a análise estatística.	128
Tabela 6.16– Valores por nível dos parâmetros do planejamento Plackett-Burman.	130
Tabela 6.17 – Variáveis significativas de acordo com o planejamento Plackett-Burman.	132
Tabela 6.18 – Planejamento Fatorial Fracionário 2^{10-5} (pontos 1-28).	133
Tabela 6.19- Planejamento Fatorial Fracionário 2^{10-5} (pontos 29-32).	134
Tabela 6.20 – Dados inseridos no simulador para definição dos perfis de temperatura e pressão visando simular condições reais de processo.	135
Tabela 6.21 – Níveis utilizados no planejamento composto central para obtenção do modelo de M_n ($[E_i^j] = \text{cal/mol}$).	137
Tabela 6.22– Planejamento estrela 2^3 para obtenção de modelo de M_n	138
Tabela 6.23 – Resultados para a análise do planejamento estrela 2^3 para obtenção do modelo para M_n	139
Tabela 6.24 – Resultados do planejamento composto central para M_n : parâmetros significativos.	139
Tabela 6.25– Análise de variância (ANOVA) para M_n : modelo completo.	140
Tabela 6.26 – Análise de variância (ANOVA) para M_n : modelo somente com variáveis significativas.	140
Tabela 6.27– Níveis utilizados no planejamento composto central ($\alpha=1,682$) para obtenção de modelo de X_{CI}	143

Tabela 6.28– Matriz de planejamento composto central: X_{CI} como resposta.....	143
Tabela 6.29 – Resultados para a análise do planejamento estrela 2^3 para obtenção de modelo para X_{CI} (nível de confiança = 95%).	144
Tabela 6.30 – Resultados para a análise do planejamento estrela 2^3 para obtenção do modelo para X_{CI} – parâmetros significativos (nível de confiança = 95%).	145
Tabela 6.31–Análise de variância da regressão para X_{CI} (ANOVA): modelo completo.	145
Tabela 6.32– Análise de variância da regressão para X_{CI} (ANOVA): modelo somente com variáveis significativas.	146
Tabela 6.33 – Limites inferiores e superiores adotados na otimização.	148
Tabela 6.34– Resultados obtidos para M_n e X_{C1} ao final da otimização.	150
Tabela 6.35 – Resultados do procedimento de otimização pelo método SQP para ajuste dos parâmetros cinéticos da polimerização de nylon-6.....	150
Tabela 6.36 – Comparação entre resultados experimentais e obtidos pela simulação no <i>Aspen Plus®</i> após o ajuste de parâmetros.	151
Tabela 6.37 – Comparação entre resultados experimentais e obtidos pela simulação após o ajuste fino de parâmetros.	152
Tabela 6.38 – Resultado final do procedimento de otimização dos parâmetros cinéticos da polimerização de nylon-6.	152
Tabela 7.1 – Condições iniciais e de operação do processo.	154
Tabela 7.2 - Resultado final da polimerização	156
Tabela 7.3 – Massa dos componentes (g) por corrente do reator.	156
Tabela 7.4 – Composição das correntes do reator (em fração molar).	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 –Fluxograma de Processo.	27
Figura 5.1 – Reação de abertura do anel de monômero	34
Figura 5.2 – Reação de poliação da ϵ -caprolactama.	35
Figura 5.3 – Reação de policondensação.....	35
Figura 5.4– Reação de abertura de anel do dímero cíclico.....	36
Figura 5.5 – Reação de poliadição do dímero cíclico.....	36
Figura 5.6 – Reação de condensação com ácido acético.....	37
Figura 5.7 – Volume molar de vapor d’água (Fonte: Sandler, 1999).....	63
Figura 5.8 – Espécies poliméricas, n = grau de polimerização da molécula.....	99
Figura 6.1 – Fluxograma utilizado na simulação no <i>Aspen Plus®</i>	107
Figura 6.2–Perfil de temperatura implementado no simulador.	125
Figura 6.3– Perfil de pressão implementado no simulador.	125
Figura 6.4 – Gráfico Pareto do planejamento Plackett-Burman considerando M_n como resposta (nível de confiança = 95%).....	131
Figura 6.5 – Gráfico Pareto do planejamento Placket-Burman considerando X_{CI} como resposta (nível de confiança = 95%).....	132
Figura 6.6 – Gráfico Pareto do planejamento 2^{10-5} (X_{CI} como resposta).....	134
Figura 6.7– Comparação entre perfis de temperatura experimental e simulado.	136
Figura 6.8 – Comparação entre os perfis de pressão experimental e simulado.....	136
Figura 6.9 – Gráfico Pareto do composto central com M_n como resposta.	139
Figura 6.10 – Valores de M_n previstos versus observados considerando modelo completo.	141
Figura 6.11 – Valores de M_n previstos versus observados considerando apenas fatores significativos no modelo.....	142
Figura 6.12 – Gráfico Pareto do planejamento composto central com X_{CI} como resposta (nível de confiança = 95%).....	144
Figura 6.13– Valores de X_{CI} previstos versus observados (modelo completo).....	146
Figura 6.14– Valores de X_{CI} previstos versus observados (modelo apenas com fatores significativos).	147

Figura 7.1– Perfil de temperatura simulado.	155
Figura 7.2- Perfil de pressão simulado.	155
Figura 7.3 – Perfil de massa acumulada com o tempo.	157
Figura 7.4 – Perfil de massa acumulada com o tempo no interior do reator.	158
Figura 7.5 – Perfis de massa acumulada com o tempo para AA, P ₁ e C ₂ no interior do reator. ..	159
Figura 7.6 – Perfil de massa acumulada de água com o tempo no reator.	160
Figura 7.7 – Composição molar da saída de vapor.....	161
Figura 7.8 – Composição molar na saída de vapor (acumulada).....	161
Figura 7.9 – Grau de polimerização médio numérico (DP) e massa molar média numérica (M _n) do nylon-6.....	162
Figura 7.10 – Comparação entre os perfis do grau de polimerização médio numérico (DP) e da quantidade de água no meio reacional.....	163
Figura 7.11 – Comparação entre os perfis do grau de polimerização médio numérico (DP) e da massa de nylon no reator.	163

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução e motivação

Os plásticos estão presentes na vida moderna em diversas formas. Vêm, nas últimas décadas, substituindo outros materiais e também permitindo o desenvolvimento de novas aplicações que só podem ser realizadas por esta classe de materiais. Os processos de polimerização são de grande importância, ocupando uma boa parte da indústria química.

A importância deste projeto é justificada pelo fato dos polímeros serem matéria-prima largamente utilizada nos processos de fabricação de fibras e plásticos de engenharia, empregados nos mais diversos setores, tais como têxtil, automobilístico, de eletrodomésticos, dentre outros, caracterizando um setor econômico muito importante para o Brasil.

Resinas produzidas em um determinado processo de polimerização são aprovadas pelo controle de qualidade industrial somente se apresentarem um conjunto de especificações necessárias para certas aplicações. Caso o polímero produzido não apresente propriedades requeridas e capazes de suprir as exigências do mercado, lotes de resinas são descartados, reprocessados, ou usado para outras aplicações, acarretando prejuízo para as indústrias. Portanto, o desenvolvimento de um modelo matemático para um processo de polimerização, que possa contribuir na tomadas de decisões para viabilizar a produção de polímeros com as propriedades desejadas através do controle adequado das variáveis operacionais, é necessário para a determinação das condições ótimas ou sub-ótimas de um processo. Costa (2009) mostra que, mesmo com o uso de modelos matemáticos simplificados, é possível seu uso na determinação das condições de operação e mesmo na estimativa de parâmetros cinéticos.

O nylon-6 vem sendo produzido no Brasil quase que exclusivamente para emprego no setor de fibras, setor este que atualmente se encontra um tanto quanto saturado. Assim, o desenvolvimento de nylon-6 para outros fins, no setor de plásticos de engenharia, é de fundamental importância para diversificar o seu consumo, direcionando-o a novos mercados como forma de garantir a sua permanência e utilização nestes setores altamente promissores. Um nicho a ser explorado é o do nylon-6 como biomaterial.

Neste campo, o nylon-6 é rotineiramente encontrado em materiais de sutura, membranas de diálise, curativo para queimaduras e substrato para cultura celular. Estudos da literatura indicam que o nylon é um material biocompatível e não bioabsorvível, sendo material promissor para o desenvolvimento de novas aplicações, como por exemplo, próteses humanas. Risbud e Blonde (2001) desenvolveram membranas de nylon-6 com gelatina (poliamida natural) e sulfato de condroitina (biopolímero) por precipitação. Após diversos testes de biocompatibilidade *in vitro*, chegaram à conclusão de que as membranas de compósitos de nylon-6 eram biocompatíveis e possíveis candidatos a aplicações na engenharia de tecidos. Das et al. (2003) trabalharam no desenvolvimento de *scaffolds* de nylon-6 usando sinterização seletiva a laser e tendo como base a arquitetura do osso trabecular humano. No teste de implantação *in vivo* dos *scaffolds*, observaram tecido mineralizado nos poros, um bom indicativo para o uso que se propõe. Nos testes de biocompatibilidade *in vitro*, medições da viabilidade celular do material relacionados ao nível de respiração mitocondrial forneceram bons resultados. Já nos testes mecânicos, em comparação ao osso estudado, verificou-se que a compatibilidade do módulo de elasticidade e superioridade da tensão de ruptura.

1.2 Objetivos

O objetivo deste projeto é o equacionamento do processo de polimerização hidrolítica de nylon-6 em um reator em semi-batelada a partir do monômero ϵ -caprolactama e tendo como terminador de cadeia o ácido acético. O modelo matemático determinístico, desenvolvido a partir de modelos previamente descritos na literatura, foi implementado no simulador Polymer Plus Aspen® e validado com dados experimentais.

O modelo validado possibilita estudos diversos sobre a polimerização através de simulação, permitindo uma análise sobre a influência das variáveis operacionais no desempenho do processo e nas propriedades do polímero formado, possibilitando futuros estudos de otimização do processo e propostas de alterações no processo de modo a atender as necessidades do mercado.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- desenvolvimento de um modelo matemático;

- implementação do processo no simulador Polymer Plus Aspen®;
- ajuste de parâmetros cinéticos.
- validação do modelo;
- simulação do processo experimental.

1.3 Organização da dissertação

Será apresentado a seguir um detalhamento dos assuntos abordados neste trabalho.

No Capítulo II é apresentada a revisão bibliográfica. São abordados os seguintes assuntos: propriedades dos nylons, tipos de nylons, rotas de polimerização, processos de produção existentes e os estudos envolvendo modelagem e simulação.

O Capítulo III apresenta a metodologia utilizada neste trabalho para chegar aos resultados apresentados.

No Capítulo IV são apresentadas informações sobre unidade experimental de polimerização de nylon-6 cujo comportamento se deseja reproduzir por simulação. Inclui uma descrição detalhada da planta e dos procedimentos experimentais adotados.

O Capítulo V aborda o desenvolvimento do modelo matemático para a polimerização hidrolítica do nylon-6 no reator semi-batelada. É apresentado o esquema cinético adotado, as equações das taxas de reação globais e por componente, balanço de massa das fases líquida e vapor, balanço de energia para o reator e para a jaqueta de resfriamento, modelo de transferência de massa e de equilíbrio químico. A modelagem matemática levou em conta as duas abordagens mais freqüentemente encontradas na literatura para a polimerização do nylon-6: o método dos momentos e o método de contribuição de grupos, sendo este último o utilizado para a etapa de simulação.

No Capítulo VI é apresentado o procedimento realizado para a implementação do modelo por contribuição de grupos no simulador *Aspen Plus*® (módulo *Polymer Plus*) e a validação dos resultados da simulação a partir de ajuste dos parâmetros cinéticos.

A simulação do processo é apresentada no Capítulo VII, no qual são apresentados diversos perfis dinâmicos das variáveis estudadas.

No Capítulo VIII são apresentadas as conclusões finais deste trabalho e sugestões de trabalhos futuros que podem ser realizados a partir do trabalho desenvolvido nesta obra.

No Apêndice I, é apresentada uma dedução detalhada das taxas de formação por componente, expostas no item 5.3.4 desta obra

No Apêndice II, encontra-se a matriz e resultados obtidos no planejamento de Plackett-Burman realizado no ajuste de parâmetros apresentado no Capítulo VI.

No Apêndice II, encontra-se o resumo dos dados de entrada fornecido pelo simulador *Aspen Plus*® após a implementação do processo de polimerização em estudo, realizada no Capítulo VI.

No Anexo I é apresentado o artigo intitulado “*Simulation and Application of Response Surface Methodology to a Nylon-6 Hydrolytic Polymerization in a Semi-batch Reactor*”, produzido durante a realização deste trabalho e que se encontra em processo de revisão para publicação.

1.4 Contribuições deste trabalho

As principais contribuições desta dissertação são:

- Formulação de um modelo detalhado para a polimerização do nylon-6 com ácido acético.
- Exposição das diferenças e particularidades inerentes aos métodos empregados para a modelagem do processo de polimerização (métodos dos momentos e métodos de contribuição de grupos).
- Seleção e identificação das variáveis mais relevantes para o processo de polimerização e aquisição de modelos reduzidos que podem ser usados em etapas de otimização e controle do processo.
- Obtenção de um banco de dados cinéticos para o processo de polimerização.
- Disponibilidade de um programa de simulação computacional validado experimentalmente para o processo de polimerização considerado, o qual pode ser aplicado em futuras etapas de otimização e controle.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

As poliamidas (PA) são polímeros caracterizados pela presença recorrente do grupo amida, CONH, na cadeia polimérica principal. O grupo conhecido como nylon inclui todas as poliamidas com exceção dos poliaminoácidos protéicos, das resinas de poliamida que apresentam ponto de fusão relativamente baixo (tais como as utilizadas em tintas, adesivos e revestimentos) e das aramidas aromáticas utilizadas para fazer fibras de alta performance (Kohan, 1985).

O primeiro nylon (nylon-6,6) foi desenvolvido por Wallace Hume Carothers e colaboradores em 1935, sendo sua produção comercial iniciada em 1940 pela DuPont (Kohan, 1985). O nylon-6 foi desenvolvido por químicos alemães no final da década de 1930 como alternativa bem sucedida para evitar os direitos das patentes da DuPont (Wieback & Harada, 2005). Esses dois tipos de nylon possuem grande importância do ponto de vista comercial até hoje, correspondendo à maior fração da produção de poliamidas e permanecendo como os principais termoplásticos de engenharia (Kohan, 1985).

O nylon foi o primeiro polímero semicristalino a apresentar resistência mecânica e à temperatura, de modo a permitir seu uso como fibra sintética ou como polímero termoplástico de engenharia (Kohan, 1985). Ele é considerado o primeiro termoplástico de engenharia, categoria esta que inclui os termoplásticos que apresentam alta resistência mecânica, boa tenacidade e estabilidade dimensional (Wieback & Harada, 2005), capazes de originar materiais com qualidades similares ou superiores aos provenientes dos metais (Kohan, 1995).

2.2 Tipos de nylon

Os nylons são produzidos principalmente de diaminas e ácidos dibásicos, ω -aminoácidos ou lactamas (Kohan, 1985). Existem duas classes de nylon, sendo uma formada por monômeros cíclicos e denominada do tipo AB (nylon-6, nylon-12) e a outra formada por diaminas e diácidos

e denominada como tipo AABB (nylon-6,6) (Ebewele, 2000; Gupta, 1989). Os termos A e B referem-se aos grupos funcionais -NH_2 e -COOH , respectivamente.

A nomenclatura dos nylons corresponde ao número de átomos de carbono que separam cada um dos grupos amina na unidade de repetição do polímero. Para os nylons do tipo AABB, são dois índices, relativos ao número de átomos de carbono da diamina e no diácido, respectivamente (Kohan, 1995; Gupta, 1989).

A polimerização não necessariamente ocorre por meio de terminações amina e ácido, mas o resultado pode ser visualizado como se assim fosse. Para reações do tipo AABB, a estequiometria é fundamental, uma vez que a cadeia é formada alternando-se os reagentes utilizados. Na Tabela 2.1 tem-se algumas poliamidas comerciais e a nomenclatura correspondente.

Tabela 2.1 – Poliamidas comerciais e suas nomenclaturas.

Nome comum	PA-
Poli(tetrametileno adipamida)	4,6
Poli (hexametileno adipamida)	6,6
Poli(hexametileno azelamida)	6,9
Poli(hexametileno sebacamida)	6,10
Poli(hexametileno dodecanoamida)	6,12
Poli(dodecametileno dodecanoamida)	12,12
Policaprolactama ou policaproamida	6
Poli (11-aminoundecanoamida)	11
Polidecanolactama	12

Dos vários tipos de nylon existentes, os mais importantes do ponto de vista comercial são o nylon-6 e o nylon-6,6, sendo por isso os mais comentados na literatura. O nylon-7 (do ácido 7-aminoheptanóico), nylon-8 (da caprilactama) e nylon-9 são muito caros, e pouco oferecem para justificar sua produção industrial (Gupta, 1989).

2.3 Rotas de polimerização de nylon-6

O nylon-6 pode ser polimerizado a partir da ϵ -caprolactama (C_l), do ácido 6-aminocapróico ou da 6-aminocapronitrila. O nylon-6 produzido industrialmente provém principalmente da ϵ -caprolactama, sendo o ácido 6-aminocapróico utilizado apenas em escala laboratorial (Aharoni, 1997).

A polimerização a partir da 6-aminocapronitrila (ACN) possui a maior parte da informação a respeito de seu desenvolvimento protegida por patentes. No entanto, existe um trabalho de van Dijk (2006) que mostra detalhadamente uma rota de polimerização a partir da 6-aminocapronitrila. Van Dijk propõe que a policondensação da ACN seja uma alternativa à reação de abertura de anel da ϵ -caprolactama. A rota proposta seria mais barata e também mais adequada ambientalmente por eliminar a necessidade da C_l , cuja produção utiliza benzeno como matéria-prima e produz elevadas quantidades de ácido sulfúrico e amônia em reações paralelas. No entanto, ainda não há muitos estudos e aplicação na prática para a ACN.

A ϵ -caprolactama foi e continua sendo amplamente estudada, existindo diversas rotas para sua polimerização, como será mostrado a seguir.

Polimerização hidrolítica

Praticamente quase todo o nylon vendido comercialmente é produzido por polimerização hidrolítica, ou seja, em presença de água (Kohan, 1995). O processo de polimerização hidrolítica dos nylons do tipo AB em geral, incluindo o nylon-6, envolve três reações principais (Gupta, 1989):

- Abertura do anel: a lactama é hidrolisada pela água e convertida a um aminoácido.
- Policondensação: os grupos terminais amina e ácido carboxílico reagem, eliminando uma molécula de água.
- Poliadição: a molécula de lactama é adicionada diretamente à terminação da molécula de polímero em crescimento.

O processo envolve o aquecimento de ϵ -caprolactama numa faixa de 250-270°C numa atmosfera livre de oxigênio e na presença de água. A água é essencial no processo, pois é ela

quem abre o anel da ϵ -caprolactama. Durante o processo de polimerização, a água deve ser eliminada para favorecer a reação de policondensação, sendo que, após conversão de 80-90%, a maior parte da água utilizada para iniciar a reação já foi eliminada (Gupta, 1989). Na polimerização hidrolítica, o produto de equilíbrio obtido em reatores operando em condições industriais costuma ter grau de polimerização de 140-180 e cerca de 8-10% de monômero não reagido (Gupta, 1989; Ebewele, 2000).

Polimerização iônica

As rotas de polimerização iônica incluem a polimerização catiônica e a aniônica. A via catiônica é considerada complicada e sem aplicação comercial, já que reações paralelas acabam limitando a massa molecular, a qual não atinge valores desejáveis (Kohan, 1985).

A polimerização aniônica, pelo contrário, possui grande interesse da indústria pela rápida velocidade de conversão do monômero a polímero, por poder ser realizada abaixo do ponto de fusão do nylon (220°C) e por levar à formação de polímero de peso molecular muito alto. Sua cinética de polimerização é fortemente dependente dos iniciadores e aceleradores utilizados, de forma que pouco pode ser generalizado sobre eles. Como exemplos de iniciadores, pode-se citar o hidróxido de sódio, os lactamatos de metais alcalinos e guanidina penta-alkil (Kumar e Gupta, 1986). O mecanismo cinético geral envolve um conjunto de 4 reações: formação do ânion, iniciação, regeneração do ânion e propagação (Kohan, 1995).

Udipi et al. (1997) apresentam um trabalho sobre polimerização aniônica de Nylon 6 que utiliza a bisimida (Isoftaloil-bis-caprolactama) como iniciador e brometo de magnésio-caprolactama como catalisador. Os resultados deste estudo demonstram que a taxa de polimerização aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento da concentração do iniciador. O peso molecular do polímero é afetado diretamente pela concentração do iniciador. Em baixos níveis de concentração de iniciador, o peso molecular diminui com o aumento da concentração do iniciador, o que é um resultado tipicamente esperado. Entretanto, em níveis mais elevados de concentração, à medida que se aumenta a concentração do iniciador, o peso molecular também aumenta, contrariando assim as expectativas.

Polimerização interfacial

Uma terceira rota para a polimerização do Nylon 6 é o processo de polimerização interfacial, que envolve a polimerização de dois monômeros dissolvidos em duas fases imiscíveis, que reagem nas proximidades da interface das duas fases de um sistema líquido-líquido ou gás-líquido. Karode et al. (1997) apresentam um trabalho sobre a distribuição de peso molecular na polimerização interfacial, envolvendo o desenvolvimento de modelos para a predição da cinética de formação do filme e da distribuição do peso molecular. As predições do modelo são validadas com os dados experimentais de um sistema não agitado de polimerização de Nylon 6-10. O modelo também prediz os valores máximos observados experimentalmente para o peso molecular e para a viscosidade intrínseca em função da concentração de ácido clorídrico.

Polimerização no estado sólido

A polimerização no estado sólido na verdade é um processo de pós-polimerização. Nela, partículas sólidas são polimerizadas pelo aquecimento do polímero a uma temperatura abaixo do ponto de fusão e acima da temperatura de transição vítrea da fase amorfa (polímero semicristalino) e sob uma corrente de gás inerte ou vácuo, de modo a remover subprodutos (água, por exemplo) e incrementar o peso molecular das partículas sólidas (Xie, 2001). Quando o nylon solidifica da fase fundida, a maior parte dos grupos terminais reativos e água são excluídos da fase cristalina e as reações acontecem na fase amorfa. Até 5% dos grupos terminais reativos são aprisionados na fase cristalina e não estão disponíveis para a reação. Com isso, parte do material original se mantém inalterado durante a polimerização e a distribuição de massa molecular (DPM) é ampliada. No entanto, quando o nylon polimerizado no estado sólido é fundido para injeção ou processamento, o sistema se reequilibra para acomodar as terminações que estavam na fase amorfa e aprisionados de forma que a distribuição de massa molar retorna ao normal. (Kohan, 1995).

Dentre as vantagens de se trabalhar no estado sólido está a facilidade de obtenção de polímeros com alta massa molecular, podendo atingir facilmente o dobro dos valores das

polimerizações no estado fundido. Por ocorrer a baixas temperaturas, as reações paralelas indesejáveis são reduzidas, de tal forma que a formação de oligômeros cíclicos é minimizada (Lucas, 2005). É um dos métodos mais utilizados para a obtenção de poliamidas e poliésteres de melhor qualidade e com alto peso molecular (Xie, 2001).

Lucas (2005) desenvolveu um modelo robusto para a polimerização de nylon-6 no estado sólido, o qual engloba não somente a polimerização e a difusão, como também a cristalização, propriedades físicas e equilíbrio de fases. Foram realizadas simulações tendo como foco processos em escala comercial e abrangendo larga faixa de operação. Abedi e Seyed (2006) estudou a cinética de polimerização do nylon-6 no estado sólido juntamente com a viscosidade relativa dos materiais no início do processo; constatou que pré-polímeros com peso molecular inicial elevado exibiram taxas de reação mais elevadas do que valores iniciais mais baixos e que há alteração do mecanismo de reação dependendo da temperatura de trabalho. Zhenhong et al. (2006) também realizou estudos de modelagem e simulação no estado sólido e observou que pré-polímeros menores e de maior massa molecular favorecem o crescimento do peso molecular.

2.4 A polimerização hidrolítica do nylon-6

2.4.1 Reações e cinética

A polimerização hidrolítica do nylon-6 foi amplamente estudada na década de 50, tal que em 1960 seus mecanismos de reação e cinéticas já haviam sido estabelecidos (Tai e Tagawa, 1983). Tais estudos demonstraram que a polimerização hidrolítica do nylon-6 é composta de três reações principais, todas de equilíbrio:

- 1) Abertura de anel do monômero ϵ -caprolactama (C_I) pela água, formando o ácido aminocapróico (P_I);
- 2) Poliadição de ϵ -caprolactama, pela reação de C_I com o grupo terminal amina de uma molécula polimérica;
- 3) Policondensação pela formação de uma ligação amida entre duas moléculas de polímero e a eliminação de uma molécula de água neste processo.

Reimschuessel e Nagasubramanian (1972) propuseram o uso dessas três reações majoritárias (abertura anel da ϵ -caprolactama, poliadição e policondensação) para a simulação do processo e obtiveram as equações exatas para o cálculo das constantes da taxa para essas três reações.

Tai et al. (1980) realizaram o ajuste por mínimos quadrados das constantes cinéticas e termodinâmicas dessas 3 reações principais. Apesar de boa concordância com relação às curvas de concentração de monômero e grupos terminais, havia considerável discrepância quanto à concentração de ácido aminocapróico e curvas de reação, indicando melhor necessidade de ajuste do modelo cinético.

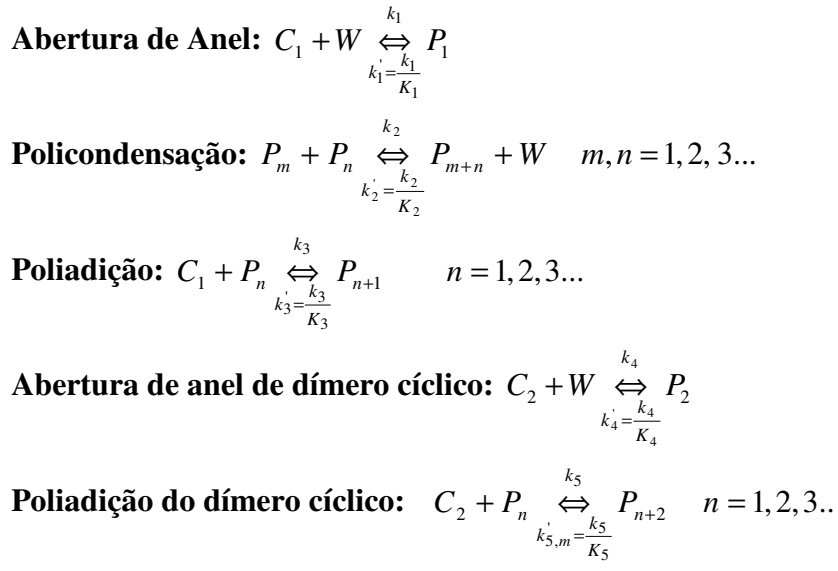
Arai et al. (1981) incorporaram as reações de abertura e poliadição do dímero cíclico (C_2) ao esquema básico de reações de Reimschuessel e Nagasubramanian (1972).

Os componentes considerados na polimerização hidrolítica do nylon-6 encontram-se na Tabela 2.2 Este esquema cinético, mostrado na Tabela 2.3, que inclui as três reações principais mais as duas reações envolvendo o dímero cíclico é considerado como o padrão nos estudos de polimerização hidrolítica. Quando há alguma alteração nesse esquema, esta geralmente ocorre pela adição das reações que envolvem o uso de terminadores de cadeia.

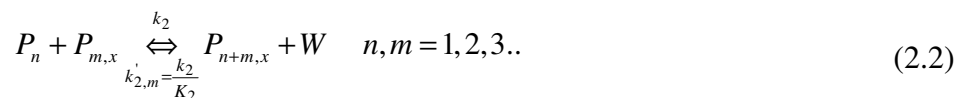
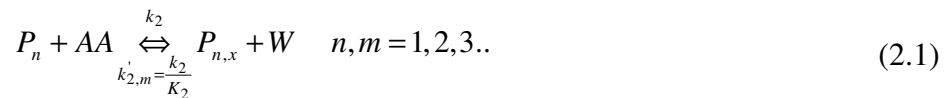
Tabela 2.2 – Espécies químicas e nomenclatura.

Componente	Nomenclatura	Fórmula molecular
Água	W	H_2O
ϵ -caprolactama	C_1	$C_6H_{11}NO$
Ácido acético	AA	$C_2H_4O_2$
Ácido amino-capróico	P_1	$C_6H_{13}NO_2$
Dímero cíclico	C_2	$C_{12}H_{22}N_2O_2$
Polímero em crescimento	P_n	$C_6H_{12}NO_2 - [C_6H_{10}NO]_{n-1} - H$
Polímero com terminação ácido acético	$P_{n,x}$	$C_6H_{12}NO_2 - [C_6H_{10}NO]_{n-1} - C_2H_3O$

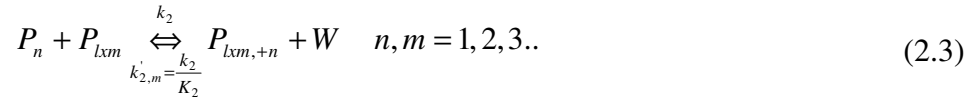
Tabela 2.3 – Esquema cinético padrão para a polimerização do nylon-6.



As reações com o terminador de cadeia ácido monofuncional via policondensação (Equações 2.1-2.2) foram incorporadas ao esquema cinético pela primeira vez por Tirrel et al. (1975). Nas equações, o subscrito x indica que a molécula possui a terminação de cadeia ácido monofuncional. Observa-se que, nos estudos de modelagem e simulação que trabalham com o método dos momentos, o ácido monofuncional, geralmente ácido acético (AA), é considerado como molécula polimérica com terminação ácido monofuncional de comprimento igual a 1, não sendo feito o uso da reação 2.1 (Ramesh e Gupta, 1993; Tang et al., 1997; Spühler, 2000; Agrawal et al, 2001).

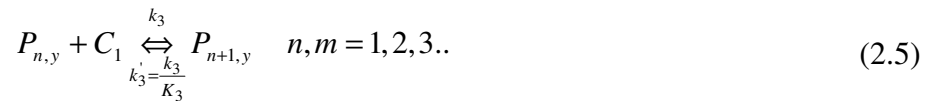
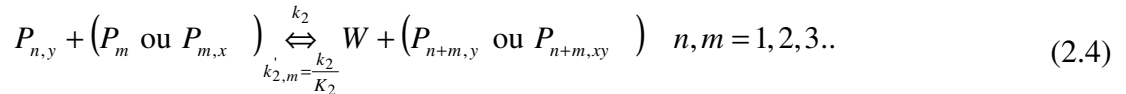


Um modelo que incorpora as reações com ácidos bifuncionais no lugar do ácido monofuncional foi apresentado por Tang et al. (1997), no caso, utilizando o ácido adípico como regulador de cadeia. A equação adicional ao esquema da Tabela 2.3 é a seguinte:



No caso, P_{lxm} refere-se à cadeia polimérica com regulador bifuncional como núcleo central e l e m unidades monoméricas em cada ramificação deste, enquanto $P_{lxm,+n}$ corresponde à cadeia de polímero P_{lxm} adicionada de n unidades a uma das ramificações.

Wagner e Haylock (1976) propuseram o uso de ciclohexalamina (*CHA*) como terminador de cadeia amina monofuncional. Terminadores de cadeia amina monofuncionais reagem de duas maneiras, por policondensação com o grupo carboxila da cadeia de polímero (Eq. 2.4) ou por adição de monômero (Eq. 2.5), do mesmo modo que aminas terminais reagem com a ϵ -caprolactama. O subscrito y indica a presença da terminação ciclohexalanina na molécula. Podem ser utilizados simultaneamente ao uso de um ácido monofuncional. Dentre os trabalhos com este modelo, pode-se citar Spühler (2000), Seavey (2003b) e Lucas (2005).



Para as taxas de reações, é considerada a hipótese de Flory (1953) de que grupos funcionais semelhantes possuem reatividade similar, independentemente do comprimento da cadeia à qual pertencem. Dessa forma, as reações que ocorrem pela policondensação entre um grupo amina e ácido carboxílico possuem a mesma constante da taxa de reação, o mesmo ocorre entre as reações que envolvem a adição da ϵ -caprolactama.

Considera-se que todas as reações são reversíveis e catalisadas pelo grupo carboxila terminal. Dessa forma, a constante da taxa da reação i no sentido direto (k_i) é composta pela soma de um termo catalisado (k_i^c) e outro não catalisado (k_i^0), assumindo a forma da Equação 2.6.

$$k_i = k_i^0 + k_i^c \quad (2.6)$$

As constantes da Equação 2.6 são dependentes da temperatura, sendo expressas pela relação de Arrhenius (Equação 2.7), onde A_i são os fatores pré-exponenciais e E_i a energia de ativação da reação.

$$k_i^j = A_i^j \cdot \exp\left(-\frac{E_i^j}{RT}\right), \quad j = c \text{ ou } 0 \quad (2.7)$$

A constante da taxa de reação no sentido reverso é obtida pela constante de equilíbrio, a qual é função da entropia (ΔS_i) e entalpia (ΔH_i) da reação e dependente da temperatura, conforme a Equação 2.8.

$$K_i = \frac{k_i}{k_i^0} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \frac{\Delta H_i}{T}}{R}\right) \quad (2.8)$$

Diversos trabalhos na literatura realizaram o ajuste dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos nas constantes da taxa e de equilíbrio das reações envolvidas na polimerização hidrolítica do nylon-6. A Tabela 2.4 apresenta um resumo com esses valores.

2.4.2 Formação de oligômeros cíclicos

Do total de material possível de ser extraído após a polimerização hidrolítica, cerca de 75% corresponde ao monômero e os outros 25% correspondem à presença de oligômeros cíclicos (Kumar e Gupta, 1997). A formação de oligômeros cíclicos (C_n , $n > 1$) é uma reação paralela indesejável existente na polimerização hidrolítica do nylon-6, tendo sido reportada a presença de espécies de ordem n até 7 (Kush e Zahn, 1965).

A presença de oligômeros cíclicos, mesmo em pequenas quantidades, afeta seriamente a qualidade do polímero formado, causando problemas sérios no processamento do nylon-6 obtido, sendo necessária a sua remoção por processo de extração por água quente (Kumar e Gupta, 1997).

Tabela 2.4 – Constantes da taxa e de equilíbrio

Constante da taxa:	$k_i = k_i^0 + k_i^c = A_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \cdot \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) \cdot [-COOH] (i = 1, 2, \dots, 5);$					
Constante de equilíbrio:	$K_i = \frac{k_i}{k_i^0} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \frac{\Delta H_i}{T}}{R}\right)$					
i	A_i^0 (kg/mol.h)	E_i^0 (J/mol)	A_i^c (kg ² /mol ² h)	E_i^c (J/mol)	ΔH_i (J/mol)	ΔS_i (J/mol.K)
1 ^a	$5,9875 \times 10^5$	$8,3234 \times 10^4$	$4,3074 \times 10^7$	$7,8722 \times 10^4$	$8,0287 \times 10^3$	$-3,3005 \times 10^1$
1 ^b	$5,9874 \times 10^5$	$8,3198 \times 10^4$	$4,3075 \times 10^7$	$7,8703 \times 10^4$	$8,0268 \times 10^3$	$-3,2997 \times 10^1$
2 ^a	$1,8942 \times 10^{10}$	$9,7431 \times 10^4$	$1,2114 \times 10^{10}$	$8,6525 \times 10^4$	$-2,4889 \times 10^4$	$3,9505 \times 10^0$
2 ^b	$1,8942 \times 10^{10}$	$9,7389 \times 10^4$	$1,2114 \times 10^{10}$	$8,6504 \times 10^4$	$-2,4883 \times 10^4$	$3,9496 \times 10^0$
3 ^a	$2,8558 \times 10^9$	$9,5647 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$8,4168 \times 10^4$	$-1,6927 \times 10^4$	$-2,9075 \times 10^1$
3 ^b	$2,8558 \times 10^9$	$9,5606 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$8,4148 \times 10^4$	$-1,6923 \times 10^4$	$-2,9068 \times 10^1$
3 ^c	$2,8558 \times 10^9$	$9,5606 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$7,5733 \times 10^4$	$-1,5231 \times 10^4$	$-2,9068 \times 10^1$
3 ^d	$2,8558 \times 10^9$	$9,5606 \times 10^4$	$1,6377 \times 10^{10}$	$8,4182 \times 10^4$	$-1,5150 \times 10^4$	$-2,9068 \times 10^1$
4 ^a	$8,5777 \times 10^{11}$	$1,7585 \times 10^5$	$2,3307 \times 10^{12}$	$1,5656 \times 10^5$	$-4,0186 \times 10^4$	$-6,0781 \times 10^1$
4 ^b	$8,5778 \times 10^{11}$	$1,7577 \times 10^5$	$2,3307 \times 10^{12}$	$1,5652 \times 10^5$	$-4,0176 \times 10^4$	$-6,0766 \times 10^1$
5 ^a	$2,5701 \times 10^8$	$8,9179 \times 10^4$	$3,0110 \times 10^9$	$8,5394 \times 10^4$	$-1,3266 \times 10^4$	$2,4390 \times 10^0$
5 ^b	$2,5701 \times 10^8$	$8,9141 \times 10^4$	$3,0110 \times 10^9$	$8,5347 \times 10^4$	$-1,3263 \times 10^4$	$2,4384 \times 10^0$

^aArai et al (1981), ^bTai e Tagawa (1983), ^cWajge et al.(1994), ^dRamteke e Gupta (2008).

Arai et al. (1981) obtiveram amplo banco de dados experimentais sobre as taxas de polimerização de dímero cíclico e algumas informações sobre a formação de oligômeros de ordem maior. Foi descoberto que os oligômeros cíclicos C_n , $n \geq 3$, são mais susceptíveis à abertura de anel e à poliadição do que o dímero cíclico, sendo C_2 a porção majoritária dos

oligômeros cíclicos na prática. Dessa forma, modelos que considerem somente sua formação dentre os oligômeros cíclicos podem ser considerados suficientes.

A grande maioria dos estudos realizados para a modelagem e a simulação de reatores de polimerização de nylon-6 ignora a formação de oligômeros cíclicos de ordem superior a 2. Uma exceção é o trabalho de Kumar e Gupta (1997) sobre a distribuição do peso molecular em processos de polimerização de Nylon 6 em reatores batelada, tendo sido calculadas as concentrações de oligômeros cíclicos.

Tai e Tagawa (1982) determinaram, por meio de cromatografia líquida de alta performance, as concentrações de oligômeros cíclicos de ordem maior (C_n ; $n = 3, 4, 5$ e 6) no produto final da polimerização. Os dados de equilíbrio dos oligômeros foram obtidos em função da temperatura e concentração inicial de água. Verificou-se que a concentração de equilíbrio de cada espécie de oligômero cíclico aumentava com o aumento temperatura e/ou concentração inicial de água, tendo sido proposto um conjunto de equações para expressar a formação de oligômeros cíclicos durante o processo.

2.4.3 Processos de polimerização

Na literatura, encontram-se diversos tipos de equipamentos para a polimerização do nylon-6 pela via hidrolítica. Dentre eles, encontram-se os reatores tanque batelada (Hoftyzer et al., 1964; Gupta et al., 1981; Ray e Gupta, 1985 e 1986) e semi batelada (Gupta et al., 1981; Gupta e Gupta, 1992; Wajge et al., 1994; Ramteke e Gupta, 2008a e 2008b, Wakabayashi et al. 2009), reator de fluxo pistonado ou PFR (Tai et al, 1983; Gupta et al, 1983, Ramagopal et al, 1983), reator tanque agitado homogêneo e de fluxo contínuo (Ramagopal et al., 1982;), reator isotérmico de três estágios (Gupta et al., 1982), Tubo VK (Agrawal e Devika, 2001; Wenhua et al., 2003), reatores tubulares (Pal e Gupta., 1989; Ramesh e Gupta, 1993).

Ao se analisar os diversos equipamentos, sejam eles em operação batelada, semi-batelada ou contínuo, pode-se constatar que eles tendem a atuar com uma etapa de pré-polimerização, no qual se deseja favorecer a abertura de anéis e início da poliadição, e outra para favorecer, através da policondensação, o crescimento das cadeias de baixo grau de polimerização. Essa diferenciação é necessária devido ao fato da presença de água alterar o equilíbrio químico de duas

das principais reações do modelo, porém de maneiras opostas: favorece a abertura de anel por ser reagente e desfavorece a policondensação, no qual é gerada como produto. A separação dessas etapas pode ocorrer por alterações nas condições operacionais durante o processo (Wajge et al., 1994; Ramteke e Gupta, 2008a) ou pelo uso de combinação de reatores ou reatores que assim possam ser considerados, como os do tipo Tubo VK, no qual a presença de diferentes zonas internas permite tratar cada uma como um reator (Gupta et al., 1982; Ahn, 1998; Agrawal et al., 2001). A identificação destas etapas permite estender, em alguns casos, as conclusões de um estudo realizado em determinado equipamento para outros processos.

O procedimento adotado para reatores em semi-batelada costuma seguir um padrão. O perfil de temperatura costuma ter uma rampa de aquecimento que vai da temperatura de alimentação até uma temperatura estabelecida, a qual se localiza entre 250 e 280°C. Com o aumento da temperatura, há também o aumento da pressão, que vai sendo construída por esses vapores. Quando a pressão atinge o valor estabelecido, é iniciada a liberação do vapor para que a pressão se mantenha no valor definido. Após um tempo pré-determinado, a pressão é reduzida de modo controlado até atingir um valor abaixo da pressão atmosférica. Essa rampa de pressão é muito importante; a etapa de pressurização tem por objetivo favorecer a abertura de anel do monômero pela água, enquanto a redução da pressão favorece o crescimento das cadeias poliméricas por policondensação ao eliminar a água do processo (Gupta et al., 1981; Gupta e Gupta, 1992; Wajge et al., 1994; Ramteke e Gupta, 2008a e 2008b, Wakabayashi et al. 2009).

2.4.4 Estudos de simulação e otimização

Uma vez estabelecidos os mecanismos e as cinéticas de polimerização, a ênfase nos estudos de polimerização hidrolítica do nylon-6 foi dada para a compreensão do processo em diversos tipos de reatores. A importância comercial do nylon tem estimulado uma quantidade considerável de pesquisas direcionadas à modelagem e à simulação de sua polimerização através da rota hidrolítica em vários reatores industriais. Simulações computacionais baseadas na modelagem matemática do processo de polimerização são importantes para o controle de qualidade, controle de processo e otimização operacional da planta existente, bem como para o projeto de novas plantas similares.

Hoftyzer et al. (1964) foram os pioneiros nos estudos de otimização em reatores de nylon-6, analisando as variáveis temperatura e concentração de água (relacionadas à pressão total aplicadas) em reatores batelada de modo a obter o grau de polimerização desejado no menor tempo. Chegaram à conclusão de que a operação ótima possuía maior concentração de água e temperatura mais elevada no início e menor concentração de água e menor temperatura no estágio final. Estes resultados sugeriam que o uso de dois reatores operando em sequência poderia ter o mesmo resultado, levando ao posterior desenvolvimento de reatores de dois ou mais estágios.

Diversos estudos relacionaram a operação com alta concentração de água no estágio inicial e baixa concentração de água no estágio final como condição ótima para se atingir o grau de polimerização desejado no menor tempo. Um deles foi o de Reimschuessel e Nagasubramanian (1972). Eles estudaram a polimerização da ϵ -caprolactama à temperatura constante e assumindo fluxo pistonado e utilizaram a concentração de água como principal variável para sete processos diferentes, todos com dois estágios distintos. Chegaram à mesma conclusão dos estudos anteriores: para atingir o grau de polimerização desejado no menor tempo, deve-se operar o reator com alta concentração de água no primeiro estágio, rápida transição para uma concentração baixa de água e manutenção desta condição no segundo estágio.

O uso de modelos corretos para a transferência de massa é não somente importante mas necessário. Por exemplo, Gupta et al. (1982) realizaram a simulação de um reator de nylon-6 de três estágios com transferência de massa, considerando apenas a transferência de água do meio reacional. Chegaram à conclusão de que o número médio do comprimento da cadeia do polímero obtido neste reator difere substancialmente do caso em que é assumida a remoção da água instantânea e enfatizou a necessidade dos estudos de otimização, uma vez que diversas variáveis de projeto poderiam ser utilizadas para obter o mesmo produto.

Um estudo sobre o uso de reciclo no processo foi feito por Gupta et al. (1983), com a simulação de um reator isotérmico de fluxo pistonado (PFR) com reciclo. Como a reação de abertura de anel do monômero é bem mais lenta do que a poliadição, a mistura de ácido aminocapróico à alimentação é uma solução encontrada para acelerar a conversão de monômero, sendo o reciclo o método industrialmente empregado para realizar a adição. Verificou-se que, sob determinadas condições operacionais, o uso do reciclo resulta em maiores conversões de monômero e concentração de dímero cíclico menores do que em um PFR ou CSTR, além de grau

de polimerização semelhante ao de um CSTR. No entanto, essas vantagens são reduzidas quando o reator de reciclo é acoplado a um separador *flash* e reator de finalização.

Os efeitos da presença de ácido acético foram investigados por Ahn (1998). O ácido acético atua tanto como regulador quanto como catalisador, já que todas as reações são catalisadas pelo grupo funcional ácido carboxílico. Trabalhando com duas etapas, um reator CSTR para pré-polimerização em série com um reator tubular, Ahn observou que a maior vazão de ácido acético na primeira etapa favorece a conversão da ϵ -caprolactama e o aumento do comprimento de cadeia médio, porém, ao final do processo inteiro, a maior vazão de ácido acaba levando um grau de polimerização menor, o que era esperado, uma vez que o ácido atua como regulador do crescimento das cadeias. Foi observado também que, independentemente da concentração de ácido, a conversão de equilíbrio é de aproximadamente 90%. Com relação aos momentos, nota-se que o aumento da quantidade de ácido leva à redução dos momentos das cadeias poliméricas com a terminação amina e aumento dos momentos das cadeias com terminação acetil.

O uso de reguladores bifuncionais na polimerização hidrolítica foi simulado por Tang et al. (1997) e Wenhua (2003); ambos utilizaram ácido adípico e compararam os resultados com o regulador ácido monofuncional. O aumento da quantidade ácido bifuncional leva a um menor valor de equilíbrio para o índice de polidispersidade (entre 1,5 e 2,0) enquanto que, no caso de ácido monofuncional, esse valor tende assintoticamente ao valor de 2, independente da quantidade de ácido (Tang et al., 1997; Wenhua, 2003). A conversão de ϵ -caprolactama mostrou-se insensível às quantidades iniciais de reguladores, sejam eles monofuncionais ou bifuncionais (Tang et al., 1997). A diferença na formação de dímero cíclico é indistinguível na presença de ácido adípico ou ácido acético, mas a concentração inicial deles afeta o grau de polimerização (DP) do produto final (Wenhua, 2003).

A polimerização considerando-se a formação de oligômeros de ordem maior do que 2 foi realizada por Kumar e Gupta (1997). Neste trabalho, a formação de tais oligômeros é modelada e incluída nas equações do balanço de massa das espécies. Estas equações são integradas, obtendo-se a conversão da ϵ -caprolactama, a distribuição do peso molecular (DPM) do polímero formado e as quantidades de oligômeros cíclicos formados, em função do tempo e de várias condições iniciais.

Os estudos de otimização possuem dois tipos de funções objetivos, uma mais relevante à otimização de reatores já existentes e outro de interesse para o desenvolvimento de novas plantas.

Ray e Gupta (1985) realizaram um estudo de otimização dos perfis de temperatura ou histórico de $T(t)$ em reatores PFR e batelada, ambos sem vaporização, utilizando o princípio mínimo. Utilizaram como funções objetivo a maximização da conversão de monômero e minimização da concentração de dímero cíclico na saída. O tempo de residência ou tempo de reação não era definido a priori, mas por meio de uma condição de parada, tal como grau de polimerização igual a um valor desejado. Num trabalho posterior, Ray e Gupta (1986) adicionaram restrições para forçar o valor das variáveis específicas, tal como concentração final do dímero cíclico e conversão de monômero a atingir valores específicos, obtendo resultados mais significativos do que nos estudos anteriores.

Wajge et al. (1994) apresentaram a simulação de um reator industrial semi-batelada de nylon-6, com vaporização de ambos, ϵ -caprolactama (monômero) e água. Este estudo prediz características importantes do polímero manufaturado, relacionado-as aos parâmetros característicos do reator. Estas características moleculares incluem a distribuição de massa molecular (DPM), massa molecular média ou grau de polimerização (M_n ou DP), o índice de polidispersão (IPD), a porcentagem de compostos possíveis de serem extraído em água, a concentração de grupos terminais ($-NH_2$ e $-COOH$), a concentração de dímeros cíclicos e a conversão de monômero.

As características do reator incluem os parâmetros de transferência de calor e massa, a cinética das reações, a concentração de água alimentada no reator e a temperatura do fluido na jaqueta do reator. Valores ótimos para cinco parâmetros foram obtidos utilizando-se a otimização pelo método de Box.

Mitra et al. (1998) desenvolveu um procedimento para a otimização de um reator industrial de polimerização de nylon-6 semi-batelada utilizando programação seqüencial quadrática para obter valores ótimos para as constantes e o algoritmo genético (NSGA) para obter soluções multiobjetivas para três “grades” de nylon-6. Foram utilizadas as variáveis contínuas liberação de vapor e temperatura da jaqueta como variáveis de otimização.

Ramteke e Gupta (2008a) desenvolveram algumas adaptações biomiméticas usando para o algoritmo genético (NSGA-II) e arrefecimento simulado, obtendo assim uma aceleração da convergência. Essas adaptações foram utilizadas para otimização multi-objetivo de um reator

industrial de nylon-6 semi-batelada, utilizando como funções objetivo a minimização do tempo de reação e da concentração final de dímero cíclico. A conversão foi tratada tanto como função objetivo como restrição (Ramteke e Gupta, 2008a e 2008b).

Costa (2009) realizou a modelagem e a simulação computacional para a polimerização hidrolítica do nylon-6 visando à obtenção de correlações entre parâmetros operacionais e reacionais de processo e as propriedades do polímero final. A análise também permitiu obter informações sobre otimização da taxa de produção, ou seja, relação entre a quantidade de polímero formado e seus custos de produção.

2.4.4.1 Modelos de equilíbrio de fases

Na modelagem de processos químicos com múltiplas fases, é importante selecionar um modelo apropriado para o equilíbrio das fases envolvidas (Bokis et al., 1999). Especificamente, em se tratando de modelagem de processos de polimerização de nylon-6, especial atenção deve ser dada ao equilíbrio de fases. Isto porque a concentração de água na fase líquida é o fator limitante na determinação das propriedades do polímero, tais como taxa de produção e peso molecular. Além disso, a representação apropriada dos parâmetros termodinâmicos é a base fundamental para a modelagem dos processos de transferência de massa em reatores de polimerização por policondensação. Um modelo inadequado de equilíbrio de fases torna difícil o diagnóstico apropriado das limitações da transferência de massa e o cálculo das composições de equilíbrio interfacial.

Gupta e Gupta (1992) apresentaram a modelagem completa de um reator semi-batelada de polimerização de nylon-6 utilizando diversas correlações propostas na literatura para o equilíbrio líquido-vapor. Os perfis de temperatura e pressão foram obtidos com uma precisão razoavelmente boa, no entanto, foi constatado que as predições do grau de polimerização eram bem sensíveis às relações de equilíbrio de fases.

No caso da polimerização para obtenção do nylon-6, medidas experimentais de equilíbrio de fases são difíceis de serem obtidas porque o sistema água/ ϵ -caprolactama/nylon-6 é reativo. Além disso, a mistura água/ ϵ -caprolactama/nylon-6 possui uma ampla faixa de ebulição, com ponto normal de ebulição da ϵ -caprolactama acima de 260°C. A caracterização deste sistema,

portanto, requer um profundo conhecimento sobre a cinética e a termodinâmica da polimerização (Seavey et al., 2003).

Em uma condição ideal, alguns ajustes dos dados de equilíbrio de fases termodinamicamente consistentes para os sistemas água/ ϵ -caprolactama, água/nylon-6 e ϵ -caprolactama/nylon-6 poderiam ser feitos, de modo a cobrir uma ampla faixa de pressões e temperaturas. Entretanto, os dados disponíveis na literatura são inconsistentes e bastante escassos.

O uso de modelos termodinâmicos não empíricos para o sistema de polimerização do nylon-6 é recente, datando da última década. Seavey et al. (2003) apresentaram um modelo termodinâmico apropriado para o equilíbrio de fases de misturas de água/ ϵ -caprolactama/nylon-6, em um reator industrial. Este modelo termodinâmico é baseado no modelo do coeficiente de atividade polyNRTL (*polymer nonrandom two-liquid*), e prediz o equilíbrio de fases para qualquer mistura binária e ternária contendo água, ϵ -caprolactama, e nylon 6, sob temperaturas e pressões relevantes a nível industrial, com uma média de erro de 1%.

Ramteke e Gupta (2008) utilizaram os modelos polyNRTL e polyNRF para simulação da polimerização de nylon-6 em um reator semi-batelada em condições operacionais similares às que se encontra em processos industriais. Os parâmetros do polyNRTL foram os mesmos utilizados por Seavey (2003), enquanto os do modelo polyNRF foram ajustados por eles. Foram analisados conversão de monômero, materiais possíveis de serem extraídos na lavagem com água quente e comprimento médio de cadeia; ao final, os resultados obtidos por simulação apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Trabalhos publicados anteriormente sobre o assunto adotaram suposições simplificadoras sobre as atividades dos componentes (água e ϵ -caprolactama) na fase líquida (polímero fundido). Entretanto, estas hipóteses são bastante não realísticas e, conseqüentemente, não predizem o equilíbrio de fases de forma satisfatória. Problemas associados a algumas suposições simplificadoras, adotadas na predição do equilíbrio de fases, limitam a precisão de alguns modelos, podendo causar impactos críticos nos processos produtivos.

CAPÍTULO III - METODOLOGIA

3.1 Introdução

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados deste trabalho.

3.2 Metodologia

As seguintes etapas foram realizadas para atingir os objetivos propostos:

- Revisão bibliográfica: tipos de poliamidas, características, propriedades e aplicações dos plásticos de engenharia; processos de polimerização de nylon-6; modelagem e simulação de reatores experimentais de polimerização de nylon-6; efeitos das condições de reação nas características e propriedades do nylon-6.
- Equacionamento do processo incluindo: balanços de massa global e por componente das fases líquida e vapor, balanço de energia do reator e da jaqueta de resfriamento, equações de taxas de reação e constantes cinéticas, modelo de transferência de massa para o cálculo das taxas de evaporação, modelo de equilíbrio de fases. Foram desenvolvidas equações para duas abordagens para a modelagem de polimerização de nylon-6: método dos momentos e método de contribuição dos grupos funcionais.
- Implementação do processo no “software” *Aspen Polymer Plus* ® utilizando-se o modelo desenvolvido pelo método de contribuição de grupos funcionais.
- Realização de planejamento experimental no “software” *Statistica*® para analisar a influência dos parâmetros cinéticos nas propriedades do polímero, com a determinação dos parâmetros mais influentes no resultado final considerando-se o peso molecular numérico médio e a conversão. Os parâmetros selecionados foram ajustados utilizando-se

resultados obtidos na unidade de polimerização experimental da FEQ e um método determinístico, no caso, programação sucessiva quadrática (*SQP*), para encontrar um conjunto de parâmetros cinéticos adequado, tal que o resultado da simulação se ajustasse aos dados experimentais.

- Validação do programa de simulação a partir da comparação entre os dados experimentais obtidos na unidade de polimerização experimental e os resultados utilizando-se o *Aspen Polymer Plus*®.
- Simulação do processo com análise de perfis de variação com o tempo, tais como massa molar média, grau de polimerização, conversão de monômero e composição no reator.

CAPÍTULO IV – UNIDADE EXPERIMENTAL DE POLIMERIZAÇÃO

4.1 Introdução

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho tem como objetivo simular o processo de polimerização hidrolítica de nylon-6 na unidade experimental de polimerização disponível na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Nesta parte, são apresentadas informações sobre a planta e a descrição desse processo. Todas as informações foram retiradas de Costa (2009), onde o procedimento experimental foi desenvolvido, além da realização de corridas na planta cujos resultados serão utilizados na etapa de validação do modelo. Demais informações podem ser obtidas nesta referência.

4.2 Descrição da planta

A seguir são citadas as informações consideradas necessárias na montagem da unidade Experimental:

- O reator opera na polimerização de nylon em uma faixa de pressão de -400 mmHg até 8 Kgf/cm², e de temperatura de 30 a 300 °C. Entretanto, por questão de flexibilidade, foi especificado um reator para trabalhar de -760 mmHg até 30 a 40 kgf/cm². A válvula de alívio pode ser ajustada para 10 kgf/cm²;
- O processo a ser utilizado é em semi-batelada;
- A alimentação das matérias-primas (caprolactama + água + aditivos) deve ser feita, após operações sucessivas de purga com N₂, no estado líquido (fundido), a 90°C, sendo necessário o aquecimento da mistura em etapa anterior até completa fusão, uma vez que a caprolactama é fornecida em sacos de 20 kg, em escamas. Esta operação é em batelada, sendo desnecessária a definição de uma vazão. O ideal é que a interligação do vaso de alimentação-reator seja de um material plástico transparente (resistente a temperaturas em torno de 100 °C), com uma válvula de bloqueio, para minimizar a entrada de ar durante a alimentação. Um vaso de capacidade de 5L (cinco litros) para o reator é considerado adequado e é o volume disponível na planta piloto existente. É necessária uma tomada na parte superior que

possibilite a sua pressurização com N_2 , quando requerida. Outra possibilidade mais simples seria a utilização de um funil (metálico ou plástico) para a alimentação, uma vez que durante o processo de polimerização o vaso de alimentação não precisa estar conectado nem operando. O importante é que a conexão de entrada do reator esteja efetivamente fechada (selada) durante o processo. Os tanques de reposição também devem ter o volume de 5 litros cada um.

- É exigido que, ao reator, seja garantida uma agitação eficiente e que não haja pontos de acúmulo de massa sem homogeneização, o que resultaria na solidificação da massa reacional no fundo do reator e, conseqüentemente, na obstrução da saída. Uma forma de evitar isso é utilizar uma válvula de fundo do tipo cogumelo (que se abre para dentro do reator e cujas juntas resistam a temperaturas elevadas de até $300^{\circ}C$). A opção de fornecimento de fluido térmico é interessante. Entretanto, o mais comum é utilizar um sistema de aquecimento com resistência. A viscosidade final do produto é bastante elevada. Um motor de 1 HP para o sistema de agitação é suficiente. A rotação deve ser controlada de modo a permitir a utilização numa faixa de 20-150 rpm, com inversor de frequência e, quando necessário, a sua modificação durante o processo. Para o acompanhamento da reação, é necessária uma válvula para retirada do material para análise durante o processo de reação.
- O reator experimental de polimerização só poderá entrar em operação se todas as condições abaixo estiverem satisfeitas:
 - a. Bomba de vácuo operando;
 - b. Alimentação de Nitrogênio disponível;
 - c. Resistência de aquecimento operando;
 - d. Todos os instrumentos em perfeito funcionamento;
 - e. Motor do agitador operando.

O fluxograma do processo e detalhes construtivos do reator experimental são apresentados na Figuras 4.1 e 4.2 , respectivamente

Fluxograma

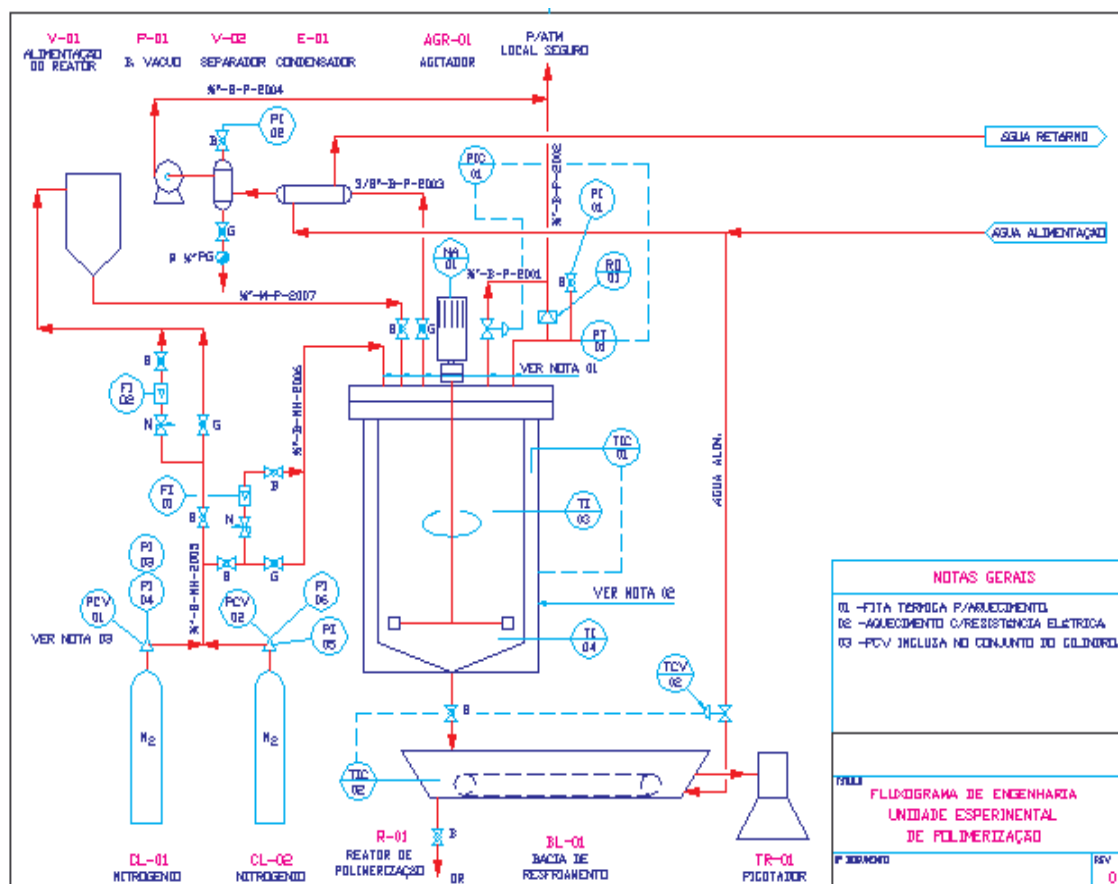


Figura 4.1 –Fluxograma de Processo.

Sumariamente, a unidade experimental apresenta as seguintes características:

- a.** *Escopo:* 01 planta piloto para processar reações em fase líquida. A planta é composta de vaso de alimentação (V01), reator (R01), condensador com coletor (E01), separador (V02) e forno elétrico bipartido para aquecimento do reator. Os equipamentos são interligados com tubulações, conexões e válvulas em aço inoxidável 316;
- b.** R01: Reator de polimerização, volume 5 L, vaso cilíndrico de fundo torisférico e tampo plano. Altura 230mm, diâmetro 170mm, material aço inoxidável 316, e acabamento interno polido. Aquecimento através de resistência elétrica com potência de 5 kW. Pressão de projeto 10 bar e temperatura de 300°C. Agitador tipo âncora com motor de 0,5 CV e rotação variável através de inversor de frequência. Válvula de fundo tipo cogumelo. O reator é dotado de mano-vacuômetro, termopar tipo J com indicador de temperatura, válvula de alívio e controlador tipo PID com relê auxiliar. Quadro de comando em plástico ABS para acomodar os componentes de indicação e controle de temperatura, controle da rotação, proteção do motor elétrico e lâmpadas de sinalização. Teste hidrostático de 15 bar;
- c.** E01: Sistema para remoção de vapor e gases, constituído de condensador tipo casco, e tubo e coletor de condensado construídos em aço inoxidável 316;
- d.** V02 : Vaso separador do tipo Kitassato com volume aproximado de 2 L;
- e.** Linhas de interligação em aço inoxidável 316: R01 para atmosfera: ½” com válvula; R01 para E01: 3/8” com válvula; V01 para R01: ½” com válvula; R01 válvula de alívio para atmosfera: 3/8” ; R01: válvula solenóide para atmosfera: 3/8”;
- f.** Linhas de água em aço inoxidável 316: ½” para E01 e BL01;
- g.** Linhas de Nitrogênio em aço inoxidável 316: Para V01: ¼” com válvulas de esfera (2), agulha (2) e rotâmetro (1); para R01: ¼” com válvulas de esfera (2), agulha (2) e rotâmetro (1);
- h.** Estrutura de sustentação com rodízios, construída em cantoneiras de aço carbono com dimensões aproximadas de 1.500mm (H) x 600mm (L) x 1.000mm (C).

4.3 Descrição do processo

Uma batelada ou corrida completa, através da utilização do método de polimerização hidrolítica do nylon-6, compreende basicamente as seguintes etapas:

I. Abertura dos anéis da ϵ -caprolactama.

- a. O reator é inicialmente inertizado, através de três injeções sucessivas de nitrogênio (na faixa de pressão de 0,2 a 0,5 kg_f/cm²) e purga com bomba de vácuo.
- b. A mistura é homogeneizada com agitação (36 rpm) à medida que a temperatura vai aumentando dentro do reator.
- c. Quando a temperatura do reator atinge 90°C, três injeções de nitrogênio e purga com bomba de vácuo são novamente realizadas, visando manter a mistura em atmosfera inerte, garantindo a ausência de oxigênio dentro do reator durante a reação de polimerização.
- d. Em seguida, a massa reacional continua sendo aquecida sob agitação até a temperatura de 260°C, em 2 horas de reação. Neste ponto, ocorre então a abertura dos anéis da ϵ -caprolactama, com a formação do ácido amino-capróico. Nessa temperatura, a massa reacional líquida torna-se superaquecida e, além da dessorção pela superfície livre do líquido, ocorre também a dessorção pela formação de bolhas, provocando a vaporização da água e de uma pequena quantidade da ϵ -caprolactama. Por este motivo, pode ser necessária a utilização de uma válvula de controle para aliviar a pressão, sempre que a mesma ultrapassar o valor previamente estabelecido. Vale ressaltar que o aumento de pressão também é necessário para que a etapa de abertura dos anéis seja completada e, caso não ocorra aumento de pressão suficiente durante esta etapa, pode-se injetar nitrogênio dentro do reator, atingindo-se assim um valor pré-estabelecido de pressão, baseado em dados de processos industriais. A caprolactama sólida é alimentada no reator juntamente com a água e o ácido acético.

II. Reação de Poliadição

A mistura é mantida em 260⁰C por 3 horas, sob pressão de 4 Kgf/cm² na primeira hora, e conseqüente decréscimo de pressão na segunda hora, ocorrendo, então, a reação exotérmica de poliadição do ácido amino-capróico linear. Caso não ocorra a despressurização da reação até o nível da pressão atmosférica, deve-se acionar o sistema de vácuo para que a próxima etapa da reação aconteça.

III. Reação de Policondensação

Prossegue-se a despressurização, por acionamento da bomba de vácuo, por cerca de 2 horas, atingindo-se assim o nível de -500 mmHg, para que ocorra a retirada da água, propiciando a reação de policondensação, na qual ocorre a junção das cadeias formadas na etapa anterior, minimizando a dispersão, ou seja, levando à formação de cadeias poliméricas de tamanho uniforme.

IV. Retirada e Purificação do polímero

A bomba de vácuo é desligada e o polímero é retirado do reator, na forma pastosa, pela abertura da válvula localizada no fundo do reator, mediante pressurização com nitrogênio, caso seja necessário.

São realizadas 3 lavagens sucessivas com uma proporção em volume polímero:água destilada de 1:3. Por último, após a etapa de lavagem, o polímero é colocado para secar em estufa à vácuo, a uma temperatura de 100⁰C por 24 horas, para remoção de umidade, sendo em seguida armazenado para posterior caracterização de suas propriedades.

V - Conclusões

Neste Capítulo foi descrita a planta experimental de polimerização existente no LOPCA//FEQ da UNICAMP. A planta foi projetada e construída para ser operada em batelada e permite as operações de pré-polimerização (no caso abertura dos anéis) através da imposição de perfis de pressão e temperatura, e posteriormente a polimerização com a retirada de água através da operação a vácuo. Foram apresentadas as faixas de operação e os procedimentos operacionais

associados. Os volumes e demais informações da planta são também apresentados. Estas informações são utilizadas na etapa de modelagem apresentada no Capítulo 5

Capítulo V – EQUACIONAMENTO DO MODELO

5.1 Introdução

Este capítulo tem por objetivo mostrar o desenvolvimento de um modelo matemático para o processo em estudo; no caso, a polimerização por via hidrolítica do nylon-6 em um reator semi-batelada utilizando um terminador de cadeia ácido monofuncional (ácido acético). Foram consideradas as duas abordagens mais comuns para a modelagem do nylon-6 encontradas na literatura: o método dos momentos e o método por contribuição de grupos (ou método dos grupos funcionais). São apresentadas as equações dos balanços de massa, balanço de energia, do modelo termodinâmico e também para o cálculo de propriedades finais do produto.

5.2 Esquema cinético

Nesta parte, serão apresentadas as reações a serem consideradas no desenvolvimento do modelo. Para as reações que não envolvem terminador de cadeia, será utilizado o esquema proposto por Arai et al. (1981). Para a reação de terminador de cadeia utilizando ácido monofuncional, o esquema é o mesmo proposto por Tirrel et al. (1975). Serão consideradas as seguintes reações: abertura do anel de monômero, poliadição de monômero, policondensação, abertura de anel do dímero cíclico, poliadição do dímero cíclico e terminação de cadeia com ácido monofuncional.

Uma das hipóteses a ser adotada é o princípio da reatividade igual de Flory (1953), adotado em todos os estudos de modelagem do nylon-6 publicados e segundo o qual a reatividade das cadeias poliméricas independe do tamanho das cadeias, sendo determinada apenas pelos grupos funcionais, radicais livres, cargas complexas ou complexos com catalisadores presentes em suas extremidades.

Outra hipótese, adotada devido à complexidade de aplicação e indisponibilidade de dados relacionados às reações relacionadas, é a de que a maioria dos oligômeros cíclicos existe como dímero. Esta hipótese é utilizada nos principais estudos de modelagem relacionados ao nylon-6

(Wajge et al., 1994; Seavey et al., 2003; Ramesh e Gupta, 2008), apoiando-se em alguns estudos que indicam a validade desta suposição (Hermans et al., 1958, Arai et al., 1981).

Serão ignoradas as reações de degradação termo-oxidativas e de transamidação. As primeiras ocorrem em presença de oxigênio e altas temperaturas, uma vez que o oxigênio não está presente nos processos comerciais de polimerização de nylon-6, devido ao uso de atmosfera inerte, pode-se considerar que elas não irão ocorrer. As reações de transamidação também serão ignoradas por resultarem em troca de grupos terminais e distribuição aleatória de massa molecular, não afetando a concentração de polímero, grupos poliméricos ou massa molecular média numérica (Seavey et al., 2003).

Considera-se que todas as reações são reversíveis e catalisadas pelo grupo carboxila terminal e que as constantes da taxa de reação (k_i) são dependentes da temperatura, sendo expressas pela relação de Arrhenius. As equações que definem a constante da taxa e de equilíbrio são as mesmas descritas no item 2.4.1 desta dissertação.

A) Abertura do anel do monômero

Nesta reação, mostrada na Figura 5.1, ocorre a abertura do anel do monômero ϵ – caprolactama (C_I), formando o ácido aminocapróico (P_I). Na reação direta, ocorre um ataque nucleofílico da água ao grupo amida da ϵ -caprolactama, enquanto na reversa a função amina realiza o ataque nucleofílico ao grupo carboxila da outra terminação.

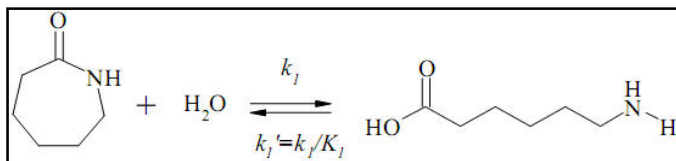


Figura 5.1 – Reação de abertura do anel de monômero

B) Poliadição do monômero

Na reação reversível de poliação da ϵ -caprolactama (Figura 5.2) ocorre a incorporação de uma molécula de monômero (C_1) à cadeia polimérica (P_n). A reação direta ocorre quando há ataque nucleofílico da amina terminal ao grupo amida da ϵ -caprolactama. Para que a reação reversa ocorra, é requerida a presença da terminação amina na molécula polimérica.

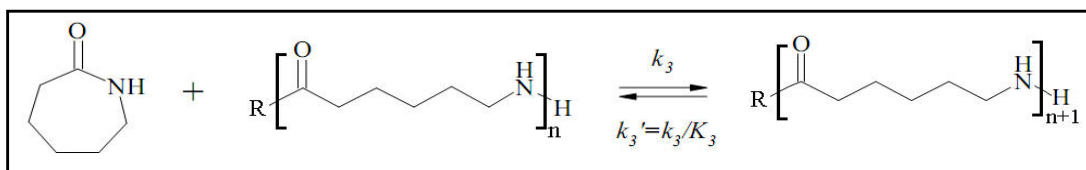


Figura 5.2 – Reação de poliação da ϵ -caprolactama.

C) Policondensação

Na reação reversível de polimerização por policondensação (Figura 5.3), tem-se a formação de uma molécula polimérica a partir de duas moléculas de polímero e a eliminação de uma molécula de água neste processo.

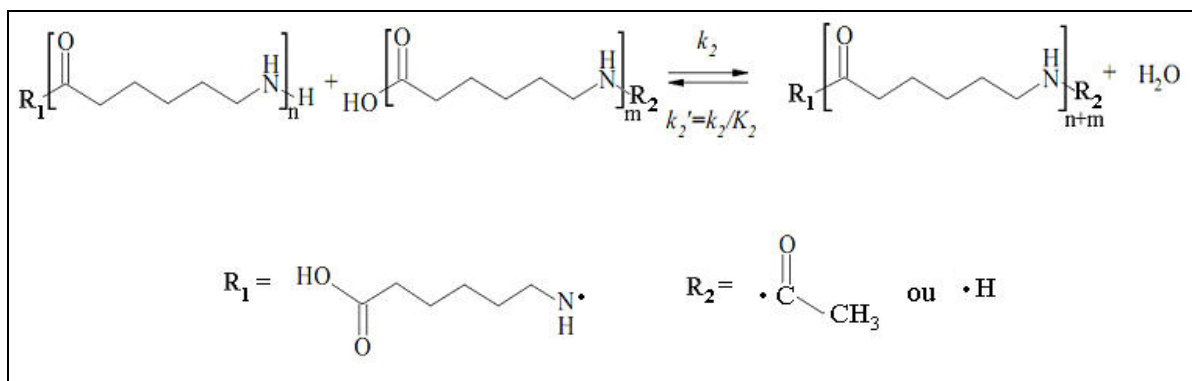


Figura 5.3 – Reação de policondensação.

A reação direta acontece através de um ataque nucleofílico da terminação amina à terminação carboxila, enquanto na reação inversa ocorre o ataque nucleofílico da água à função amida.

D) Abertura de anel do dímero cíclico

Nesta reação reversível ocorre a abertura do anel de dímero cíclico (C_2) por uma molécula de água (W) e a formação de uma molécula de polímero de grau de polimerização igual a 2 (P_2). O mecanismo através do qual ela ocorre é análogo ao de abertura do monômero.

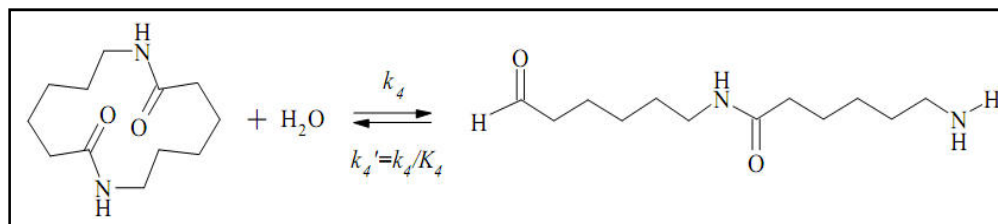


Figura 5.4– Reação de abertura de anel do dímero cíclico.

E) Poliadição do dímero cíclico

Tal reação acontece de modo análogo à de poliadição do monômero.

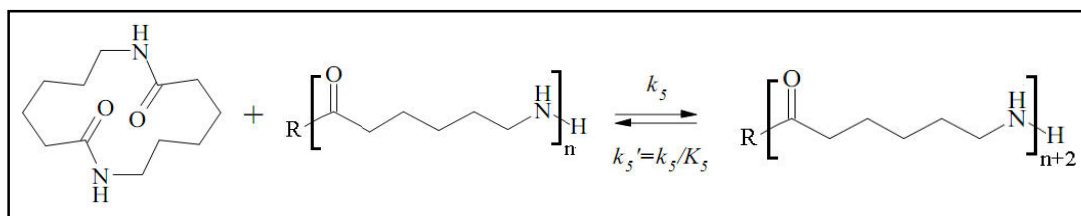


Figura 5.5 – Reação de poliadição do dímero cíclico.

F) Condensação com ácido monofuncional (finalização)

Esta reação ocorre quando o ácido acético (AA) reage com o grupo terminal amina da molécula de polímero não finalizado (P_n), liberando uma molécula de água (W). Uma vez que o mecanismo cinético é similar ao da policondensação, citado previamente, será considerado em nosso modelo que a constante da taxa de reação é a mesma.

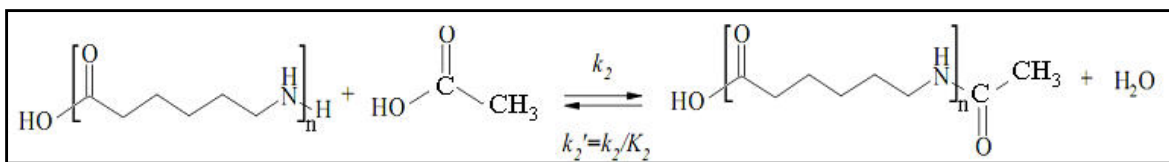


Figura 5.6 – Reação de condensação com ácido acético.

5.3 Modelo baseado no método dos momentos

O método dos momentos é uma técnica estatística utilizada para a modelagem da polimerização e permite o conhecimento da massa molecular instantânea e acumulada dos polímeros, porém não é possível obter a distribuição completa das massas moleculares, apenas valores médios. Uma série infinita de momentos descreve completamente a distribuição do peso molecular. Os momentos são preferidos à distribuição do peso molecular porque apenas os três ou quatro primeiros momentos normalmente são suficientes para caracterizar bem qualquer distribuição de peso molecular, e o cálculo completo da distribuição de massa molecular (DPM) não é uma tarefa trivial.

5.3.1 Momentos da Distribuição de Massa Molecular (DPM)

Qualquer função de distribuição do peso molecular pode ser equivalentemente representada pelos seus momentos. Para polímeros, o momento é definido como:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot N \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5.1)$$

onde: μ_k = momento de ordem k ;

k = ordem do momento;

n = número de repetições da unidade monomérica;

N = concentração da molécula de polímero composta de n unidades de monômero.

No modelo desenvolvido neste trabalho, tem-se dois conjuntos de moléculas de polímero, a saber, um contém as finalizadas com o ácido acético ($P_{n,x}$) e o outro as não finalizadas (P_n), sendo que cada um deve ter seus momentos calculados separadamente. Para diferenciá-los, será utilizado o índice x subscrito para identificar o momento correspondente às moléculas finalizadas. Logo, o momento das moléculas poliméricas não finalizadas será indicado por μ_k , enquanto o das moléculas finalizadas será dado por $\mu_{k,x}$.

Os k -ésimos momentos da distribuição são definidos por:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot N \quad k = 0,1,2,\dots \quad (5.2)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k \cdot [S_n] \quad k = 0,1,2,\dots \quad (5.3)$$

De acordo com a definição anterior, portanto, os momentos de ordem zero da distribuição de comprimento de cadeia são dados por:

$$\mu_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] = [P] \quad (5.4)$$

$$\mu_{0,x} = \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] = [P_x] \quad (5.5)$$

O momento de ordem zero fornece, portanto, uma medida do total de moles do polímero por unidade de massa na massa reacional, em qualquer tempo. Por outro lado, os momentos de ordem um são dados pelas Equações 5.6 e 5.7 e são proporcionais ao total de massa por unidade de volume:

$$\mu_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_n] = 1 \cdot [P_1] + 2 \cdot [P_2] + 3 \cdot [P_3] + 4 \cdot [P_4] + \dots \quad (5.6)$$

$$\mu_{1,x} = \sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_{n,x}] = 1 \cdot [P_{1,x}] + 2 \cdot [P_{2,x}] + 3 \cdot [P_{3,x}] + 4 \cdot [P_{4,x}] + \dots \quad (5.7)$$

Para os momentos de ordem 2, tem-se:

$$\mu_2 = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cdot [P_n] = 1 \cdot [P_1] + 2^2 \cdot [P_2] + 3^2 \cdot [P_3] + 4^2 \cdot [P_4] + \dots \quad (5.8)$$

$$\mu_{2,x} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \cdot [P_{n,x}] = 1 \cdot [P_{1,x}] + 2^2 \cdot [P_{2,x}] + 3^2 \cdot [P_{3,x}] + 4^2 \cdot [P_{4,x}] + \dots \quad (5.9)$$

O grau de polimerização numérico médio, $\bar{n}_n$, e o comprimento da cadeia ponderal médio, $\bar{n}_w$, assim como também o índice de polidispersão *IPD* (que é a medida da largura da distribuição e está relacionado com sua variância), podem ser representados pelas seguintes equações:

$$\bar{n}_n = \frac{\mu_1 + \mu_{1,x}}{\mu_0 + \mu_{0,x}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n([P_n] + [P_{n,x}])}{\sum_{n=1}^{\infty} ([P_n] + [P_{n,x}])} \quad (5.10)$$

$$\bar{n}_w = \frac{\mu_2 + \mu_{2,x}}{\mu_1 + \mu_{1,x}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2([P_n] + [P_{n,x}])}{\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot ([P_n] + [P_{n,x}])} \quad (5.11)$$

$$IPD = \frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} \quad (5.12)$$

5.3.2 Identificação das espécies químicas

Para o desenvolvimento das equações do modelo cinético, foi considerada a presença das seguintes espécies químicas no meio reacional: água, ϵ -caprolactama, ácido acético, ácido aminocapróico, dímero cíclico, polímero em crescimento e polímero com terminação ácido

acético. A Tabela 5.1 indica a nomenclatura utilizada no desenvolvimento do modelo e a fórmula química de cada espécie química.

Tabela 5.1 – Espécies químicas e nomenclatura.

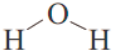
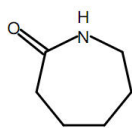
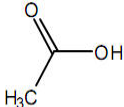
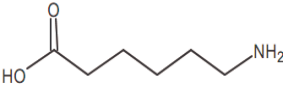
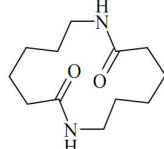
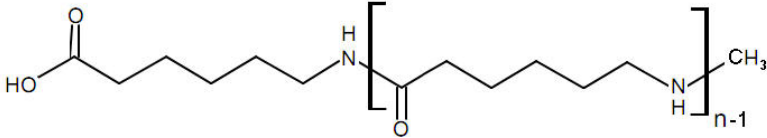
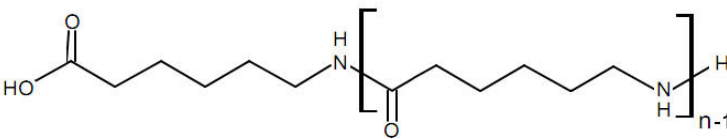
Componente	Nomenclatura	Fórmula molecular	Massa Molar
Água	W	H_2O	18,01528
ϵ -caprolactama	C_I	$C_6H_{11}NO$	113,1595
Ácido acético	AA	$C_2H_4O_2$	60,05256
Ácido amino- capróico	P_I	$C_6H_{13}NO_2$	131,1742
Dímero cíclico	C_2	$C_{12}H_{22}N_2O_2$	226,318
Polímero em crescimento	P_n	$C_6H_{12}NO_2 - [C_6H_{10}NO]_{n-1} - H$	-
Polímero com terminação ácido acético	$P_{n,x}$	$C_6H_{12}NO_2 - [C_6H_{10}NO]_{n-1} - C_2H_3O$	-

Na Tabela 3.2, tem-se a fórmula estrutural desses componentes. O índice n , utilizado nas nomenclaturas das espécies poliméricas, é o grau de polimerização e indica a quantidade de moléculas de monômero incorporadas à cadeia do polímero. Ressalta-se que, neste modelo, o ácido aminocapróico será considerado como molécula polimérica com grau de polimerização 1; por isso, sua nomenclatura, P_I , é semelhante à do polímero em crescimento (P_n).

5.3.3 Taxas de reação

Para o desenvolvimento das taxas de reação, partiu-se da suposição de que todas as reações a serem consideradas são elementares. Neste caso, a taxa de uma reação é o produto da constante da taxa de reação com as concentrações dos reagentes presentes no meio reacional.

Tabela 5.2 – Fórmulas estruturais dos componentes.

Componente	Fórmula estrutural
Água	
ϵ -caprolactama	
Ácido acético	
Ácido aminocapróico	
Dímero cíclico	
Polímero em crescimento	
Polímero com terminação ácido acético	

A) Abertura do anel do monômero

Nesta reação, ocorre a abertura do anel do monômero ϵ – caprolactama (C_1), formando o ácido amino-capróico (P_1):



- Reação direta:

$$r_1 = k_1 \cdot [C_1] \cdot [W] \quad (5.14)$$

- Reação reversa:

$$r_1' = k_1' \cdot [P_1] \quad (5.15)$$

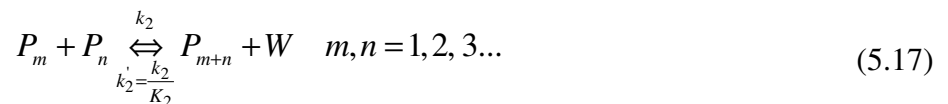
- Taxa líquida na direção direta:

$$R_1 = k_1 \cdot [C_1] \cdot [W] - k_1' \cdot [P_1] \quad (5.16)$$

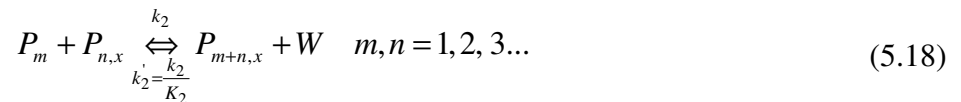
B) Policondensação

A reação de policondensação ocorre entre grupos terminais amina e ácido carboxílico. Como o polímero finalizado com ácido acético não apresenta a terminação com grupo amina, só é possível que ocorra a policondensação entre duas moléculas de polímero quando pelo menos uma delas tiver este terminador de cadeia. Logo, são possíveis duas reações de policondensação:

a) Policondensação sem cadeia finalizada:



b) Policondensação com cadeia finalizada com ácido acético:



Em modelos da literatura que trabalham com o método dos momentos para a modelagem (Ramesh e Gupta, 1993; Tang et al., 1997; Spühler, 2000; Agrawal et al., 2001; Wenhua, 2003), verifica-se que o ácido acético é sempre tratado como cadeia finalizada de comprimento igual a

1, consideração que também será adotada neste trabalho. Dessa forma, tem-se que $AA = P_{I,x}$ e a reação de policondensação com ácido acético é eliminada do esquema cinético, pois já está incluída na reação da Equação 5.18.

B.1) Taxa da reação de policondensação sem cadeia finalizada:

Para o cálculo desta taxa no sentido direto, devem ser consideradas todas as possibilidades de reação possíveis variando-se os valores de m e n , correspondentes aos comprimentos de cadeia das moléculas poliméricas envolvidas nesta reação. A taxa de reação final corresponderá ao somatório das taxas reacionais de cada possibilidade de reação envolvida.

Considera-se que o termo com índice m é o que possui o grupo terminal amina envolvido na reação e o termo com índice n o que possui o grupo terminal carboxila envolvido. Dessa forma, a reação de $P_{m=a}$ com $P_{n=b}$ é considerada diferente de reação de $P_{m=b}$ com $P_{n=a}$.

$$r_2 = k_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left([P_n] \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] \right) \quad (5.19)$$

De acordo com a definição dos momentos, é possível substituir os somatórios pelo momento de grau zero, obtendo-se:

$$r_2 = k_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} ([P_n] \mu_0) \quad (5.20)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_0 \quad (5.21)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] = k_2 \cdot \mu_0^2 \quad (5.22)$$

No sentido da reação reversa, a água ataca o grupo funcional amida presente na molécula de polímero. Para uma molécula de comprimento n , as possibilidades de ataque correspondem a $n-1$. Dessa forma, tem-se que:

$$r_2 = k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_n^{\infty} (n-1) [P_n] \right) \quad (5.23)$$

$$r_2 = k_2' \cdot [W] \cdot \sum_n^{\infty} (n \cdot [P_n] - 1 \cdot [P_n]) = k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_n^{\infty} n \cdot [P_n] - \sum_n^{\infty} [P_n] \right) \quad (5.24)$$

Substituindo os somatórios pelos momentos correspondentes, tem-se:

$$r_2 = k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_1 - \mu_0) \quad (5.25)$$

A taxa de reação direta líquida é dada por:

$$R_2 = r_2 - r_2' \quad (5.26)$$

$$R_2 = k_2 \cdot \mu_0^2 - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_1 - \mu_0) \quad (5.27)$$

B.2)Taxa da reação de policondensação envolvendo polímero finalizado:

Tal dedução é análoga à realizada para a policondensação sem polímero finalizado. No sentido direto tem-se:

$$r_3 = k_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left([P_n] \sum_{m=1}^{\infty} [P_{m,x}] \right) \quad (5.28)$$

Pela definição dos momentos, tem-se que:

$$r_3 = k_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} ([P_n] \mu_{0,x}) = k_2 \cdot \mu_{0,x} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} ([P_n]) \quad (5.29)$$

$$r_3 = k_2 \cdot \mu_{0,x} \cdot \mu_0 \quad (5.30)$$

No sentido da reação reversa, o ataque da molécula de água independe dos grupos terminais; logo, o resultado da taxa de reação é análogo ao caso anterior, com a substituição de P_n por $P_{n,x}$. Portanto:

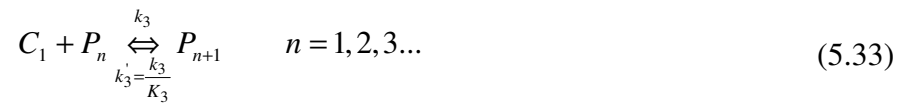
$$r_3 = k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_{1,x} - \mu_{0,x}) \quad (5.31)$$

A taxa de reação direta líquida é dada por:

$$R_3 = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_{0,x} - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_{1,x} - \mu_{0,x}) \quad (5.32)$$

C) Poliadição do monômero

Na reação reversível de poliadição da ε -caprolactama ocorre a incorporação de uma molécula de monômero (C_1) à cadeia polimérica (P_n). Para que a reação reversa ocorra, é requerida a presença da terminação amina na molécula polimérica. Uma vez que o grupo terminal amina é necessário para tal reação, ela só ocorre com moléculas de polímero não finalizadas com ácido (P_n). Portanto:



No sentido da reação direta a taxa é dada por:

$$r_4 = k_3 \cdot [C_1] [P_1] + k_3 \cdot [C_1] [P_2] + ... = k_3 \cdot [C_1] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \quad (5.34)$$

Substituindo o termo contendo o somatório pelo momento de ordem 0, tem-se:

$$r_4 = k_3 \cdot [C_1] \cdot \mu_o \quad (5.35)$$

Na reação reversa, o polímero, P_n , libera uma molécula de monômero, (C_1). Para isso, é necessário que P_n tenha comprimento mínimo de duas unidades, ou seja, as moléculas de ácidoaminocapróico, P_1 , não devem ser incluídas no cálculo. Tem-se então:

$$r_4' = k_3' \cdot \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] = k_3' \cdot \left(\sum_{i=1}^{\infty} [P_i] - [P_1] \right) = k_3' \cdot (\mu_0 - [P_1]) \quad (5.36)$$

$$r_4' = k_3' \cdot (\mu_0 - [P_1]) \quad (5.37)$$

A taxa de reação direta líquida é dada por:

$$R_4 = k_3 \cdot [C_1] \mu_0 - k_3' \cdot (\mu_0 - [P_1]) \quad (5.38)$$

D) Abertura de anel do dímero cíclico

Nesta reação reversível ocorre a abertura do anel de dímero cíclico (C_2) por uma molécula de água (W) e a formação de uma molécula de polímero de grau de polimerização igual a 2 (P_2). O mecanismo através do qual ela ocorre é análogo ao de abertura do monômero:



Analogamente à abertura de anel da ϵ -caprolactama, temos as seguintes taxas:

Reação direta:

$$r_5 = k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] \quad (5.40)$$

Reação reversa:

$$r_5' = k_4' \cdot [P_1] \quad (5.41)$$

Taxa líquida na direção direta:

$$R_5 = k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] - k_4' \cdot [P_2] \quad (5.42)$$

E) Poliadição do dímero cíclico

Tal reação acontece de modo análogo à de poliadição do monômero:



Assim sendo, a taxa da reação direta é também é dada por:

$$r_6 = k_5 \cdot [C_2] \cdot \mu_o \quad (5.44)$$

A taxa de reação reversa também é semelhante à da reação de poliadição do monômero, com a diferença de que o polímero precisa de no mínimo três unidades monoméricas para que a reação de formação do dímero possa ocorrer. Portanto:

$$r_6' = k_5' \cdot (\mu_o - [P_1] - [P_2]) \quad (5.45)$$

A taxa líquida na direção direta é dada por:

$$R_6 = k_5 \cdot [C_2] \cdot \mu_o - k_5' \cdot (\mu_o - [P_1] - [P_2]) \quad (5.46)$$

5.3.4 Taxas de formação por componente

A seguir, serão apresentadas as equações das taxas de formação por componente. A dedução detalhada das equações apresentadas neste item podem ser encontradas no Apêndice I.

Taxa para o monômero ϵ -caprolactama (C_1):

Neste caso, o monômero é consumido por reações de abertura do anel de monômero e na poliadição. Portanto, a taxa de reação é dada por:

$$r_{C_1} = -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] - k_3[C_1]\mu_0 + k_3'(\mu_0 - [P_1]) \quad (5.46)$$

Taxa para o ácido amino capróico (P_1):

O ácido aminocapróico está envolvido nas reações de abertura de anel de monômero, policondensação com e sem cadeia finalizada, poliadição do monômero e poliadição do dímero cíclico. Portanto, será calculada, inicialmente, a taxa para cada uma delas antes da obtenção da taxa final.

Abertura de anel de monômero:

$$r_{P_1,1} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] \quad (5.47)$$

Policondensação sem cadeia finalizada:

No sentido direto, tem-se a reação do ácido aminocapróico (P_1) com moléculas de polímero (P_n) de todos os tamanhos. Como cada molécula de P_1 possui dois sítios reagentes (terminações amina e ácido carboxílico), será utilizado um coeficiente 2 para cálculo da taxa. No sentido reverso, todas as moléculas de polímero (P_n) de comprimento maior ou igual a 2 podem dar origem ao ácido aminocapróico. Em cada molécula de polímero, existem duas maneiras da água atacar de modo que uma das moléculas resultantes seja o P_1 , portanto será utilizado o coeficiente 2 no cálculo desta taxa.

$$r_{P_1,2} = -2.k_2 \cdot \left([P_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \right) + 2.k_2' [W] \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] \right) \quad (5.48)$$

$$r_{P_1,2} = -2k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_0 + 2k_2' [W] (\mu_0 - [P_1]) \quad (5.49)$$

Policondensação com cadeia finalizada:

No sentido direto, tem-se a reação do ácido aminocapróico (P_1) com moléculas de polímero finalizado ($P_{n,x}$) de todos os tamanhos. No sentido reverso, todas as moléculas de polímero finalizado ($P_{n,x}$) de comprimento maior ou igual a 2 podem dar origem ao ácido aminocapróico, havendo somente um ponto de ataque da água para que isso ocorra.

$$r_{P_1,3} = -k_2 \cdot \left([P_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] \right) + k_2' [W] \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] - [P_{1,x}] \right) \quad (5.50)$$

$$r_{P_1,3} = -k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_{0,x} + k_2' [W] (\mu_{0,x} - [P_{1,x}]) \quad (5.51)$$

Poliadição do monômero

No sentido direto, P_1 é consumido, enquanto no sentido reverso, ele é formado a partir do P_2 . Logo:

$$r_{P_1,4} = -k_3 \cdot [C_1] \cdot [P_1] + k_3' \cdot [P_2] \quad (5.52)$$

Poliadição do dímero cíclico:

$$r_{P_1,5} = -k_5 \cdot [C_2] \cdot [P_1] + k_5' \cdot [P_3] \quad (5.53)$$

A taxa de formação final é dada por:

$$r_{P_1} = r_{P_1,1} + r_{P_1,2} + r_{P_1,3} + r_{P_1,4} + r_{P_1,5} \quad (5.54)$$

$$r_{P_1} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] - 2k_2[P_1]\mu_0 + 2k_2'[W](\mu_0 - [P_1]) - k_2[P_1]\mu_{0,x} + k_2'[W](\mu_{0,x} - [P_{1,x}]) - k_3[C_1][P_1] + k_3'[P_2] - k_5[C_2][P_1] + k_5'[P_3] \quad (5.55)$$

Taxa de formação para o dímero cíclico (C_2):

O dímero cíclico participa de duas reações como reagente, abertura do anel de dímero e poliadição do dímero, logo:

$$r_{C_2} = -k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] - k_5[C_2]\mu_0 + k_5'(\mu_0 - [P_1] - [P_2]) \quad (5.56)$$

Taxa de formação para a água [W]

A água é consumida nas reações de abertura dos anéis de monômero e do dímero cíclico, e é liberada nas reações de policondensação e de condensação com ácido monofuncional.

Abertura dos anéis de monômero:

$$r_{W,1} = -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] \quad (5.57)$$

Abertura dos anéis de dímero cíclico

$$r_{W,2} = -k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] \quad (5.58)$$

Policondensação com polímero não finalizado:

Para o cálculo desta taxa, devem ser consideradas todas as possibilidades de reação possíveis variando-se os valores de m e n , correspondentes aos comprimentos de cadeia das moléculas poliméricas envolvidas nesta reação. Deve-se observar também que a água pode atacar $n-1$ sítios reacionais em cada molécula de polímero de comprimento n .

$$r_{W,3} = k_2 \cdot \mu_0^2 - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_1 - \mu_0) \quad (5.59)$$

Policondensação com polímero finalizado:

Analogamente à reação anterior, tem-se:

$$r_{W,4} = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_{0,x} - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_{1,x} - \mu_{0,x}) \quad (5.60)$$

A taxa final considerando todas as reações é dada por:

$$r_W = r_{W,1} + r_{W,2} + r_{W,3} + r_{W,4} \quad (5.62)$$

$$r_W = -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] - k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] + k_2 \cdot \mu_0^2 - k_2'[W](\mu_1 - \mu_0) + k_2 \mu_0 \mu_{0,x} - k_2'[W](\mu_{1,x} - \mu_{0,x}) \quad (5.63)$$

Taxa de formação para os momentos

No desenvolvimento do balanço dos momentos, surge o problema de não ser possível resolver o sistema de equações, pois a taxa para um momento qualquer passa a depender do momento seguinte. Isso implica que, para resolver a taxa para o momento de ordem 2, é necessário ter estabelecido uma equação que defina o momento de ordem 3. Na literatura (Tai et al, 1980; Gupta et al, 1982), admite-se que a distribuição de P_i ou $P_{i,x}$ pode ser expandida por um série de polinômios de Laguerre e qualquer momento pode ser calculado em função dos outros momentos. A expressão para o momento de ordem 3 truncado fornece as seguintes aproximações:

$$\mu_3 \cong \frac{\mu_2(2\mu_2\mu_0 - \mu_1^2)}{\mu_1\mu_0} \quad (5.64)$$

$$\mu_{3,x} \cong \frac{\mu_{2,x}(2\mu_2\mu_0 - \mu_{1,x}^2)}{\mu_{1,x}\mu_{0,x}} \quad (5.65)$$

Estudos realizados por Gupta e Kumar (1983) demonstraram que o uso desta aproximação em simulações de polimerização do nylon-6 não causou alterações significativas nos resultados, sendo portanto válido seu uso.

Para os momentos relacionados às cadeias poliméricas não finalizadas (μ_k), chega-se às seguintes taxas de consumo:

- Momento de ordem $k = 0$:

$$r_{\mu_0} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] - k_2\mu_0(\mu_0 + \mu_{0,x}) + k_2'[W](\mu_1 + \mu_{1,x} - \mu_0 - \mu_{0,x}) + k_4[W][C_2] - k_4'[P_{2,x}] \quad (5.67)$$

- Momento de ordem $k = 1$:

$$r_{\mu_1} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] - k_2\mu_0(\mu_0 + \mu_{0,x}) + \frac{1}{2}k_2'[W](\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) + k_3[C_1]\mu_0 - k_3'(\mu_0 - [P_1]) + 2k_4[W][C_2] - 2k_4'[P_2] + 2k_5[C_2]\mu_0 - 2k_5'(\mu_0 - [P_{1,x}] - [P_{2,x}]) \quad (5.68)$$

- Momento de ordem $k = 2$:

$$r_{\mu_2} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] + k_2(2\mu_0^2 - \mu_2\mu_{0,x}) + \frac{1}{6}k_2'[W](2\mu_1 - 2\mu_{3,x} + 3\mu_{2,x} + \mu_{1,x}) + k_3[C_1]\mu_0 - k_3'(\mu_0 - [P_1]) + 2k_4[W][P_2] - 2k_4'[P_2] + 2k_5[C_2]\mu_0 - 2k_5'(\mu_0 - [P_{1,x}] - [P_{2,x}]) \quad (5.69)$$

Para os momentos relacionados às cadeias poliméricas finalizadas ($\mu_{k,x}$), as taxas de formação são as seguintes:

- Momento de ordem $k = 0$:

$$r_{\mu 0,x} = 0 \quad \text{ou} \quad \mu_{0,x} = [P_{1,x}]_{t=0} \quad (5.70)$$

- Momento de ordem $k = 1$:

$$r_{\mu_1,x} = k_2(2\mu_1 + \mu_{0,x}) - \frac{1}{2}k_2'[W](\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) \quad (5.71)$$

- Momento de ordem $k = 2$:

$$r_{\mu_2,x} = k_2(2\mu_1\mu_{1,x} - \mu_2\mu_{0,x}) - \frac{1}{6}k_2'[W](4\mu_{3,x} - 3\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) \quad (5.72)$$

5.3.5 Concentração de monômeros e dímeros lineares

Para a resolução das equações de taxas de reação, é necessário saber a concentração das espécies poliméricas P_1 , P_2 , $P_{1,x}$, $P_{2,x}$. Uma suposição que é comumente utilizada (Arai et al., 1981) é a de que espécies poliméricas de grau de polimerização até 3 possuem a mesma concentração:

$$[P_1] = [P_2] = [P_3] \quad (5.73)$$

Tal hipótese foi testada em simulações (Arai et al., 1981) e validada experimentalmente (Mochizuki e Ito, 1973). Tal resultado será estendido para espécies terminadas e com grau de polimerização 1 e 2:

$$[P_{1,x}] = [P_{2,x}] \quad (5.74)$$

5.3.6 Resumo das taxas de formação dos componentes

Na Tabela 5.3, é apresentado um resumo com todas as taxas de formação deduzidas previamente com a substituição proposta pelas Equações 5.73 e 5.74.

Tabela 5.3– Taxas de formação por componente.

Componente	Taxa de formação
C_1	$r_{C_1} = -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] - k_3[C_1]\mu_0 + k_3'(\mu_0 - [P_1])$
P_1	$r_{P_1} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] - 2k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_0 + 2k_2'[W](\mu_0 - [P_1]) - k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_{0,x} +$ $+ k_2'[W](\mu_{0,x} - [P_{1,x}]) - k_3 \cdot [C_1] \cdot [P_1] + k_3' \cdot [P_2] - k_5 \cdot [C_2] \cdot [P_1] + k_5' \cdot [P_3]$
C_2	$r_{C_2} = -k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] + k_4' \cdot [P_2] - k_5 \cdot [C_2] \cdot \mu_0 + k_5' \cdot (\mu_0 - [P_1] - [P_2])$
W	$r_W = -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] - k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] + k_2 \cdot \mu_0^2 -$ $- k_2'[W](\mu_1 - \mu_0) + k_2\mu_0\mu_{0,x} - k_2'[W](\mu_{1,x} - \mu_{0,x})$
μ_0	$r_{\mu_0} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] - k_2\mu_0(\mu_0 + \mu_{0,x}) + k_2'[W](\mu_1 + \mu_{1,x} - \mu_0 - \mu_{0,x}) +$ $+ k_4[W][C_2] - k_4'[P_2]$
μ_1	$r_{\mu_1} = k_1[C_1][W] - k_1'[S_1] - k_2\mu_0(\mu_0 + \mu_{0,x}) + \frac{1}{2}k_2'[W](\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) +$ $+ k_3[C_1]\mu_0 - k_3'(\mu_0 - [S_1]) + 2k_4[W][C_2] - 2k_4'[S_2] + 2k_5[C_2]\mu_0 -$ $- 2k_5' \cdot (\mu_0 - [P_1] - [P_2])$
μ_2	$r_{\mu_2} = k_1[C_1][W] - k_1'[S_1] + k_2(2\mu_0^2 - \mu_2\mu_{0,x}) + \frac{1}{6}k_2'[W](2\mu_1 - 2\mu_{3,x} + 3\mu_{2,x} + \mu_{1,x}) +$ $+ k_3[C_1]\mu_0 - k_3'(\mu_0 - [P_1]) + 2k_4[W][C_2] - 2k_4'[P_2] + 2k_5[C_2]\mu_0 -$ $- 2k_5'(\mu_0 - [P_1] - [P_2])$
$\mu_{0,x}$	$r_{\mu_{0,x}} = 0 \quad \text{ou} \quad \mu_{0,x} = [P_{1,x}]_{t=0}$
$\mu_{1,x}$	$r_{\mu_{1,x}} = k_2(2\mu_1 + \mu_{0,x}) - \frac{1}{2}k_2'[W](\mu_{2,x} - \mu_{1,x})$
$\mu_{2,x}$	$r_{\mu_{2,x}} = k_2(2\mu_1\mu_{1,x} - \mu_2\mu_{0,x}) - \frac{1}{6}k_2'[W](4\mu_{3,x} - 3\mu_{2,x} - \mu_{1,x})$

5.3.7 Balanço de massa

5.3.7.1 Balanço para a fase líquida:

Balanço Global:

Um balanço de massa genérico pode ser expresso por:

$$\frac{dM_j}{dt} = \sum_{i=1}^{Ne} f_i - \sum_{i=1}^{Ns} f_i \quad (5.75)$$

onde M representa a massa, o subscrito pode representar a quantidade total ou um componente individual, os f representam as entradas e saídas do sistema, e Ne e Ns representam o número total de entradas e saídas do sistema, respectivamente. Para a fase líquida do reator, as entradas e saídas podem acontecer de diversas formas: reação química, vazões de entrada e saída, evaporação e condensação, etc.

Para o caso particular, apenas entradas e saídas devido a evaporação e reação química aplicam-se, sendo que a segunda, evidentemente, não se aplica ao balanço global. Desta forma, um balanço global fornece:

$$\frac{dM_L}{dt} = -E_{Total} \quad (5.76)$$

onde: E = taxa de evaporação.

A taxa de evaporação total é dada por:

$$E_{Total} = \sum_i^n E_i \quad (5.77)$$

onde: E_i = taxa de evaporação do componente i ;

n = quantidade de substâncias presentes na evaporação.

A taxa de evaporação total dada pela evaporação do monômero e da água é definida por:

$$E_{Total} = MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_W \cdot E_W \quad (kg / h) \quad (5.78)$$

Balanco de massa por componente:

Para um componente C, o balanço fornece:

$$\frac{dF_C}{dt} = r_C \cdot MM_C \cdot F_T - E_C \cdot MM_C \quad (5.79)$$

onde r_C representa a taxa líquida de formação de C, expressa em (número de moles de C)/(tempo)/(massa total) e E_C representa a taxa líquida de evaporação de C, expressa em (número de moles de C)/(tempo). Portanto, usando a concentração em mol do componente por massa total, $[C]$, tem-se:

$$\begin{aligned} [C] &= \frac{n_C}{M_L} \quad n_C = \frac{M_C}{MM_C} \\ \frac{d(MM_C \cdot n_C)}{dt} &= \frac{d(MM_C \cdot M_L \cdot [C])}{dt} = r_C \cdot MM_C \cdot M_L - E_C \cdot MM_C \\ M_L \cdot \frac{d[C]}{dt} + [C] \cdot \frac{dM_L}{dt} &= r_C \cdot M_L - E_C \\ \frac{d[C]}{dt} &= r_C - \frac{E_C}{M_L} - \frac{[C]}{M_L} \cdot \frac{dF_T}{dt} = r_C - \frac{E_C}{M_L} - \frac{[C]}{M_L} \cdot (-E_T) \\ \frac{d[C]}{dt} &= r_C - \frac{E_C}{M_L} + [C] \cdot \frac{E_T}{M_L} \end{aligned} \quad (5.80)$$

Assim, usando o balanço global, tem-se que:

$$\frac{d[C]}{dt} = r_C - \frac{E_C}{M_L} + [C] \cdot \frac{E_T}{M_L} \quad (5.81)$$

Particularizando a equação acima para cada um dos componentes presentes na fase líquida, obtêm-se os balanços de massa da Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Balanço de massa para componentes da fase líquida

Componente	Balanço de massa
C_I	$\frac{d[C_I]}{dt} = -k_1[C_I][W] + k_1'[P_I] - k_3[C_I]\mu_0 + k_3'(\mu_0 - [P_I]) - \frac{E_{C_I}}{M_L} + [C_I] \cdot \frac{MM_{C_I}E_{C_I} + MM_W E_W}{M_L}$
W	$\begin{aligned} \frac{d[W]}{dt} = & -k_1[C_I][W] + k_1'[P_I] + k_2\mu_0^2 - k_2'[W](\mu_1 - \mu_0) + k_2\mu_0\mu_{0,x} - k_2'[W](\mu_{1,x} - \mu_{0,x}) - \\ & - k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] - \frac{E_W}{M_L} + [W] \cdot \frac{MM_{C_I}E_{C_I} + MM_W E_W}{M_L} \end{aligned}$
P_I	$\begin{aligned} \frac{d[P_I]}{dt} = & k_1[C_I][W] - k_1'[P_I] - 2k_2[P_I]\mu_0 + 2k_2'[W](\mu_0 - [P_I]) - k_2[P_I]\mu_{0,x} + \\ & + k_2'[W](\mu_{0,x} - [P_{1,x}]) - k_3[C_I][P_I] + k_3'[P_2] - k_5[C_2][P_I] + k_5'[P_3] + \\ & + [P_I] \cdot \frac{MM_{C_I}E_{C_I} + MM_W E_W}{M_L} \end{aligned}$
C_2	$\begin{aligned} \frac{d[C_2]}{dt} = & -k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] - k_5[C_2]\mu_0 + k_5'(\mu_0 - [P_I] - [P_2]) \\ & + [C_2] \cdot \frac{MM_{C_I}E_{C_I} + MM_W E_W}{M_L} \end{aligned}$
μ_0	$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} = & k_1[C_I][W] - k_1'[P_I] - k_2\mu_0(\mu_0 + \mu_{0,x}) + k_2'[W](\mu_1 + \mu_{1,x} - \mu_0 - \mu_{0,x}) + \\ & + k_4[W][C_2] - k_4'[P_2] + \mu_0 \cdot \frac{MM_{C_I}E_{C_I} + MM_W E_W}{M_L} \end{aligned}$
μ_I	$\begin{aligned} \frac{d\mu_I}{dt} = & k_1[C_I][W] - k_1'[P_I] - k_2\mu_0(\mu_0 + \mu_{0,x}) + \frac{1}{2}k_2'[W](\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) + \\ & + k_3[C_I]\mu_0 - k_3'(\mu_0 - [P_I]) + 2k_4[W][C_2] - 2k_4'[P_2] + 2k_5[C_2]\mu_0 - \\ & - 2k_5' \cdot (\mu_0 - [P_I] - [P_2]) + \mu_I \cdot \frac{MM_{C_I}E_{C_I} + MM_W E_W}{M_L} \end{aligned}$

Tabela 5.4 – Balanço de massa para componentes da fase líquida (continuação).

Componente	Balanço de massa
μ_2	$\frac{d\mu_2}{dt} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] + k_2(2\mu_0^2 - \mu_2\mu_{0,x}) + \frac{1}{6}k_2'[W](2\mu_1 - 2\mu_{3,x} + 3\mu_{2,x} + \mu_{1,x}) +$ $+ k_3[C_1]\mu_0 - k_3'(\mu_0 - [P_1]) + 2k_4[W][C_2] - 2k_4'[P_2] + 2k_5[C_2]\mu_0 -$ $- 2k_5'(\mu_0 - [P_1] - [P_2]) + \mu_2 \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_W \cdot E_W}{M_L}$
μ_0	$\frac{d\mu_{0,x}}{dt} = \mu_{0,x} \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_W \cdot E_W}{M_L}$
$\mu_{1,x}$	$\frac{d\mu_{1,x}}{dt} = k_2(2\mu_1 + \mu_{0,x}) - \frac{1}{2}k_2'[W](\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) + \mu_{1,x} \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_W \cdot E_W}{M_L}$
$\mu_{2,x}$	$\frac{d\mu_{2,x}}{dt} = k_2(2\mu_1\mu_{1,x} - \mu_2\mu_{0,x}) - \frac{1}{6}k_2'[W](4\mu_{3,x} - 3\mu_{2,x} - \mu_{1,x}) + \mu_{2,x} \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_W \cdot E_W}{M_L}$

5.3.7.2 Balanços de Massa para a Fase Gás

Balanço por componente:

Neste caso, vale a mesma expressão anterior. Para o balanço por componente, não existe o termo de reação, mas existe a saída de massa através da vazão de gás, v , expressa em número de mole total por tempo. Neste caso:

$$\frac{dF_C}{dt} = E_C \cdot MM_C - v \cdot \frac{n_C}{n_T} \cdot MM \quad (5.82)$$

Usando a definição de concentração volumétrica, $[C]^v$, expressa em moles do componente pelo volume total:

$$\begin{aligned}\frac{d(n_C \cdot MM_C)}{dt} &= E_C \cdot MM_C - v \cdot \frac{n_C}{n_T} \cdot MM_C = MM_C \cdot \frac{dn_C}{dt} \\ \frac{dn_C}{dt} &= E_C - v \cdot \frac{n_C}{n_T} = \frac{d\left(V_T \cdot \frac{n_C}{V_T}\right)}{dt} = \frac{d(V_T \cdot [C]^v)}{dt} = E_C - v \cdot \frac{\frac{n_C}{V_T}}{\sum_{i=1}^{NC} \frac{n_i}{V_T}}\end{aligned}\quad (5.83)$$

$$\frac{d(V_T \cdot [C]^v)}{dt} = E_C - v \cdot \frac{[C]^v}{\sum_{i=1}^{NC} [C_i]^v} \quad (5.84)$$

Adotando-se a hipótese de volume constante na fase gasosa:

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{E_C}{V_T} - \frac{v}{V_T} \cdot \frac{[C]^v}{\sum_{i=1}^{NC} [C_i]^v} \quad (5.85)$$

$$\frac{d[C]^v}{dt} = \frac{E_C}{V_T} - \frac{v \cdot [C]^v}{V_T \sum_i [C_i]^v} \quad (5.86)$$

Aplicando a equação acima para os componentes presentes na fase vapor, isto é, monômero (C_I), água (W), e nitrogênio (N), chega-se às seguintes equações:

$$\frac{d[C_1]^v}{dt} = \frac{E_{C_1}}{V_T} - \frac{v \cdot [C_1]^v}{V_T ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)} \quad (5.87)$$

$$\frac{d[W]^v}{dt} = \frac{E_W}{V_T} - \frac{v \cdot [W]^v}{V_T ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)} \quad (5.88)$$

$$\frac{d[N]^v}{dt} = - \frac{v \cdot [N]^v}{V_T ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)} \quad (5.89)$$

Balanco global :

Para o balanço de massa global, não havendo reação, é possível fazer o seguinte balanço molar:

$$\frac{dn_T}{dt} = E_{C_1} + E_W - v \quad (5.90)$$

Sendo uma fase gasosa, a massa, a temperatura, o volume e a pressão estão relacionados por uma equação de estado. Considerando o gás ideal:

$$P \cdot V_T = n_T \cdot R \cdot T \Rightarrow n_T = \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T} \quad (5.91)$$

Assim:

$$\frac{d\left(\frac{P \cdot V_T}{R \cdot T}\right)}{dt} = E_{C_1} + E_W - v \quad (5.92)$$

Hipótese de volume constante:

$$\begin{aligned} \frac{V_T}{R} \cdot \frac{d\left(\frac{P}{T}\right)}{dt} &= E_{C_1} + E_W - v = \frac{V_T}{R} \cdot \left(\frac{\frac{dP}{dt} \cdot T - \frac{dT}{dt} \cdot P}{T^2} \right) \\ v &= E_{C_1} + E_W - \left(\frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T^2} \cdot \frac{dT}{dt} \right) \\ v &= E_{C_1} + E_W - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{P \cdot V_T}{R \cdot T^2} \cdot \frac{dT}{dt} \\ v &= E_{C_1} + E_W - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{n_T}{T} \cdot \frac{dT}{dt} = E_{C_1} + E_W - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{\sum_{i=1}^{NC} n_i}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \end{aligned} \quad (5.93)$$

Portanto:

$$v = E_{C_1} + E_W - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} [C_i]^v \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5.94)$$

Vale ressaltar, nas equações acima, que a suposição de volume constante para a fase gás é uma suposição com a qual se deve ter cuidado. Sendo o reator inelástico, esta suposição implica no fato de que o volume da fase líquida é constante, o que implica no fato de que a taxa de variação da densidade com o tempo deve ser proporcional à taxa de variação da massa, e não proporcional às taxas de variação de temperatura e concentrações. Esta suposição poderia ser superada da seguinte forma para o balanço de massa global:

$$\frac{d(V_T \cdot [C]^v)}{dt} = E_C - v \cdot \frac{[C]^v}{\sum_{i=1}^{NC} [C_i]^v} = V_T \cdot \frac{d[C]^v}{dt} + [C]^v \cdot \frac{dV_T}{dt} \quad (5.95)$$

Sendo o volume do reator constante:

$$V_T + V_L = V_R \Rightarrow \frac{dV_T}{dt} + \frac{dV_L}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{dV_T}{dt} = -\frac{dV_L}{dt} \quad (5.96)$$

O volume do líquido é dado por:

$$V_L = \frac{M_L}{\rho_L} \Rightarrow \frac{dV_L}{dt} = \frac{\frac{dM_L}{dt} \cdot \rho_L - M_L \cdot \frac{d\rho_L}{dt}}{\rho_L^2} \quad (5.97)$$

Assim, uma expressão da densidade do líquido, em função das concentrações e temperatura, é suficiente para fornecer a variação do volume da fase gás:

$$V_T = V_R - V_L \quad (5.98)$$

Para o balanço global (Equação 5.92):

$$\begin{aligned}
\frac{d\left(\frac{P \cdot V_T}{T}\right)}{dt} &= R \cdot (E_{C_1} + E_W - v) = \frac{\frac{d(P \cdot V_T)}{dt} \cdot T - \frac{dT}{dt} \cdot P \cdot V_T}{T^2} = \\
&= \frac{\left(P \cdot \frac{dV_T}{dt} + V_T \cdot \frac{dP}{dt}\right) \cdot T - \frac{dT}{dt} \cdot P \cdot V_T}{T^2} = \frac{P}{T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{dT}{dt} \cdot \frac{P \cdot V_T}{T^2} = \\
&= \frac{P}{T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{n_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{P}{T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{R \cdot n_T}{T} \cdot \frac{dT}{dt}
\end{aligned} \tag{5.99}$$

Assim:

$$\begin{aligned}
(E_{C_1} + E_W - v) &= \frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_T}{dt} + \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} - \frac{V_T}{T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} [C_i]^v \cdot \frac{dT}{dt} \\
v &= E_{C_1} + E_W - \frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_T}{dt} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{V_T}{T} \cdot \sum_{i=1}^{NC} [C_i]^v \cdot \frac{dT}{dt}
\end{aligned} \tag{5.100}$$

Como em nosso reator temos apenas nitrogênio, monômero e água na fase vapor, a equação final para a vazão total de escape da fase vapor é dada por:

$$v = E_{C_1} + E_W - \frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{dV_T}{dt} - \frac{V_T}{R \cdot T} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{V_T \cdot ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \tag{5.101}$$

A pressão será calculada pela lei dos gases ideais:

$$P = ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)RT \tag{5.102}$$

Dados de volume molar são escassos, entretanto, o uso da lei do gás ideal pode ser validado para o volume molar de vapor d'água, cujos dados podem ser obtidos em Sandler (1999). Tais dados encontram-se na Figura 5.7, na qual se pode observar que, na faixa de operação do reator, não há problemas de não idealidade.

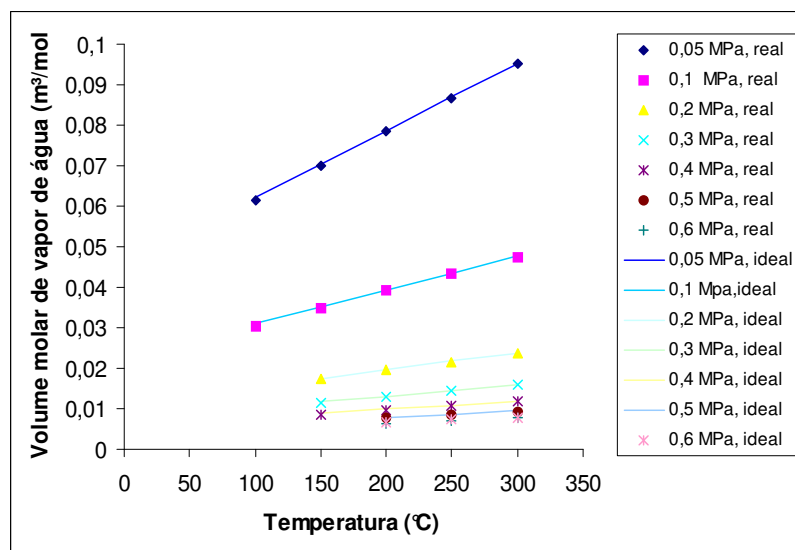


Figura 5.7 – Volume molar de vapor d’água (Fonte: Sandler, 1999).

5.4 Modelo matemático pelo método dos grupos funcionais

O modelo de grupos funcionais é uma abordagem recente para o desenvolvimento da modelagem da polimerização e foi proposto pela vez primeira para a polimerização hidrolítica do nylon-6 por Seavey (2003). Segundo ele, o modelo de grupos funcionais apresenta diversas vantagens com relação ao amplamente utilizado método dos momentos:

- é mais intuitivo de ser desenvolvido e aplicado, não sendo requerido conhecimentos adicionais de reações cinéticas básicas, como estatística;
- é mais fácil de ser trabalhado no caso de modificação do modelo, como inclusão/exclusão de reações e alteração dos terminadores, não sendo necessário derivar novamente as equações dos momentos.

Nesta abordagem, considera-se que as moléculas poliméricas são compostas de um ou mais grupos funcionais. Desta forma considera-se como se elas fossem uma cadeia linear cujos segmentos são grupos funcionais conectados por ligações covalentes. Tais segmentos podem ser do tipo terminal (ou de extremidade) ou de ligação (repetitivo). A única espécie polimérica a ser

ela mesma um grupo funcional é aquela com grau de polimerização igual a 1 e não finalizada (no caso do nylon-6, o ácido aminocapróico).

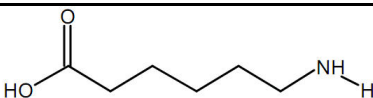
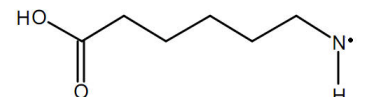
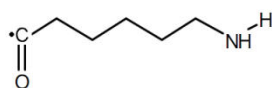
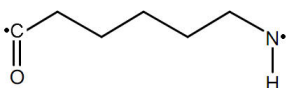
O tipo terminal é encontrado somente nas extremidades da cadeia polimérica, e encontra-se sempre ligado a um segmento de ligação por ligação covalente. Já o segmento de ligação encontra-se no interior da molécula e possui duas ligações covalentes com outros segmentos.

No caso da polimerização do nylon-6 com terminador de cadeia ácido acético, existem 3 tipos de grupos funcionais terminais: ácido carboxílico, amina e ácido acético. Há apenas um grupo de ligação, que corresponde à unidade repetitiva do nylon-6.

5.4.1 Definição dos grupos funcionais

Na Tabela 5.5 encontra-se a fórmula e nomenclatura adotada para cada um dos grupos funcionais poliméricos a serem considerados. Utiliza-se um prefixo para indicar o tipo de segmento, sendo *T* para grupos terminais e *B* para os de ligação.

Tabela 5.5 – Grupos funcionais para as espécies poliméricas

Grupo funcional	Nomenclatura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)
Ácido aminocapróico	P_1		$C_6H_{13}NO_2$ 131,1742
Ácido carboxílico	$[T-COOH]$		$C_6H_{12}NO_2$ 130,1668
Amina	$[T-NH_2]$		$C_6H_{12}NO$ 114,1674
Ácido acético	$[T-AA]$		C_2H_3O 43,04522
Unidade repetitiva do nylon-6	$[B-ACA]$		$C_6H_{11}NO$ 113,1595

5.4.2 Identificação das espécies químicas

As espécies químicas não-poliméricas são as mesmas utilizadas para a modelagem pelo método dos momentos e encontram-se especificadas na Tabela 5.6

Tabela 5.6 – Espécies químicas não poliméricas e nomenclatura.

Componente	Nomenclatura	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)
Água	W	H_2O	18,01528
ϵ -caprolactama	C_1	$C_6H_{11}NO$	113,1595
Ácido acético	AA	$C_2H_4O_2$	60,05256
Dímero cíclico	C_2	$C_{12}H_{22}N_2O_2$	226,3180

Para poder representar todas as moléculas poliméricas usando este modelo, elas serão divididas em 3 grupos de acordo com o grau de polimerização (DP), conforme pode ser conferido nas Tabelas 5.6, 5.7 e 5.8. No primeiro grupo, serão consideradas as moléculas com DP igual a um, no segundo, as com $DP = 2$ e, finalmente, o conjunto envolvendo as moléculas com DP maior ou igual a 3.

Tabela 5.7 – Moléculas com grau de polimerização 1.

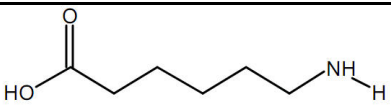
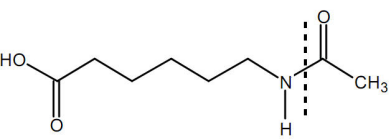
Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_1	 P_1
$P_{1,T-AA}$	 $T-COOH : T-AA$

Tabela 5.8 – Moléculas com grau de polimerização 2.

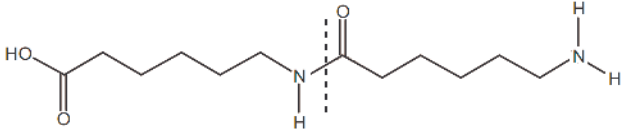
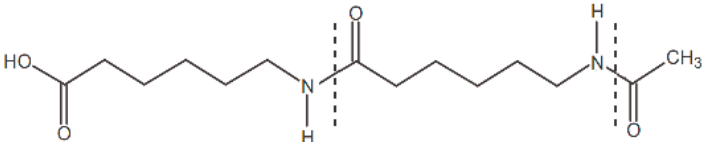
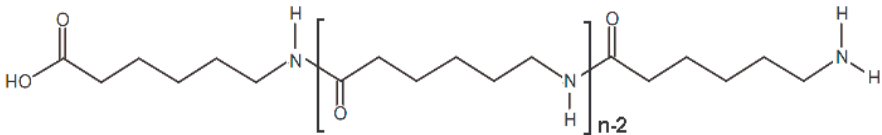
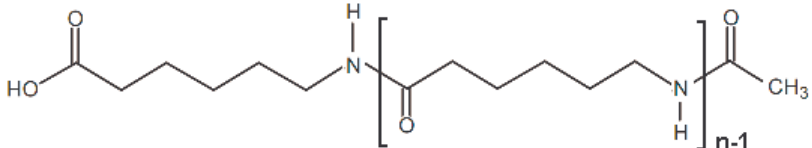
Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_2	 T-COOH : T-NH2
$P_{2,T-AA}$	 T-COOH : B-ACA : T-AA

Tabela 5.9 – Moléculas com grau de polimerização n , $n > 3$

Molécula polimérica	Representação por grupos funcionais
P_n	 T-COOH : [B-ACA]_{n-2} : T-NH2
$P_{n,T-AA}$	 T-COOH: [B-ACA]_{n-1} : T-AA

Abaixo da fórmula estrutural das moléculas, é possível observar sua representação pelos grupos funcionais da Tabela 5.5; os dois pontos representam a ligação covalente entre os segmentos. Por este método, espécies poliméricas não finalizadas serão representadas por P_n ,

enquanto as finalizadas são designadas por $P_{n,x}$, onde n representa o grau de polimerização e x o tipo de terminação. Como no caso em estudo foi utilizado apenas um terminador de cadeia, o ácido acético, os polímeros finalizados são representados por $P_{n,T-AA}$.

Essa divisão em grupos pelo grau de polimerização é necessária, pois, nos polímeros não finalizados, o de $DP=1$ não possui grupos terminais, o de $DP=2$ é composto de dois grupos terminais apenas, e nos de $DP \geq 3$, todos possuem, além dos grupos terminais, unidades repetitivas $B-ACA$.

5.4.3 Taxas de reação

A) Abertura do anel do monômero

Nesta reação, ocorre a abertura do anel do monômero ϵ -caprolactama (C_1), formando o ácido amino-capróico (P_1):



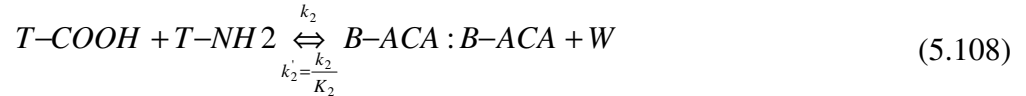
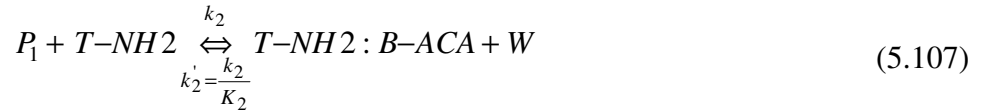
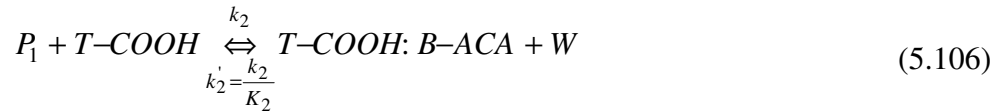
A taxa de reação global é a seguinte:

$$R_1 = k_1 \cdot [C_1][W] - k_1' [P_1] \quad (5.104)$$

B) Policondensação

Na polimerização por policondensação no sentido direto, ocorre a união de duas moléculas poliméricas pela eliminação de uma molécula de água. A reação ocorre quando uma amina terminal ataca um grupo ácido carboxílico. Portanto, o ácido aminocapróico (P_1) e qualquer espécie polimérica com terminação amina ($T-NH_2$) pode atacar um grupo ácido

carboxílico presente no ácido aminocaprílico (P_1) ou em outra espécie polimérica ($T-COOH$), o que nos leva às seguintes possibilidades de reações:



Para a reação dada pela Equação 5.105, a taxa de reação é dada por:

$$R_2 = 2.k_2.[P_1]^2 - k_2'[T-COOH:T-NH_2][W] \quad (5.109)$$

O multiplicador 2 no primeiro termo é necessário pelo fato da reação poder ocorrer de duas maneiras: pela reação do grupo amina do primeiro P_1 com o grupo ácido carboxílico do segundo P_1 e vice-versa. Para a Equação 5.107, a taxa de reação é dada por:

$$R_3 = k_2[P_1][T-COOH] - k_2'[W][T-COOH:B-ACA] \quad (5.110)$$

A taxa de reação da equação 5.108 é a seguinte:

$$R_4 = k_2[P_1][T-NH_2] - k_2'[W][T-NH_2:B-ACA] \quad (5.111)$$

Finalmente, para a equação 5.109, tem-se a seguinte taxa:

$$R_5 = k_2[T-COOH][T-NH_2] - k_2'[W][B-ACA : B-ACA] \quad (5.112)$$

C) Poliadição do monômero

Na reação reversível de poliação da ϵ -caprolactama ocorre a incorporação de uma molécula de monômero (C_1) à cadeia polimérica. A reação ocorre entre o grupo amina, presente no ácido amino-capróico (P_1) ou numa cadeia polimérica ($T-NH_2$), e o monômero.

As possibilidades de reação são as seguintes:



Para o primeiro caso (Equação 5.113), a taxa de reação é dada por:

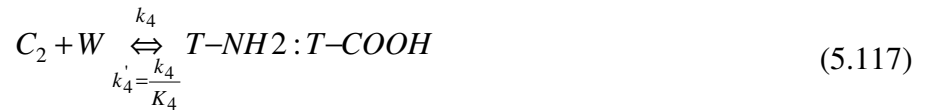
$$R_6 = k_3[C_1][P_1] - k_3'[P_2] \quad (5.115)$$

Já para o segundo caso (Eq. 5.114), a taxa é:

$$R_7 = k_3[C_1][T-NH_2] - k_3'[T-NH_2 : B-ACA] \quad (5.116)$$

D) Abertura de anel do dímero cíclico

Analogamente à abertura do anel de monômero, nesta reação reversível ocorre a abertura do anel de dímero cíclico (C_2) por uma molécula de água (W) e a formação de uma molécula de polímero de grau de polimerização igual a 2.



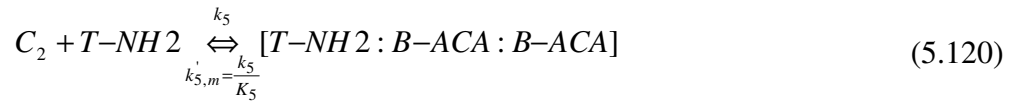
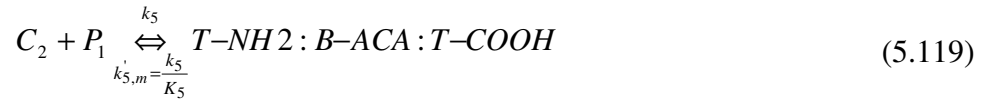
A taxa de reação é dada por:

$$R_8 = 2.k_4 [C_2][W] - k_4' [P_2] \quad (5.118)$$

Utiliza-se o multiplicador 2 pelo fato da molécula de dímero cíclico possuir 2 sítios que podem ser atacados pela água. Já o uso do termo P_2 ao invés de T-NH2 ou T-COOH ocorre porque somente o uso destes indicaria a concentração de todos os polímeros com tais terminações, e somente aqueles com tamanho de cadeia igual a 2 são válidos, neste caso.

E) Poliadição do dímero cíclico

Tal reação acontece de modo análogo à de poliadição do monômero:



Para primeira reação, a taxa de reação é dada por:

$$R_9 = 2.k_5 [C_2][P_1] - k_5' [P_3] \quad (5.121)$$

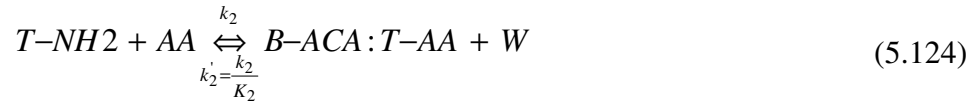
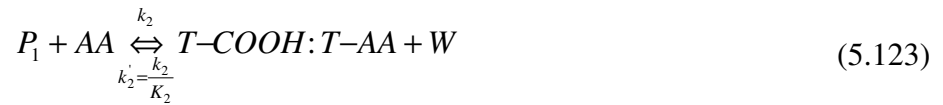
No caso segunda reação, a taxa é:

$$R_{10} = 2.k_5 [C_2][T-NH_2] - k_5' [T-NH_2 : B-ACA : B-ACA] \quad (5.122)$$

Novamente, são utilizados os multiplicadores 2 nas Equações 5.121 e 5.122 pelo fato de existirem no dímero cíclico 2 sítios possíveis de serem atacados pelo grupo amina terminal.

F) Condensação com ácido monofuncional (finalização)

Tal reação ocorre quando o ácido acético (AA) reage com o grupo terminal amina da molécula de polímero não finalizado (P_n), liberando uma molécula de água (W):



Para a Equação 5.123, a taxa de reação é dada por:

$$R_{11} = k_2[P_1][T-AA] - k_2'[T-COOH:T-AA] \quad (5.125)$$

No segundo caso (Equação 5.124), tem-se:

$$R_{12} = k_2[AA][T-NH_2] - k_2'[B-ACA:T-AA] \quad (5.126)$$

Na Tabela 5.10 encontra-se o resumo das taxas de reação deduzidas neste item.

Tabela 5.10 – Resumo das taxas de reações.

Reação	Taxa de reação
$W + C_1 \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{} P_1$	$R_1 = k_1 \cdot [C_1][W] - k_1' [P_1]$
$P_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T\text{-COOH}:T\text{-NH}_2 + W$	$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [P_1]^2 - k_2' [P_2][W]$
$W + C_1 \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{} P_1$	$R_1 = k_1 \cdot [C_1][W] - k_1' [P_1]$
$P_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T\text{-COOH}:T\text{-NH}_2 + W$	$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [P_1]^2 - k_2' [P_2][W]$
$P_1 + T\text{-COOH} \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T\text{-COOH}:B\text{-ACA} + W$	$R_3 = k_2 [P_1][T\text{-COOH}] - k_2' [W][T\text{-COOH}:B\text{-ACA}]$
$P_1 + T\text{-NH}_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T\text{-NH}_2:B\text{-ACA} + W$	$R_4 = k_2 [P_1][T\text{-NH}_2] - k_2' [W][T\text{-NH}_2:B\text{-ACA}]$
$T\text{-COOH} + T\text{-NH}_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B\text{-ACA}:B\text{-ACA} + W$	$R_5 = k_2 [T\text{-COOH}][T\text{-NH}_2] - k_2' [W][B\text{-ACA}:B\text{-ACA}]$
$C_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T\text{-NH}_2:T\text{-COOH}$	$R_6 = k_3 [C_1][P_1] - k_3' [P_2]$
$C_1 + T\text{-NH}_2 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T\text{-NH}_2:B\text{-ACA}$	$R_7 = k_3 [C_1][T\text{-NH}_2] - k_3' [T\text{-NH}_2:B\text{-ACA}]$
$C_2 + W \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]{} T\text{-NH}_2:T\text{-COOH}$	$R_8 = 2 \cdot k_4 [C_2][W] - k_4' [P_2]$
$C_2 + P_1 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T\text{-NH}_2:B\text{-ACA}:T\text{-COOH}$	$R_9 = 2 \cdot k_5 [C_2][P_1] - k_5' [P_3]$
$C_2 + T\text{-NH}_2 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T\text{-NH}_2:B\text{-ACA}:B\text{-ACA}$	$R_{10} = 2 \cdot k_5 [C_2][T\text{-NH}_2] - k_5' [T\text{-NH}_2:B\text{-ACA}:B\text{-ACA}]$
$P_1 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T\text{-COOH}:T\text{-AA} + W$	$R_{11} = k_2 [P_1][T\text{-AA}] - k_2' [T\text{-COOH}:T\text{-AA}][W]$
$T\text{-NH}_2 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B\text{-ACA}:T\text{-AA} + W$	$R_{12} = k_2 [AA][T\text{-NH}_2] - k_2' [B\text{-ACA}:T\text{-AA}]$

5.4.4 Concentrações de dímeros e trímeros lineares e de ligações entre segmentos

No item anterior, foram mostradas as taxas para cada reação. No entanto, algumas estão em função de alguns termos cujos valores não são conhecidos, são eles: concentração de dímeros e trímeros lineares e ligações entre os segmentos. A questão de tratar os grupos individualmente e não saber como eles estão conectados entre si é uma limitação deste método, pois, por exemplo, impossibilita saber a concentração de moléculas de polímero com um determinado grau de polimerização e terminação específica, por exemplo, ácido acético. Uma maneira de lidar com este problema é através do uso de aproximações. A seguir, serão apresentadas duas abordagens encontradas na literatura para tratar deste problema.

5.4.4.1 Abordagem 1 (Fonte: Seavey, 2003b)

Nesta abordagem, os termos envolvendo as concentrações de ligações entre os grupos são trabalhados de modo que se obtenham equações em função apenas da concentração de grupos terminais, calculada pelo modelo, e de moléculas poliméricas com grau de polimerização $DP \leq 3$, para os quais será considerada a hipótese de Arai et al, 1981, a mesma considerada na modelagem pelos momentos.

Para a taxa R_3 , encontra-se o termo $[T-COOH:B-ACA]$. Praticamente todo grupo $T-COOH$ está ligado a uma unidade repetitiva $B-ACA$, as exceções são as moléculas P_2 e $P_{1,T-AA}$, no qual o grupo carboxila terminal está ligado a uma grupo ácido acético terminal. Obtém-se então:

$$\begin{aligned} R_3 &= k_2[P_1][T-COOH] - k_2'[W][T-COOH:B-ACA] \\ &= k_2[P_1][T-COOH] - k_2'[W]([T-COOH] - [P_{1,T-AA}] - [P_2]) \end{aligned} \quad (5.127)$$

Para as taxas de reação R_4 e R_7 , é requerida a concentração $[T-NH_2:B-ACA]$. Considerando-se todas as moléculas com o grupo $T-NH_2$, apenas em P_2 este grupo não se encontra ligado a uma unidade repetitiva. Desta forma, tem-se:

$$\begin{aligned}
R_4 &= k_2[P_1][T - NH_2] - k_2'[W][T-NH_2 : B-ACA] \\
&= k_2[P_1][T - NH_2] - k_2'[W]([T - NH_2] - [P_2])
\end{aligned}
\tag{5.128}$$

$$\begin{aligned}
R_7 &= k_3[C_1][T - NH_2] - k_3'[T-NH_2 : B-ACA] \\
&= k_3[C_1][T - NH_2] - k_3'([T - NH_2] - [P_2])
\end{aligned}
\tag{5.129}$$

O termo $[B-ACA : B-ACA]$ aparece na taxa R_5 . Para determinar a concentração de ligações entre grupos $B-ACA$, será considerada a concentração total deste grupo e realizadas algumas subtrações.

Como se trata de ligação entre dois segmentos $B-ACA$, deve-se excluir a concentração de segmentos presentes em moléculas que possuam apenas uma unidade dele, no caso, P_3 e $P_{2,T-AA}$. Sobram no conjunto todos os $B-ACA$ presentes nas moléculas poliméricas aplicáveis ao caso. Para cada cadeia contendo n segmentos de $B-ACA$, existem $n-1$ ligações de interesse, ou seja, deve-se excluir do total de $B-ACA$ disponíveis a quantidade de cadeias poliméricas que possuam a ligação entre $B-ACAs$. Essa quantidade pode ser contabilizada sabendo-se que existe um grupo $T-COOH$ em cada uma delas. Deve-se então subtrair do total de $T-COOH$ as moléculas onde não há a ligação entre grupos $B-ACA$, ou seja: P_2 , P_3 , $P_{1,T-AA}$ e $P_{2,T-AA}$. O resultado é o seguinte:

$$\begin{aligned}
[B-ACA : B-ACA] &= [B-ACA] - ([P_{2,T-AA}] - [P_3]) - ([T-COOH] - \\
&\quad - [P_2] - [P_3] - [P_{1,T-AA}] - [P_{2,T-AA}]) \\
&= [B-ACA] - [T-COOH] + [P_{1,T-AA}] + [P_2]
\end{aligned}
\tag{5.130}$$

Substituindo na equação da taxa:

$$R_5 = k_2[T-COOH][T-NH_2] - k_2'[W]([B-ACA] - [T-COOH] + [P_{1,T-AA}] + [P_2])
\tag{5.131}$$

Para o caso de $[T-NH_2:B-ACA:B-ACA]$, presente em R_{10} , deve-se considerar que toda molécula polimérica possui dois grupos $B-ACA$ ligados a um grupo terminal $T-NH_2$, as exceções são as moléculas P_2 e P_3 .

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2.k_5[C_2][T-NH2] - k_5'[T-NH2:B-ACA:B-ACA] \\
&= k_5[C_2][T-NH2] - k_5'([T-NH2] - [P_3] - [P_2])
\end{aligned}
\tag{5.132}$$

A ligação $T-COOH : T-AA$ é única da molécula $P_{I,T-AA}$, portanto:

$$\begin{aligned}
R_{11} &= k_2[P_1][T-AA] - k_2'[T-COOH:T-AA] \\
&= k_2.[P_1].[AA] - k_2'[P_{I,T-AA}].[W]
\end{aligned}
\tag{5.133}$$

Finalmente, no caso da ligação $[B-ACA:T-AA]$, basta excluir do total de moléculas com a terminação ácido acético o total de $P_{I,T-AA}$, já que nesta molécula o grupo $T-AA$ está ligado diretamente a uma molécula de $T-COOH$. Tem-se então:

$$\begin{aligned}
R_{12} &= k_2[AA][T-NH2] - k_2'[B-ACA:T-AA] \\
&= k_2[AA][T-NH2] - k_2'([T-AA] - [P_{I,T-AA}])
\end{aligned}
\tag{5.134}$$

Para a resolução das equações de taxas de reação encontradas, é necessário saber a concentração das espécies poliméricas P_I , P_2 , P_3 , $P_{I,T-AA}$. Será utilizada a mesma aproximação (Mochizuki e Ito, 1973) adotada na modelagem pelos momentos, segundo a qual espécies poliméricas de grau de polimerização até 3 possuem a mesma concentração:

$$[P_I] = [P_2] = [P_3] \tag{5.135}$$

Tal resultado será estendido para espécies terminadas com ácido acético e com grau de polimerização 1 e 2:

$$[P_{I,T-AA}] = [P_{2,T-AA}] \tag{5.136}$$

Como as equações do balanço para as espécies poliméricas serão realizadas para os grupos funcionais definidos na Tabela 5.5, deve-se encontrar uma fórmula que represente a concentração de $P_{I,T-AA}$ em função da concentração do grupo terminal $T-AA$. Seavey (2003b)

propõe a multiplicação do total de terminações ácido acético pela probabilidade (P) de ser encontrada uma molécula com grau de polimerização igual a 1 e terminação ácido acético:

$$[P_{1,T-AA}] = [T-AA] \cdot (P(DP=1, T-AA)) \quad (5.137)$$

Essa probabilidade pode ser computada assumindo-se a hipótese de que a massa molecular segue a distribuição mais provável de Flory-Schultz. Essa distribuição foi obtida pela análise da polimerização de um monômero bifuncional (Flory, 1953), caso em que se enquadra o ácido aminocapróico. Obtém-se duas expressões, uma para a fração molar de espécies de grau de polimerização n e outra para o grau de polimerização médio numérico, $\bar{x}_n$, ambos em função da conversão p :

$$\frac{N_n}{N} = (1-p)p^{n-1} \quad (5.138)$$

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1-p} \quad (5.139)$$

Para a situação considerada neste trabalho tem-se que $n = 1$. Obtém então:

$$\frac{N_1}{N} = P(DP=1) = 1-p \quad (5.140)$$

$$P(DP=1) = \frac{1}{\bar{n}_n} \quad (5.141)$$

Substituindo na Equação 5.137, chega-se a:

$$[P_{1,T-AA}] = [T-AA] \cdot \frac{1}{\bar{n}_n} \quad (5.142)$$

Substituindo as aproximações fornecidas pelas Equações 5.140, 5.141, e 5.142 nas equações das taxas dadas na Tabela 5.10, chega-se ao resultado apresentado na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Taxas de reação para a polimerização de nylon-6 pela abordagem 1.

Reação	Taxa de reação
$W + C_1 \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{} P_1$	$R_1 = k_1 \cdot [C_1][W] - k_1' [P_1]$
$P_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH:T-NH_2 + W$	$R_2 = 2k_2 \cdot [P_1]^2 - k_2' [P_1][W]$
$P_1 + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH:B-ACA + W$	$R_3 = k_2 [P_1][T-COOH] - k_2' [W]([T-COOH] - \frac{1}{\bar{n}_n} [T-AA] - [P_1])$
$P_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-NH_2:B-ACA + W$	$R_4 = k_2 [P_1][T-NH_2] - k_2' [W]([T-NH_2] - [P_1])$
$T-COOH + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B-ACA:B-ACA + W$	$R_5 = k_2 [T-COOH][T-NH_2] - k_2' [W]([B-ACA] - [T-COOH] + \frac{1}{\bar{n}_n} \cdot [T-AA] + [P_1])$
$C_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T-NH_2:T-COOH$	$R_6 = k_3 [C_1][P_1] - k_3' [P_1]$
$C_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T-NH_2:B-ACA$	$R_7 = k_3 [C_1][T-NH_2] - k_3' ([T-NH_2] - [P_1])$
$C_2 + W \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]{} T-NH_2:T-COOH$	$R_8 = 2k_4 [C_2][W] - k_4' [P_1]$
$C_2 + P_1 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T-NH_2:B-ACA:T-COOH$	$R_9 = 2k_5 [C_2][P_1] - k_5' [P_1]$
$C_2 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T-NH_2:B-ACA:B-ACA$	$R_{10} = 2k_5 [C_2][T-NH_2] - k_5' ([T-NH_2] - 2[P_1])$
$P_1 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH:T-AA + W$	$R_{11} = k_2 [P_1][AA] - k_2' [W][T-AA] \cdot \frac{1}{\bar{n}_n}$
$T-NH_2 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B-ACA:T-AA + W$	$R_{12} = k_2 [AA][T-NH_2] - k_2' [W][T-AA] \left(1 - \frac{1}{\bar{n}_n}\right)$

5.4.4.2 Abordagem 2 (Fonte: Seavey e Liu, 2009)

Esta abordagem é a mesma utilizada pelo simulador de processos *Aspen Polymer Plus*®. Para saber a concentração de uma ligação específica entre segmentos, é utilizada uma aproximação que leva em consideração a fração de um dos segmentos com relação a todas as ligações que o outro segmento pode realizar.

Por exemplo, no caso da ligação $T-NH_2:T-COOH$ (correspondente a P_2) deve-se considerar na aproximação a fração de $T-COOH$ com relação a todos os grupos com os quais o $T-NH_2$ se encontra ligado, no caso, $B-ACA$ e $T-COOH$. A fração é a seguinte:

$$\frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]} \quad (5.143)$$

Multiplicando-se esta fração pelo total do $T-NH_2$, obtém-se uma estimativa para a quantidade de $T-NH_2$ ligados a um $T-COOH$. Portanto, a aproximação a ser considerada é a seguinte:

$$P_2 = [T-NH_2 : T-COOH] \approx [T-NH_2] \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]} \quad (5.144)$$

No início da polimerização, quando a concentração de $T-COOH$ é elevada com relação às outras espécies, a fração de $T-NH_2$ ligada ao $T-COOH$ é aproximadamente igual a 1. Com o decorrer da polimerização, aumenta-se a concentração de $B-ACA$ e a ligação deste com o $T-NH_2$ passa a ser a predominante. Tal comportamento está de acordo com o esperado, de forma que a estimativa pode ser considerada razoável.

Realizando dedução análoga para as demais ligações, obtém-se as aproximações apresentadas pelas Equações 5.145 a 5.151.

$$[T-COOH : B-ACA] \approx [T-COOH] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2] + [T-AA]} \quad (5.145)$$

$$[B-ACA:B-ACA] \approx [B-ACA] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH2] + [T-AA]} \quad (5.146)$$

$$[T-NH2:B-ACA] \approx [T-NH2] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \quad (5.147)$$

$$P_3 = [T-NH2:B-ACA:T-COOH] \approx [T-NH2] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]} \quad (5.148)$$

$$[T-NH2:B-ACA:B-ACA:] \approx [T-NH2] \cdot \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)^2 \quad (5.149)$$

$$[T-AA:T-COOH] \approx [T-AA] \cdot \frac{[T-COOH]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \quad (5.150)$$

$$[T-AA:B-ACA:] \approx [T-AA] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \quad (5.151)$$

Substituindo as aproximações deduzidas nas equações das taxas da Tabela 5.10, chega-se ao resultado apresentado na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Taxas de reação para a polimerização de nylon-6 pela abordagem 2.

Reação	Taxa de reação
$W + C_1 \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{} P_1$	$R_1 = k_1 \cdot [C_1][W] - k_1'[P_1]$
$P_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH:T-NH2 + W$	$R_2 = 2 \cdot k_2 \cdot [P_1]^2 - k_2'[W][T-NH2] \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$

Tabela 5.12 – Taxas de reação para a polimerização de nylon-6 pela abordagem 2 (continuação).

Reação	Taxa de reação
$P_1 + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]^{k_2} T-COOH : B-ACA + W$	$R_3 = k_2[P_1][T-COOH] - k_2'[W][T-COOH] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2] + [T-AA]}$
$P_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]^{k_2} T-NH_2 : B-ACA + W$	$R_4 = k_2[P_1][T-NH_2] - k_2'[W][T-NH_2] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$
$T-COOH + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]^{k_2} B-ACA : B-ACA + W$	$R_5 = k_2[T-COOH][T-NH_2] - k_2'[W][B-ACA] \cdot \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2] + [T-AA]}$
$C_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]^{k_3} T-NH_2 : T-COOH$	$R_6 = k_3[C_1][P_1] - k_3'[T-NH_2] \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$C_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]^{k_3} T-NH_2 : B-ACA$	$R_7 = k_3[C_1][T-NH_2] - k_3'[T-NH_2] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$
$C_2 + W \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]^{k_4} T-NH_2 : T-COOH$	$R_8 = 2 \cdot k_4[C_2][W] - k_4' \cdot [T-NH_2] \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$C_2 + P_1 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]^{k_5} T-NH_2 : B-ACA : T-COOH$	$R_9 = 2 \cdot k_5[C_2][P_1] - k_5'[T-NH_2] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \cdot \frac{[T-COOH]}{[T-COOH] + [B-ACA]}$
$C_2 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]^{k_5} T-NH_2 : B-ACA : B-ACA$	$R_{10} = 2k_5[C_2][T-NH_2] - k_5'[T-NH_2] \cdot \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)^2$
$P_1 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]^{k_2} T-COOH : T-AA + W$	$R_{11} = k_2[P_1][T-AA] - k_2'[W][T-AA] \frac{[T-COOH]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$
$T-NH_2 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]^{k_2} B-ACA : T-AA + W$	$R_{12} = k_2[AA][T-NH_2] - k_2'[T-AA] \frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]}$

5.4.5 Taxa de formação dos componentes

Na Tabela 5.13, encontram-se as equações para o cálculo da taxa de formação dos componentes.

Tabela 5.13– Taxas de formação dos componentes

Componente (i)	Taxa de formação de i (r_i)
W	$r_W = +R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_{11} + R_{12} - (R_1 + R_8)$
C_1	$r_{CL} = -(R_1 + R_6 + R_7)$
C_2	$r_{CD} = -(R_8 + R_9 + R_{10})$
AA	$r_{AA} = -(R_{11} + R_{12})$
P_1	$r_{P_1} = R_1 - (2.R_2 + R_3 + R_4 + R_6 + R_9 + R_{11})$
$B-ACA$	$r_{B-ACA} = R_3 + R_4 + 2.R_5 + R_7 + R_9 + 2R_{10} + R_{12}$
$T-NH_2$	$r_{T-NH_2} = R_2 + R_6 + R_8 + R_9 - (R_5 + R_{12})$
$T-COOH$	$r_{T-COOH} = R_2 + R_6 + R_8 + R_9 + R_{11} - R_5$
$T-AA$	$r_{T-AA} = R_{11} + R_{12}$

O cálculo da taxa de consumo dos componentes considerando as espécies poliméricas como grupos funcionais ao invés do polímero como um todo é mais simples do que no método dos momentos. Neste caso, as equações podem ser escritas somente em termos das taxas descritas no item anterior multiplicadas por um coeficiente estequiométrico, não sendo necessário conhecimento da quantidade de sítios reativos por molécula ou cálculos envolvendo os momentos. Os coeficientes estequiométricos das taxas nas quais o componente é produzido serão considerados positivos e, aqueles em que o componente aparece como reagente consumido, como negativos.

Algumas reações no sentido direto possuem um grupo terminal como reagente e como produto, por exemplo, o $T-NH_2$ na reação de poliadição do monômero. Tais reações não alteram

a quantidade do grupo funcional no meio; a incorporação das taxas de reação no sentido direto e reverso acabam se anulando e estas não aparecem na equação final da taxa do componente.

5.4.6 Balanço de massa

O balanço de massa já foi deduzido no item 5.3.7 deste trabalho, porém suas equações estavam escritas em termos das espécies utilizadas para a modelagem pelo método dos momentos. Neste item, as equações finais serão reescritas em função das espécies químicas utilizadas pelo método dos grupos funcionais.

5.4.6.1 Balanço de massa para a fase líquida

As equações do balanço de massa global são idênticas às utilizadas pelo método dos momentos, não sendo necessário realizar suas deduções novamente.

O balanço de massa por componente hipotético C é dado pela seguinte equação:

$$\frac{d[C]}{dt} = r_C - \frac{E_C}{M_L} + [C] \cdot \frac{E_T}{M_L} \quad (5.152)$$

onde: r_C = taxa líquida de formação de C , (mol de C /kg); E_C = taxa líquida de evaporação de C (mol de C /h); E_T = taxa de evaporação de C (kg/h) e M_L = massa total na fase líquida (kg).

Como visto anteriormente, a taxa de evaporação total é dada por:

$$E_{Total} = MM_{C_i} \cdot E_{C_i} + MM_W \cdot E_W \quad (mol/h) \quad (5.153)$$

Particularizando para cada componente, obtém-se as equações Tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Balanço de massa da fase líquida

Componente	Balanço de massa
W	$\frac{d[W]}{dt} = R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_{11} - (R_1 + R_8) - \frac{E_w}{F_T} + [W] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
C ₁	$\frac{d[C_1]}{dt} = -(R_1 + R_6 + R_7) - \frac{E_{C_1}}{M_L} + [C_1] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
C ₂	$\frac{d[C_2]}{dt} = -(R_8 + R_9 + R_{10}) + [C_2] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
AA	$\frac{d[AA]}{dt} = -(R_{11} + R_{12}) + [AA] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
P ₁	$\frac{d[P_1]}{dt} = R_1 - (2 \cdot R_2 + R_3 + R_4 + R_6 + R_9 + R_{11}) + [P_1] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
B-ACA	$\frac{d[B-ACA]}{dt} = R_3 + R_4 + 2R_5 + R_7 + R_9 + 2R_{10} + R_{12} + [B-ACA] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
T-NH2	$\frac{d[T-NH2]}{dt} = R_2 + R_6 + R_8 - (R_5 + R_{12}) + [T-NH2] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
T-COOH	$\frac{d[T-COOH]}{dt} = R_2 + R_6 + R_8 + R_9 + R_{11} - R_5 + [T-COOH] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$
T-AA	$\frac{d[T-AA]}{dt} = R_{11} + R_{12} + [T-AA] \cdot \frac{MM_{C_1} \cdot E_{C_1} + MM_w \cdot E_w}{M_L}$

5.4.6.2 Balanço de massa para a fase vapor

Como as espécies químicas consideradas na fase vapor não incluem as espécies poliméricas, as equações são as mesmas utilizadas para a modelagem pelo método dos momentos:

$$\frac{d[C_1]^v}{dt} = \frac{E_{C_1}}{V_T} - \frac{v \cdot [C_1]^v}{V_T ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)} \quad (5.154)$$

$$\frac{d[W]^v}{dt} = \frac{E_w}{V_T} - \frac{v \cdot [W]^v}{V_T ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)} \quad (5.155)$$

$$\frac{d[N]^v}{dt} = - \frac{v.[N]^v}{V_T ([C_1]^v + [W]^v + [N]^v)} \quad (5.156)$$

5.5 Balanço de Energia

O princípio da conservação de energia pode ser expresso por diversas fórmulas matemáticas, dependendo dos interesses de quem irá trabalhar com ela. A equação geral do balanço de energia tem a seguinte forma:

$$Acúmulo = Entrada - Saída \quad (5.157)$$

Os termos da equação são os seguintes:

$$Acúmulo = \frac{dE}{dt} \quad (5.158)$$

$$Entrada = \dot{F}_e \hat{E}_e + \dot{Q} \quad (5.159)$$

$$Saída = \dot{F}_s \hat{E}_s + \dot{W} \quad (5.160)$$

onde: E = Energia total; $\hat{E}$ = Energia/massa; $\dot{F}$ = vazão mássica; $\dot{Q}$ = taxa de transferência de calor ao sistema; $\dot{W}$ = trabalho realizado pelo sistema.

O uso do circunflexo expressa a variável por unidade de massa e, o ponto, expressa a variável por unidade de tempo. O subscrito e refere-se à entrada e o s , à saída.

O termo de energia total (E) pode ser considerado uma composição de várias formas de energias. Para o caso de um reator, as principais formas a serem consideradas são: energia interna (U), energia cinética (E_k) e energia potencial (E_p):

$$\hat{E} = \hat{U} + \hat{E}_k + \hat{E}_p \quad (5.161)$$

Substituindo as Equações 5.158 a 5.161 na equação geral (5.157), temos:

$$\frac{d(U + E_k + E_p)}{dt} = \dot{F}_e (\hat{U} + \hat{E}_k + \hat{E}_p)_e - \dot{F}_s (\hat{U} + \hat{E}_k + \hat{E}_p)_s + \dot{Q} - \dot{W} \quad (5.162)$$

O termo $\dot{W}$, trabalho total realizado no sistema, é composto pelo trabalho de eixo ($\dot{W}_s$) e trabalho de fluxo ($\dot{W}_f$):

$$\dot{W} = \dot{W}_f + \dot{W}_s \quad (5.163)$$

$$\dot{W}_f = \dot{F}_s \cdot \frac{P_s}{\rho_s} - \dot{F}_e \frac{P_e}{\rho_e} \quad (5.164)$$

Portanto, a equação geral pode ser representada por:

$$\begin{aligned} \frac{d(U + E_k + E_p)}{dt} = & \dot{F}_e (\hat{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p)_e - \dot{F}_s (\hat{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p)_s + \dot{Q} + \dot{W}_s + \\ & + \dot{F}_s \frac{P_s}{\rho_s} - \dot{F}_e \frac{P_e}{\rho_e} \end{aligned} \quad (5.165)$$

A entalpia é definida por:

$$H = U + P \cdot \bar{V} \quad (5.166)$$

onde $\bar{V}$ é o volume específico, o inverso da densidade. Rearranjando a equação e colocando-a em unidades de massa, chega-se a:

$$\hat{U} = \hat{H} - \frac{P}{\rho} \quad (5.167)$$

Na nomenclatura das equações, será utilizado h para representar a entalpia da fase líquida e H para a fase vapor. Substituindo-se na Equação 5.165, obtém-se:

$$\frac{d(U + E_k + E_p)}{dt} = \dot{F}_e (\hat{H} + \hat{E}_k + \hat{E}_p)_e - \dot{F}_s (\hat{h} + \hat{E}_k + \hat{E}_p)_s + \dot{Q} - \dot{W}_s \quad (5.168)$$

Como ocorrem mudanças de fase, reações químicas e variações de temperatura, assume-se que a energia interna é dominante, desconsiderando-se nos cálculos as energias cinética e potencial:

$$\frac{dE_k}{dt} \approx 0 \quad (5.169)$$

$$\frac{dE_p}{dt} \approx 0 \quad (5.170)$$

Uma vez que a energia não é transmitida através do limite do sistema por parte móvel, corrente elétrica ou radiação, o trabalho de eixo é igual a zero:

$$\dot{W}_s \approx 0 \quad (5.171)$$

Adotando-se como volume de controle a fase líquida do reator, não há entrada de material ($\dot{F}_e = 0$), porém há a saída de massa na forma de vapor.

Aplicando-se tais simplificações, chega-se a:

$$\frac{dU}{dt} = -\dot{F}_s \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} \quad (5.172)$$

Sabe-se que a energia interna pode ser obtida da definição de entalpia. Logo, para líquidos, e considerando-se que o termo $P\bar{V}$ é desprezível, obtém-se:

$$\frac{dH}{dt} = -\dot{F}_s \cdot \hat{H}_s + \dot{Q} \quad (5.173)$$

Para o material na fase vapor, a entalpia é calculada por:

$$\hat{H}_i = \int_T^{Tr} C_{p,L} .dT + \lambda_i(Tr) + \int_{Tr}^T C_{pi}^v .dT \quad (5.174)$$

Onde: $\lambda_i(Tr)$ = entalpia de vaporização do componente i na temperatura de referência Tr;

C_{pi}^v = capacidade calorífica específica da substância i na fase vapor;

$C_{p,L}$ = capacidade calorífica específica da fase líquida.

Ela indica que, para obtermos a entalpia do componente i na fase vapor, será realizada a seguinte trajetória hipotética do processo:

1. O componente i líquido passa da temperatura em que se encontra até a temperatura de referência;
2. Na temperatura de referência, ele passa da fase líquida para a fase vapor;
3. O componente i na fase vapor é elevado da temperatura de referência até a temperatura do processo.

Para líquido, a entalpia é calculada por:

$$\hat{H}_i = \int_{Tr}^T C_{p,L}^l .dT \quad (5.175)$$

onde: $C_{p,L}$ = capacidade calorífica específica da mistura polimérica.

Na Tabela 5.15, encontram-se algumas propriedades para o cálculo das entalpias.

O lado esquerdo da equação 5.173 pode ser representado por:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d(V \cdot \rho \cdot \hat{H})}{dt} = \frac{d(V_L \cdot \rho_L \cdot \hat{H}_L)}{dt} = V_L \rho_L \hat{C}_{p,L} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5.176)$$

Tabela 5.15 – Propriedades para cálculo das entalpias dos componentes e da mistura reacional

Propriedade	Correlação	Unidade
$\lambda_{C_1}(Tr)^{[1]}$	51,0193	kJ.mol^{-1}
$\lambda_w(Tr)^{[1]}$	34,2559	kJ.mol^{-1}
$C_{p,C_1}^v^{[1]}$	1,6426	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$C_{p,w}^v^{[1]}$	1,9963	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$C_{p,L}^{[2]}$	$2,0925 + 2,0925.10^{-3}[T(^{\circ}\text{C})]$	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\rho_L^{[2]}$	$1000.\{1,1238-0,5663.10^{-3}[T(^{\circ}\text{C})]\}$	kg.m^{-3}

Fontes: [1] Tai & Tagawa, (1983), [2] Kirk & Otmer (1982). $Tr = 473,15 \text{ K}$

Com relação ao termo $\dot{F}_s \cdot \hat{H}_s$, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 \dot{F}_s \cdot \hat{H}_s &= \sum_i^n \left(\dot{F}_{i,s} \cdot \hat{H}_{i,s} \right) \sum_i^n \left(\dot{E}_i \cdot \hat{H}_{i,s} \right) = \\
 &= \sum_i^n \left[E_i \left(\int_T^{Tr} C_{p_i}^v \cdot dT + MM_i \lambda_i(Tr) + \int_{Tr}^T C_{p_i}^v \cdot dT \right) \right]
 \end{aligned} \tag{5.177}$$

Foi adicionado um multiplicador massa molar à capacidade calorífica para que as unidades sejam coerentes, uma vez que a taxa de evaporação é dada em mol/h e a entalpia de vaporização é dada em $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Substituindo na equação do balanço:

$$\begin{aligned}
 V_L \cdot \rho_L \cdot \hat{C}_{p,L} \cdot \frac{dT}{dt} &= -\dot{E}_w \left(\lambda_w(Tr) + MM_w \int_{Tr}^T C_{p,w}^v \cdot dT \right) - \\
 &\quad - \dot{E}_{C_1} \left(\lambda_{C_1}(Tr) + MM_{C_1} \int_{Tr}^T C_{p,C_1}^v \cdot dT \right) \\
 &\quad + \left(MM_{C_1} \cdot \dot{E}_{C_1} + MM_w \dot{E}_w \right) \cdot \int_{Tr}^T C_{p,L} \cdot dT + \dot{Q}
 \end{aligned} \tag{5.178}$$

O valor de $\dot{Q}$ representa a taxa pela qual calor é adicionado ao sistema por condução, radiação ou reação química. Para o processo em estudo, serão considerados o calor adicionado ao sistema pela resistência (Q_r), o calor retirado pela jaqueta de água (Q_j), e o calor gerado pelas reações químicas, (Q_R).

$$\dot{Q} = -\dot{Q}_j + \dot{Q}_r + \dot{Q}_R \quad (5.179)$$

O valor de $\dot{Q}_j$ representa a taxa pela qual energia é retirada do sistema pela camisa de resfriamento. Pode ser expressa em termos da área, A , na qual ocorre a transferência de calor, de um coeficiente de transferência de calor, U , e da diferença entre a temperatura do reator, T e da jaqueta, T_j . A jaqueta de resfriamento será considerada de mistura perfeita, ou seja, a temperatura em qualquer ponto dentro dela será igual T_j . Outra consideração é que a resistência do material da parede é desprezível, e a temperatura na superfície interna da parede do reator é igual à da superfície da parede externa, que fica em contato com o fluido de resfriamento. Portanto:

$$\dot{Q}_j = U \cdot A \cdot (T - T_j) \quad (5.180)$$

O calor gerado por reação química, Q_R , é calculado por:

$$\dot{Q}_R = F_T \cdot \sum R_i \cdot \Delta H_i \quad (5.181)$$

onde F_T é a massa total do meio reacional, ou seja, a fase líquida, R_i é a taxa da reação i (ver taxas globais de reação) e ΔH_i é a entalpia da reação i . Valores para as entalpias de reação estão disponíveis na literatura e podem ser encontrados na Tabela 2.3. Assume-se que ΔH_i é independente da temperatura.

Realizadas tais considerações, o termo de calor adicionado ao sistema (Eq. 5.179) passa a ser:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_r + F_T \cdot \sum R_i \cdot \Delta H_i - U \cdot A \cdot (T - T_j) \quad (5.182)$$

Substituindo a Equação 5.182 na equação do balanço (Equação 5.178) e rearranjando os termos, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = & \left[-\dot{E}_w \left(\lambda_w(Tr) + MM_w \int_{Tr}^T C_{p,w}^v \cdot dT \right) - \dot{E}_{c_1} \left(\lambda_{c_1}(Tr) + MM_{c_1} \int_{Tr}^T C_{p,c_1}^v \cdot dT \right) + \right. \\ & + \left(MM_{c_1} \cdot \dot{E}_{c_1} + MM_w \cdot \dot{E}_w \right) \cdot \int_{Tr}^T C_{p,L} \cdot dT + \dot{Q}_r + F_T \cdot \sum R_i \cdot \Delta H_i - \\ & \left. - U \cdot A \cdot (T - T_j) \right] \cdot \left(\frac{1}{V_L \cdot \rho_L \cdot \hat{C}_{p,L}} \right) \end{aligned} \quad (5.183)$$

5.5.1 Balanço de energia na camisa de resfriamento

Para este balanço, a jaqueta será considerada de mistura perfeita. A taxa de variação de energia é dada pela seguinte equação:

$$\frac{d(m_{w,j} \hat{H})}{dt} = \dot{m}_{w,j} \cdot \hat{H}_{w, inicial} - \dot{m}_{w,j} \cdot \hat{H}_{w, inicial} + Q_j \quad (5.184)$$

Substituindo os termos de entalpia pelas expressões correspondentes chega-se a:

$$\frac{dT_j}{dt} = [Q_j \cdot \rho_j \cdot C_{p,w} (T_{j0} - T_j) + U \cdot A \cdot (T - T_j)] \cdot \frac{1}{\rho_j \cdot V_j \cdot C_{p,w}} \quad (5.185)$$

onde: T_j = temperatura da água de resfriamento na jaqueta (K);

T_{j0} = temperatura de entrada da água na jaqueta (K);

ρ_j = densidade da água no interior da jaqueta (kg/m³);

$C_{p,w}$ = capacidade calorífica da água (J/kg.K);

Q_j = vazão volumétrica de água na jaqueta (m³/h);

A = área de transferência de calor (m^2);

U = coeficiente global de transferência de calor ($W/m^2.K$).

5.6 Modelo de transferência de massa

A definição do modelo de transferência de massa entre fases é importante em nosso processo devido à evaporação constante de material do meio reacional, sendo utilizada para o cálculo das taxas de evaporação.

No caso de reatores que operam sob condição de vácuo, existe a formação de espuma no polímero fundido e a liberação de voláteis para a fase gasosa (Gupta et al., 1984, Seavey, 2003). No caso em estudo, será utilizado o modelo proposto por Seavey et al, 2004), o qual considera que a transferência de massa da fase líquida para a gasosa ocorrerá através da regeneração da superfície e pela formação e liberação de bolhas, sendo que estes atuam de forma independente e de maneira aditiva. Desta forma, tem-se que:

$$E_i = E_{i,difusão} + E_{i,bolhas} \quad (5.186)$$

onde: E_i = taxa de evaporação da espécie i , mol/h;

$E_{i,difusão}$ = taxa vaporização por difusão através da área superficial, mol/h;

$E_{i,bolhas}$ = taxa vaporização por formação de bolhas, mol/h.

Não é possível prever interações não ideais entre a formação de bolhas e a nucleação, porém pode-se dizer que, se qualquer um desses mecanismos domina a transferência, o efeito da não idealidade é muito provavelmente desprezível.

A taxa de vaporização das espécies i por formação de bolhas é dada por (Seavey et al, 2004) :

$$E_{i,Bolhas} = J \cdot n_{bolhas} \cdot y_i \quad (5.187)$$

onde: J = taxa de nucleação das bolhas, bolha/s;

n_{bolhas} = total de mols por bolha, mol/bolha;

y_i = fração molar de voláteis do componente i na bolha.

Para o cálculo da taxa de nucleação das bolhas (J), serão feitas duas suposições. A primeira é de que a composição na bolha está em equilíbrio termodinâmico com o líquido, logo, não há transferência para as bolhas devido a gradientes de concentração. A segunda é a de que todas as bolhas formadas liberam seu conteúdo para a fase vapor. Tal suposição se torna provável quando agitação é aplicada à solução de nylon-6, com viscosidade relativamente baixa em comparação outros tipos de polímero, como o PET (Lucas Jr.,2003).

A taxa de nucleação das bolhas pode ser calculada pela seguinte equação (Katz, 1975), adequada a líquidos multicomponentes:

$$J = A \left(\sum_i \frac{y_i}{\sqrt{MM_i}} \right) \exp \left[- \frac{B}{T(P_V - P_L)^2} \right] \quad (5.188)$$

onde: J = taxa de nucleação de bolhas, bolha/h;

y_i = fração molar na fase vapor;

MM_i = massa molecular da molécula que vaporiza, kg/mol;

T = temperatura, K;

P_V = pressão na bolha, Pa;

P_L = pressão na fase líquida, Pa.

O cálculo de $(P_V - P_L)$ será calculado pela seguinte fórmula (Blander e Katz, 1975)

$$P_V - P_L = (P_e - P_L) \left[1 - \frac{\rho_V}{\rho_L} + \frac{1}{2} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^2 \right] \quad (5.189)$$

onde: ρ_i = densidades das fases líquida ($i=L$) ou vapor ($i = V$), kg/m³;

P_e = pressão de equilíbrio no interior da bolha (gás ideal), Pa;

A densidade da fase líquida pode ser obtida pela seguinte correlação (Tai et al, 1983):

$$\rho_L (kg / m^3) = 1000. \{ [T (K) - 273,15] \} \quad (5.190)$$

A pressão de equilíbrio no interior da bolha é obtida por meio da lei do gás ideal:

$$P_e = \sum_i x_i P_i^{sat} (T) \quad (5.191)$$

onde P_i^{sat} = pressão de vapor do componente i;

x_i = fração molar do componente i na fase líquida.

Para o cálculo da pressão de vapor, será utilizada a equação de Antoine com as constantes da Tabela 5.16.

$$P_i^{sat} (Pa) = \exp \left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln T + D_i T^{E_i} \right) \quad (5.192)$$

Tabela 5.16– Constantes da equação de Antoine (Daubert & Danne, 1989).

Componente	A _i	B _i	C _i	D _i	E _i
Água (W)	7,3649.10+01	-7,2582E+03	-7,3037E+00	4,1653E-06	2,0000
Monômero (C ₁)	7,4172E+01	-1,0469E+04	-6,8944E+00	1,2113E-18	6,0000

A transferência de massa devido à difusão, $E_{i,difusão}$, será calculada pela teoria da penetração de Higbie. Segundo ela, a difusão ocorre numa pequena região da camada interfacial que abrange praticamente todo o gradiente de concentração. A taxa de evaporação por efeito difusional é dada por:

$$E_{i,difusão} = k_{L,i} \cdot A_{int} \left([C_i^l] - [C_i]^* \right) \quad (\text{mol/h}) \quad (5.193)$$

onde: $k_{L,i}$ = coeficiente de transferência de massa, mol/h;

A_{int} = área interfacial, m²

$[C_i]^l$ = concentração da fase líquida do componente i, mol/m³;

$[C_i]^*$ = concentração interfacial de i na fase líquida, mol/m³.

O coeficiente de transferência de massa é dado por:

$$k_{L,i} = 2 \sqrt{\frac{D_i}{\pi \theta}} \quad (5.194)$$

onde: $k_{L,i}$ = coeficiente de transferência de massa para componente i, m/h;

D_i = coeficiente de difusão do componente i, m²/h;

θ = tempo de contato, h.

De acordo com Carberry (2001), o tempo de contato para o caso da batelada pode ser visto, por analogia, como equivalente à distribuição do tempo de residência de um reator PFR. Neste caso, o tempo de contato pode ser dado por:

$$\theta = \frac{V_R}{Q_L} \quad (5.195)$$

Onde: V_R = Volume do reator, m³;

Q_L = Vazão equivalente para a fase líquida considerando um reator PFR, m³/h.

Os coeficientes de difusão podem ser calculados por (Seavey et al., 2004):

$$D_w = 2,21 \cdot 10^{-8} (m^2 / s) \cdot \exp \left(- \frac{3010 (J / mol)}{RT} \right) \quad (5.196)$$

$$D_{C1} = 1,41 \cdot 10^{-8} (m^2 / s) \cdot \exp\left(-\frac{33457(J / mol)}{RT}\right) \quad (5.197)$$

As concentrações interfaciais são dadas por (Seavey et al., 2004):

$$[C_1]^* = \frac{[W] + [C_1]}{\gamma_m P_m^{sat}} [M^v] RT \quad (5.198)$$

$$[W]^* = \frac{[W] + [C_1]}{\gamma_w P_w^{sat}} [M^v] RT \quad (5.199)$$

Substituindo-as na Equação 5.193, obtém-se:

$$E_{m,difusão} = k_{L,m} \cdot A_{int} \left([C_1] - \frac{[W] + [C_1]}{\gamma_m P_m^{sat}} [M^v] RT \right) \quad (5.200)$$

$$E_{W,difusão} = k_{L,W} \cdot A_{int} \left([W] - \frac{[W] + [C_1]}{\gamma_w P_w^{sat}} [M^v] RT \right) \quad (5.201)$$

5.7 Modelo de equilíbrio de fases

Uma descrição de como escolher um modelo de equilíbrio termodinâmico apropriado, para a simulação de processos de polimerização, é dada por Bokis et al. (1999). Eles sugerem a utilização dos modelos de coeficiente de atividade ao invés de equações de estado, para processos que envolvem pressões baixas a moderadas (abaixo de 1000 kPa) e/ou componentes não ideais (compostos polares, tais como alcoóis, água e cetonas). Além disso, eles indicam que o modelo de coeficiente de atividade Polymer-Non-Random-Two-Liquid (PolyNRTL) apresenta as seguintes vantagens sobre os modelos Flory-Huggins (1942) e UNIFAC (Prausnitz et al., 1975):

- Cobre amplas faixas de temperatura e pressão, mantendo a precisão;
- Tem a vantagem de dispor de uma extensa base de dados de parâmetros de interação binária NRTL.

Com base nessas sugestões, o modelo de propriedades polyNRTL, para a modelagem do equilíbrio de fases do processo de polimerização do nylon-6, foi escolhido para ser aplicado neste trabalho.

Os coeficientes de atividade podem ser obtidos pelo modelo polyNRTL. Tal modelo considera que a energia livre de Gibbs de mistura em solução polimérica é obtida pela soma de duas contribuições, uma entrópica, dada pela expressão de Flory-Huggins, e outra de entálpica, fornecida pelas equações do modelo NRTL modificado. Portanto:

$$\ln \gamma_I = \ln \gamma_I^{NRTL} + \ln \gamma_I^{FH} \quad (5.202)$$

onde: γ_I = coeficiente de atividade do componente I;

γ_I^{NRTL} = coeficiente de atividade do componente I considerando composição local;

γ_I^{FH} = coeficiente de atividade do componente I considerando entropia;

Para o cálculo de γ_I^{FH} , utiliza-se a seguinte expressão:

$$\ln \gamma_I^{FH} = \ln \left(\frac{\phi_I}{x_I} \right) + 1 - \frac{\phi_I}{x_I} \quad (5.203)$$

onde: x_I = a fração molar do componente I;

ϕ_I = fração de segmento.

A fração de segmento é dada por:

$$\phi_I = \frac{r_I n_I}{\sum_J r_J n_J} \quad (5.204)$$

onde: r_I = número de segmentos do componente I;

n_J = número de mols do componente I.

De acordo com Chen (1993), pode-se considerar que o volume molar de todos os segmentos e solventes é constante, logo $r_I=1$ para solventes.

As equações do modelo NRTL modificado são dadas por:

$$\ln \gamma_i^{NRTL} = \sum_l r_{i,l} \left[\frac{\sum_j X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k X_j G_{ki}} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_k X_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k X_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_k X_k G_{kj}} \right) \right] \quad (5.205)$$

$$X_i = \frac{x_i r_{i,l}}{\sum_J \sum_j x_j r_{j,J}} \quad (5.206)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (5.207)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T \quad (5.208)$$

Nas equações acima, $r_{i,l}$ é o número do segmento i no componente l e α_{ij} é o fator de não-randomicidade (ou não-aleatoriedade) da mistura (será utilizado $\alpha=0,3$, conforme sugerido por Prausnitz et al (1999)). Os componentes I e J podem ser moléculas de solvente ou polímeros, e os componentes i e j podem ser moléculas de solvente ou segmentos.

O parâmetro de interação binário da mistura em equilíbrio, τ_{ij} , é calculado especificando-se a_{ij} , b_{ij} e c_{ij} , os quais podem ser obtidos por regressão de dados de equilíbrio ou por um modelo preditivo, como o UNIFAQ.

Seavey (2003) realizou um trabalho no qual os parâmetros de interação binário para o modelo PolyNRTL foram ajustados para o sistema água/ε-caprolactama/nylon-6 utilizando dados de Giory e Hayes (1970) para ajustá-los, obtendo um erro médio de 0,74%. Tais resultados são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17– Parâmetros de interação binária do modelo Poly-NRTL para o sistema sistema água/ε-caprolactama/nylon-6 ($\alpha_{ij} = 0,3$). Fonte: Seavey et al. (2003)

Parâmetro de interação binária	Componente i/j		
	W/C ₁	W/ segmento de nylon-6	C ₁ /segmento de nylon-6
a_{ij}	-0,313	0	0
a_{ji}	0,628	0	0
b_{ij}	-15,4	297	265
b_{ji}	-13,7	-601	207
c_{ij}	0,0495	0	0
c_{ji}	-0,0898	0	0

5.8 Propriedades do polímero

5.8.1 Massa total de polímero

A massa total do polímero é dada pela concentração mássica (kg/kg) de todas as espécies poliméricas presentes, incluindo o ácido aminocapróico, multiplicado pela massa total da fase líquida, F_T .

Se utilizado o método dos grupos funcionais, a equação a ser utilizada é a seguinte:

$$\begin{aligned}
 \text{Massa de Polímero} &= F_T \cdot \left([P_1]MM_{P_1} + [B-ACA]MM_{B-ACA} + [T-NH_2]MM_{T-NH_2} + \right. \\
 &\quad \left. + [T-COOH]MM_{T-COOH} + [T-AA]MM_{T-AA} \right)
 \end{aligned} \quad (5.209)$$

Pelo método dos momentos, pode-se contabilizar a concentração mássica da forma descrita a seguir. Na Figura 5.8, observa-se as moléculas de polímero consideradas no modelo:

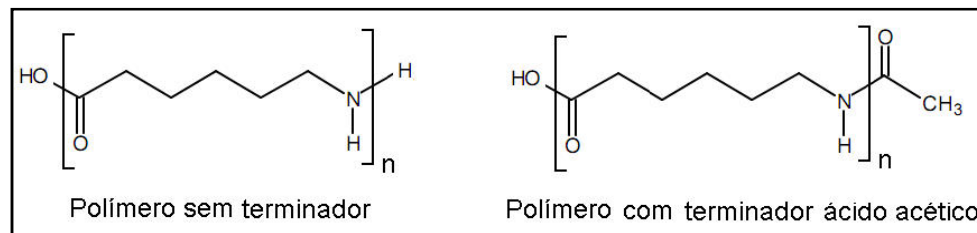


Figura 5.8 – Espécies poliméricas, n = grau de polimerização da molécula.

O total de unidades repetitivas, $C_6H_{11}NO$, é calculado pela soma dos momentos de grau um; então, sabendo-se a massa molar da unidade repetitiva e multiplicando pelos momentos de grau um, obtém-se parte da massa.

Além das unidades repetitivas, as moléculas de polímero possuem também terminações, que devem ser contabilizadas. Cada molécula de polímero sem terminador possui também um grupo hidroxila e uma molécula de hidrogênio, e cada molécula de polímero com terminação ácido acético possui também um grupo hidroxila e um ácido acético, C_2H_3O . O total de moléculas de polímero é dado pelos momentos de grau zero.

Dadas estas considerações, chega-se a:

$$\begin{aligned}
 \text{Massa de Polímero} = F_T \cdot \left[\begin{aligned} &(\mu_1 + \mu_{1,x})MM_{C_6H_{11}NO} + \mu_1(MM_{OH} + MM_H) + \\ &+ \mu_{1,x}(MM_{OH} + MM_{C_2H_3O}) \end{aligned} \right] \quad (5.210)
 \end{aligned}$$

5.8.2 Grau de polimerização médio

O grau de polimerização médio é dado por:

$$\bar{n}_n = \frac{\sum n([P_n] + [P_{n,x}])}{\sum [P_n] + [P_{n,x}]} \quad (5.211)$$

O numerador representa a quantidade total de unidades repetitivas nas moléculas de polímero, o que pode ser contabilizado pela soma de todas as espécies poliméricas que não incluem terminador, no caso, *T-AA*, quando se trabalha com grupos funcionais.

O denominador indica a quantidade total de moléculas poliméricas. O total de moléculas de polímero que não são o ácido aminocapróico pode ser representado pelo total de terminações ácido carboxílico ou pela soma das terminações amina e ácido acético. Portanto, pode-se utilizar uma das seguintes equações:

$$\bar{n}_n = \frac{[B-ACA] + [T-COOH] + [T-NH_2] + [P_1]}{[T-COOH] + [P_1]} \quad (5.212)$$

$$\bar{n}_n = \frac{[B-ACA] + [T-COOH] + [T-NH_2] + [P_1]}{[T-AA] + [T-NH_2] + [P_1]} \quad (5.213)$$

Pelo método dos momentos, foi visto no item 5.3.1 que o grau de polimerização médio pode ser calculado por:

$$\bar{n}_n = \frac{\mu_1 + \mu_{1,x}}{\mu_0 + \mu_{0,x}} \quad (5.214)$$

5.8.3 Massa molecular média numérica

A massa molecular média numérica é calculada dividindo-se a massa polimérica total pela quantidade de moléculas de polímero. Pelos grupos funcionais, calcula-se por:

$$\bar{M}_n = \frac{([P_1].MM_{P_1} + [B-ACA].MM_{B-ACA} + [T-NH_2].MM_{T-NH_2} + [T-COOH].MM_{T-COOH} + [T-AA].MM_{T-AA})}{[T-COOH] + [P_1]} \quad (5.215)$$

Trabalhando-se com momentos, a equação a ser utilizada é:

$$\bar{M}_n = \frac{\left((\mu_1 + \mu_{1,x}) \cdot MM_{C_6H_{11}NO} + \mu_1 \cdot (MM_{OH} + MM_H) + \mu_{1,x} \cdot (MM_{OH} + MM_{C_2H_3O}) \right)}{\mu_0 + \mu_{0,x}} \quad (5.216)$$

5.8.4 Concentração de grupos terminais

A concentração de grupos terminais no polímero puro, geralmente calculada em mmol/kg, pode ser calculada pelas seguintes equações:

Para a terminação amina:

$$[-NH_2] = \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{([T-NH_2, \text{ mol/kg}] + [P_1, \text{ mol/kg}]) \cdot F_T}{\text{Massa de polímero}} \quad (5.217)$$

$$[-NH_2] = \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{\mu_0 \cdot F_T}{\text{Massa de polímero}} \quad (5.218)$$

Para a concentração do grupo ácido carboxílico:

$$[-COOH] = \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{([T-COOH, \text{ mol/kg}] + [P_1, \text{ mol/kg}]) \cdot F_T}{\text{Massa de polímero}} \quad (5.219)$$

$$[-COOH] = \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{(\mu_0 + \mu_{0,x}) \cdot F_T}{\text{Massa de polímero}} \quad (5.220)$$

5.8.5 Índice de polidispersão

O índice de polidispersão pode ser calculado por:

$$IPD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (5.221)$$

A massa molar média numérica é calculada pelas equações do item 5.8.3, enquanto a massa molar média ponderada pode ser obtida através da seguinte equação:

$$\overline{M}_w = \frac{\mu_2 + \mu_{2,x}}{\mu_1 + \mu_{1,x}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 ([P_n] + [P_{n,x}])}{\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot ([P_n] + [P_{n,x}])} \quad (5.222)$$

Uma das fraquezas da abordagem que considera as espécies poliméricas como grupos funcionais múltiplos é que ela não permite conhecer a distribuição da massa molecular polimérica diretamente, não sendo possível calcular a massa molar média ponderada. O conhecimento da quantidade de polímero com determinado comprimento somente seria possível utilizando-se alguma função de probabilidade.

5.8.6 Porcentagem de extratáveis

O conhecimento da porcentagem em massa de extratáveis é uma medida bastante utilizada para analisar o resultado da polimerização. Os extratáveis são as moléculas pequenas que podem ser extraídas da massa de polímero final. A porcentagem em massa de extratáveis é calculada pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ Extratáveis} = \frac{\text{moléculas pequenas (g/kg)}}{\text{polímero (g/kg)}} \quad (5.223)$$

Para a modelagem realizada pelo método dos momentos, as quantidades de moléculas pequenas e de polímero são calculadas por:

$$\text{moléculas pequenas (g/kg)} = [C_1]MM_{C_1} + [P_{1,x}]MM_{AA} + [P_{1,x}]MM_{AA} + [C_2]MM_{C_2} + [W]MM_W \quad (5.224)$$

$$\text{Polímero (g/kg)} = (\mu_1 + \mu_{1,x})MM_{C_6H_{11}NO} + \mu_1(MM_{OH} + MM_H) + \mu_{1,x}(MM_{OH} + MM_{C_2H_3O}) \quad (5.225)$$

No caso de a modelagem ter sido feita através da representação por grupos funcionais, as fórmulas a serem utilizadas na Equação 5.232 são:

$$\text{moléculas pequenas (g/kg)} = [C_1]MM_{C_1} + [P_1]MM_{P_1} + [AA]MM_{AA} + [C_2]MM_{C_2} + [W]MM_W \quad (5.226)$$

$$\text{polímero (g/kg)} = [B-ACA]MM_{B-ACA} + [T-NH_2]MM_{T-NH_2} + [T-AA]MM_{T-AA} + [T-COOH]MM_{T-COOH} \quad (5.227)$$

5.8.7 Viscosidade em ácido fórmico (FAV)

O modelo cinético fornece diretamente DP ou Mn , porém, experimentalmente, uma medida fácil de ser obtida é a viscosidade relativa, calculada por:

$$\eta_{rel} = \frac{\text{Tempo de efluxo do polímero em solução}}{\text{Tempo de efluxo do solvente}} \quad (5.228)$$

Para o nylon-6, o ácido fórmico é bastante utilizado como solvente, e a viscosidade obtida costuma ser chamada de viscosidade em ácido fórmico (FAV).

Akkapeddi et al. (2001) fornece uma equação que permite estimar a FAV através da massa molar média ponderada:

$$FAV = 9,38 \cdot 10^{-9} (\overline{M}_w)^{2,15} \quad (5.229)$$

O *FAV* deve ser determinado experimentalmente dissolvendo-se 22 g de nylon-6 em 8 oz de ácido fórmico.

Seavey (2003) adaptou esta equação para obter o *FAV* em função da massa molar média numérica. Para isso, ele considerou que o índice de polidispersão é igual a 2, resultado teórico fornecido pela distribuição de Flory-Schultz. A equação obtida foi:

$$FAV = 9,38 \cdot 10^{-9} (2 \cdot \overline{M}_n)^{2,15} \quad (5.230)$$

5.8.8 Viscosidade em ácido sulfúrico (RVS)

Assim como a *FAV*, pode-se também obter uma viscosidade relativa para o ácido sulfúrico, *RVS*. Xie (2002) obteve uma correlação para a viscosidade relativa utilizando uma amostra de 0,01 g/mL em ácido sulfúrico 95,7% a 20°C:

$$RVS = \frac{\overline{M}_n}{11500} + 1 \quad (5.231)$$

5.9 Conclusões

Neste capítulo, foi desenvolvido o modelo matemático para o processo de polimerização hidrolítica do nylon-6 em um reator semi-batelada. Duas abordagens para a modelagem foram utilizadas: o método dos momentos e o método dos grupos funcionais.

Foram realizados cálculos para taxas de reação globais e por componente, tendo sido abordadas as seguintes reações: abertura de anel da ϵ -caprolactama, poliadição do monômero, policondensação, abertura de anel do dímero cíclico, poliadição do dímero cíclico e terminação de cadeia. O modelo incorpora cálculos de balanço de energia que inclui além do reator, o sistema de resfriamento por água na jaqueta. Há também um modelo de transferência de massa e um modelo de equilíbrio de fases adequado a soluções poliméricas. No Capítulo VI, os modelos são implementados e validados.

CAPÍTULO VI – IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO PELO MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS NO ASPEN PLUS®

6.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, foi mostrada a modelagem matemática do processo de polimerização hidrolítica do nylon-6 a partir do monômero ϵ -caprolactama por meio de duas abordagens: métodos dos momentos e método dos grupos funcionais. Uma vez desenvolvido o modelo matemático, este pode ser utilizado para simulação do processo, e, após ser validado, pode ser utilizado para estudos diversos, tais como obtenção de maior conhecimento do processo e otimização.

Este Capítulo apresenta a implementação do modelo de contribuição de grupos no simulador de processos *Aspen Plus*® (módulo *Polymer Plus*) e a sua validação. O objetivo do uso de um simulador é a possibilidade de realizar com maior agilidade estudos relacionados a simulação do processo, uma vez que experimentos na planta são demorados e dispendiosos. Para desempenhar bem sua função, os resultados do simulador devem ser fiéis aos que seriam obtidos pelo processo real. Essa garantia é dada pela validação de seus resultados, realizada pela comparação entre o valor de saída do processo real e o simulado, os quais devem ser semelhantes.

Uma maneira de fazer com que os valores de saída sejam válidos é realizando o próprio ajuste dos parâmetros cinéticos das reações. Tendo isso em vista, este Capítulo inclui a seleção e o ajuste dos parâmetros cinéticos mais significativos para o processo, considerando-se como resposta a massa molar média (MWN) e a conversão de ϵ -caprolactama (X_{Cl}). Será utilizado o programa *Statistica*® para realizar esta análise.

6.2 Descrição do processo experimental

A descrição detalhada do equipamento experimental encontra-se no item 4.2, mas, resumidamente, pode-se dizer que o equipamento experimental consiste de um vaso reacional e

quatro linhas, sendo elas: entrada para alimentação da carga inicial, fluxo de nitrogênio (para controle de pressão e impedimento de reações de oxidação), saída de vapor e saída de produto.

No procedimento experimental, é utilizada uma carga inicial composta de 1000g de ϵ -caprolactama, 32,12g de água e 3,1g ácido acético, sendo a alimentação realizada nas condições ambiente.

O perfil de temperatura aplicado possui quatro etapas. Na primeira, trabalha-se com uma rampa de aquecimento suave, na qual o meio reacional sai da temperatura ambiente e atinge 90°C em aproximadamente uma hora. Após atingir 90°C, aumenta-se gradualmente a temperatura até que atinja 150°C após cerca de uma hora, e 260°C em 3 horas, sendo este valor mantido constante até o final do processo.

O perfil de pressão adotado foi o seguinte: pressão constante a 1 kgf/cm² por uma hora, rampa de 1 a 5 kgf/cm² durante uma hora, pressão constante por 1,5h e queda de pressão por aproximadamente 1,5h até atingir 0,5 kgf/cm², valor no qual a pressão é mantida até o final do processo.

6.3 Implementação do modelo no Aspen Plus®

6.3.1 Definição do modelo e fluxograma

No Aspen Plus®, iniciou-se uma nova simulação. Inicialmente, o programa requer a seleção de um modelo adequado para a simulação. Assim selecionou-se a opção “Polímeros em unidades métricas”.

A etapa seguinte foi definir o fluxograma. Considerando-se a planta experimental, selecionou-se entre os equipamentos disponíveis para simulação o reator modelo *RBatch*, descrito pelo programa como um reator batelada ou semi-batelada rigoroso com reações controladas pelas taxas e cinética conhecida. Foram inseridas também três correntes, uma no qual é alimentada a carga (*ALIM*), outra para saída do produto final (*PRODUTO*) e outra de saída de vapor (*VAPOR*).

Cabe ressaltar que no processo real existe nitrogênio, mas ele não foi utilizado na simulação por não ser fundamental, uma vez que as condições ideais de operação do reator são atingidas sem a necessidade de introdução deste fluxo. Suas principais funções eram inibir a

oxidação no processo e aumentar a pressão. A configuração do reator do tipo *RBatch* só permite colocar dois tipos de entradas, uma de alimentação da carga e outra para alimentação contínua. Se a corrente de alimentação contínua fosse utilizada para o nitrogênio, deveria ser previamente especificado um perfil para seu fluxo, o qual é desconhecido. O *RBatch* também não trabalha com volume do reator, não sendo possível especificar a quantidade inicial de N_2 no processo e a vazão necessária para se atingir as pressões especificadas. Além disso, na simulação não há o risco de ocorrerem as reações de oxidação, pois tais reações não foram inclusas no modelo.

O fluxograma utilizado no simulador encontra-se na Figura 6.1.

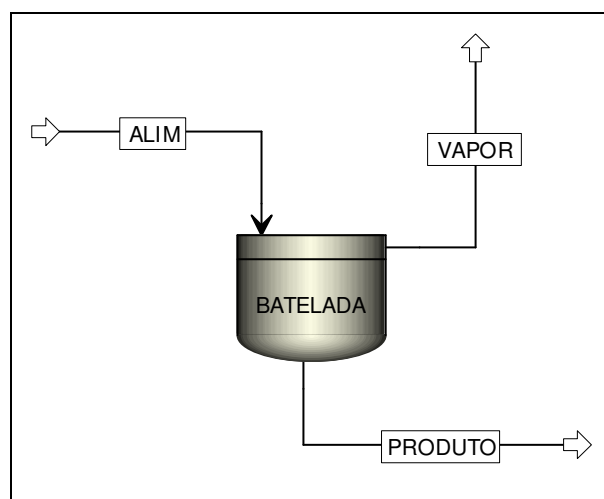


Figura 6.1 – Fluxograma utilizado na simulação no *Aspen Plus®*.

6.3.2 Definição dos componentes no simulador

Após definido o fluxograma, especificou-se as espécies químicas do processo no simulador, são elas: água, ϵ -caprolactama, ácido aminocapróico, dímero cíclico, ácido acético, nylon-6 e os segmentos de polímero. O caminho utilizado foi: *Setup >>Components>>Specifications*.

Para a adição do ácido aminocapróico (P_1) e do dímero cíclico (C_2), foi selecionada a ϵ -caprolactama no banco de dados e alterou-se a nomenclatura (*component-ID*) para a do componente desejado. Esse procedimento, sugerido por Seavey e Liu (2009), faz com que todas as propriedades do dímero cíclico e do ácido aminocapróico utilizadas pelo simulador sejam as mesmas da ϵ -caprolactama, hipótese razoável em função da similaridade entre elas e útil para as

propriedades não conhecidas. No entanto, algumas propriedades foram alteradas manualmente, como pressão de vapor e massa molar.

Todos os componentes além dos dois citados já se encontravam disponíveis no banco de dados do *Aspen Plus*®, e foram apenas renomeados de acordo com a nomenclatura previamente utilizada neste trabalho. Foi também necessário classificar os componentes, no caso, nas categorias convencional, polímero ou segmento. A Tabela 6.1 mostra as informações utilizadas para especificar os componentes no simulador.

Tabela 6.1– Definição dos componentes para simulação no *Aspen Polymer Plus*®.

Nomenclatura	Tipo	Nome do Componente	Fórmula
W	Convencional	Water	H ₂ O
C1	Convencional	Epsilon-Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO
C2	Convencional	Epsilon-Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO
P1	Convencional	Epsilon-Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO
AA	Convencional	Acetic-Acid	C ₂ H ₄ O ₂ -1
NYLON-6	Polímero	Nylon-6	NYLON6
B-ACA	Segmento	Caprolactam-R	C ₆ H ₁₁ NO-R-1
T-NH ₂	Segmento	Caprolactam-E-1	C ₆ H ₁₂ NO-E-1
T-COOH	Segmento	Caprolactam-E-2	C ₆ H ₁₂ NO ₂ -E-1
T-AA	Segmento	Oxyvinyl-E	C ₂ H ₃ O-E-1

Após essa etapa, foi necessário especificar os componentes previamente definidos como segmento de acordo com sua função na molécula: ou seja, grupo terminal (*END*) ou repetitivo (*REPEAT*), vide Tabela 6.2. Também foi definido o mecanismo de polimerização do componente dado como polímero (*NYLON-6*), no caso, a policondensação (*Step-growth*). Com essa seleção, o simulador é capaz de automaticamente fornecer o conjunto de reações que ocorrem por esse mecanismo, sendo necessário inserir manualmente somente as que não fazem parte deste grupo (detalhes no item 6.3.4). Essas especificações foram feitas pelo caminho: *Components > > Polymers > > Characterization*.

Tabela 6.2 – Definição dos segmentos no simulador.

Segmento	Tipo
B-ACA	REPEAT
T-NH2	END
T-COOH	END
T-AA	END

6.3.3 Propriedades físicas e parâmetros

Para o cálculo de propriedades físicas optou-se pelo método PolyNRTL do *Aspen Plus®*, o qual considera o coeficiente de atividade PolyNRTL e a equação de estado Redlich-Kwong para cálculo dos coeficientes de fugacidade da fase vapor (*Properties>>Specifications>>Global Input*).

Como dito anteriormente, P_1 e C_2 não estão no banco de dados, tendo sido atribuído a eles as propriedades da ϵ -caprolactama, porém, algumas propriedades tiveram que ser modificadas para melhor adequação à realidade. Uma delas é a massa molar, cujos valores são conhecidos e se encontram na Tabela 6.3. O caminho utilizado foi *Properties>>Parameters>>PureComponent>>MW*.

Tabela 6.3 – Definição das massas molares dos componentes P_1 e C_2 .

Componente	Massa molar (g/mol)
P_1	131,1742
C_2	226,3180

A outra propriedade a ser alterada é a pressão de vapor (*Properties>>Parameters>>PureComponent>>PLXANT-1*), já que o ácido aminocapróico e o dímero cíclico são considerados não voláteis, enquanto a ϵ -caprolactama é volátil. Utilizou-se a Equação de Antoine Extendida para o cálculo da pressão de vapor, dada pela Equação 6.1. A atribuição dos valores utilizados, disponíveis na Tabela 6.4, fornece uma pressão de vapor aproximadamente igual a

zero para os dois componentes. Dessa forma, assegura-se que tais componentes não evaporem durante o processo, conforme consideração feita durante a modelagem (ver Capítulo 5).

$$\ln P_i^v = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i} \cdot T + C_{5i} \ln T + C_{6i} \cdot T^{C_{7i}} \quad (6.1)$$

Também foi necessário atribuir valores para os parâmetros de interação binária do modelo de coeficientes de atividade PolyNRTL (*Properties>> Parameters>> Binary Interaction>> NRTL-1*). Esses valores, obtidos por Seavey et al. (2003), são apresentados na Tabela 6.5. As equações do modelo PolyNRTL podem ser encontradas no item 5.7 desta dissertação.

Tabela 6.4– Parâmetros de pressão de vapor inseridos no simulador.

Parâmetro	P_1	C_2
C ₁	-40	-40
C ₂	0	0
C ₃	0	0
C ₄	0	0
C ₅	0	0
C ₆	0	0
C ₇	0	0
[T]=K e [P ^v] = atm		

No Capítulo 5 foi apresentado um modelo para a transferência de massa no qual esses parâmetros eram utilizados, no entanto, tal modelo não foi implementado no Aspen Polymer Plus®. Por padrão, ele considera as duas fases em equilíbrio e utiliza-se de cálculos *flash* para mensurar a transferência.

Tabela 6.5 – Parâmetros de interação binária para o modelo de coeficiente de atividade PolyNRTL (temperatura em K).

Componente i	<i>W</i>	<i>W</i>	<i>W</i>	<i>W</i>	<i>CI</i>	<i>CI</i>	<i>CI</i>
Componente j	<i>CI</i>	<i>B-ACA</i>	<i>T-NH2</i>	<i>T-COOH</i>	<i>B-ACA</i>	<i>T-NH2</i>	<i>T-COOH</i>
a_{ij}	-0,313	0	0	0	0	0	0
a_{ji}	0,628	0	0	0	0	0	0
b_{ij}	-15,4	297	297	297	265	265	265
b_{ji}	-13,7	-601	-601	-601	207	207	207
c_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
d_{ij}	0	0	0	0	0	0	0
e_{ij}	0,0495	0	0	0	0	0	0
e_{ji}	-0,0898	0	0	0	0	0	0
f_{ij}	0	0	0	0	0	0	0
f_{ji}	0	0	0	0	0	0	0
$T_{inferior}$	0	0	0	0	0	0	0
$T_{superior}$	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

6.3.4 Reações químicas

Após a definição do fluxograma de processo, componentes, propriedades físicas e das condições operação, a última etapa para o funcionamento do simulador corresponde à inserção das reações no simulador.

Até este capítulo, foram mostrados os parâmetros da taxa de reação direta e da constante de equilíbrio, através dos quais é possível calcular a taxa de reação reversa. No entanto, o Aspen não trabalha com a constante de equilíbrio, de forma que as equações das reações no sentido reverso e seus parâmetros devem ser inseridos separadamente.

A taxa de reação reversa é calculada através da constante de equilíbrio (K_i), em função da entropia (ΔS_i) e entalpia (ΔH_i) da reação. Como o simulador não permite trabalhar diretamente com tais termos, é necessário utilizar os fatores pré-exponenciais (A_i) e as energias de ativação

(E_i) para as reações no sentido reverso. Não se dispondo de tais valores, é necessário obter correlações para o cálculo destes parâmetros.

Sabe-se que a taxa de reação reversa é dada pela Equação 6.2 e a constante de equilíbrio pela Equação 6.3:

$$k'_i = A'_i \exp\left(-\frac{E'_i}{RT}\right) \quad (6.2)$$

$$K_i = \frac{k_i}{k'_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \Delta H_i / T}{R}\right) \quad (6.3)$$

Isolando o termo referente à reação reversa na Equação 6.3, tem-se:

$$k'_i = k_i \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT} - \frac{\Delta S_i}{R}\right) \quad (6.4)$$

A taxa de reação é definida por:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (6.5)$$

Substituindo a equação 6.5 na equação 6.4 e rearranjando os termos, chega-se a:

$$k'_i = A_i \exp\left(-\frac{\Delta S_i}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_i - E_i}{RT}\right) \quad (6.1)$$

Comparando-se as Equações 6.2 e 6.5, é possível deduzir as seguintes relações:

$$A'_i = A_i \exp\left(-\frac{\Delta S_i}{R}\right) \quad (6.2)$$

$$E'_i = E_i^0 - \Delta H_i \quad (6.3)$$

Tais equações podem ser particularizadas para os termos catalisados e não catalisados. Chega-se então às seguintes equações a serem utilizadas para cálculo das constantes das reações reversas:

$$A_i^{0'} = A_i^0 \exp\left(-\frac{\Delta S_i}{R}\right) \quad (6.4)$$

$$A_i^{c'} = A_i^c \exp\left(-\frac{\Delta S_i}{R}\right) \quad (6.5)$$

$$E_i^{0'} = \Delta H_i - E_i^0 \quad (6.6)$$

$$E_i^{c'} = \Delta H_i - E_i^c \quad (6.7)$$

Por exemplo, para a reação de abertura do anel, regida por k_I e K_I , tem-se o seguinte conjunto de parâmetros:

$$A_1^0 = 5,9874 \times 10^5 \text{ kg/mol.h}$$

$$E_1^0 = 8,3234 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$A_1^c = 4,3080 \times 10^7 \text{ kg}^2/\text{mol}^2.\text{h}$$

$$E_1^c = 7,8722 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_1 = 8,0287 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta S_1 = -3,3005 \times 10^1 \text{ J/mol.K}$$

Utilizando-se tais parâmetros nas Equações 6.8 a 6.11, foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros da taxa de reação reversa k'_1 :

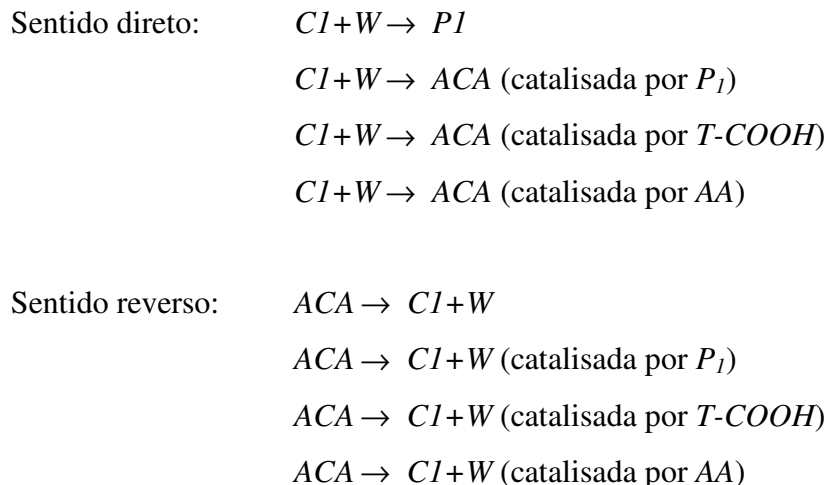
$$A_1^{0'} = 5,9874 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{-33,005}{8,314}\right) = 3,1718 \cdot 10^7 \text{ kg/mol.h} \quad (6.8)$$

$$A_1^{c'} = 4,3080 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{-33,005}{8,314}\right) = 2,2821 \cdot 10^9 \text{ kg}^2/\text{mol}^2.\text{h} \quad (6.9)$$

$$E_1^{0'} = 8,3234 \cdot 10^4 - 8,0287 \cdot 10^3 = 7,5205 \cdot 10^4 \text{ J/mol} \quad (6.10)$$

$$E_i^c = 7,8722 \cdot 10^4 - 8,0287 \cdot 10^3 = 7,0693 \cdot 10^4 \text{ J/mol} \quad (6.11)$$

Outro detalhe considerado na hora de inserir as reações no simulador foi a questão da taxa de reação ser dividida em parte não catalisada e catalisada pelo grupo terminal ácido carboxílico, sendo que existem 3 espécies catalisadoras (P_I , $T\text{-COOH}$ e AA). Para se trabalhar no simulador, cada reação do esquema cinético da Tabela 5.10 teve que ser considerada como oito reações independentes: para cada sentido, uma não catalisada e três catalisadas. Novamente, utilizando-se como exemplo a reação de abertura no anel, foi necessário o seguinte conjunto de reações para representá-la no simulador:



O procedimento de inserção das equações é bem trabalhoso; no entanto, nem todas as reações tiveram que ser adicionadas manualmente, pois o simulador fornece automaticamente parte das reações de polimerização quando especificado o mecanismo. Neste caso, ele foi definido como policondensação, conforme citado no item 6.3.2. Estão inclusas neste grupo as reações de policondensação e de terminação por ácido acético.

Para gerar as reações, o simulador se baseia em informações sobre grupos nucleofílicos ou eletrofílicos nos reagentes, já que as reações de policondensação consistem na reação de um eletrófilo com um nucleófilo. O usuário deve especificar esses grupos de acordo com a classificação do *Polymer Plus*® e identificar em quais componentes eles se encontram e em que quantidade. A descrição dos grupos se encontra na Tabela 6.6, enquanto na Tabela 6.7 temos as

informações utilizadas na simulação (caminho: *Reactions>> Reactions>> NYLON>> Specifications.*)

Tabela 6.6 – Classificação dos grupos funcionais nucleofílicos e eletrofílicos de acordo com o *AspenPolymer Plus®*.

Grupo	Descrição	Casos nos componentes em estudo	Componentes que possuem o grupo.
E-GRP	Grupo eletrofílico que abandona a molécula, pobre em elétrons e terminal.	Hidrogênio da amina terminal, hidrogênio da água.	<i>ACA, T-NH2, W</i>
N-GRP	Grupo nucleofílico que abandona a molécula, rico em elétrons e terminal.	Hidroxila da carboxila terminal, hidroxila da água.	<i>T-COOH, AA, T-AA</i>
EN-GRP	Unidade repetitiva que contém um sítio nucleofílico e um eletrofílico	Nitrogênio rico em elétrons (nucleofílico) e carbono pobre em elétrons (eletrofílico).	<i>B-ACA, T-NH2, P₁, T-COOH</i>
EX-GRP	Modificador eletrofílico que possui apenas um sítio eletrofílico.	Acetato.	<i>AA, T-AA</i>

Tabela 6.7 – Definição da estrutura das espécies químicas no simulador através de seus grupos funcionais.

	T-NH2	T-COOH	B-ACA	ACETATE
	E-GRP	N-GRP	EN-GRP	EX-GRP
<i>T-NH2</i>	1	-	1	-
<i>T-COOH</i>	-	1	1	-
<i>P₁</i>	1	1	1	-
<i>B-ACA</i>	-	-	1	-
<i>W</i>	1	1	-	-
<i>AA</i>	-	1	-	1
<i>T-AA</i>	-	-	-	1

Após definido os grupos nucleofílicos e eletrofílicos, inseriu-se os parâmetros das taxas das reações de policondensação, conforme Tabela 6.8. Utilizou-se inicialmente os dados obtidos por Arai et al. (1981). Tais dados provavelmente deverão ser reestimados para o processo em estudo, devido às suas particularidades inerentes.

Tabela 6.8 – Parâmetros das taxas das reações de policondensação inseridas no simulador.

	Espécie catalisadora	Fator pré-exponencial (kg/mol.h)	Energia de ativação (cal/mol)
Diretas	1 -	$1,894 \times 10^{10}$	23271
	2 P_I	$1,211 \times 10^{10}$	20670
	3 $T-COOH$	$1,211 \times 10^{10}$	20670
	4 AA	$1,211 \times 10^{10}$	20670
Reversas	5 -	$1,178 \times 10^{10}$	29216,8
	6 P_I	$7,534 \times 10^9$	26615,8
	7 $T-COOH$	$7,534 \times 10^9$	26615,8
	8 AA	$7,534 \times 10^9$	26615,8

Com as taxas definidas, foram geradas pelo simulador as reações indicadas na Tabela 6.9. Para cada reação gerada, foram indicadas as taxas de reação correspondentes, de acordo com a Tabela 6.8. Não foram incluídas no modelo as reações de rearranjo e troca de grupos terminais, conforme explicado no item 5.2.

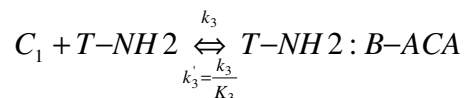
Tabela 6.9 – Reações de policondensação geradas pelo simulador.

	Reação	Estequiometria	Constantes da taxa*
1	Condensação	$T-NH_2 + T-COOH \rightarrow W + B-ACA + B-ACA$	1, 2, 3, 4
2	Condensação	$T-NH_2 + P_I \rightarrow W + B-ACA + T-NH_2$	1, 2, 3, 4
3	Condensação	$T-NH_2 + AA \rightarrow W + B-ACA + T-AA$	1, 2, 3, 4
4	Condensação	$P_I + T-COOH \rightarrow W + T-COOH + B-ACA$	1, 2, 3, 4
5	Condensação	$P_I + P_I \rightarrow W + T-COOH + T-NH_2$	1, 2, 3, 4
6	Condensação	$P_I + AA \rightarrow W + T-COOH + T-AA$	1, 2, 3, 4
7	Condensação Reversa	$W + T-NH_2 + T-COOH \rightarrow P_I + P_I$	5, 6, 7, 8
8	Condensação Reversa	$W + T-NH_2 + B-ACA \rightarrow P_I + T-NH_2$	5, 6, 7, 8
9	Condensação Reversa	$W + B-ACA + T-COOH \rightarrow T-COOH + P_I$	5, 6, 7, 8
10	Condensação Reversa	$W + B-ACA + B-ACA \rightarrow T-COOH + T-NH_2$	5, 6, 7, 8
11	Condensação Reversa	$W + T-AA + T-COOH \rightarrow AA + P_I$	5, 6, 7, 8
12	Condensação Reversa	$W + T-AA + B-ACA \rightarrow AA + T-NH_2$	5, 6, 7, 8

* de acordo com a Tabela 6.8.

Após inseridas as reações de policondensação, foram inseridas as reações restantes, ou seja, as reações de abertura de anel de monômero, poliadição de monômero, abertura de anel de dímero cíclico e poliadição de dímero cíclico. Como citado anteriormente, cada reação no sentido direto e reverso é representada no *Aspen* por 8 reações; no entanto, há uma exceção: a poliadição envolvendo o grupo *T-NH2* no sentido direto requer 12 reações, como será demonstrado a seguir.

A reação para a poliadição do monômero é a seguinte:



A taxa de reação global, previamente deduzida, é dada por:

$$R_7 = k_3[C_1][T-NH2] - k_3'([T-NH2] - [P_1]) \quad (6.16)$$

Como não há como especificar essa subtração na hora de definir a taxa da reação, deve-se separar os termos do lado direito, obtendo-se:

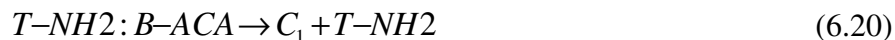
$$\begin{aligned} R_7 &= k_3[C_1][T-NH2] - k_3'[T-NH2] + k_3'[P_1] \\ &= R_{7,1} + R_{7,2} + R_{7,3} \end{aligned} \quad (6.17)$$

Considerando os termos positivos como sentido direto, observa-se que a taxa é composta por dois termos da reação no direto e um no reverso. Para o primeiro termo, tem-se:



$$R_{7,1} = k_3[C_1][T-NH2] \quad (6.19)$$

Para o segundo termo da taxa:



$$-R_{7,2} = k_3'[T-NH2] \quad (6.21)$$

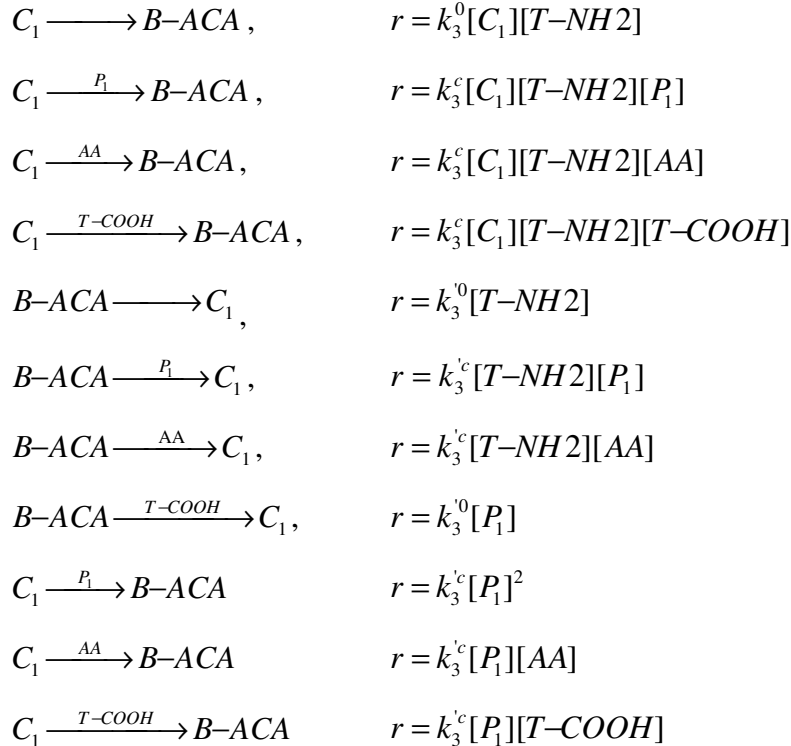
Observa-se que a taxa representa parcialmente a reação reversa, uma vez que nem todo $T-NH2$ está ligado a um grupo $B-ACA$, como no caso do P_1 . A correção é realizada pelo uso de uma terceira reação no sentido direto, à qual corresponde o terceiro termo da taxa:



$$R_{7,3} = k_3'[P_1] \quad (6.23)$$

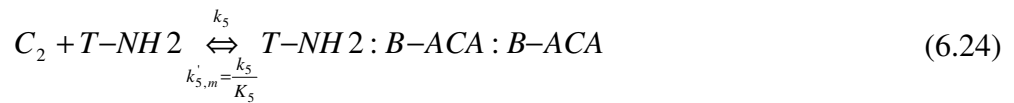
Essa terceira reação não existe, mas seu uso é necessário para garantir o correto cálculo de R_7 no simulador.

Ao final, obtivemos um conjunto de 3 reações com taxas distintas para representar a reação de poliadição de monômero. Como cada uma delas deve ser particularizada para os 4 casos previamente especificados (não catalisado e catalisado por P_1 , AA e $T-COOH$), chega-se ao total de 12 reações e suas taxas:



As equações encontram-se simplificadas em relação às mostradas anteriormente pelo fato de ter sido desconsiderado o grupo $T-NH_2$. Como ele aparecia nos dois lados da equação, podia ser cortado, pois acaba não interferindo no balanço de massa. No momento de inserir as reações, utilizou-se as reações simplificadas sempre que um mesmo grupo aparecia na mesma estequiometria como reagente e produto.

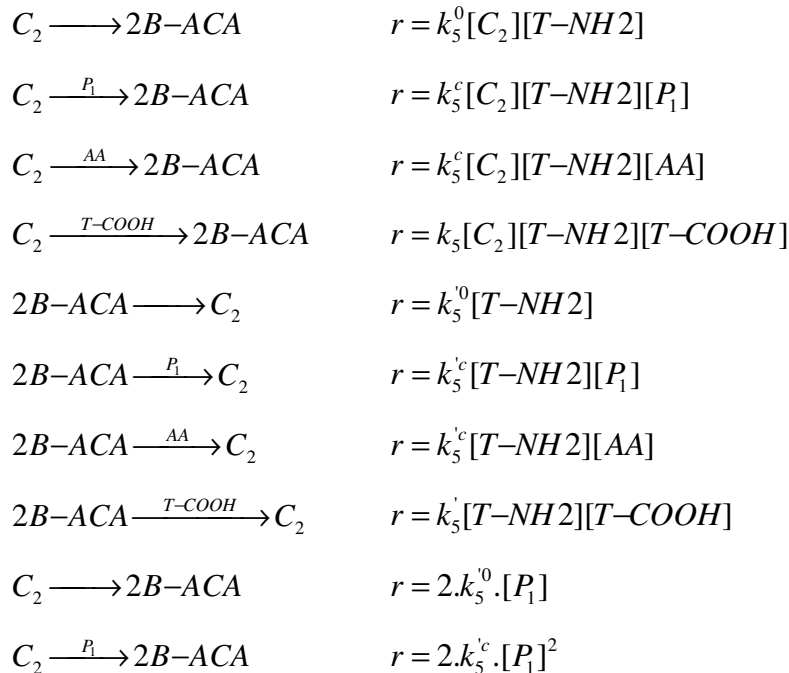
Para a poliadição do dímero cíclico, procedimento semelhante à da poliadição do monômero foi adotado para escrever as reações e suas taxas. A reação é a seguinte:

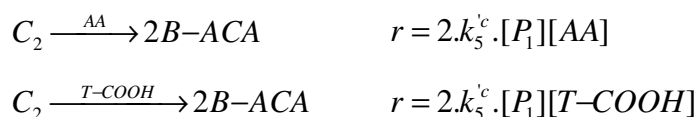


A expressão completa da taxa é expressa por:

$$\begin{aligned} R_{10} &= k_5 [C_2] [T-NH_2] - k'_5 ([T-NH_2] - 2[P_1]) \\ &= k_5 [C_2] [T-NH_2] - k'_5 [T-NH_2] + 2k'_5 [P_1] \end{aligned} \quad (6.25)$$

As reações simplificadas e suas taxas são:





Na Tabela 6.10 encontram-se todas as reações inseridas manualmente no simulador e suas respectivas equações para a taxa de reação. No método dos grupos funcionais, não importa como os segmentos estão ligados entre si e sim a quantidade deles; portanto, nos casos em que estava indicada a ligação, como na molécula $T-NH_2:T-COOH$, desprezou-se a ligação e inseriu-se cada segmento como um componente isolado. Na Tabela 6.11, encontram-se os parâmetros da taxa de reação inseridos para cada equação da Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Reações inseridas manualmente no simulador e expressão para a taxa (reações 1-14).

n	Reagente	Produto	Expressão da Taxa
1	$C_I + W$	$-> P_I$	$k_1^0[C_I][W]$
2	$C_I + W$	$-> P_I$	$k_1^0.[C_I][W][P_I]$
3	$C_I + W$	$-> P_I$	$k_1^0.[C_I][W][T-COOH]$
4	$C_I + W$	$-> P_I$	$k_1^0.[C_I][W][AA]$
5	P_I	$-> C_I + W$	$k_1^0[P_I]$
6	P_I	$-> C_I + W$	$k_1^c[P_I]^2$
7	P_I	$-> C_I + W$	$k_1^c[P_I][T-COOH]$
8	P_I	$-> C_I + W$	$k_1^c[P_I][AA]$
9	$P_I + C_I$	$-> T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^0[C_I][P_I]$
10	$P_I + C_I$	$-> T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^c[C_I][P_I]^2$
11	$P_I + C_I$	$-> T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^c[C_I][P_I][T-COOH]$
12	$P_I + C_I$	$-> T-NH_2 + T-COOH$	$k_3^c[C_I][P_I][AA]$
13	$T-NH_2 + T-COOH$	$-> P_I + C_I$	$k_3^0.[P_I]$
14	$T-NH_2 + T-COOH$	$-> P_I + C_I$	$k_3^c.[P_I]^2$

Tabela 6.10 – Reações inseridas manualmente no simulador e expressão para a taxa (reações 15-36).

n	Reagente		Produto	Expressão da Taxa
15	$T-NH_2 + T-COOH$	->	$P_1 + C_1$	$k_3^c \cdot [P_1][T-COOH]$
16	$T-NH_2 + T-COOH$	->	$P_1 + C_1$	$k_3^c \cdot [P_1][AA]$
17	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^0[C_1][T-NH_2]$
18	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^c[C_1][T-NH_2][P_1]$
19	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^c[C_1][T-NH_2][T-COOH]$
20	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^c[C_1][T-NH_2][AA]$
21	$B-ACA$	->	C_1	$k_3^0[T-NH_2]$
22	$B-ACA$	->	C_1	$k_3^c[T-NH_2][P_1]$
23	$B-ACA$	->	C_1	$k_3^c[T-NH_2][T-COOH]$
24	$B-ACA$	->	C_1	$k_3^c[T-NH_2][AA]$
25	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^0[P_1]$
26	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^c[P_1]^2$
27	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^c[P_1][T-COOH]$
28	C_1	->	$B-ACA$	$k_3^c[P_1][AA]$
29	$C_2 + W$	->	$T-NH_2 + TCOOH$	$k_4^0[C_2][W]$
30	$C_2 + W$	->	$T-NH_2 + TCOOH$	$k_4^c[C_2][W][T-COOH]$
31	$C_2 + W$	->	$T-NH_2 + TCOOH$	$k_4^c[C_2][W]$
32	$C_2 + W$	->	$T-NH_2 + TCOOH$	$k_4^c[C_2][W][AA]$
33	$T-NH_2 + TCOOH$	->	$C_2 + W$	$k_4^0 \cdot [P_1]$
34	$T-NH_2 + TCOOH$	->	$C_2 + W$	$k_4^c \cdot [P_1]^2$
35	$T-NH_2 + TCOOH$	->	$C_2 + W$	$k_4^c \cdot [P_1] \cdot [T-COOH]$
36	$T-NH_2 + TCOOH$	->	$C_2 + W$	$k_4^c \cdot [P_1][AA]$

Tabela 6.10 – Reações inseridas manualmente no simulador e expressão para a taxa (reações 37-56).

n	Reagente	Produto	Expressão da Taxa
37	$P_1 + C_2$	$-> T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^0 [C_2] [P_1]$
38	$P_1 + C_2$	$-> T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^c [C_2] [P_1]^2$
39	$P_1 + C_2$	$-> T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^c [C_2] [P_1] [T-COOH]$
40	$P_1 + C_2$	$-> T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$k_5^c [C_2] [P_1] [AA]$
41	$T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$-> P_1 + C_2$	$k_5^0 . [P_1]$
42	$T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$-> P_1 + C_2$	$k_5^c . [P_1]^2$
43	$T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$-> P_1 + C_2$	$k_5^c . [P_1] [T-COOH]$
44	$T-NH_2+B-ACA+T-COOH$	$-> P_1 + C_2$	$k_5^c . [P_1] [AA]$
45	C_2	$-> 2 B-ACA$	$k_5^0 [C_2] [T-NH_2]$
46	C_2	$-> 2 B-ACA$	$k_5^c [C_2] [T-NH_2] [P_1]$
47	C_2	$-> 2 B-ACA$	$k_5 [C_2] [T-NH_2] [T-COOH]$
48	C_2	$-> 2 B-ACA$	$k_5^c [C_2] [T-NH_2] [AA]$
49	$2 B-ACA$	$-> C_2$	$k_5^0 [T-NH_2]$
50	$2 B-ACA$	$-> C_2$	$k_5^c [T-NH_2] [P_1]$
51	$2 B-ACA$	$-> C_2$	$k_5^c [T-NH_2] [T-COOH]$
24	$2 B-ACA$	$-> C_2$	$k_5^c [T-NH_2] [AA]$
53	C_2	$-> 2B-ACA$	$2.k_5^0 . [P_1]$
54	C_2	$-> 2B-ACA$	$2.k_5^c . [P_1]^2$
55	C_2	$-> 2B-ACA$	$2.k_5^c . [P_1] [T-COOH]$
56	C_2	$-> 2B-ACA$	$2.k_5^c . [P_1] [AA]$

Tabela 6.11– Parâmetros das taxas de reação das reações da Tabela 6.10.

n	A_i (kg/mol.h)	E_i (cal/mol)	n	A_i (kg/mol.h)	E_i (cal/mol)	n	A_i (kg/mol.h)	E_i (cal/mol)
1	5,9874E+05	19880	20	1,6380E+10	20107	39	3,0110E+09	20400
2	4,3080E+07	18806	21	9,4150E+10	26888	40	3,0110E+09	20400
3	4,3080E+07	18806	22	5,3990E+11	24151	41	1,9169E+08	24469
4	4,3080E+07	18806	23	5,3990E+11	24151	42	2,2458E+09	23569
5	3,1660E+07	17962	24	5,3990E+11	24151	43	2,2458E+09	23569
6	2,2780E+09	16888	25	9,4150E+10	26888	44	2,2458E+09	23569
7	2,2780E+09	16888	26	5,3990E+11	24151	45	2,5701E+08	21300
8	2,2780E+09	16888	27	5,3990E+11	24151	46	3,0110E+09	20400
9	2,8560E+09	22845	28	5,3990E+11	24151	47	3,0110E+09	20400
10	1,6380E+10	20107	29	8,5778E+11	42000	48	3,0110E+09	20400
11	1,6380E+10	20107	30	2,3307E+12	37400	49	1,9169E+08	24469
12	1,6380E+10	20107	31	2,3307E+12	37400	50	2,2458E+09	23569
13	9,4150E+10	26888	32	2,3307E+12	37400	51	2,2458E+09	23569
14	5,3990E+11	24151	33	1,2793E+15	51600	52	2,2458E+09	23569
15	5,3990E+11	24151	34	3,4761E+15	47000	53	3,8338E+08	24469
16	5,3990E+11	24151	35	3,4761E+15	47000	54	4,4916E+09	23569
17	2,8560E+09	22845	36	3,4761E+15	47000	55	4,4916E+09	23569
18	1,6380E+10	20107	37	2,5701E+08	21300	56	4,4916E+09	23569
19	1,6380E+10	20107	38	3,0110E+09	20400			

6.3.5 Configuração do reator e suas correntes

Uma vez definidas todas as espécies químicas e reações que ocorrem no reator, foi possível então configurar as correntes e equipamentos. Como visto no item 6.1, o fluxograma deste processo é composto por um reator (*RBatch*) e 3 correntes, uma de alimentação (*ALIM*), outra para saída do produto final (*PRODUTO*) e outra de saída de vapor (*VAPOR*). Para funcionamento do simulador, especificou-se as condições operacionais da corrente de

alimentação e do reator. O fluxo de vapor e as condições da saída de produto são calculados pelo próprio simulador.

Corrente de alimentação

Para a corrente de alimentação, especificou-se a quantidade inicial dos reagentes (W , C_I e AA) e as condições de pressão e temperatura ambientes. Esses valores encontram-se na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 – Informações da corrente de alimentação (*ALIM*).

Composição	
m_{C_I}	1000 g
m_W	32,12 g
m_{AA}	3,2 g
Temperatura	25 °C
Pressão	1 kgf/cm ²

Operação do reator

O reator foi configurado para trabalhar durante 6 horas de reação. No simulador, isso foi realizado definindo-se 6 horas como critério de parada. Considerando-se a descrição do procedimento experimental, foram definidos os perfis de pressão e temperatura conforme indicado nas Tabelas 6.13 e 6.14, respectivamente. Esses perfis podem ser visualizados nas Figuras 6.2 e 6.3.

Tabela 6.13 – Dados inseridos no simulador para a definição do perfil de temperatura.

Tempo (h)	Temperatura (°C)
0	25
1	60
2	150
3	260

Tabela 6.14– Dados inseridos no simulador para a definição do perfil de pressão.

Tempo (h)	Pressão (kgf/cm ²)
0	1
1	1
2	5
3,5	5
5	0,5

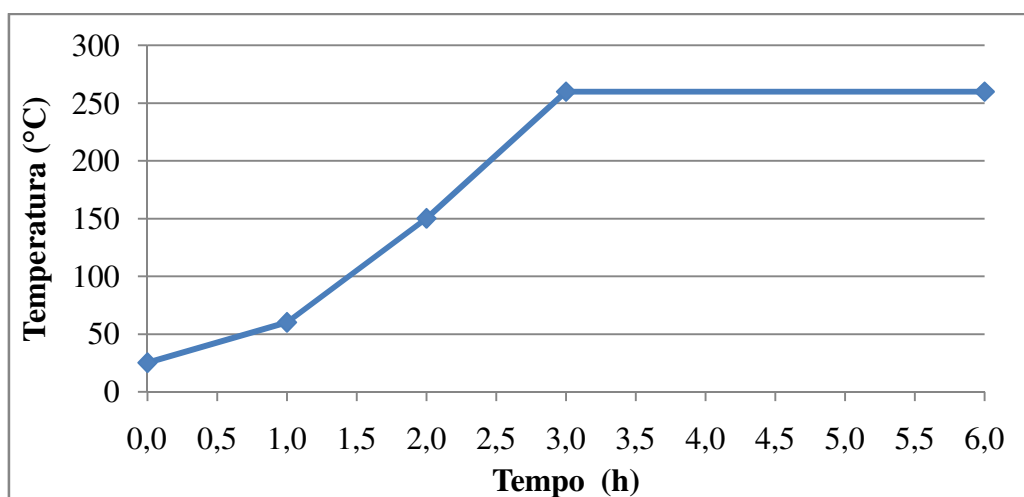


Figura 6.2–Perfil de temperatura implementado no simulador.

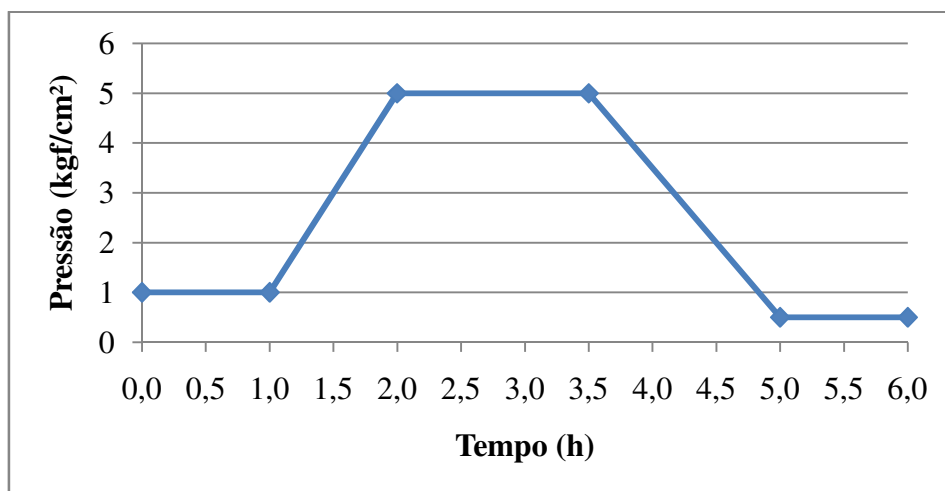


Figura 6.3– Perfil de pressão implementado no simulador.

6.4 Análise de sensibilidade das variáveis de processo

Após a implementação do modelo no simulador, foi realizado um estudo para avaliar a influência das variáveis no produto final. Os resultados são apresentados no artigo intitulado “*Simulation and Application of Response Surface Methodology to a Nylon-6 Hydrolytic Polymerization in a Semi-batch Reactor*”, submetido para publicação e que se encontra atualmente em processo de revisão.

Tal estudo apresenta a metodologia de planejamento experimental combinada à simulação computacional para correlacionar a influência das condições operacionais e da carga inicial de reagentes na massa molecular média numérica e na conversão de monômero para o caso da polimerização hidrolítica do nylon-6 em reator semi-batelada. Foram avaliados o perfil de pressão, a temperatura de reação e a proporção dos reagentes na alimentação. O planejamento experimental foi utilizado para selecionar as variáveis mais significativas estatisticamente e também para o desenvolvimento de modelos preditivos confiáveis para cada resposta. O uso combinado dos modelos pode ser aplicado na otimização do processo, através do uso da massa molar média numérica (M_n) e da conversão de monômero (X_{Cl}) como funções objetivo. Gráficos de superfícies de resposta foram obtidos, permitindo assim a visualização do comportamento das respostas com relação a alterações nas variáveis independente e, portanto, a identificação de tendências ótimas.

O estudo demonstrou que tal metodologia pode ser aplicada na otimização de processos complexos tais como a polimerização hidrolítica do nylon-6. Esta polimerização possui diversas reações paralelas acontecendo simultaneamente as quais são sensíveis aos diferentes perfis de pressão e temperatura aplicados. Tal avaliação é interessante, uma vez que tais perfis são necessários realizar as diversas etapas da polimerização e possuem impacto significativo nas características do produto e, conseqüentemente, em suas aplicações.

Maiores detalhes podem ser encontrados no Anexo I, no qual é disponibilizado o artigo completo.

6.5 Ajuste de parâmetros

Neste item, são apresentadas a seleção e ajuste dos parâmetros cinéticos mais significativos para o processo, considerando-se como respostas a massa molar média numérica (M_n) e a conversão de ε -caprolactama (X_{CI}) para a validação do simulador. Toda a análise estatística foi realizada com o uso do *software STATISTICA* (versão 7.0).

A metodologia utilizada foi a seguinte:

- seleção dos parâmetros mais significativos via planejamento experimental;
- obtenção de modelos estatísticos para M_n e X_{CI} em função das variáveis selecionadas;
- aplicação dos modelos estatísticos para representação da função objetivo na Programação Quadrática Sequencial (SQP), visando à otimização do conjunto de valores dos parâmetros cinéticos, tal que o resultado da simulação coincida com o resultado experimental;
- uso dos parâmetros ótimos encontrados no simulador e comparação com resultados experimentais.

6.5.1 Seleção dos parâmetros cinéticos

O esquema cinético da polimerização do nylon-6 utilizado neste trabalho contém cinco constantes da taxa de reação: k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 . Cada constante da taxa é calculada pela seguinte equação:

$$k_i = k_i^0 + k_i^c \cdot [-COOH] = A_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \cdot \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) \cdot [-COOH] \quad (i=1,2,\dots,5); \quad (6.26)$$

As constantes reversas são calculadas através da constante de equilíbrio, K_i , obtida pela equação 6.27:

$$K_i^j = \frac{k_i^j}{k_i'^j} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \frac{\Delta H_i}{T}}{R}\right) \quad (i = 1, 2, \dots, 5; j = 0, c) \quad (6.27)$$

Analisando as equações 6.26 e 6.27, observa-se que, para cada i , são necessários 6 parâmetros cinéticos para definir as constantes das taxas de reação: $A^0, A^c, E^0, E^c, \Delta S$ e ΔH . Dessa forma, são necessários 30 parâmetros cinéticos para que possam ser definidas as constantes das taxas de reação k_i e k'_i . Por ser uma quantidade muito elevada de parâmetros, optou-se pelo ajuste apenas daqueles que fossem mais significativos à massa molar média numérica (M_n) e à conversão de monômero (X_{CI}). Essa análise foi realizada através de planejamento experimental de 2 níveis, sendo os resultados obtidos por simulação.

Por limitações do *software STATISTICA* para representar a nomenclatura na formatação apresentada até o momento, será utilizada uma nomenclatura simplificada na análise estatística, de acordo com Tabela 6.15.

Tabela 6.15 – Nomenclatura simplificada utilizada para a análise estatística.

Parâmetro	Nomenclatura	
	Padrão	Simplificada
Fator pré-exponencial da reação não catalisada	A_i^0	$A0i$
Fator pré-exponencial catalisado	A_i^c	AcI
Energia de ativação para a reação i não catalisada	E_i^0	$E0i$
Energia de ativação para a reação i catalisada	E_i^c	Eci
Variação de entalpia da reação i	ΔH_i	Hi
Variação de entropia da reação i	ΔS_i	Si

O planejamento experimental é um procedimento estatístico que permite avaliar quantitativamente a influência dos fatores nas respostas. Para representá-los, utiliza-se a notação l^{k-p} , onde l é o número de níveis investigados para cada fator, k é o número de fatores a serem

avaliados e p é o tamanho da fração do fatorial completo a ser utilizado (quando aplicável). Tal notação indica o total de ensaios a serem realizados (Montgomery, 2001).

O planejamento fatorial completo tem o inconveniente de exigir a obtenção de muitos pontos quando se trabalha com um número elevado de fatores, uma vez que a quantidade requerida aumenta exponencialmente com o número de variáveis envolvidas. Quando o intuito é apenas trabalhar na seleção de variáveis, é possível trabalhar com planejamentos do tipo fatorial fracionário ou de Plackett-Burman. Neste caso, eles permitem obter quase o mesmo resultado que um planejamento do tipo fatorial completo, porém, com apenas uma fração da quantidade de ensaios deste. Verifica-se neles uma perda de informações sobre interações de ordens maiores, dependendo da resolução; no entanto, tais interações costumam ser de difícil interpretação e costumam não ser significantes. A resolução indica a habilidade do planejamento para distinguir efeitos principais e de ordens menores uns dos outros.

Para esta etapa inicial, optou-se pelo planejamento de Plackett-Burman com quantidade de ensaios $N=36$. Esse tipo de planejamento é considerado saturado e permite estudar até $N-1$ fatores. A escolha feita atende a uma recomendação de que, mesmo que o planejamento aceite $N-1$ fatores, é aconselhável trabalhar com no máximo $N-4$ variáveis reais. Neste caso, as variáveis não utilizadas são tratadas como inertes (*dummy variables*) e podem ser utilizadas para análise do erro. Para 30 fatores e 36 ensaios, sobraram 5 graus de liberdade (v) para serem utilizados na análise do erro.

Na Tabela 6.16 encontram-se os parâmetros a serem avaliados e os valores adquiridos por eles em cada nível do planejamento. Para os valores do ponto central, optou-se por dados da literatura (Arai et al., 1981). A escolha para a variação entre o nível 0 e os níveis +1 e -1 é de $\pm 5\%$. A intenção inicial era trabalhar com variações maiores, porém, sempre ocorriam problemas de convergência e, havendo tantas variáveis, era impossível determinar as responsáveis pelo problema. Assim sendo, reduziu-se essa proporção simultaneamente para todas as variáveis até que se encontrasse um valor que não apresentasse problemas na simulação. Chegou-se então aos 5% utilizados.

A matriz de planejamento utilizada e resultados para cada ponto encontram-se no Apêndice II. Com os resultados da matriz de planejamento, foi realizada a análise considerando-se nível de confiança de 95%. Este valor é considerado padrão para uso em engenharia e que será utilizado em todas as análises estatísticas deste trabalho.

Tabela 6.16– Valores por nível dos parâmetros do planejamento Plackett-Burman.

	-1	0	+1
A_1^0	5,9875E+05	5,6880E+05	6,2868E+05
E_1^0	1,9880E+04	1,8886E+04	2,0874E+04
A_3^c	4,3074E+07	4,0926E+07	4,5234E+07
E_1^c	1,8802E+04	1,7862E+04	1,9742E+04
ΔS_1	-7,8831E+00	-7,4890E+00	-8,2773E+00
ΔH_1	1,9176E+03	1,8217E+03	2,0135E+03
A_2^0	1,8942E+10	1,7993E+10	1,9887E+10
E_2^0	2,3271E+04	2,2107E+04	2,4435E+04
A_2^c	1,2114E+10	1,1505E+10	1,2716E+10
E_2^c	2,0666E+04	1,9637E+04	2,1704E+04
ΔS_2	9,4356E-01	8,9638E-01	9,9074E-01
ΔH_2	-5,9446E+03	-5,6474E+03	-6,2419E+03
A_3^0	2,8558E+09	2,7132E+09	2,9988E+09
E_3^0	2,2845E+04	2,1703E+04	2,3987E+04
A_3^c	1,6377E+10	1,5561E+10	1,7199E+10
E_3^c	2,0103E+04	1,9102E+04	2,1112E+04
ΔS_3	-6,9444E+00	-6,5972E+00	-7,2917E+00
ΔH_3	-4,0429E+03	-3,8408E+03	-4,2451E+03
A_4^0	8,5777E+11	8,1489E+11	9,0067E+11
E_4^0	4,2001E+04	3,9900E+04	4,4100E+04
A_4^c	2,3307E+12	2,2142E+12	2,4472E+12
E_4^c	3,7394E+04	3,5530E+04	3,9270E+04
ΔS_4	-1,4517E+01	-1,3791E+01	-1,5243E+01
ΔH_4	-9,5983E+03	-9,1184E+03	-1,0078E+04
A_5^0	2,5701E+08	2,4416E+08	2,6986E+08
E_5^0	2,1300E+04	2,0235E+04	2,2365E+04
A_5^c	3,0110E+09	2,8605E+09	3,1616E+09
E_5^c	2,0396E+04	1,9380E+04	2,1420E+04
ΔS_5	5,8255E-01	5,5342E-01	6,1167E-01
ΔH_5	-3,1685E+03	-3,0101E+03	-3,3270E+03

Para visualizar as variáveis estatisticamente significativas, utilizou-se o gráfico Pareto. Cada barra no gráfico fornece uma medida do efeito da variável no valor da resposta observada. O valor indicado ao lado da barra corresponde a t , que é o valor do efeito dividido pelo desvio padrão. A linha vertical tracejada é o limiar de significância e indica o valor mínimo de t que a variável deve possuir para que possa ser considerada significativa no nível de confiança utilizado. Dessa forma, barras cujo comprimento ultrapassa a linha vertical são consideradas significativas.

Nas Figuras 6.4 e 6.5, tem-se os gráficos Pareto para M_n e X_{CI} como resposta, respectivamente.

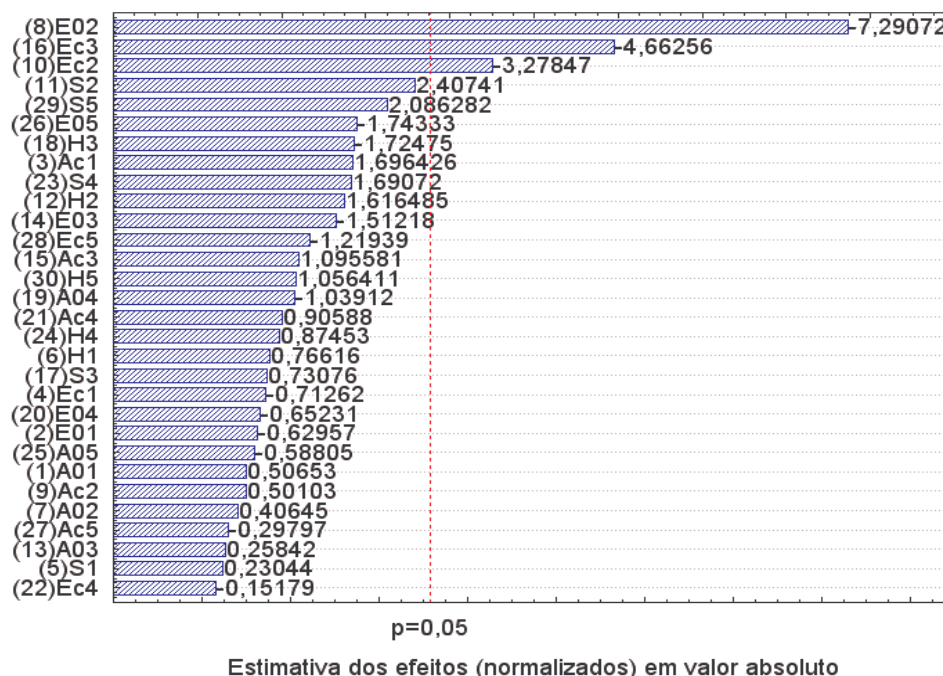


Figura 6.4 – Gráfico Pareto do planejamento Plackett-Burman considerando M_n como resposta (nível de confiança = 95%).

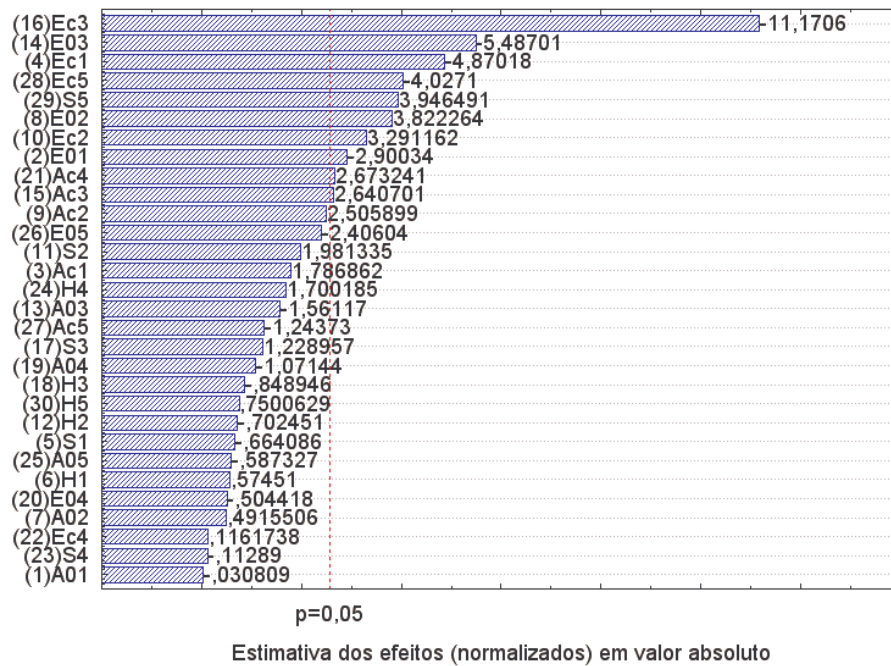


Figura 6.5 – Gráfico Pareto do planejamento Plackett-Burman considerando X_{CI} como resposta (nível de confiança = 95%).

Pode-se observar pelas Figuras 6.4 e 6.5 que 3 fatores foram significativos na análise que considera M_n como resposta, enquanto que, para a conversão, obteve-se 10 fatores. Os resultados encontram-se na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 – Variáveis significativas de acordo com o planejamento Plackett-Burman.

Resposta	Variáveis significativas
M_n	E_2^0, E_2^c, E_3^c
X_{CI}	$E_1^0, E_1^c, E_2^0, E_2^c, A_3^c, E_3^0, E_3^c, A_4^c, E_5^c, S_5$

O ajuste dos valores dos parâmetros será realizado por meio de um processo de otimização multi-objetivo, no qual serão utilizados modelos simplificados das duas respostas analisadas. A obtenção desses modelos se dá pela realização de planejamentos fatoriais completos. Com 3 fatores é possível obter o modelo simplificado para se trabalhar na otimização

dos parâmetros, porém, 10 é uma quantidade muito elevada para se trabalhar, por exigir a obtenção de muitos pontos (1025 no total). Ao invés de selecionar arbitrariamente uma quantidade de fatores para se trabalhar no modelo de conversão, optou-se por realizar outro planejamento fatorial fracionário (2^{10-5}) com o conjunto de 10 fatores pré-selecionados no primeiro planejamento, analisando-se apenas X_{CI} como resposta. Dessa forma, serão utilizadas no modelo apenas as variáveis significativas dentro do conjunto pré-selecionado.

Tabela 6.18 – Planejamento Fatorial Fracionário 2^{10-5} (pontos 1-28).

	E_1^0	E_1^c	E_2^0	E_2^c	E_3^0	A_3^c	E_3^c	A_4^c	E_5^c	ΔS_5	M_n	X_{CI}
1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	6740,99	0,7395
2	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	8293,22	0,9264
3	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	8461,43	0,9193
4	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	5750,30	0,6029
5	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	7577,83	0,9268
6	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	5832,65	0,7491
7	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	5422,53	0,6506
8	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	7726,63	0,9222
9	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	6127,42	0,7933
10	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	7620,39	0,9273
11	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	7646,04	0,9252
12	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	5428,41	0,6697
13	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	5760,61	0,9273
14	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	4389,31	0,8759
15	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	4483,02	0,7953
16	1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	6300,76	0,9269
17	-1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	8351,62	0,9265
18	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	5178,12	0,5580
19	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	2696,37	0,2359
20	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	8427,65	0,9192
21	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	5001,29	0,6263
22	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	7659,76	0,9265
23	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	7741,05	0,9234
24	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	3838,09	0,4513
25	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	7694,55	0,9271
26	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	5532,56	0,7166
27	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	3341,86	0,3690
28	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	7698,20	0,9210

Tabela 6.19- Planejamento Fatorial Fracionário 2^{10-5} (pontos 29-32).

	E_1^0	E_1^c	E_2^0	E_2^c	E_3^0	A_3^c	E_3^c	A_4^c	E_5^c	ΔS_5	M_n	X_{Cl}
29	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	4474,94	0,8551
30	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	5632,60	0,9273
31	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	6010,56	0,9268
32	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4030,70	0,7483

Nas Tabelas 6.18 e 6.19 encontram-se os resultados do planejamento 2^{10-5} . Os valores das variáveis em cada nível são os mesmos utilizados no planejamento Plackett-Burman.

Na Figura 6.6 encontra-se o gráfico Pareto do planejamento 2^{10-5} . Pode-se observar que apenas 3 variáveis foram consideradas estatisticamente significativas para X_{Cl} , são elas: E_1^c , E_3^0 e E_3^c .

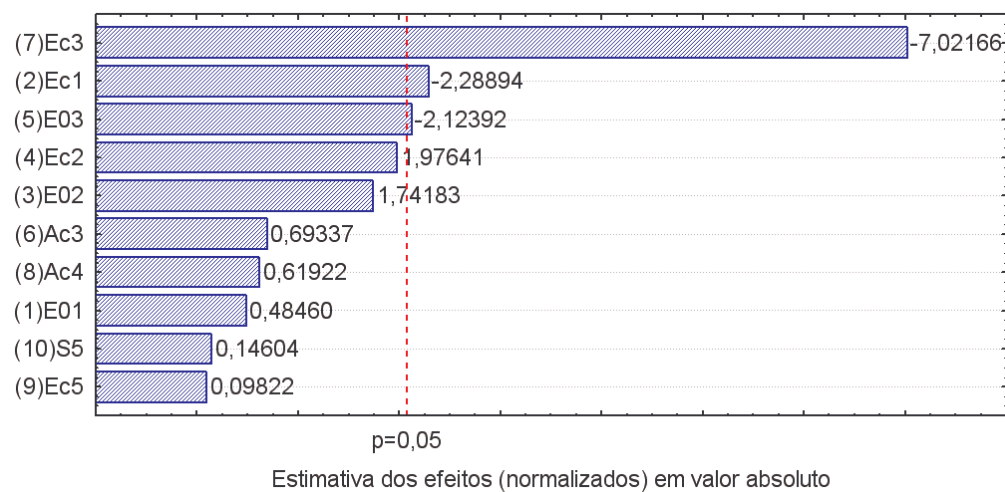


Figura 6.6 – Gráfico Pareto do planejamento 2^{10-5} (X_{Cl} como resposta).

6.5.2 Obtenção de modelos simplificados para uso no ajuste de parâmetros.

6.5.2.1 Configuração do simulador para obtenção do modelo

Na seleção dos parâmetros, utilizou-se o modelo padrão de perfil de pressão e temperatura (ver item 6.3.5), uma vez que a análise era mais qualitativa do que quantitativa e perfis mais

simples tendem a apresentar menos problemas de convergência. No entanto, para fins de validação, é importante que os modelos para X_{Cl} e M_n sejam obtidos simulando-se do modo mais próximo possível as condições de processo em que foi obtida a amostra a ser utilizada na validação. Portanto, foram inseridos no simulador perfis de pressão e de temperatura ponto a ponto, conforme dados experimentais da amostra. Nas Tabelas 6.20 e 6.21 encontram-se os dados inseridos no simulador para definição dos perfis de temperatura e pressão.

Tabela 6.20 – Dados inseridos no simulador para definição dos perfis de temperatura e pressão visando simular condições reais de processo.

Tempo	Pressão	Temperatura	Tempo	Pressão	Temperatura
(h)	(kgf/cm²)	(°C)	(h)	(kgf/cm²)	(°C)
0,00	1,0	33	2,65	5,0	225
0,20	1,0	52	2,82	5,0	234
0,33	1,0	55	2,98	5,0	239
0,50	1,0	56	3,15	5,0	242
0,67	1,0	59	3,32	5,0	242
0,83	1,0	64	3,48	5,0	237
1,00	1,0	72	3,65	5,0	234
1,17	1,0	81	3,82	5,0	228
1,33	1,0	90	3,98	5,0	227
1,50	2,2	97	4,15	5,0	227
1,67	2,2	106	4,32	5,0	227
1,83	4,0	106	4,62	4,0	230
2,00	4,6	142	4,87	3,0	232
2,17	5,0	173	5,12	2,0	233
2,32	5,0	198	5,37	1,0	235
2,48	5,0	214	5,70	0,5	217

As Figuras 6.7 e 6.8 apresentam a comparação entre os perfis de temperatura e pressão experimentais e obtidos pela simulação (ponto central). Observa-se uma boa concordância entre o experimental e o simulado, com exceção de um pequeno trecho entre 3,5 e 4,3, no qual a temperatura calculada pelo simulador encontra-se pouco acima da real.

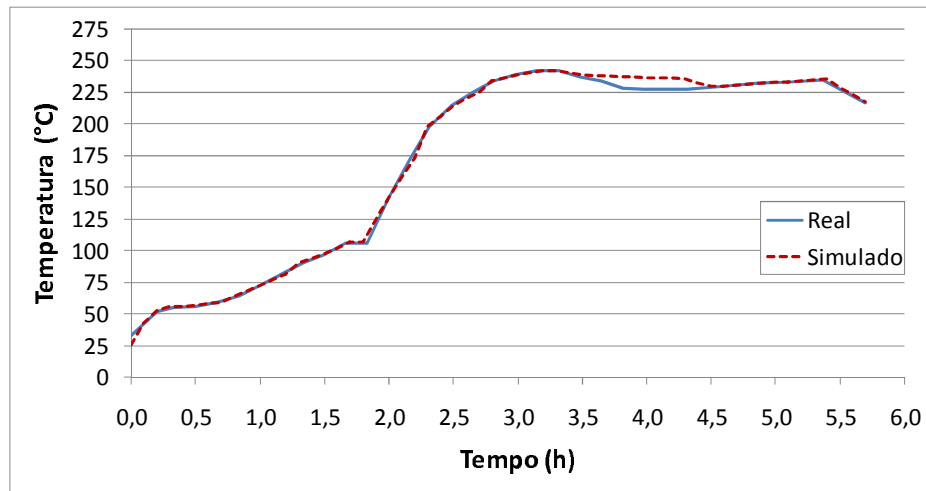


Figura 6.7– Comparação entre perfis de temperatura experimental e simulado.

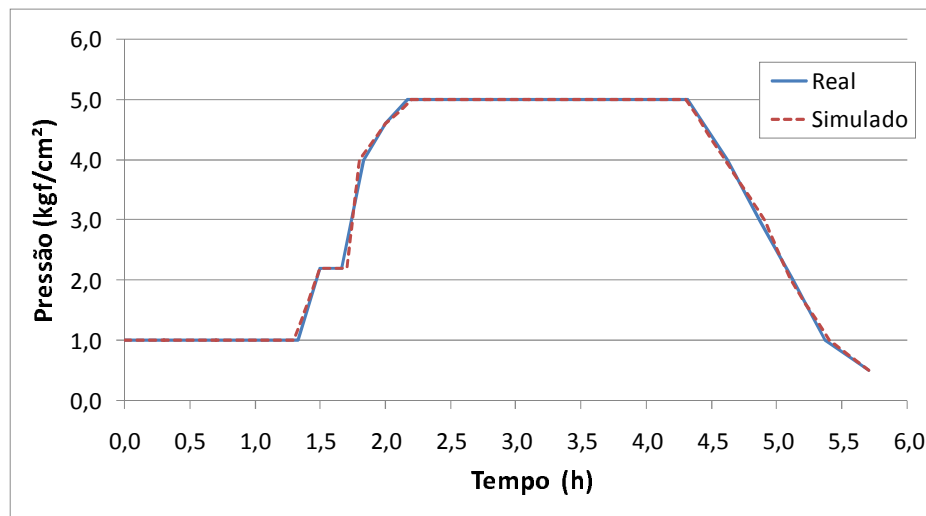


Figura 6.8 – Comparação entre os perfis de pressão experimental e simulado.

6.5.2.2 Obtenção do modelo para M_n

Para a obtenção do modelo simplificado para M_n , foi realizado um planejamento fatorial composto central (ou estrela) com as variáveis: E_2^0, E_2^c e E_3^c . Optou-se por este tipo de planejamento por permitir a obtenção de modelos de segundo grau, caso seja necessário.

No planejamento composto central, acrescenta-se ao planejamento inicial um planejamento rotacionado 45° , com relação à orientação original. Os novos pontos devem se

localizar, em notação codificada, a uma distância $\alpha = (2^n)^{1/4}$ do ponto central, sendo n o número de variáveis. No caso em estudo, são 3 o número de variáveis, portanto $\alpha = 1,682$.

Foram coletados 15 pontos no total: 8 do planejamento fatorial de 2 níveis (2^3), 6 em estrela e 1 ponto central. Quando se trabalha com planejamento estrela, é comum a repetição no ponto central para a estimativa do erro; no entanto, tal procedimento não foi adotado pela impossibilidade de se obter erros experimentais na simulação. Os valores das variáveis correspondentes aos níveis deste planejamento encontram-se na Tabela 6.21. Para este planejamento, optou-se por uma variação de 15% entre os níveis 0 e 1. A maior amplitude garante que o valor experimental será atendido pelo modelo.

Tabela 6.21 – Níveis utilizados no planejamento composto central para obtenção do modelo de Mn ($[E_i^j]$ = cal/mol).

Nível	-1,682	-1	0	1	1,682
E_2^0	17400	19780	23271	26762	29142
E_2^c	15452	17566	20666	23766	25880
E_3^c	15031	17088	20103	23119	25175

Para o cálculo dos pontos em estrela, utilizou-se a fórmula dada pela equação 6.28, onde $V(i)$ é o valor real da variável no nível i e n é o nível cujo valor de variável se deseja calcular.

$$\frac{V(1) - V(0)}{1 - 0} = \frac{V(n) - V(0)}{n - 0} \Rightarrow V(n) = [V(1) - V(0)] \cdot n + V(0) \quad (6.28)$$

Na Tabela 6.2, encontram-se os resultados do planejamento composto central 2^3 . Após a obtenção dos pontos, havia duas possibilidades a serem utilizadas para a obtenção do modelo: considerar os coeficientes de todos os efeitos estudados (completo) ou somente os daqueles estatisticamente significativos. Como não existe consenso na literatura sobre qual a escolha mais adequada, optou-se então por analisar os dois modelos antes de selecionar o mais adequado.

Tabela 6.22– Planejamento estrela 2^3 para obtenção de modelo de M_n .

	E_2^0	E_2^c	E_3^c	M_n
1	-1,000	-1,000	-1,000	11502
2	-1,000	-1,000	1,000	1522
3	-1,000	1,000	-1,000	11323
4	-1,000	1,000	1,000	1367
5	1,000	-1,000	-1,000	10363
6	1,000	-1,000	1,000	1394
7	1,000	1,000	-1,000	7977
8	1,000	1,000	1,000	1381
9	-1,682	0,000	0,000	6744
10	1,682	0,000	0,000	5849
11	0,000	-1,682	0,000	8112
12	0,000	1,682	0,000	5037
13	0,000	0,000	-1,682	8346
14	0,000	0,000	1,682	1096
15	0,000	0,000	0,000	6424

Na Tabela 6.23, encontram-se os resultados da análise que considera todos os fatores no modelo. Os índices L e Q entre parênteses indicam se o parâmetro é linear ou quadrático, respectivamente.

Para obter o modelo simplificado apenas com variáveis significativas, analisou-se inicialmente o gráfico Pareto (Figura 6.9).

Para a seleção do conjunto final de parâmetros a serem trabalhados no modelo, foi realizada a eliminação dos fatores menos significativos até que todos os que sobrassem no modelo fossem significativos. Optou-se por este procedimento ao invés de considerar de imediato apenas o que aparece como significativo no gráfico Pareto porque os fatores excluídos acabam contabilizando no cálculo do erro e, em alguns casos, um fator que constava como não significativo pode acabar se tornando significativo. Ao final, o único fator considerado significativo após foi $E_3^c(L)$. Na Tabela 6.24 temos a análise do planejamento considerando apenas estes fator.

Tabela 6.23 – Resultados para a análise do planejamento estrela 2^3 para obtenção do modelo para M_n .

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t(5)	p	Coeficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	6459,00	1698,102	3,80366	0,012581	6459,0044	1698,1015
(1) E_2^0 (L)	-893,67	924,401	-0,96675	0,378069	-446,8329	462,2003
E_2^0 (Q)	-187,42	1388,533	-0,13498	0,897895	-93,7105	694,2667
(2) E_2^c (L)	-1157,65	924,401	-1,25232	0,265837	-578,8250	462,2003
E_2^c (Q)	9,17	1388,533	0,00660	0,994987	4,5845	694,2667
(3) E_3^c (L)	-7273,46	924,401	-7,86830	0,000533	-3636,7320	462,2003
E_3^c (Q)	-887,31	1388,533	-0,63903	0,550926	-443,6566	694,2667
1L x 2L	-516,19	1207,788	-0,42739	0,686879	-258,0957	603,8939
1L x 3L	1092,55	1207,788	0,90459	0,407156	546,2754	603,8939
2L x 3L	599,20	1207,788	0,49611	0,640853	299,5977	603,8939

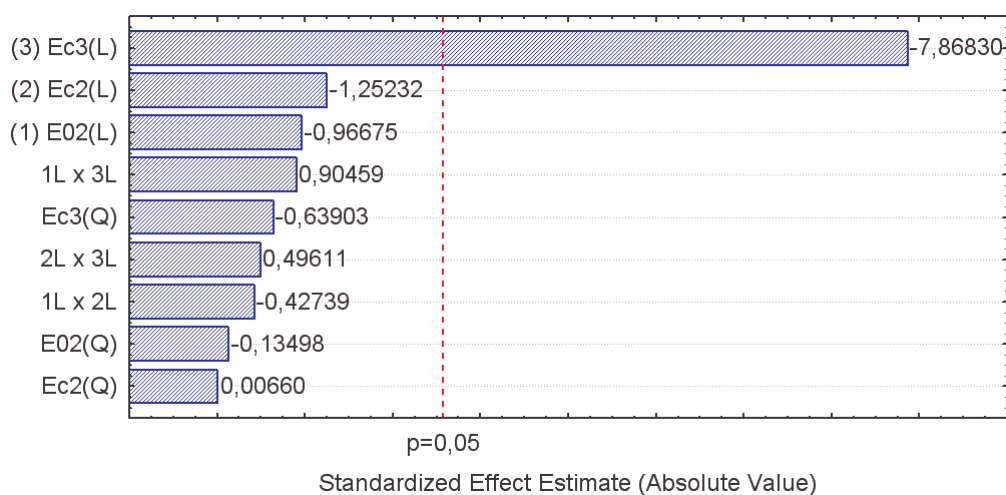


Figura 6.9 – Gráfico Pareto do composto central com M_n como resposta.

Tabela 6.24 – Resultados do planejamento composto central para M_n : parâmetros significativos.

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t(5)	p	Coeficiente	$\sigma_{\text{coeficiente}}$
Média	5973,93	375,9408	15,89061	0,000000	5973,93	375,9408
E_3^c (L)	-7273,46	787,9883	-9,23042	0,000000	-3636,73	393,9942

Nas equações 6.29 e 6.30 têm-se, respectivamente, os modelos para M_n completo e somente com os fatores significativos. As variáveis independentes no modelo encontram-se em sua forma codificada.

$$\begin{aligned}
 M_n = & 6459,0044 - 446,8329 \times E_2^0 - 93,7105 \times (E_2^0)^2 - \\
 & - 575,8250 \times E_2^c + 4,5845 \times (E_2^c)^2 - 3636,7320 \times E_3^c - \\
 & - 443,6566 \times (E_2^c)^2 - 258,0957 \times E_2^0 \times E_2^c + \\
 & + 546,2754 \times E_2^0 \times E_3^c + 299,5977 \times E_2^c \times E_3^c
 \end{aligned} \quad (6.29)$$

$$M_n = 5973,93 - 3636,73 \times E_3^c \quad (6.30)$$

Para verificar se a regressão dos modelos foi estatisticamente significativa, realizou-se a análise de variância (ANOVA), cujos resultados encontram-se nas Tabelas 6.25 e 6.26.

Tabela 6.25– Análise de variância (ANOVA) para M_n : modelo completo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	$F_{calculado}$	$\frac{F_{calculado}}{F_{9,5,95\%}}$
Regressão	193595218	9	21510580		
Residual	14587512	5	2917502	7,373	1,5
Total	208182730	14			

$R^2 = 0,9299$; $F_{9,5(95\%)} = 4,772$ (tabelado)

Tabela 6.26 – Análise de variância (ANOVA) para M_n : modelo somente com variáveis significativas.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	$F_{calculado}$	$\frac{F_{calculado}}{F_{1,13,95\%}}$
Regressão	180623088	1	180623088		
Residual	27559642	13	2119972	85,200	18,03
Total	208182730	14			

$R^2 = 0,8676$, $F_{1,13(95\%)} = 4,667$ (tabelado)

Com relação ao coeficiente de correlação (R^2), observa-se que o modelo completo possui o melhor valor, apesar de nenhum dos dois modelos terem obtido um valor muito elevado. O R^2 indica o quanto da variação da variável de resposta é explicada pela variância das variáveis independentes, quanto mais próximo da unidade, melhor é o ajuste do modelo.

Outra análise possível é a do teste F . A variável estatística a ser testada, $F_{\text{calculado}}$, é obtida por:

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{\text{Regressão}}}{MQ_{\text{resíduos}}} \quad (6.31)$$

Esse valor deve ser comparado a um valor tabelado $F_{p-1, n-p, \alpha}$, no qual α é o nível de confiança (95% neste caso), n é o número de pontos e p a quantidade de parâmetros do modelo. Estatisticamente, a razão $F_{\text{calculado}}/F_{p-1, n-p, \alpha}$ maior do que 1 indica que há 95% de chances de que o modelo seja significativo, sendo ideal que essa razão tenha valores elevados. No caso do modelo completo, o valor obtido foi de 1,5, um valor baixo, mas que não o invalida. Melhor resultado foi obtido para o segundo modelo, no qual a razão encontrada foi de 18,3.

A Figura 6.10 permite visualizar uma comparação entre os valores calculados pelo modelo completo e os observados pela simulação. Apesar do baixo valor obtido no teste F , observa-se um ajuste razoável para a maioria da faixa estudada. Verifica-se também que neste modelo os erros estão distribuídos de forma aleatória, o que é desejável.

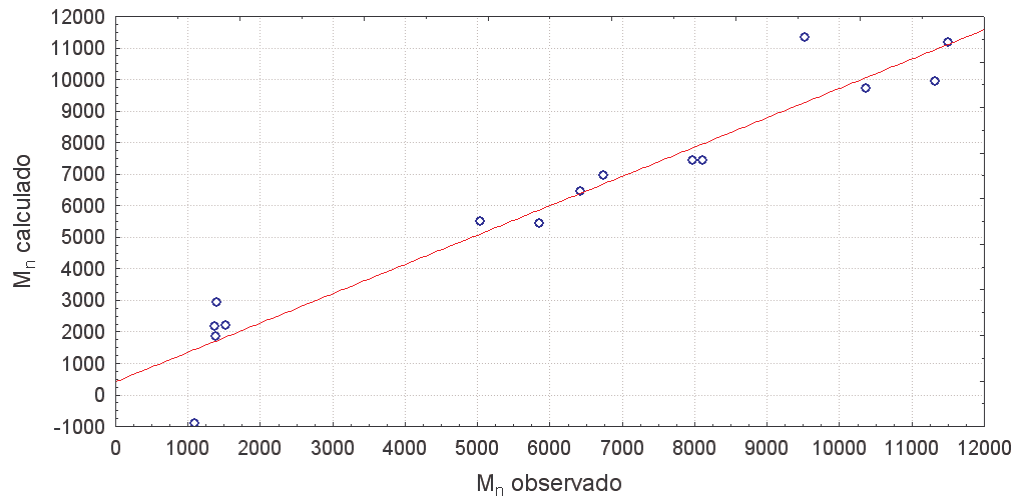


Figura 6.10 – Valores de M_n previstos versus observados considerando modelo completo.

Na Figura 6.11 observa-se uma comparação entre os valores calculados pelo modelo somente com variáveis significativas e os obtidos pela simulação. Observa-se que o ajuste é pior do que o modelo anterior e também que o erro não aparenta ser aleatório, o que o torna este modelo inadequado para aplicação.

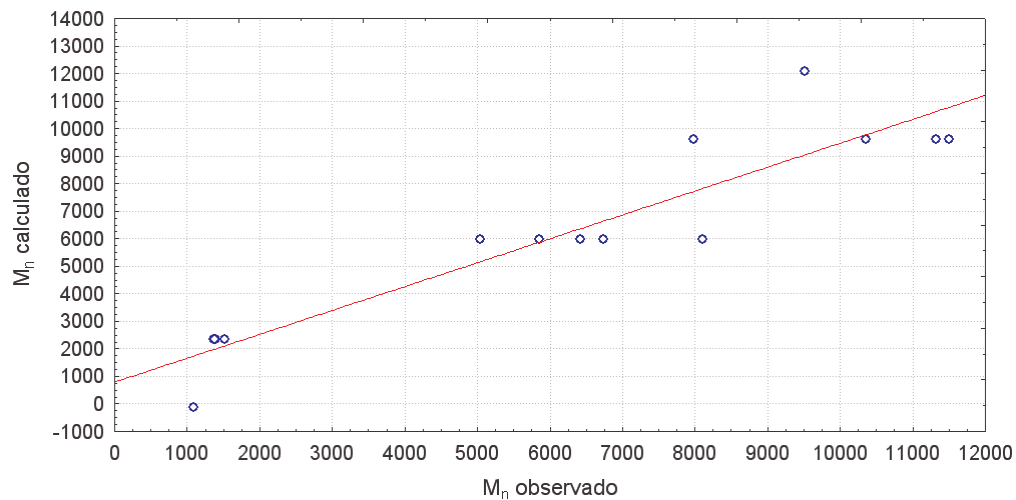


Figura 6.11 – Valores de M_n previstos versus observados considerando apenas fatores significativos no modelo.

Após a análise, optou-se por utilizar o modelo completo para a realização do ajuste de parâmetros que irá ajudar a validar o simulador.

6.5.2.3 Obtenção do modelo para X_{CI}

Assim como para a obtenção do modelo para M_n , foi realizado um planejamento fatorial composto central com 15 pontos (8 do fatorial completo, 6 estrela e 1 central) para a obtenção de um modelo para X_{CI} . As variáveis e os valores adotados para cada nível do planejamento encontram-se na Tabela 6.27. A matriz do planejamento encontra-se na Tabela 6.28.

Tabela 6.27– Níveis utilizados no planejamento composto central ($\alpha=1,682$) para obtenção de modelo de X_{CI} .

	-1,682	-1	0	1	1,682
E_1^c	14059	15982	18802	21623	23546
E_3^0	17081	19418	22845	26272	28609
E_3^c	15031	17088	20103	23119	25175

Tabela 6.28– Matriz de planejamento composto central: X_{CI} como resposta.

	E_1^c	E_3^0	E_3^c	X_{CI}
1	-1	-1	-1	0,9284
2	-1	-1	1	0,9262
3	-1	1	-1	0,9282
4	-1	1	1	0,0229
5	1	-1	-1	0,9299
6	1	-1	1	0,8572
7	1	1	-1	0,9286
8	1	1	1	0,0048
9	-1,682	0	0	0,9170
10	1,682	0	0	0,2513
11	0	-1,682	0	0,9279
12	0	1,682	0	0,8974
13	0	0	-1,682	0,9308
14	0	0	1,682	0,0991
15	0	0	0	0,8957

A análise do modelo completo, incluindo coeficientes do modelo, encontra-se na Tabela 6.29.

No gráfico Pareto da Figura 6.12 observa-se que apenas dois fatores foram considerados significativos. Eliminando-se os fatores não significativos, chega-se aos resultados da Tabela 6.30.

Tabela 6.29 – Resultados para a análise do planejamento estrela 2^3 para obtenção de modelo para X_{CI} (nível de confiança = 95%).

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t(5)	p	Coeficiente	σ_{efeito}
Média	0,889243	0,229914	3,86771	0,011788	0,889243	0,229914
(1) $E_1^c (L)$	-0,176424	0,125159	-1,40960	0,217718	-0,088212	0,062580
$E_1^c (Q)$	-0,202340	0,188000	-1,07627	0,330972	-0,101170	0,094000
(2) $E_3^0 (L)$	-0,264848	0,125159	-2,11609	0,087940	-0,132424	0,062580
$E_3^0 (Q)$	0,029932	0,188000	0,15921	0,879733	0,014966	0,094000
(3) $E_3^c (L)$	-0,483681	0,125159	-3,86453	0,011826	-0,241840	0,062580
$E_3^c (Q)$	-0,251287	0,188000	-1,33663	0,238936	-0,125644	0,094000
1L x 2L	0,012477	0,163528	0,07630	0,942139	0,006239	0,081764
1L x 3L	-0,022252	0,163528	-0,13607	0,897074	-0,011126	0,081764
2L x 3L	-0,438541	0,163528	-2,68174	0,043729	-0,219271	0,081764

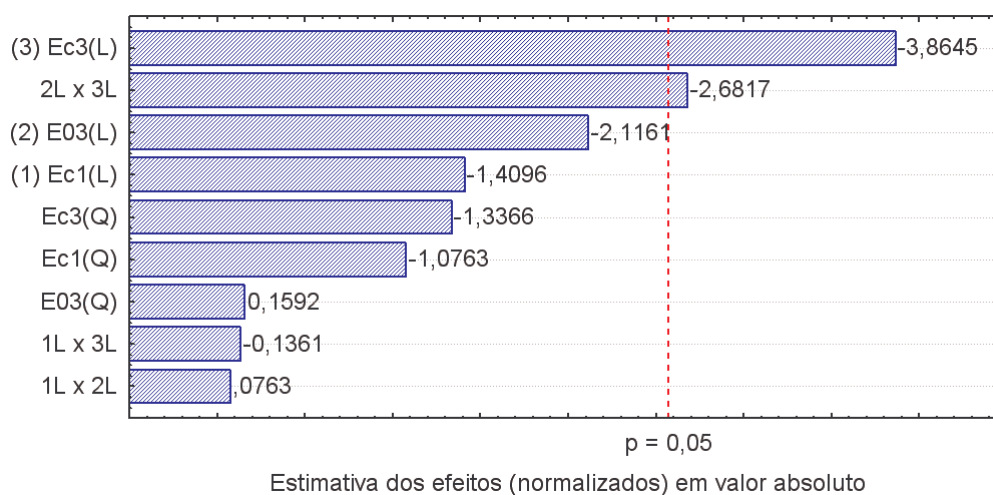


Figura 6.12 – Gráfico Pareto do planejamento composto central com X_{CI} como resposta (nível de confiança = 95%).

Tabela 6.30 – Resultados para a análise do planejamento estrela 2^3 para obtenção do modelo para X_{CI} – parâmetros significativos (nível de confiança = 95%).

Fator	Efeito	σ_{efeito}	t(5)	p	Coeficiente	σ_{efeito}
Média	0,696365	0,068126	10,22169	0,000000	0,69636	0,06813
E_3^c (L)	-0,483681	0,142795	-3,38723	0,005396	-0,24184	0,07140
$E_3^c \times E_3^0$	-0,438541	0,186571	-2,35053	0,036677	-0,21927	0,09329

Nas equações 6.31 e 6.32, tem-se os modelos para X_{CI} considerando todos os fatores e somente os significativos, respectivamente.

$$\begin{aligned}
 X_{C_1} = & 0,889243 - 0,088212.E_1^c - 0,101170.(E_1^c)^2 - 0,132424.E_3^0 + \\
 & + 0,014966.(E_3^0)^2 - 0,241840.E_3^c - 0,125677.(E_3^c)^2 - \\
 & + 0,006239.E_1^c.E_3^0 - 0,011126.E_1^c.E_3^c - 0,219271.E_3^0.E_3^c
 \end{aligned} \quad (6.31)$$

$$X_{CI} = 0,69636 - 0,24184.E_3^c - 0,21927.E_3^0.E_3^c \quad (6.32)$$

Os modelos obtidos foram avaliados por meio da análise de variância (ANOVA) e os resultados encontram-se nas Tabelas 6.31 e 6.32.

Tabela 6.31 – Análise de variância da regressão para X_{CI} (ANOVA): modelo completo.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	$F_{\text{calculado}}$	$\frac{F_{\text{calculado}}}{F_{9,5,95\%}}$	$\frac{F_{\text{calculado}}}{F_{9,5,90\%}}$
Regressão	1,75138	9	0,19460			
Residual	0,26742	5	0,05348	30,208	0,76	1,10
Total	2,018794	14				

$R^2 = 0,8695$; $F_{9,5(95\%)} = 4,772$ (tabelado), $F_{9,5(90\%)} = 3,316$ (tabelado).

Tabela 6.32– Análise de variância da regressão para X_{CI} (ANOVA): modelo somente com variáveis significativas.

Fonte de variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	$F_{calculado}$	$\frac{F_{calculado}}{F_{2,12,95\%}}$
Regressão	1,18338	2	0,59169		
Residual	0,83541	12	0,06962	8,499	2,2
Total	2,018794	14			

$R^2 = 0,5862$; $F_{2,12(95\%)} = 3,885$ (tabelado).

Observa-se que ambos os modelos apresentaram coeficientes de determinação (R^2) baixos, com ampla vantagem do modelo completo sobre o outro. No teste F nenhum dos modelos obteve uma razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ muito alta. Para 95% de confiança o modelo completo foi rejeitado pela razão ser inferior a 1. No entanto, a hipótese de trabalhar com ele pode ser considerada se o limite de confiança for reduzido a 90%.

Na Figuras 6.13 e 6.14 observa-se uma comparação entre os valores calculados pelo modelo e os obtidos pela simulação, para os casos com todos os parâmetros e somente com parâmetros significativos, respectivamente. Nota-se que no modelo apenas com variáveis estatisticamente significativas não há nenhum ponto em cima da reta central, o que o torna inadequado à proposta de ajuste.

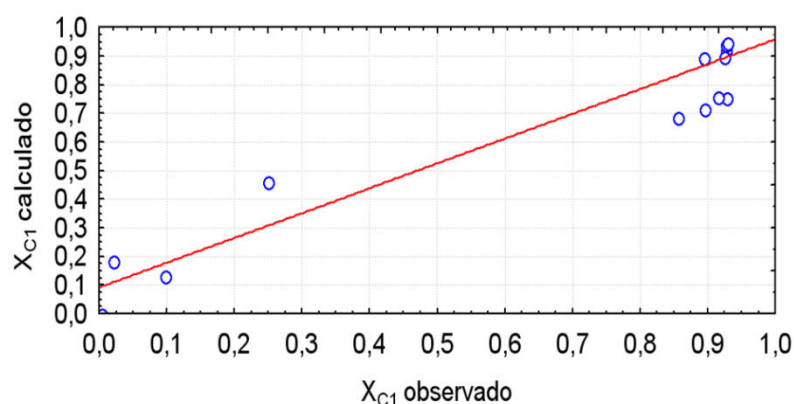


Figura 6.13– Valores de X_{CI} previstos versus observados (modelo completo).

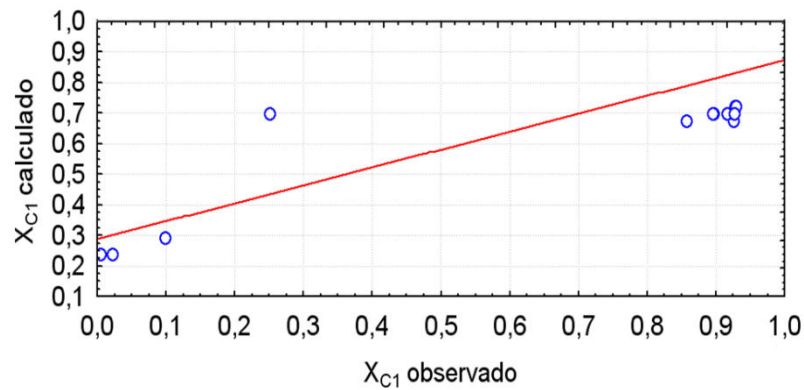


Figura 6.14– Valores de X_{C1} previstos versus observados (modelo apenas com fatores significativos).

Após a análise, optou-se por utilizar o modelo completo para a realização do ajuste de parâmetros.

6.5.2.4 Ajuste de parâmetros utilizando Programação Quadrática Sequencial (SQP)

Para o ajuste dos parâmetros cinéticos selecionados, utilizou-se o algoritmo de otimização Programação Quadrática Sequencial (SQP). SQP é uma técnica de programação não-linear baseada em gradientes, basicamente usada para resolver o sistema de equações do tipo Karush-Kuhn-Tucker (KKT), ou simplesmente, condições de primeira ordem. O resultado ótimo é obtido pela resolução do sistema de equações não-lineares (Melo, 2005). Neste trabalho, foi implementado o código SQP pela biblioteca IMSL do Fortran. Utilizou-se a sub-rotina DNCONF para a avaliação da função em um dado ponto. Os modelos estatísticos obtidos para M_n e X_{C1} foram utilizados para formulação da função objetivo a ser atingida no método SQP.

O problema de otimização proposto foi:

$$\text{Minimizar: } F = (M_{n,\text{calculado}} - M_{n,\text{experimental}})^2 - (X_{C1,\text{calculado}} - X_{C1,\text{experimental}})^2$$

$$\text{Onde: } F = f(E_1^c, E_2^0, E_2^c, E_3^0, E_3^c)$$

Não foi feita nenhuma restrição quanto às variáveis dependentes, porém, estabeleceu-se que os valores dos parâmetros a serem ajustados deveriam ter um valor mínimo correspondente ao nível -1,682 e máximo no nível 1,682. Tal restrição é necessária, uma vez que o modelo estatístico foi feito utilizando-se essa faixa de valores e não pode ser extrapolado. Na Tabela 6.33 encontra-se um resumo dos valores adotados como limites.

Tabela 6.33 – Limites inferiores e superiores adotados na otimização.

Variável	Limite inferior (nível -1,682)	Limite superior (nível 1,682)
E_1^c	14059	23546
E_2^0	17400	29142
E_2^c	15452	25880
E_3^0	17081	28609
E_3^c	15031	25175

As equações do modelo estatístico (Equações 6.29 e 6.31) encontram-se em valores codificados; no entanto, é mais interessante trabalhar diretamente com os valores reais, uma vez que o programa foi escrito de modo a trabalhar com os valores reais ao invés dos codificados. Isso foi feito considerando-se a variável no valor codificado como uma função do valor real. Utilizou-se para isso a equação 6.33, onde n é o nível da variável e $V(n)$ é o valor real da variável no nível n .

$$n = \frac{V(n) - V(0)}{[V(1) - V(0)]} \quad (6.33)$$

Particularizando para cada caso, foram utilizadas as seguintes funções para substituir os valores codificados nos modelos:

$$E_{1,codificado}^c = \frac{E_{1,real}^c - 18802}{21623 - 18802} = \frac{E_{1,real}^c - 18802}{2821} \quad (6.34)$$

$$E_{3,codificado}^0 = \frac{E_{3,real}^0 - 22845}{26272 - 22845} = \frac{E_{3,real}^0 - 22845}{3427} \quad (6.35)$$

$$E_{3,codificado}^c = \frac{E_{3,real}^c - 20103}{23119 - 20103} = \frac{E_{3,real}^c - 20103}{3016} \quad (6.35)$$

$$E_{2,codificado}^0 = \frac{E_{2,real}^0 - 23271}{26766 - 23271} = \frac{E_{2,real}^0 - 23271}{3495} \quad (6.36)$$

$$E_{2,codificado}^c = \frac{E_{2,real}^c - 20666}{23766 - 20666} = \frac{E_{2,real}^c - 20666}{3100} \quad (6.37)$$

Uma vez realizada a otimização, é necessário comparar os valores experimentais com os obtidos pelo simulador. O valor de conversão experimental foi aproximado como sendo 100% menos a porcentagem de extraíveis do produto, enquanto a massa molar média numérica foi obtida por indiretamente através do valor de massa molar média ponderada, como será explicado a seguir.

Inicialmente, foi determinado o valor da massa molar média ponderada (M_w). Para o cálculo de M_n , foi considerada a seguinte fórmula:

$$M_n = \frac{M_w}{IPD} \quad (6.38)$$

Sabe-se que o valor de equilíbrio para o índice de polidispersão (IPD) quando se trabalha com ácido monofuncional tende assintoticamente a 2. No entanto, antes de atingir o equilíbrio, o seu valor é superior a 2. Neste trabalho, foi considerado que o índice de polidispersão é igual a 3. Tal valor tem como base um estudo realizado por Ahn (1998), o qual indica que, para uma concentração de ácido acético de 0,5% vol. (caso em estudo) e 3 horas de reação (tempo em que a temperatura permanece constante), tem-se $IPD \approx 3$. Como o valor experimental de M_w obtido foi 31776 g/mol, o valor estimado para M_n foi de 10512 g/mol. Mais detalhes sobre a obtenção dos resultados experimentais podem ser encontrados no Apêndice III.

Na Tabela 6.34 encontram-se os valores experimentais, obtidos da unidade experimental de polimerização, aplicados na função objetivo. Também são apresentados os resultados obtidos ao final da otimização para M_n e X_{C_1} utilizando-se os modelos estatísticos. Pelo erro observado, pode-se concluir que, o algoritmo de otimização foi eficaz na busca do ponto ótimo do problema

proposto. As estimativas iniciais e os valores ótimos encontrados para os parâmetros cinéticos no procedimento de otimização encontram-se na Tabela 6.35.

Tabela 6.34– Resultados obtidos para M_n e X_{C_1} ao final da otimização.

Variável analisada	Valor experimental	Valor calculado	Erro (%)
X_{C_1} (%)	0,9636	0,9631	0,05%
M_n (g/mol)	10512	10512	0%

Tabela 6.35 – Resultados do procedimento de otimização pelo método SQP para ajuste dos parâmetros cinéticos da polimerização de nylon-6.

Parâmetro	Estimativa inicial (cal/mol)	Resultado(cal/mol)
E_1^c	18802	19550
E_2^0	23271	17738
E_2^c	20666	15706
E_3^0	22845	22777
E_3^c	20103	18199

6.5.2.5 Validação do simulador

Os parâmetros ajustados pelo método SQP utilizando-se modelos estatísticos para M_n e X_{C_1} foram implementados no simulador. Utilizando-se as mesmas condições do processo experimental (ver item 6.4.2.1) foi realizada nova simulação e analisados os resultados finais para X_{C_1} e M_n . Na Tabela 6.36 encontra-se uma comparação entre os valores obtidos e os experimentais.

Tabela 6.36 – Comparação entre resultados experimentais e obtidos pela simulação no *Aspen Plus®* após o ajuste de parâmetros.

Variável	Resultado experimental	Resultado simulado	Erro absoluto	Erro (%)
X_{C_1}	0,9636	0,9293	0,0366	-3,56
$M_n(g/mol)$	10512	12371,56	1964	+17,68

Observa-se que o erro obtido para a conversão foi pequeno, de apenas -3,56%. Esse valor é aceitável, ainda mais se considerado que o valor de conversão utilizado foi bem elevado e talvez superestimado, já que valores na literatura para processos com ácido acético costumam ter conversão em torno de 90% após um tempo de reação superior ao utilizado no processo experimental em estudo.

Para a massa molar numérica média, o erro foi de 17,68%, um pouco elevado. Para melhorar o resultado da otimização, optou-se pela realização de um ajuste fino.

O jeito mais fácil de reduzir o valor de M_n seria aumentando o parâmetro para o qual este resultado é mais sensível, no caso, E_3^c . Porém, a conversão também se mostrou bastante sensível a este parâmetro e o aumento no valor de E_3^c resultaria em uma conversão menor, aumentando seu erro. Portanto, optou-se por variar positivamente os parâmetros E_2^0 e E_2^c , por possuírem pouca influência na conversão e também por terem apresentado a maior variação durante a otimização, atingido valores próximos aos limites inferiores estabelecidos. Os resultados após o ajuste fino encontram-se na Tabelas 6.37 (resultados para M_n e X_{CI}) e 6.38 (parâmetros cinéticos ajustados).

Também se optou pelo ajuste de E_1^c para que este mantivesse seu valor abaixo do valor de E_3^c , uma vez que esta condição é encontrada em diversos ajustes na literatura. Os resultados após o ajuste fino encontram-se na Tabelas 6.37 (resultados para M_n e X_{CI}) e 6.38 (parâmetros cinéticos ajustados).

Tabela 6.37 – Comparação entre resultados experimentais e obtidos pela simulação após o ajuste fino de parâmetros.

Variável	Resultado experimental	Resultado simulado	Erro absoluto	Erro (%)
X_{c_1}	0,9636	0,9276	0,0360	-3,73
$M_n (g/mol)$	10512	10418	94	-0,89

Tabela 6.38 – Resultado final do procedimento de otimização dos parâmetros cinéticos da polimerização de nylon-6.

Parâmetro	Estimativa inicial (cal/mol)	Resultado (cal/mol)	Resultado (J/mol)
E_1^c	18802	17956	75178
E_2^0	23271	20828	87203
E_2^c	20666	18496	77439
E_3^0	22845	22777	95363
E_3^c	20103	18199	76196

Observa-se que, com o último conjunto de parâmetros ajustados, os resultados obtidos pelo simulador tiveram erros pequenos com relação ao valor experimental. Dessa forma, pode-se considerar o simulador como validado após a implementação dos parâmetros cinéticos ajustados.

6.6 Conclusões

Neste capítulo, foi apresentada a implementação do modelo do processo em estudo, pelo método de contribuição de grupos, no simulador *AspenPolymer Plus®*. Com o simulador pronto, realizou-se um procedimento para ajuste dos parâmetros cinéticos mais importantes tendo em vista dois resultados finais, massa molar numérica e conversão de monômero. Aplicou-se a metodologia do planejamento experimental para seleção das variáveis mais importantes dentre os 30 parâmetros cinéticos existentes e, ao final deste processo, obteve-se modelos estatísticos em

função de 5 parâmetros: $E_1^c, E_2^0, E_2^c, E_3^0$ e E_3^c . Os modelos foram aplicados para o cálculo da função objetivo pelo método SQP.

A opção por modelos estatísticos com maior abrangência, neste caso, acabou resultando em modelos com coeficientes de correlação não muito elevados. Como consequência, mesmo que o método SQP tenha atingido a função objetivo, o conjunto ótimo de parâmetros fornecido acabou não sendo muito preciso ao ser implementado no simulador. Em função disso, foi necessária a realização de um ajuste fino dos parâmetros.

Durante as simulações, notou-se certa dificuldade em fazer o simulador atingir o valor experimental de conversão. Além de não atingir o valor desejado, muitas vezes valores muito semelhantes eram obtidos para conjuntos de parâmetros distintos. Tais resultados sugerem que a conversão talvez não seja uma variável dependente muito adequada para o propósito de ajuste de parâmetros.

Após o ajuste fino de parâmetros, verificou-se que os valores da simulação e os experimentais foram muito próximos, de tal forma que se pode considerar o simulador como validado para o processo de polimerização de nylon-6 dentro dos valores operacionais e de projeto estudados. Para outras condições operacionais e de projeto, pode haver a necessidade de novo ajuste de parâmetros para que o modelo se adeqüe aos resultados experimentais.

CAPÍTULO VII – SIMULAÇÃO DO PROCESSO PELO METODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

7.1 Introdução

No capítulo anterior, foi apresentada a implementação do processo de polimerização de nylon-6 estudado no simulador de processos *Aspen Plus*® utilizando-se o método de contribuição de grupos e também a validação do modelo.

Este capítulo apresenta os resultados fornecidos pelo simulador desenvolvido considerando-se o procedimento experimental e uma análise detalhada dos perfis de variação com o tempo para diversas variáveis.

No Apêndice IV encontra-se o resumo dos dados de entrada fornecido pelo *Aspen Plus*® referente à simulação realizada neste capítulo.

7.2 Simulação do procedimento experimental

Com o modelo implementado no simulador e validado no capítulo anterior, foi realizada a simulação do processo conforme o procedimento experimental. A Tabela 7.1 resume as variáveis do processo.

Tabela 7.1 – Condições iniciais e de operação do processo.

Corrente de alimentação	
C1 (g)	1000
W (g)	31,12
AA (g)	3,2
Tempo de operação	6 h
Perfil de pressão	Ver item 6.3.5
Perfil de temperatura	Ver item 6.3.5

Nas Figuras 7.1 e 7.2, encontram-se os perfis de pressão e temperatura obtidos ao final da simulação com os dados operacionais especificados no item 6.3.5. Observa-se que não houve problema para o programa simular o comportamento operacional desejável.

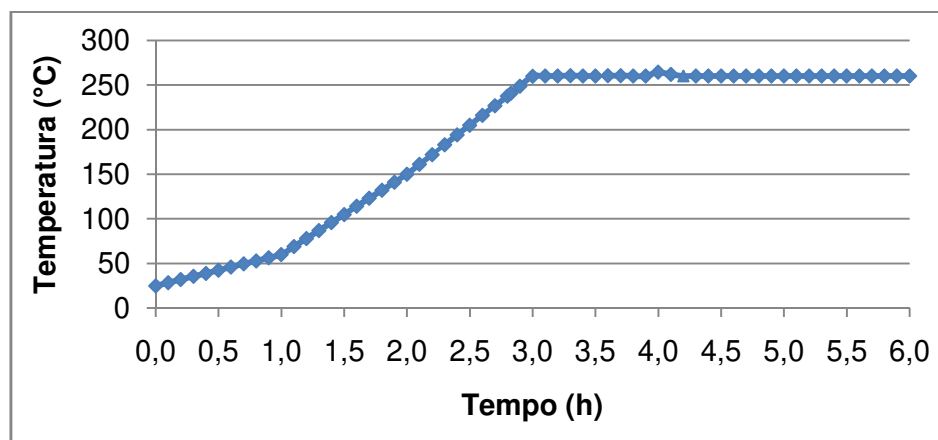


Figura 7.1– Perfil de temperatura simulado.

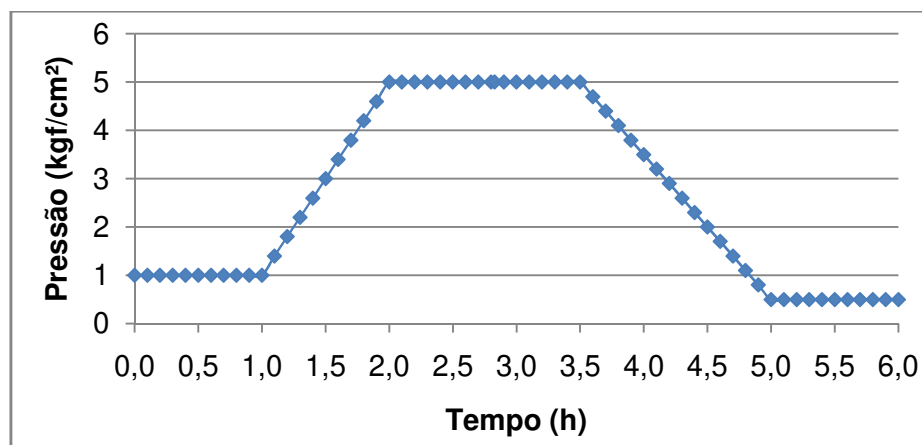


Figura 7.2- Perfil de pressão simulado.

É importante ressaltar que diferença entre o perfil de temperatura a ser utilizado na simulação e o empregado na validação deve-se ao fato de que o ponto experimental foi obtido quando ainda não havia um controle adequado desta variável na planta de polimerização. Nos experimentos realizados atualmente já se consegue um bom controle da de temperatura, sendo o perfil implementado no simulador adequado à proposta de conhecimento do processo experimental. Na Tabela 7.2 encontram-se alguns resultados obtidos ao final do processo de polimerização.

Tabela 7.2 - Resultado final da polimerização

Conversão de C ₁	89,72%
Massa molar média numérica	15431 g/mol
Grau de polimerização médio numérico	140,08
Massa de polímero formada	897,387 g

Informações sobre a massa de cada componente ao final do processo são apresentadas na Tabela 7.3. A composição final (em fração molar) das correntes é fornecida na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Massa dos componentes (g) por corrente do reator.

Componente	Alimentação	Produto	Vapor
W	31,12	0,6065	30,3204
C ₁	1000	71,1406	31,6075
C ₂	0	2,8198	0
P ₁	0	0,0099	0
Nylon-6	0	897,387	0
AA	3,1	0,01174	0,3208
Total	1034,22	971,97	62,25

Tabela 7.4 – Composição das correntes do reator (em fração molar).

Componente	Alimentação	Produto	Vapor
W	0,1627	0,0039	0,8553
C ₁	0,8324	0,0731	0,1420
C ₂	0,0000	0,0014	0,0000
P ₁	0,0000	0,0000	0,0000
Nylon-6	0,0000	0,9216	0,0000
AA	0,0049	0,0000	0,0027

O conhecimento do conjunto de resultados finais obtidos é importante, porém é interessante também analisar como se chegou neles. Uma das vantagens da simulação é poder visualizar não somente valores finais, mas o perfil de variação de tais valores com o tempo.

Portanto, ao invés de analisar isoladamente os resultados finais apresentados até agora, serão apresentados também os perfis de variação com o tempo para diversas variáveis, permitindo assim uma análise mais completa.

Os perfis de massa total (acumulada) no reator e na saída de vapor podem ser observados na Figura 7.3. Variações no perfil são observadas a partir de 2,8 h, indicando que, a partir deste momento, a pressão atinge valores maiores do que o estipulado e, portanto, a válvula de liberação de vapor necessita ser acionada. Nota-se que, ao final do processo, a quantidade de massa evaporada é bem pequena em comparação ao valor inicial; o que é desejável, uma vez que a perda de ϵ -caprolactama por vaporização é um dos fatores que alteram o valor de conversão final.

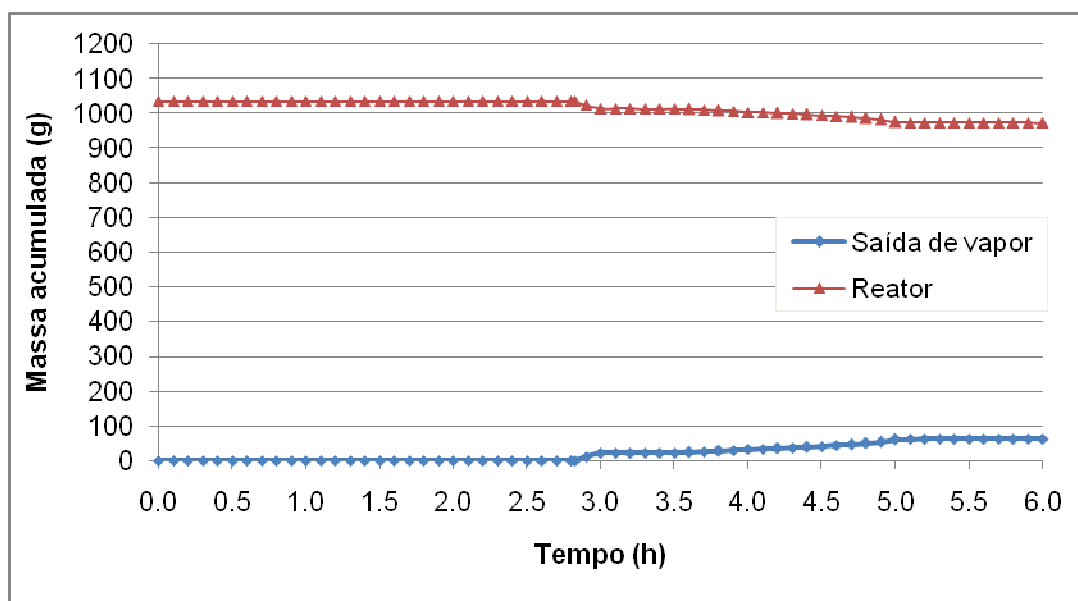


Figura 7.3 – Perfil de massa acumulada com o tempo.

Na Figura 7.4 encontra-se a variação com o tempo da massa acumulada por componente no reator. Nota-se que a reação só começa a acontecer intensamente após cerca de 2,3 h após o início do processo. Neste ponto a temperatura atinge 183 °C, valor que pode ser considerado como o limite mínimo para a polimerização. Verifica-se que, apesar da massa de monômero reduzir rapidamente, a concentração de ácido aminocaprílico é mantida em valores reduzidos. Isso pode ser explicado pela predominância da reação de poliadição da ϵ -caprolactama com relação à reação de abertura de anel ou pelo rápido consumo do P_I formado.

A partir de 3,1 h de processo a massa de polímero é mantida aproximadamente constante, assim como a de monômero, cujos valores mássicos já se encontram bem reduzidos com relação ao seu valor inicial e aparentemente se encontra em equilíbrio. Pode-se observar por este gráfico que a conversão é definida principalmente na primeira etapa do processo, não havendo grandes variações até o final do processo. Uma pequena redução da massa de monômero é visualizada após pouco mais de 4,5 h de processo. Esse período coincide com o início da etapa de operação a pressão baixa (vácuo), sendo provavelmente a evaporação a responsável por essa queda na curva.

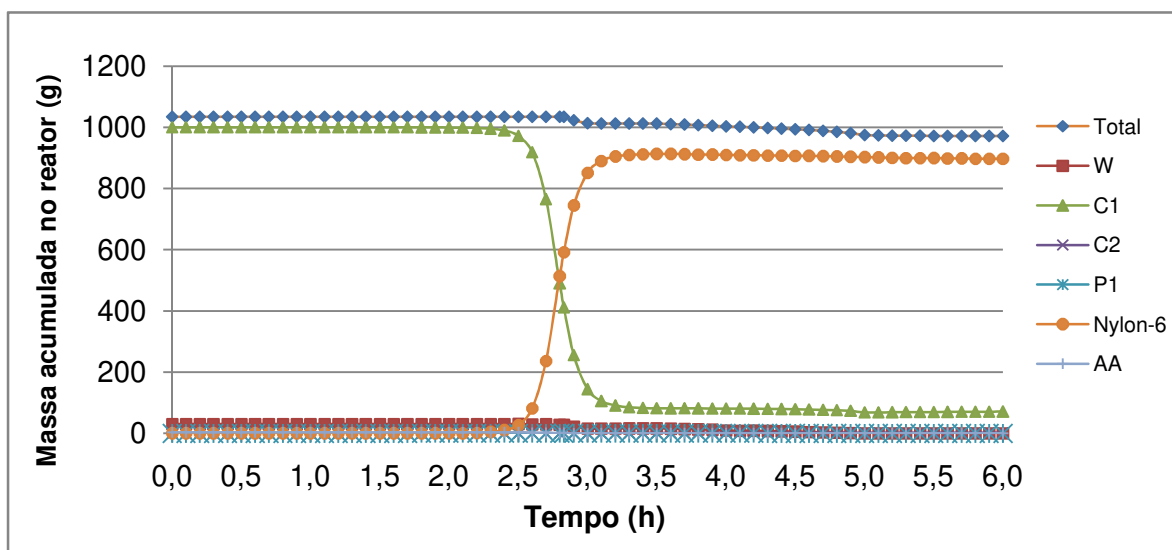


Figura 7.4 – Perfil de massa acumulada com o tempo no interior do reator.

Como a concentração de ácido acético, dímero cíclico e ácido aminocapróico é muito reduzida com relação aos demais componentes, não é possível visualizar seu comportamento neste no perfil da Figura 7.4. Portanto, um gráfico à parte foi obtido para tais componentes, conforme pode ser visto na Figura 7.5.

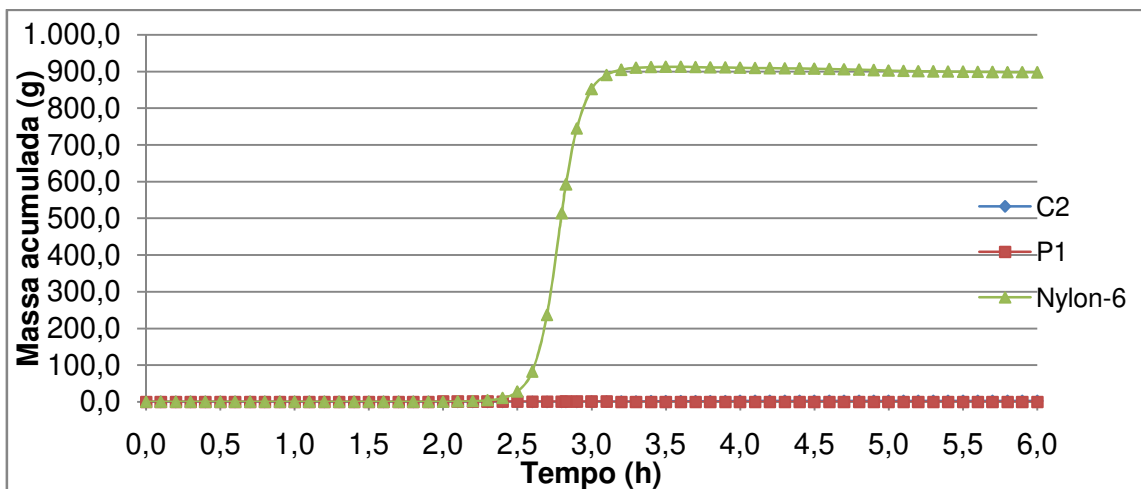


Figura 7.5 – Perfis de massa acumulada com o tempo para AA, P₁ e C₂ no interior do reator.

Pode-se observar que a formação de ácido aminocapróico por abertura de anel se inicia por volta de 1,5h de processo (aproximadamente 100°C). A partir de 2,2 h de processo há uma desaceleração na massa acumulada de P₁ e depois de 2,7 h passa a ocorrer redução deste valor. Como se pode ver, a partir de 2,3 h de reação a massa de polímero cresce aceleradamente, sendo a possível causa da desta desaceleração observada. Observa-se que o início da redução de P₁ coincide com o início da formação de dímero cíclico no processo.

Observa-se que o ácido acético só reage a partir de 2,3 h, ponto em que o meio reacional atinge 183°C. Pode-se dizer com certeza que essa queda é por reação, já que ocorre antes do início da liberação de vapor.

A formação de dímero cíclico ocorre a partir de 2,7 h do início do processo. Neste ponto, a temperatura do meio reacional é de 227°C. Observa-se que após 5 h de processo a massa de dímero cíclico se encontra estabilizada em 2,82 g.

É interessante uma análise mais detalhada do perfil de água no meio reacional, uma vez que o controle da concentração dela no meio é a principal razão do perfil de pressão aplicado. Na primeira etapa do processo a presença de água é desejável e necessária, pois ela atua na abertura dos anéis. Porém, mais para o final do processo, quando a maior parte da ε-caprolactama já reagiu, o interesse é favorecer o crescimento das cadeias através da reação de policondensação. Como a água é produto da policondensação, sua presença no meio reacional é indesejável, pois desloca o equilíbrio da reação para o sentido reverso.

O gráfico de massa acumulada de água no meio reacional se encontra na Figura 7.6. Para uma melhor análise do comportamento, encontra-se neste mesmo gráfico o perfil de massa acumulada na saída de vapor.

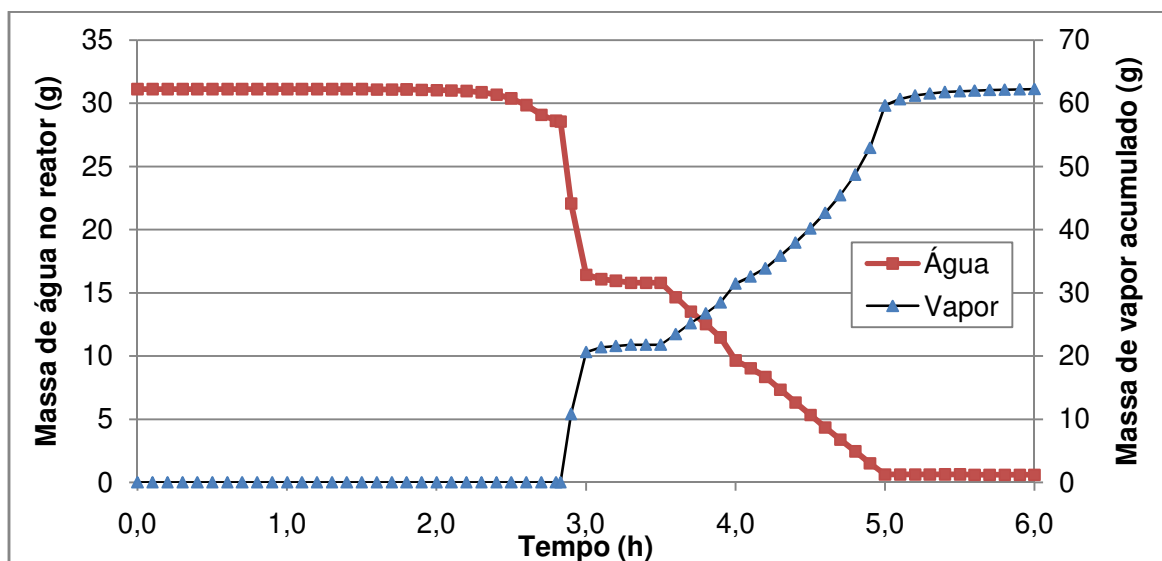


Figura 7.6 – Perfil de massa acumulada de água com o tempo no reator.

Pelo gráfico, observa-se uma redução visível na quantidade de água do reator a partir de 2h após o início do processo. São observados dois pontos em que a redução da massa de água é acentuada, ambos relacionados à liberação de vapor (no qual a água é o componente predominante com relação à composição molar). Em 2,8 h ocorre uma queda brusca na curva, coincidindo com o início da liberação de vapores para manutenção da pressão. A partir de 3,5 h a quantidade de água no meio passa a ser reduzida até atingir valores próximos a zero, consequência da redução de pressão aplicada através da liberação de vapor do reator. Pode-se concluir então que o perfil de pressão aplicado foi eficiente em seu propósito de controle da água no meio reacional.

Nas Figuras 7.7 e 7.8 encontram-se os perfis de composição molar e a composição molar acumulada da saída de vapor, respectivamente.

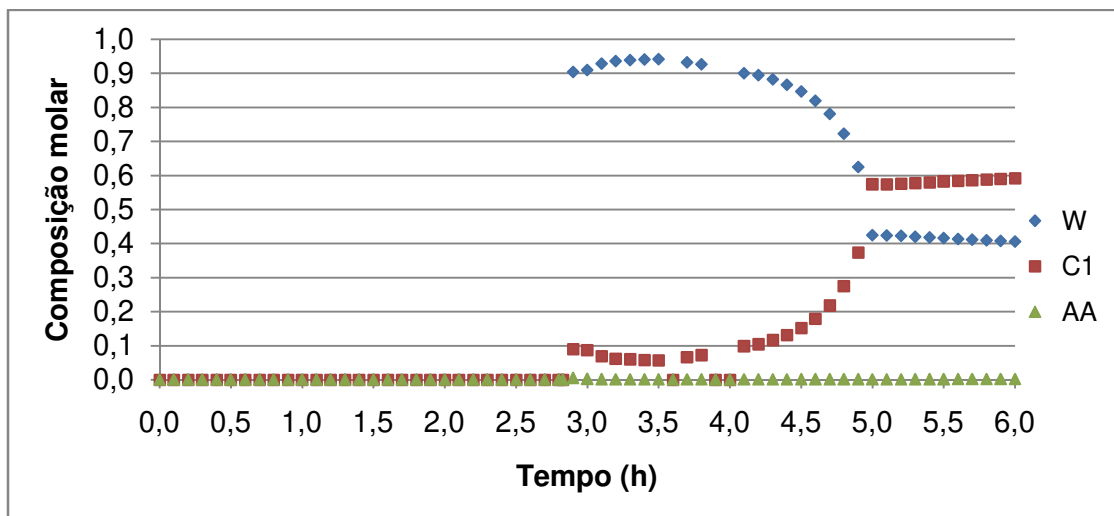


Figura 7.7 – Composição molar da saída de vapor.

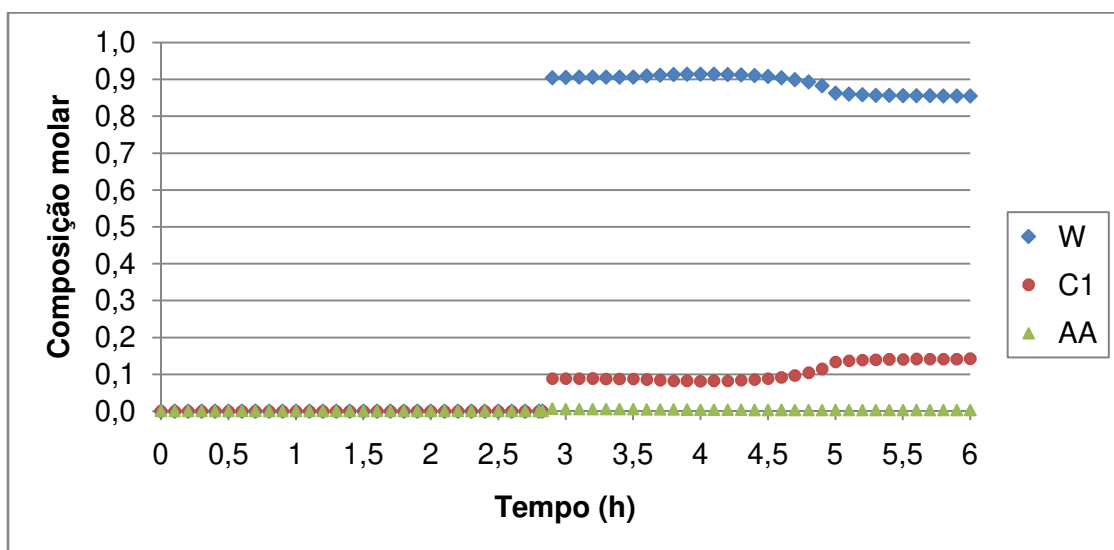


Figura 7.8 – Composição molar na saída de vapor (acumulada).

Como verificado anteriormente, só ocorre a liberação de vapor a partir de 2,8 h de reação. Inicialmente, a composição do vapor é composta predominantemente por água, em função da maior concentração desta no início do processo. Com o passar do tempo, a proporção de monômero é ampliada até que, em 4,8h, este passa a ser predominante. Ao final, a quantidade em massa evaporada de água e monômero é quase igual, conforme pode ser visto na Tabela 7.3. Porém, a água tem a maior a composição molar final de todo o material evaporado.

O ácido acético também está presente na saída de vapor, porém sua quantidade é tão inferior aos outros dois componentes que quase não pode ser visualizado nos gráficos. Apesar da pouca presença de ácido no vapor, a evaporação é responsável, ao final do processo, pela eliminação de 10,34% do ácido acético inicial.

Com relação ao polímero formado, é interessante compreender como ocorre o desenvolvimento de sua cadeia durante o processo. Na figura 7.9, encontram-se os perfis de massa molar média numérica e grau e polimerização médio numérico. As curvas são sobrepostas devido ao fato da massa molar ser dependente do grau de polimerização, logo, apresentam comportamento semelhante.

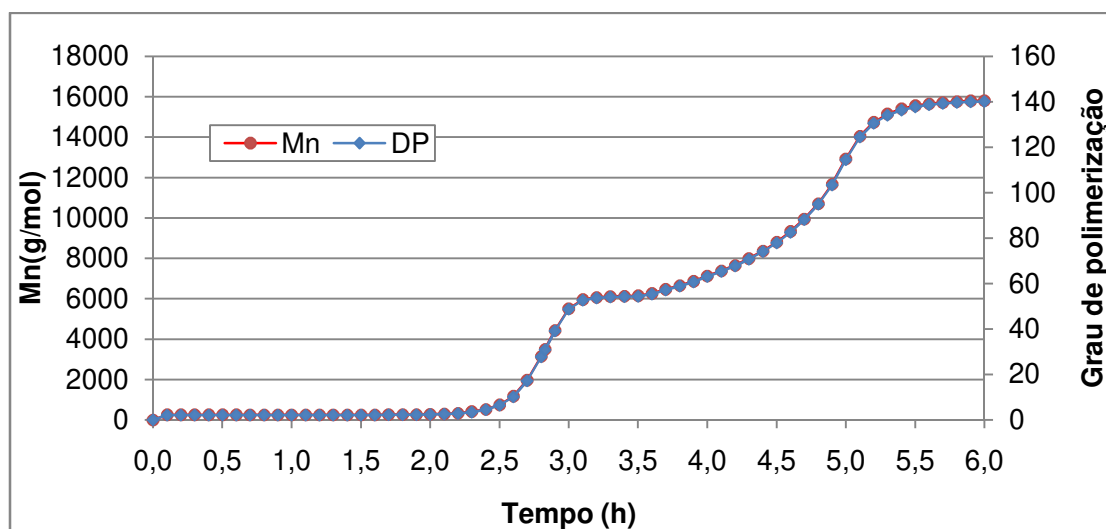


Figura 7.9 – Grau de polimerização médio numérico (DP) e massa molar média numérica (M_n) do nylon-6.

Observa-se que o crescimento do grau de polimerização começa a partir de 2,3h, o que está de acordo com as demais análises realizadas até o momento. É interessante reparar que o comportamento do grau de polimerização está fortemente ligado à quantidade de água presente no meio reacional, conforme pode ser observado na Figura 7.10. Este comportamento é explicado pelo fato da presença de água no meio ser desfavorável à policondensação, no caso, a reação que mais contribui para o crescimento das cadeias de polímero. Portanto, a redução na quantidade de água no reator coincide com o crescimento acelerado do comprimento de cadeia.

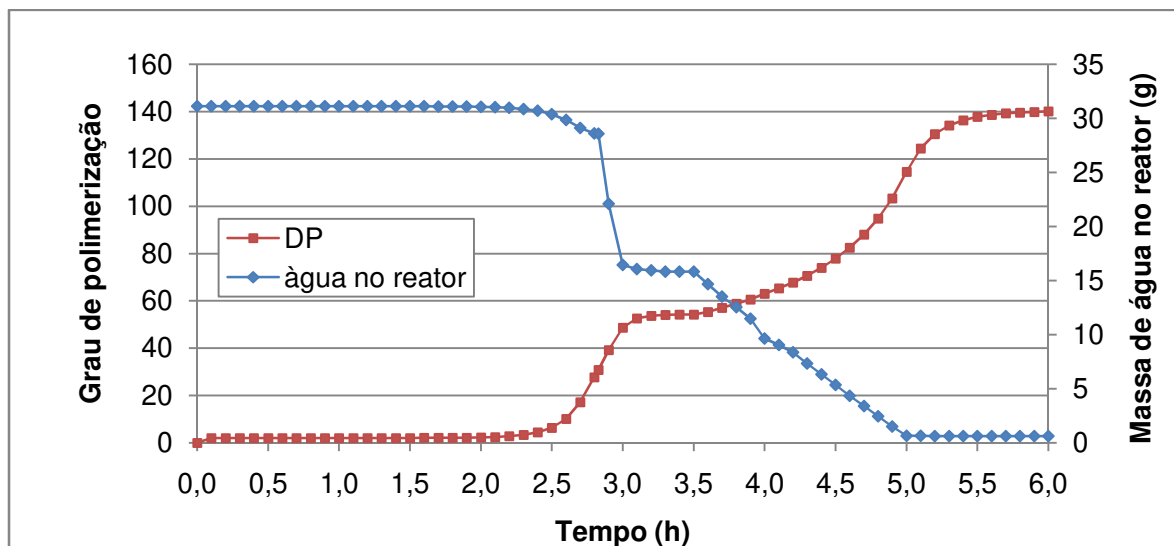


Figura 7.10 – Comparação entre os perfis do grau de polimerização médio numérico (DP) e da quantidade de água no meio reacional.

Ainda com relação ao comprimento médio das moléculas de polímero, é interessante a comparação entre os perfis de massa de polímero e o grau de polimerização médio numérico com o tempo, conforme pode ser observado na Figura 7.10.

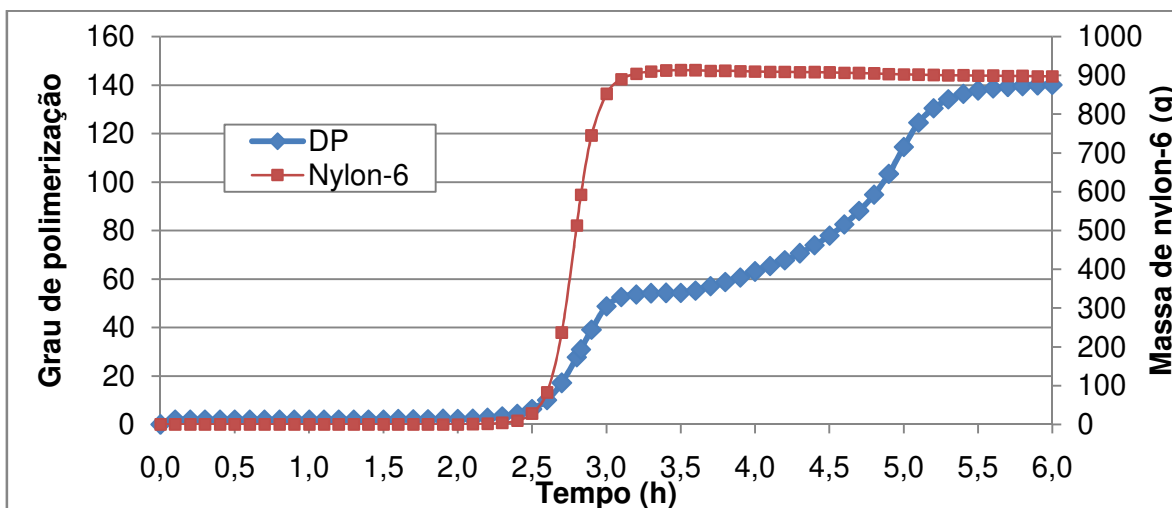


Figura 7.11 – Comparação entre os perfis do grau de polimerização médio numérico (DP) e da massa de nylon no reator.

Observa-se que em aproximadamente 3h de processo a massa de nylon-6 atinge seu valor máximo; no entanto, o grau de polimerização ainda é baixo, entre 50 e 60. Nas condições

especificadas, o polímero só atinge um grau de polimerização adequado após quase 5 h após o início do processo.

7.3 Conclusões

Neste capítulo foi apresentada a simulação do processo conforme o procedimento experimental. A análise dos perfis de variação com o tempo para diversas variáveis permitiu uma melhor compreensão do processo de polimerização hidrolítica do nylon-6.

A simulação permitiu identificar a temperatura mínima para que a polimerização aconteça, de aproximadamente 180°C. Também foi observado que os perfis de composição permanecem praticamente inalterados durante boa parte do processo pelo fato do reator não ter atingido a temperatura mínima. Isso sugere que o uso de uma rampa de aquecimento mais acentuada no início do processo, pelo menos até atingir essa temperatura, talvez fosse mais produtiva, já que o reator passa mais de duas horas sem que seja iniciada a polimerização.

Observa-se que a conversão da ϵ -caprolactama é definida principalmente na parte inicial da polimerização, devendo o perfil de pressão ser escolhido com cuidado para que não haja muita perda de monômero por evaporação.

Também foi possível observar a elevada sensibilidade da reação de policondensação com relação à quantidade de água no meio reacional, comprovando-se novamente a importância da definição de um bom perfil de pressão durante o processo para que se obtenha um produto final com grau de polimerização adequado.

CAPÍTULO VIII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1 Introdução

Neste capítulo, serão apresentadas algumas conclusões sobre o trabalho desenvolvido e sugestões para trabalhos futuros.

8.2 Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvido o modelo matemático para o processo de polimerização hidrolítica do nylon-6 em um reator semi-batelada. Duas abordagens para a modelagem foram utilizadas: o método dos momentos e o método dos grupos funcionais.

Foram realizados cálculos para taxas de reação globais e por componente, tendo sido abordadas as seguintes reações: abertura de anel da ϵ -caprolactama, poliadição do monômero, policondensação, abertura de anel do dímero cíclico, poliadição do dímero cíclico e terminação de cadeia. O modelo incorpora cálculos de balanço de energia que incluem, além do reator, o sistema de resfriamento por jaqueta de água. A modelagem inclui também cálculos para a transferência de massa e equilíbrio de fases adequado a soluções poliméricas.

Apresentou-se também o processo de implementação do modelo pelo método de contribuição de grupos no simulador de processos *Aspen Polymer Plus®*. Com o simulador pronto, foi realizado um procedimento para ajuste dos parâmetros cinéticos mais importantes tendo em vista dois resultados finais, massa molar numérica e conversão de monômero. A metodologia do planejamento experimental aplicada à seleção das variáveis mais importantes com relação à massa molar numérica e conversão resultou na seleção de 5 parâmetros: E_1^c , E_2^0 , E_2^c , E_3^0 , E_3^c .

Foram desenvolvidos modelos para X_{Cl} e M_n , os quais, ao serem aplicados para o cálculo da função objetivo no método SQP forneceram um conjunto ótimo de parâmetros cinéticos. No entanto, o resultado obtido após a implementação de tais valores no simulador não foi muito precisa, tendo sido necessária a realização de um ajuste fino dos parâmetros para que o resultado final fosse satisfatório a fim de validar o modelo.

Ao final do ajuste de parâmetros, o simulador desenvolvido foi validado, permitindo assim a realização de simulações para a melhor compreensão do processo de polimerização estudado.

8.3 Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram apresentadas duas abordagens para a modelagem do processo, uma pelo método dos momentos e pela contribuição de grupos. No entanto, foi realizada a simulação apenas pelo segundo método. Uma sugestão, portanto, é a de construção de um simulador do processo pelo método dos momentos, para comparação dos resultados fornecidos por cada modelo quanto pelo fato de o método dos momentos possibilitar a medida da massa molar numérica ponderada e índice de polidispersão, propriedades importantes que não podem ser mensuradas pelo método de contribuição de grupos.
- ✓ O modelo de transferência de massa sugerido não foi utilizado na simulação. Ele requer o ajuste de um parâmetro (taxa de nucleação) para que possa ser implementado. Sugere-se então que esse parâmetro seja ajustado para o processo experimental visando à utilização do modelo proposto.
- ✓ Uma das dificuldades encontradas durante a realização deste trabalho foi a limitação de dados experimentais disponíveis, de modo que o ajuste de parâmetros e a validação do simulador foram realizados tendo por base apenas uma corrida experimental. Seria interessante realizar uma nova validação do simulador utilizando-se mais dados experimentais, sendo estes dados com variação nas condições operacionais e de projeto.
- ✓ Além dos dados experimentais escassos, poucas propriedades finais foram analisadas e considerou-se a validação apenas da conversão de monômero e da massa molar numérica média. Assim, sugere-se a avaliação de outras propriedades para uma validação mais abrangente do processo. Para o caso da modelagem por contribuição de grupos, uma opção

seria a concentração final de dímero cíclico, já que sua presença afeta bastante o processamento. No caso de ser realizada a simulação pelo método dos momentos, também podem ser considerados a massa molar média ponderada e o índice de polidispersão.

- ✓ O ajuste dos parâmetros cinéticos foi realizado utilizando-se o algoritmo de Programação Quadrática Sucessiva (SQP). Uma sugestão de trabalho futuro é realizar o ajuste por meio de outro método, como, por exemplo, Algoritmo Genético, e verificar se os resultados finais são semelhantes.
- ✓ Sugere-se também um estudo de otimização com o simulador validado para o processo em estudo, seguindo a mesma metodologia utilizada no artigo apresentado no Anexo I.
- ✓ Os modelos estatísticos desenvolvidos no Capítulo VI podem ser utilizados para a estimativa de parâmetros cinéticos para o caso de variações estruturais no nylon-6, como por exemplo, no caso de adição de nanoargila.
- ✓ Como mencionado no Capítulo 2, a formação de oligômeros cíclicos (C_n , $n > 1$) é uma reação paralela indesejável existente na polimerização hidrolítica do nylon-6, tendo sido reportada a presença de espécies de ordem n até 7 (Kush e Zahn, 1965). A presença destes oligômeros cíclicos, mesmo em pequenas quantidades, afeta seriamente a qualidade do polímero formado, causando problemas sérios no processamento do nylon-6 obtido, sendo necessária a sua remoção por processo de extração por água quente (Kumar e Gupta, 1997). Assim, propõe-se o desenvolvimento de procedimentos que evitem ou minimizem o máximo possível a formação destas reações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABEDI, A.; SEYED H.B.; Investigation on solid-state polymerization reaction mechanism of Nylon-6. *Journal of Chemical Research*, 2006 (5), p. 338-341
2. AGRAWAL, A. K.; DEVIKA, K.; MANABE, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, 2563-2572, 2001.
3. AHARONI, S. M. *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*; p. 600, 1997.
4. AHN, YOUNG-CHEOL, A Numerical Study on the effects of acidic catalyst on the polymerization of nylon-6. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 15 (6), p. 644-651, 1998.
5. AKKAPEDDI, M. K.; BROWN, Clark; VANBUSKIRK, B. Honeywell, USA. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, 59th (Vol. 1), p. 303, (2001).
6. ARAI, Y., TAI, K., TERANISHI, H., TAGAWA, T. Kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam: 3. Formation of cyclic dimer. *Polymer*, v. 22, n. 2, p. 273-277, 1981.
7. BOKIS, C. P.; ORBEY, H.; CHEN, C. C. Properly model polymer processes. *Chemical Engineering Progress*. Volume 95, n. 4, p. 39-52, 1999.
8. BRANDRUP, J.;IMMERGUT, E. H. *Handbook of Polymers*, 3rd ed.; Wiley: New York, 1989.
9. CARBERRY, James. J., *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1976.
10. CHEN, CHAU-CHYUN. A segment-based local composition model for the Gibbs energy of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 83, p. 301-312, 1993.
11. COSTA, M. C. B. Desenvolvimento de nylon-6 em unidade experimental de polimerização para aplicação em prototipagem rápida com laser de CO₂. Campinas: Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 189 p. Tese (Doutorado).
12. DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Volumes 1-3, New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.

13. DAS, SUMAN ; HOLLISTER, SCOTT J. ; FLANAGAN, COLLEEN ; ADEWUNMI, ADEBISI ; BARK, KARLIN, "Freeform fabrication of Nylon-6 tissue engineering scaffolds" *Rapid Prototyping Journal*, 2003, Vol. 9, No. 1, pp. 43-49
14. EBEWELE, ROBERT O., *Polymer science and technology*, Boca Raton: CRC, 2000
15. FELDER, R. M., ROUSSEAU, R. W. *Princípios elementares dos processos químicos. Tradução: Martin Aznar*, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, c2005.
16. FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, New York: Cornell University Press, p. 102, 1953.
17. GUPTA, S. K.; KUMAR, A.; TANDON, P.; NAIK, D. Molecular weight distributions for reversible nylon-6 polymerizations in batch reactors. *Polymer*, vol. 22(4), pp. 481-487. 1981.
18. GUPTA, S. K., KUMAR, A., AGRAWAL, K. K. Simulation of three-stage nylon 6 reactors with intermediate mass transfer at finite rates. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 27 (8), p. 3089–3101, 1982.
19. GUPTA, S. K., KUNZRU, D., KUMAR, A., AGARWAL, K. K. Simulation of nylon 6 polymerization in tubular reactors with recycle. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 28 (5), p. 1625–1640, 1983.
20. GUPTA, S. K. *Nylon Polymerization*, In: *Handbook of Polymer Science and Technology, Volume 1: synthesis and properties*, New York: Marcel Dekker Inc., p. 211-245, 1989.
21. GUPTA, A., GUPTA, S. K., GANDHI, K. S., MEHTA, M. H., PADH, M. R., SONI, A. V., ANKLESWARIA, B. V. Modeling of hydrolytic polymerization in a semibatch nylon 6 Reactor. *Chemical Engineering Communications*, v. 113, p. 63-89, 1992.
22. HERMANS, P.H., HEIKENS, D., VAH VELDEN, P.F., On the mechanism of the polymerization of ϵ -caprolactam. II The polymerization in the presence of water, *Journal of Polymer Science*, vol. 30, p. 81-404, 1958.
23. HOFTYZER, P. J., HOOGSCHAGEN, J., VAN KREVELEN, D.W., *Proc. 3rd Symp. Chem. Reaction Eng.*, Amsterdam, p. 247, 1964.
24. KARODE, S. K., HULKARNI, S.S., SURESH, A.S, MASHELKAR, R.A. Molecular weight distribution in interfacial polymerization – model development and verification. *Chemical engineering Science*, Vol. 52, Number 19, pp. 3243-3255, 1997.
25. KIRK, R. E., OTHMER, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 18, 3^a ed, New York: Wiley, p. 328, 1982.

26. KOHAN, MELVIN I., Polyamides, In: ULLMANN, F., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5^a ed., Vol. A-21, Deerfield Beach: VCH, p. 179-203, 1985.
27. KOHAN, MELVIN I., *Nylon plastics handbook*, Munich: Hanser, 1995.
28. KUMAR, A., GUPTA, S. K. Simulation and design of nylon 6 reactors. *Polymer Reviews*, vol. 26 (2), p. 183-247, 1986.
29. KUMAR, A., GUPTA, S. K. Modeling of higher cyclic oligomer formation in nylon .Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 36 (4), p. 1202–1210, 1997.
30. KUSH, P., ZAHN, H. Isolation of Higher Cyclooligoamides from Polyamides [1,2]. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 4, p. 696, 1965.
31. LUCAS, BRUCE. *Fundamental Modeling of Solid-State Polymerization Process Systems for Polyesters and Polyamides*. Virginia Tech, 2005, Tese (PhD).
32. MELO, DELBA N., Estratégia de otimização em duas camadas: aplicação para processos de hidrogenação em reatores catalíticos trifásicos. Campinas: Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 174 p. Tese (Doutorado).
33. MITRA, K., DEB, K.; GUPTA, S. K. Multiobjective dynamic optimization of an industrial nylon 6 semibatch reactor using genetic algorithm. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, 1998.
34. MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
35. MOCHIZUKI, S., ITO, N. The hydrolytic polymerization kinetics of ε-caprolactam. *Chemical Engineering Science*, Vol. 28, p. 1139-1147, 1973
36. PAL, D., GUPTA, S. K. Simulation of non-vaporizing tubular nylon-6 reactors with radial gradients: finite-difference computations. *Polymer*, Vol. 30, 1989.
37. RAMAGOPAL, A., KUMAR, A., GUPTA, S. K. Computational scheme for the calculation of molecular weight distributions for nylon 6 polymerization in homogeneous, continuous-flow stirred-tank reactors with continuous removal of water. *Polymer Engineering & Science*, Volume 22, Issue 13, p. 849–856, 1982.
38. RAMAGOPAL, A., KUMAR, A., GUPTA, S. K. Optimal temperature profiles for nylon 6 polymerization in plug-flow reactors. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 28 (7), p. 2261–2279, 1983.

39. RAMTEKE, M., GUPTA, S. K., Polymerizations in the Presence of Vaporization: Experimental Results on Nylon-6. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 23, p. 9061–9071, 2008a.
40. RAMTEKE, M., GUPTA, S. K. Biomimetic Adaptations of GA and SA for the Robust MO Optimization of an Industrial Nylon-6 Reactor. *Materials and Manufacturing Processes*, Volume 24 (1), 2008b.
41. RAY, A. J., GUPTA, S. K. Optimization of nonvaporizing nylon-6 reactors with stopping conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 30, 4529-4550, 1985.
42. RAY, A. J., GUPTA, S. K. Optimization of nonvaporizing nylon 6 reactors with stopping conditions and end-point constraints. *Polymer Engineering & Science*, Volume 26 (15), p. 1033–1044, 1986.
43. REIMSCHUESSEL, H. K., NAGASUBRAMANIAN, K., On the optimization of caprolactam polymerization. *Chemical Engineering Science*. Volume 27 (5), p. 1119-1130, 1972.
44. RISBUD, M.V., BHONDE, R.R., "Polyamide 6 composite membranes: properties and in vitro biocompatibility evaluation", *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, Vol. 12 No.1, 2001 ,pp.125–136.
45. SANDLER, STANLEY I. *Chemical and engineering thermodynamics*. 3rd ed, New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1999.
46. SEAVEY, K. C.; NEERAJ, P. K.; LIU, Y. A. A new phase-equilibrium model for simulating industrial nylon-6 production trains. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 42, p. 3900-3913, 2003a.
47. SEAVEY, KEVIN. *Research and development of simulation and optimization technology for commercial nylon-6 manufacturing processes*. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003b. Tese (Doutorado).
48. SEAVEY, K. C., NEERAJ, P. K., LIU, Y. A., WILLIAMS, T. N., CHAU-CHYUN CHEN. New Mass-Transfer Model for Simulating Industrial Nylon-6 Production Trains. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43 (17), p. 5063-5076, 2004.
49. SEAVEY, K. C., LIU, Y. A. *Step-Growth Polymerization Process Modeling and Product Design*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

50. SPÜLHER, CHRISTIAN, *Kinetic studies and modeling of nylon-6 solid-state polycondensation*. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000. Tese (Doutorado).
51. TAI, K., TERANISHI, H., ARAI, Y., TAGAWA, T. The kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam. II. Determination of the kinetic and thermodynamic constants by least-squares curve fitting. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 25, Issue 1, pages 77–87, 1980.
52. TAI, K. TAGAWA, T. The kinetics of hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam. V. Equilibrium data on cyclic oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27 (8), p.2791-2796, 1982.
53. Tai, K.; Tagawa, T. Simulation of Hydrolytic Polymerization of ϵ -Caprolactam in Various Reactors. A Review on Recent Advances in Reaction Engineering of Polymerization. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 22, 192. 1983
54. TANG, Z., LIN J., HUANG N., FANTONI, R-F. Simulation of the hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam with bifunctional regulators. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 250, p. 1-14, 1997.
55. TIRRELL, M. V., PEARSON, G. H., WEISS, R. A., LAURENCE, R. L. An analysis of caprolactam polymerization. *Polymer Engineering & Science*, vol. 15 (15), p. 386–393, 1975.
56. UDIPI, KISHORE; DAVÉ, RAJU S. Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings. *Polymer*, vol. 38 (4), 1997.
57. VAN DIJK , ADRIANUS JOHANNES MARIA. *6-aminocapronitrile as an alternative monomer for the nylon-6 synthesis*. Technische Universiteit Eindhoven, 2006. Tese (Doutorado).
58. WAGNER, J. W., HAYLOCK, J. C.; Allied Chemical Corporation, Petersburg, VA. Control of viscosity and polycaproamide degradation during vacuum polycondensation. *United States Patent 3753955*, p. 1-10, 1976.
59. WAJGE, RAJESH M.; RAO, S. SREENNIVASA; GUPTA, SANTOSH K. Simulation of an Industrial semi batch nylon 6 reactor: optimal parameter estimation. *Polymer*, Volume 35 (17), 1994.
60. WAKABAYASHI, C., EMBIRUÇU, M., FONTES, C., KALID, R. Fuzzy control of a nylon polymerization semi-batch reactor. *Fuzzy Sets and Systems*, vol. 160, p. 537-553, 2009)

61. WENHUA, X. HUANG, NANXUN, TANG, Z., FILIPPINI-FANTONI, R., Simulation of Nylon-6 polymerization in an industrial Two-Step VK Tubular reactor, *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, p. 235-244, 2003.
62. WIEBACK, H., HARADA, J. *Plásticos de Engenharia*. São Paulo: Artliber, 2005.
63. XIE, JIAN-JUN. Kinetics and Simulation of Solid-State Polymerization for Nylon 6. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40 (14), p. 3152–3157, 2001.
64. XIE, J.-J. Kinetics of the Solid-State Polymerization of Nylon-6. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, p. 616, 2002.
65. XIE, F., XHOU, C., YU, W. Effects of the Shear Flow on a Homogeneous Polymeric Reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3056–3061, 2006.
66. ZHENHONG, L., CHAOSHENG, W., NANXUN, H., ZHILIAN, T. Modeling and simulation for solid-state polymerization of nylon 6. *China Synthetic Fiber Industry*, Issue 09, p. 17-20, 2006.

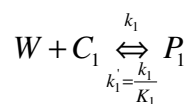
APÊNDICE I

Encontra-se neste apêndice a dedução detalhada das equações apresentadas para o cálculo das taxas de formação para cada componente, expostas no item 5.3.4 desta obra

Taxa para o monômero ϵ -caprolactama (C_1):

Neste caso, o monômero é consumido por reações de abertura do anel de monômero e na poliadição, a taxa final é dada pela soma da taxa para cada uma delas.

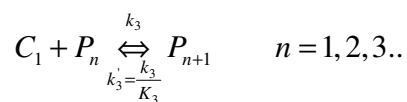
Abertura de anel de monômero:



Na reação de abertura de anel, a taxa de formação de P_1 é dada por:

$$r_{C_1,1} = -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] \quad (I.1)$$

Poliadição do monômero:



Neste caso, temos, temos:

$$\begin{aligned} r_{C_1,2} &= k_3[C_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] + k_3' \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,n>1}] \right) \\ &= k_3[C_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] + k_3' \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] \right) \\ &= -k_3[C_1]\mu_0 + k_3'(\mu_0 - [P_1]) \end{aligned} \quad (I.2)$$

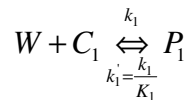
Somando-se as duas contribuições, chega-se a:

$$\begin{aligned} r_{C_1} &= r_{C_1,1} + r_{C_1,2} \\ &= -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] - k_3[C_1]\mu_0 + k_3'(\mu_0 - [P_1]) \end{aligned} \quad (I.3)$$

Taxa para o ácido amino capróico (P_1):

O ácido aminocapróico está envolvido nas reações de abertura de anel de monômero, policondensação com e sem cadeia finalizada, poliadição do monômero e poliadição do dímero cíclico. Portanto, será calculada, inicialmente, a taxa para cada uma delas antes da obtenção da taxa final.

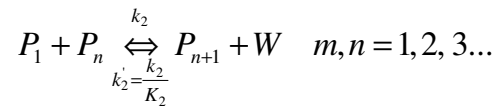
Abertura de anel de monômero:



No sentido direto, o ácido amino-capróico é formado, enquanto, no reverso, ele é consumido. Dessa forma, temos:

$$r_{P_1,1} = k_1[C_1][W] - k_1'[P_1] \quad (I.4)$$

Policondensação sem cadeia finalizada:



No sentido direto, tem-se o consumo de ácido aminocapróico (P_1), o qual reage com moléculas de polímero (P_n) de todos os comprimentos de cadeia. Como cada molécula de P_1

possui dois sítios reagentes (terminações amina e ácido carboxílico), será utilizado um coeficiente 2 para o cálculo da taxa, portanto:

$$r_{P_1,2,direto} = -2.k_2 \cdot \left([P_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \right) \quad (I.5)$$

No sentido reverso, todas as moléculas de polímero (P_n) de comprimento n maior ou igual a 2 podem dar origem ao ácido aminocaprílico. Em cada molécula de polímero, existem duas maneiras da molécula de água atacar de modo que uma das moléculas resultantes seja o P_1 , com exceção para o caso em que $P_n = P_2$.

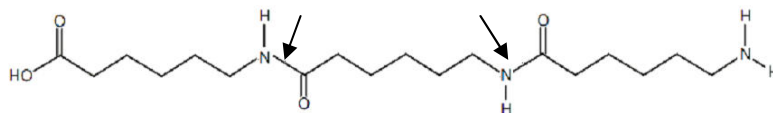


Figura I.3 – Molécula de polímero de grau de polimerização igual a 3.

Na Figura I.1 é possível observar a estrutura da molécula de grau de polimerização 3. As setas indicam os locais onde seria possível a água atacar de modo que um dos produtos resultantes seja P_1 . Em cada molécula de polímero, existem dois sítios reacionais que a água pode atacar de modo que uma das moléculas resultantes seja o P_1 , portanto será utilizado o coeficiente 2 no cálculo desta taxa.

Para o caso em que o grau de polimerização é igual a 2, só há um sítio reacional disponível, no entanto, o produto da reação são duas moléculas de P_1 , e o coeficiente 2 também se aplica. Dessa forma, temos:

$$\begin{aligned} r_{P_1,2,reverso} &= 2.k_2'[W] \left(\sum_{n=3}^{\infty} [P_n] \right) + 2.k_2'[W] \cdot [P_2] \\ &= 2.k_2'[W] \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_2] - [P_1] \right) + 2.k_2'[W] \cdot [P_2] \\ &= 2.k_2'[W] \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] \right) - 2.k_2'[W][P_2] + 2.k_2'[W] \cdot [P_2] \\ &= 2.k_2'[W] \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] \right) \end{aligned} \quad (I.6)$$

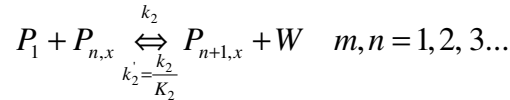
Somando-se as taxas no sentido direto e reverso, temos:

$$r_{P_1,2} = -2.k_2 \cdot \left([P_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \right) + 2.k_2' [W] \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] \right) \quad (I.7)$$

Partindo da definição dos momentos, e substituindo os termos de somatório pelo momento de grau zero, temos:

$$r_{P_1,2} = -2.k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_0 + 2.k_2' [W] (\mu_0 - [P_1]) \quad (I.8)$$

Policondensação com cadeia finalizada:



No sentido direto, tem-se a reação do ácido aminocaprílico (P_1) com moléculas de polímero finalizado ($P_{n,x}$) de todos os tamanhos, portanto:

$$r_{P_1,3,direto} = -k_2 \cdot \left([P_1] \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] \right) \quad (I.9)$$

No sentido reverso, todas as moléculas de polímero finalizado ($P_{n,x}$) de comprimento maior ou igual a 2 podem dar origem ao ácido aminocaprílico, havendo somente um sítio reacional disponível para que isso ocorra.

$$\begin{aligned} r_{P_1,3,direto} &= k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} [P_{n,x}] \right) \\ &= k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] - [P_{1,x}] \right) \end{aligned} \quad (I.11)$$

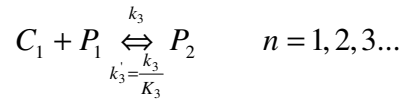
Somando-se as taxas de formação no sentido direto e reverso, temos:

$$r_{P_1,3} = -k_2 \cdot \left([P_1] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] \right) + k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] - [P_{1,x}] \right) \quad (\text{I.12})$$

Partindo da definição dos momentos, e substituindo os termos de somatório pelo momento de grau zero, temos:

$$r_{P_1,3} = -k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_{0,x} + k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_{0,x} - [P_{1,x}]) \quad (\text{I.13})$$

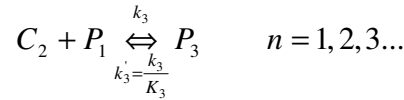
Poliadição do monômero



No sentido direto, P_1 é consumido, enquanto no sentido reverso, ele é formado a partir do P_2 . Logo:

$$r_{P_1,4} = -k_3 \cdot [C_1] \cdot [P_1] + k_3' \cdot [P_2] \quad (\text{I.14})$$

Poliadição do dímero cíclico:



Analogamente à poliadição do monômero, temos:

$$r_{P_1,5} = -k_5 \cdot [C_2] \cdot [P_1] + k_5' \cdot [P_3] \quad (\text{I.15})$$

A taxa de formação final é dada por:

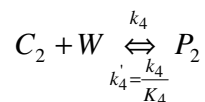
$$r_{P_1} = r_{P_1,1} + r_{P_1,2} + r_{P_1,3} + r_{P_1,4} + r_{P_1,5} \quad (\text{I.16})$$

$$\begin{aligned} r_{P_1} = & k_1 [C_1] [W] - k_1' [P_1] - 2 \cdot k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_0 + 2 \cdot k_2' [W] (\mu_0 - [P_1]) - k_2 \cdot [P_1] \cdot \mu_{0,x} + \\ & + k_2' [W] (\mu_{0,x} - [P_{1,x}]) - k_3 \cdot [C_1] \cdot [P_1] + k_3' \cdot [P_2] - k_5 \cdot [C_2] \cdot [P_1] + k_5' \cdot [P_3] \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Taxa de consumo para o dímero cíclico (C_2):

O dímero cíclico participa de duas reações como reagente, na abertura do anel de dímero e poliadição do dímero cíclico.

Abertura de anel de dímero cíclico:



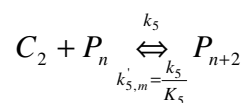
A taxa de formação de C_2 pela reação de abertura de anel é dada por:

$$r_{C_2,1,direto} = -k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] \quad (I.18)$$

$$r_{C_2,1,reverso} = k_4' \cdot [P_2] \quad (I.19)$$

$$\begin{aligned} r_{C_2,1} &= r_{C_2,1,direto} + r_{C_2,1,reverso} \\ &= -k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] + k_4' \cdot [P_2] \end{aligned} \quad (I.20)$$

Poliadição de dímero cíclico:



No sentido direto, C_2 é consumido e a taxa é dada por:

$$r_{C_2,2,direto} = -k_5 \cdot [C_2] \cdot \mu_o \quad (I.21)$$

No sentido reverso, toda molécula polimérica com comprimento maior do que 2 pode reagir de modo a formar C_2 , logo:

$$\begin{aligned}
r_{C_2,2,verso} &= k_5' \cdot \left(\sum_{n=3}^{\infty} [P_n] \right) \\
&= k_5' \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] - [P_2] \right) \\
&= k_5' \cdot (\mu_0 - [P_1] - [P_2])
\end{aligned} \tag{I.22}$$

A taxa final de formação de C_2 é pela reação de poliadição é dada por:

$$\begin{aligned}
r_{C_2,2} &= r_{C_2,2,direto} + r_{C_2,2,verso} \\
&= -k_5 \cdot [C_2] \cdot \mu_o + k_5' \cdot (\mu_0 - [P_1] - [P_2])
\end{aligned} \tag{I.23}$$

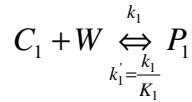
Somando-se as duas taxas, obtém-se:

$$\begin{aligned}
r_{C_2} &= r_{C_2,1} + r_{C_2,2} \\
&= -k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] + k_4' \cdot [P_2] - k_5 \cdot [C_2] \cdot \mu_o + k_5' \cdot (\mu_0 - [P_1] - [P_2])
\end{aligned} \tag{I.24}$$

Taxa de consumo para a água [W]

A água participa das reações de abertura dos anéis de monômero e do dímero cíclico, reações de policondensação e policondensação com polímero com terminação ácido acético. A taxa de formação total é dada pela soma de todas as essas contribuições.

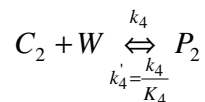
Abertura dos anéis de monômero:



Neste caso, a água é consumida no sentido direto e formada no reverso, portanto:

$$r_{W,1} = -k_1 \cdot [C_1] \cdot [W] + k_1' \cdot [P_1] \tag{I.25}$$

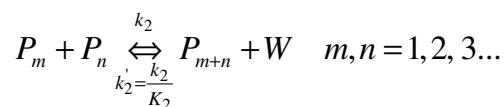
Abertura dos anéis de dímero cíclico:



Analogamente à reação de abertura de anel de monômero, obtém-se:

$$r_{W,2} = -k_4 \cdot [C_2] \cdot [W] + k_4' \cdot [P_2] \quad (I.26)$$

Policondensação com polímero não finalizado:



No sentido direto, devem ser consideradas todas as possibilidades de reação possíveis variando-se os valores de m e n , correspondentes aos comprimentos de cadeia das moléculas poliméricas envolvidas nesta reação. Dessa forma, tem-se que:

$$\begin{aligned} r_{W,3,direto} &= k_2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] \\ &= k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_0 \\ &= k_2 \cdot \mu_0^2 \end{aligned} \quad (I.27)$$

No sentido reverso, deve-se considerar que a água pode atacar $n-1$ sítios reacionais em cada molécula de polímero de comprimento n , tal que $n > 1$:

$$\begin{aligned}
r_{W,3,verso} &= -k_2' \cdot [W] \cdot (1 \cdot [P_2] + 2 \cdot [P_3] + 3 \cdot [P_4] + \dots) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} (n-1) \cdot [P_n] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} (n \cdot [P_n] - [P_n]) \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} n \cdot [P_n] - \sum_{n=2}^{\infty} [P_n] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_n] - 1 \cdot [P_1] - \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_n] - [P_1] \right) \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_n] - [P_1] - \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] + [P_1] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_n] - \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \right)
\end{aligned} \tag{I.28}$$

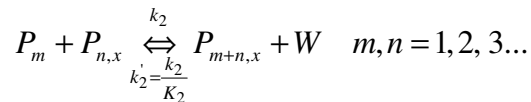
Da definição dos momentos de grau 0 e 1, obtém-se que:

$$r_{W,3,verso} = -k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_1 - \mu_0) \tag{I.29}$$

A taxa total para a formação de W a partir da policondensação é dada por:

$$\begin{aligned}
r_{W,3} &= r_{W,3,direto} + r_{W,3,verso} \\
&= k_2 \cdot \mu_0^2 - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_1 - \mu_0)
\end{aligned} \tag{I.30}$$

Policondensação com polímero com terminação de cadeia ácido acético:



A dedução é análoga ao caso da policondensação que não envolve polímeros com terminadores de cadeia. No sentido direto, temos:

$$\begin{aligned}
r_{W,4,direto} &= k_2 \cdot \sum_{m=1}^{\infty} [P_m] \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] \\
&= k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_{0,x}
\end{aligned} \tag{I.31}$$

Para o sentido reverso:

$$\begin{aligned}
r_{W,4,reverso} &= -k_2' \cdot [W] \cdot (1 \cdot [P_{2,x}] + 2 \cdot [P_{3,x}] + 3 \cdot [P_{4,x}] + \dots) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} (n-1) \cdot [P_{n,x}] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} (n \cdot [P_{n,x}] - [P_{n,x}]) \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=2}^{\infty} n \cdot [P_{n,x}] - \sum_{n=2}^{\infty} [P_{n,x}] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_{n,x}] - 1 \cdot [P_{1,x}] - \left(\sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] - [P_{1,x}] \right) \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_{n,x}] - [P_{1,x}] - \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] + [P_{1,x}] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \cdot [P_{n,x}] - \sum_{n=1}^{\infty} [P_{n,x}] \right) \\
&= -k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_{1,x} - \mu_{0,x})
\end{aligned} \tag{I.28}$$

A taxa final para a reação de policondensação com polímeros com terminadores de cadeia é dada por:

$$r_{W,4} = k_2 \cdot \mu_0 \cdot \mu_{0,x} - k_2' \cdot [W] \cdot (\mu_{1,x} - \mu_{0,x}) \tag{I.30}$$

A taxa final de formação de água considerando todas as reações nas quais ela está envolvida é dada por:

$$r_W = r_{W,1} + r_{W,2} + r_{W,3} + r_{W,4} \tag{I.31}$$

Portanto:

$$\begin{aligned}
r_W = & -k_1[C_1][W] + k_1'[P_1] - k_4[C_2][W] + k_4'[P_2] + k_2 \cdot \mu_0^2 - k_2'[W](\mu_1 - \mu_0) + \\
& + k_2 \mu_0 \mu_{0,x} - k_2'[W](\mu_{1,x} - \mu_{0,x})
\end{aligned} \tag{I.32}$$

Tabela A.1 – Matriz de planejamento Plackett-Burman 36

R	H5	S5	Ec5	Ac5	E05	A05	H4	S4	Ec4	Ac4	E04	A04	H3	S3	Ec3	Ac3	E03	A03	H2	S2	Ec2	Ac2	E02	A02	H1	S1	Ec1	Ac1	E01	A01	XC1	Mn
1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	78,17%	15040
2	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	83,93%	10363
3	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	92,21%	12330
4	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	89,56%	15478
5	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	88,93%	15451
6	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	65,29%	11692
7	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	85,01%	17217
8	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	38,80%	10235
9	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	84,60%	13221
10	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	73,64%	15342
11	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	86,60%	8816
12	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	89,58%	12643
13	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	91,73%	11334
14	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	72,42%	14151
15	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	84,58%	16557
16	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	91,77%	17077
17	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	41,62%	10260
18	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	84,73%	12556
19	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	82,14%	8860
20	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	79,78%	8992
21	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	1	79,89%	9327
22	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	89,68%	15874
23	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	92,11%	10148
24	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	88,92%	14807
25	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	84,56%	9032
26	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	70,71%	13448
27	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	73,16%	14269
28	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	83,26%	12904
29	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	34,96%	9374
30	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	89,39%	13937
31	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	43,57%	11047
32	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	71,53%	14685
33	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	75,62%	12562
34	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	89,44%	15370
35	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	91,87%	9430
36	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	89,36%	14417

APÊNDICE III

Neste apêndice são apresentadas algumas informações complementares a respeito dos métodos utilizados para a obtenção dos valores experimentais utilizados na validação do modelo.

A.II.1 Determinação de massa molar média ponderada (M_w)

Para a determinação da massa molar média ponderada, utilizou-se um método indireto no qual M_w é calculado a partir da viscosidade.

A viscosidade foi obtida indiretamente pelo uso de um reômetro, tendo sido o ensaio realizado a 250°C e sob atmosfera de nitrogênio. Para sua determinação, foi realizado um ajuste, a partir dos dados obtidos do reômetro, utilizando-se a equação de Carreau-Yasuda. Ao final desse ajuste, obteve-se um valor de viscosidade de 192,7 Pa.s e o parâmetro de correlação (R^2) para a curva de ajuste foi de 0,9934.

A relação entre viscosidade (η_0) e M_w é dada pela seguinte equação (Xie et. al, 2006):

$$\eta_0 = K(M_w)^{3,4} \quad (\text{III.1})$$

onde K é uma constante dependente do polímero e da temperatura do ensaio. Para o caso do nylon-6 a 250°C, o valor de K corresponde a $9,5 \cdot 10^{-14}$ Pa.s (Brandup e Immergut, 1989).

Substituindo o valor da viscosidade na equação A.1, obteve-se um valor de M_w correspondente a 31776,45 g/mol.

A.II.2 Determinação de extratáveis

Para a determinação do valor de conversão, foi utilizado o resultado obtido através da determinação de extratáveis. Este procedimento tem por objetivo remover da amostra as moléculas pequenas como monômero e oligômeros.

No procedimento, a amostra de produto (acondicionada em material adequado) deve ser mantida no interior de um extrator Soxlet, o qual é acoplado a um balão contendo álcool metílico. Sob aquecimento constante a 80°C, o álcool metílico deve ser mantido em refluxo por 20h. Paralelamente à montagem com a amostra deve ser realizado um ensaio em branco. O cálculo da porcentagem de extratáveis é realizado da seguinte forma:

$$\% \text{Extratáveis} = \frac{\left(\text{massa do balão} \right)_{\text{com resíduo}} - \left(\text{massa do balão} \right)_{\text{com resíduo}} - \left(\text{valor do ensaio} \right)_{\text{em branco}}}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Para o caso da amostra em estudo, o procedimento foi realizado por apenas 18h devido a limitações técnicas. Os resultados obtidos encontram-se a seguir:

- Massa inicial balão: 111,0800 g.
- Massa amostra: 5,0996 g.
- Massa final balão: 111,2423
- Ensaio branco: 0,0022g

Substituindo tais valores na equação A.2, obteve-se um valor para porcentagem de extratáveis equivalente a 3,14%.

APÊNDICE IV

Encontra-se neste apêndice o resumo dos dados de entrada fornecido pelo simulador *Aspen Plus®* após o processo de validação.

DYNAMICS

DYNAMICS RESULTS=ON

IN-UNITS MET

DEF-STREAMS CONVEN ALL

SIM-OPTIONS OLD-DATABANK=NO

DESCRIPTION "

Polymers Simulation with Metric Units :
K, atm, kg/hr, kmol/hr, cal/sec, l/min.

Property Method: None

Flow basis for input: Mass

Stream report composition: Mass flow
"

DATABANKS 'APV72 POLYMER' / 'APV72 SEGMENT' / 'APV72 INITIATO' &
/ 'APV72 PURE20' / NOASPENPCD

PROP-SOURCES 'APV72 POLYMER' / 'APV72 SEGMENT' / &
'APV72 INITIATO' / 'APV72 PURE20'

COMPONENTS

H2O H2O /
CL C6H11NO /
CD C6H11NO /
ACA C6H11NO /
NYLON-6 NYLON6 /
B-ACA C6H11NO-R-1 /
T-NH2 C6H12NO-E-1 /
T-COOH C6H12NO2-E-1 /
T-HAC C2H3O-E-1 /

HAC C2H4O2-1 /
N2 N2

FLOWSHEET

BLOCK BATELADA IN=ALIM OUT=PROD VAPOR

PROPERTIES POLYNRTL

PROP-DATA MW

IN-UNITS MET

PROP-LIST MW

PVAL ACA 131.17420

PVAL CD 226.3180

PROP-DATA PLXANT-1

IN-UNITS MET

PROP-LIST PLXANT

PVAL ACA -40 0 0

PVAL CD -40 0

PROP-DATA NRTL-1

IN-UNITS MET

PROP-LIST NRTL

BPVAL H2O CL -.3130 -15.40 0.30 0 0.04950 0.0 0.0 &
1000.000

BPVAL CL H2O 0.6280 -13.70 0.30 0 -0.08980 0.0 0.0 &
1000.000

BPVAL H2O B-ACA 0 297 0.30 0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL B-ACA H2O 0 -601 0.30 0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL H2O T-NH2 0 297 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL T-NH2 H2O 0 -601 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 &
1000.000

BPVAL H2O T-COOH 0.0 297 .3000000 0 0.0 0.0 0.0 &
1000.000

BPVAL T-COOH H2O 0 -601 .3000000 0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL CL B-ACA 0 265 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL B-ACA CL 0.0 207 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 &
1000.000

BPVAL CL T-NH2 0 265 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL T-NH2 CL 0.0 207 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 &
1000.000

BPVAL CL T-COOH 0 265 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 1000.000

BPVAL T-COOH CL 0.0 207 .3000000 0.0 0.0 0.0 0.0 &
1000.000

POLYMERS

SEGMENTS B-ACA REPEAT / T-NH2 END / T-COOH END / T-HAC &
END

POLYMERS NYLON-6

ATTRIBUTES NYLON-6 SFRAC SFLOW EFRAC ZMOM FMOM DPN MWN

STREAM ALIM

SUBSTREAM MIXED TEMP=25. <C> PRES=1. <kg/sqcm> &
MASS-FLOW=1.03522

MASS-FLOW H2O 32.12 / CL 1000. / CD 0. / ACA 0. / &
NYLON-6 0. / HAC 3.1 / N2 0.

BLOCK BATELADA RBATCH

PARAM TYPE=T-PROFILE PRINT-TIME=0.1 <hr> CYCLE-TIME=1. <hr> &
MAX-TIME=6. <hr> MAX-NPOINT=62 NPHASE=2
T-PROF 0. <hr> 25. <C> / 1. <hr> 60. <C> / 2. <hr> &
150. <C> / 3. <hr> 260. <C>

STOP 1 REACTOR TIME 6.

BLOCK-OPTION FREE-WATER=NO

REACTIONS RXN-IDS=NYLON

P-PROF 0. <hr> 1. <kg/sqcm> / 1. <hr> 1. <kg/sqcm> / &
2. <hr> 5. <kg/sqcm> / 3.5 <hr> 5. <kg/sqcm> / 5. <hr> &
0.5 <kg/sqcm>

EO-CONV-OPTI

STREAM-REPOR MOLEFLOW MASSFLOW MOLEFRAC MASSFRAC

PROPERTY-REP PCES NOPARAM-PLUS

REACTIONS NYLON STEP-GROWTH

REAC-TYPES REARRANGE=NO EXCHANGE=NO

OPTIONS CONC-BASIS="MOL/KG"

SPECIES POLYMER=NYLON-6

REAC-GROUP TNH2 E-GRP / TCOOH N-GRP / BACA EN-GRP / &

ACETATE EX-GRP / CYCLO NX-GRP

SG-RATE-CON 1 PRE-EXP=1.894E+010 ACT-ENERGY=20828. <kcal/kmol>

SG-RATE-CON 2 CAT-SPEC=ACA PRE-EXP=1.211E+010 &
ACT-ENERGY=18496. <kcal/kmol>

SG-RATE-CON 3 CAT-SPEC=T-COOH PRE-EXP=1.211E+010 &
ACT-ENERGY=18496. <kcal/kmol>

SG-RATE-CON 4 CAT-SPEC=HAC PRE-EXP=1.211E+010 &
ACT-ENERGY=18496. <kcal/kmol>

SG-RATE-CON 5 PRE-EXP=1.178E+010 &
 ACT-ENERGY=26772.2 <kcal/kmol>
 SG-RATE-CON 6 CAT-SPEC=ACA PRE-EXP=7534000000. &
 ACT-ENERGY=24440.8 <kcal/kmol>
 SG-RATE-CON 7 CAT-SPEC=T-COOH PRE-EXP=7534000000. &
 ACT-ENERGY=24440.8 <kcal/kmol>
 SG-RATE-CON 8 CAT-SPEC=HAC PRE-EXP=7534000000. &
 ACT-ENERGY=24440.8 <kcal/kmol>
 RXN-SET 1 NUCLEOPHILE=T-NH2 ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=T-COOH NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BACA &
 RC-SETS=1 2 3 4
 RXN-SET 2 NUCLEOPHILE=T-NH2 ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=ACA NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BACA &
 RC-SETS=1 2 3 4
 RXN-SET 3 NUCLEOPHILE=T-NH2 ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=HAC NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=ACETATE &
 RC-SETS=1 2 3 4
 RXN-SET 4 NUCLEOPHILE=ACA ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=T-COOH NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BACA &
 RC-SETS=1 2 3 4
 RXN-SET 5 NUCLEOPHILE=ACA ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=ACA &
 NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=BACA RC-SETS=1 2 3 4
 RXN-SET 6 NUCLEOPHILE=ACA ELECTRO-GRP=TNH2 ELECTROPHILE=HAC &
 NUCLEO-GRP=TCOOH V-ELECTRO-GR=ACETATE RC-SETS=1 2 3 4
 RXN-SET 7 NUCLEOPHILE=H2O ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=T-NH2 NUCLEO-SPEC=T-COOH RC-SETS=5 6 7 8
 RXN-SET 8 NUCLEOPHILE=H2O ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=T-NH2 NUCLEO-SPEC=B-ACA RC-SETS=5 6 7 8
 RXN-SET 9 NUCLEOPHILE=H2O ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=B-ACA NUCLEO-SPEC=T-COOH RC-SETS=5 6 7 8
 RXN-SET 10 NUCLEOPHILE=H2O ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=B-ACA NUCLEO-SPEC=B-ACA RC-SETS=5 6 7 8
 RXN-SET 11 NUCLEOPHILE=H2O ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=T-HAC NUCLEO-SPEC=T-COOH RC-SETS=5 6 7 8
 RXN-SET 12 NUCLEOPHILE=H2O ELECTRO-GRP=TNH2 &
 ELECTROPHILE=T-HAC NUCLEO-SPEC=B-ACA RC-SETS=5 6 7 8
 SPECIES-GRP T-NH2 TNH2 1 / T-NH2 BACA 1 / T-COOH TCOOH &
 1 / T-COOH BACA 1 / ACA TNH2 1 / ACA TCOOH 1 / &
 ACA BACA 1 / B-ACA BACA 1 / H2O TNH2 1 / H2O &
 TCOOH 1 / HAC TCOOH 1 / HAC ACETATE 1 / T-HAC &
 ACETATE 1
 STOIC 1 CL -1. / H2O -1. / ACA 1.
 STOIC 2 CL -1. / H2O -1. / ACA 1.
 STOIC 3 CL -1. / H2O -1. / ACA 1.

STOIC 4 CL -1. / H2O -1. / ACA 1.
 STOIC 5 ACA -1. / H2O 1. / CL 1.
 STOIC 6 ACA -1. / H2O 1. / CL 1.
 STOIC 7 ACA -1. / H2O 1. / CL 1.
 STOIC 8 ACA -1. / H2O 1. / CL 1.
 STOIC 9 ACA -1. / CL -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 10 ACA -1. / CL -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 11 ACA -1. / CL -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 12 ACA -1. / CL -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 13 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / CL 1.
 STOIC 14 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / CL 1.
 STOIC 15 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / CL 1.
 STOIC 16 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / CL 1.
 STOIC 17 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 18 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 19 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 20 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 21 B-ACA -1. / CL 1.
 STOIC 22 B-ACA -1. / CL 1.
 STOIC 23 B-ACA -1. / CL 1.
 STOIC 24 B-ACA -1. / CL 1.
 STOIC 25 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 26 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 27 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 28 CL -1. / B-ACA 1.
 STOIC 29 CD -1. / H2O -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 30 CD -1. / H2O -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 31 CD -1. / H2O -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 32 CD -1. / H2O -1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
 STOIC 33 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / CD 1. / H2O 1.
 STOIC 34 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / CD 1. / H2O 1.
 STOIC 35 T-NH2 -1. / T-COOH -1. / CD 1. / H2O 1.
 STOIC 36 T-COOH -1. / T-NH2 -1. / CD 1. / H2O 1.
 STOIC 37 ACA -1. / CD -1. / T-NH2 1. / B-ACA 1. / &
 T-COOH 1.
 STOIC 38 ACA -1. / CD -1. / T-NH2 1. / B-ACA 1. / &
 T-COOH 1.
 STOIC 39 ACA -1. / CD -1. / T-NH2 1. / B-ACA 1. / &
 T-COOH 1.
 STOIC 40 ACA -1. / CD -1. / T-NH2 1. / B-ACA 1. / &
 T-COOH 1.
 STOIC 41 T-NH2 -1. / B-ACA -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / &
 CD 1.
 STOIC 42 T-NH2 -1. / B-ACA -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / &

CD 1.
 STOIC 43 T-NH2 -1. / B-ACA -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / &
 CD 1.
 STOIC 44 T-NH2 -1. / B-ACA -1. / T-COOH -1. / ACA 1. / &
 CD 1.
 STOIC 45 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 46 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 47 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 48 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 49 B-ACA -2. / CD 1.
 STOIC 50 B-ACA -2. / CD 1.
 STOIC 51 B-ACA -2. / CD 1.
 STOIC 52 B-ACA -2. / CD 1.
 STOIC 53 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 54 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 55 CD -1. / B-ACA 2.
 STOIC 56 CD -1. / B-ACA 2.
 RATE-CON 1 598740. 19880.
 RATE-CON 2 43080000. 17956.
 RATE-CON 3 43080000. 17956.
 RATE-CON 4 43080000. 17956.
 RATE-CON 5 31660000. 17962.
 RATE-CON 6 2278000000. 16038.7
 RATE-CON 7 2278000000. 16038.7
 RATE-CON 8 2278000000. 16038.7
 RATE-CON 9 2856000000. 22777.
 RATE-CON 10 1.638E+010 18199.2
 RATE-CON 11 1.638E+010 18199.2
 RATE-CON 12 1.638E+010 18199.2
 RATE-CON 13 9.415E+010 26820.
 RATE-CON 14 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 15 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 16 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 17 2856000000. 22777.
 RATE-CON 18 1.638E+010 18199.2
 RATE-CON 19 1.638E+010 18199.2
 RATE-CON 20 1.638E+010 18199.2
 RATE-CON 21 9.415E+010 26820.
 RATE-CON 22 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 23 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 24 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 25 9.415E+010 26820.
 RATE-CON 26 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 27 5.399E+011 22242.2

RATE-CON 28 5.399E+011 22242.2
 RATE-CON 29 8.5778E+011 42000.
 RATE-CON 30 2.3307E+012 37400.
 RATE-CON 31 2.3307E+012 37400.
 RATE-CON 32 2.3307E+012 37400.
 RATE-CON 33 1.2793E+015 51600.
 RATE-CON 34 3.4761E+015 47000.
 RATE-CON 35 3.4761E+015 47000.
 RATE-CON 36 3.4761E+015 47000.
 RATE-CON 37 257010000. 21300.
 RATE-CON 38 3011000000. 20400.
 RATE-CON 39 3011000000. 20400.
 RATE-CON 40 3011000000. 20400.
 RATE-CON 41 191690000. 24469.
 RATE-CON 42 2245800000. 23569.
 RATE-CON 43 2245800000. 23569.
 RATE-CON 44 2245800000. 23569.
 RATE-CON 45 257010000. 21300.
 RATE-CON 46 3011000000. 20400.
 RATE-CON 47 3011000000. 20400.
 RATE-CON 48 3011000000. 20400.
 RATE-CON 49 191690000. 24469.
 RATE-CON 50 2245800000. 23569.
 RATE-CON 51 2245800000. 23569.
 RATE-CON 52 2245800000. 23569.
 RATE-CON 53 383380000. 24469.
 RATE-CON 54 4491600000. 23569.
 RATE-CON 55 4491600000. 23569.
 RATE-CON 56 4491600000. 23569.
 POWLAW-EXP 1 CL 1. / H2O 1.
 POWLAW-EXP 2 CL 1. / H2O 1. / ACA 1.
 POWLAW-EXP 3 CL 1. / H2O 1. / T-COOH 1.
 POWLAW-EXP 4 CL 1. / H2O 1. / HAC 1.
 POWLAW-EXP 5 ACA 1. / H2O 1. / CL 1.
 POWLAW-EXP 6 ACA 2. / H2O 1. / CL 1.
 POWLAW-EXP 7 ACA 1. / T-COOH 1.
 POWLAW-EXP 8 ACA 1. / HAC 1.
 POWLAW-EXP 9 ACA 1. / CL 1.
 POWLAW-EXP 10 ACA 2. / CL 1.
 POWLAW-EXP 11 ACA 1. / CL 1. / T-COOH 1.
 POWLAW-EXP 12 ACA 1. / CL 1. / HAC 1.
 POWLAW-EXP 13 ACA 1.
 POWLAW-EXP 14 ACA 2.
 POWLAW-EXP 15 T-COOH 1. / ACA 1.

POWLAW-EXP 16 HAC 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 17 CL 1. / T-NH2 1.
POWLAW-EXP 18 CL 1. / T-NH2 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 19 CL 1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
POWLAW-EXP 20 CL 1. / T-NH2 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 21 T-NH2 1.
POWLAW-EXP 22 T-NH2 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 23 T-COOH 1. / T-NH2 1.
POWLAW-EXP 24 T-NH2 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 25 ACA 1.
POWLAW-EXP 26 ACA 2.
POWLAW-EXP 27 T-COOH 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 28 ACA 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 29 CD 1. / H2O 1.
POWLAW-EXP 30 CD 1. / H2O 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 31 CD 1. / H2O 1. / T-COOH 1.
POWLAW-EXP 32 CD 1. / H2O 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 33 ACA 1.
POWLAW-EXP 34 ACA 2.
POWLAW-EXP 35 T-COOH 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 36 ACA 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 37 ACA 1. / CD 1.
POWLAW-EXP 38 ACA 2. / CD 1.
POWLAW-EXP 39 ACA 1. / CD 1. / T-COOH 1.
POWLAW-EXP 40 ACA 1. / CD 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 41 ACA 1.
POWLAW-EXP 42 ACA 2.
POWLAW-EXP 43 T-COOH 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 44 HAC 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 45 CD 1. / T-NH2 1.
POWLAW-EXP 46 CD 1. / T-NH2 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 47 CD 1. / T-NH2 1. / T-COOH 1.
POWLAW-EXP 48 CD 1. / T-NH2 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 49 T-NH2 1.
POWLAW-EXP 50 T-NH2 1. / ACA 1.
POWLAW-EXP 51 T-NH2 1. / T-COOH 1.
POWLAW-EXP 52 T-NH2 1. / HAC 1.
POWLAW-EXP 53 ACA 1.
POWLAW-EXP 54 ACA 2.
POWLAW-EXP 55 ACA 1. / T-COOH 1.
POWLAW-EXP 56 ACA 1. / HAC 1.

;

ANEXO I

Encontra-se neste anexo a íntegra do artigo “*Simulation and Application of Response Surface Methodology to a Nylon-6 Hydrolytic Polymerization in a Semi-batch Reactor*”, o qual foi produzido durante o desenvolvimento desta dissertação e submetido para publicação, encontrando-se atualmente em fase de revisão.

Simulation and Application of Response Surface Methodology to a Nylon-6 Hydrolytic Polymerization in a Semi-batch Reactor.

Vanessa Ito Funai^a, Delba Nisi Cosme Melo^a, Nádson Murilo Nascimento Lima^a, Rubens Maciel Filho^a

^aLOPCA/UNICAMP - Laboratory of Optimization, Design and Advanced Control - Department of Chemical Process - School of Chemical Engineering - University of Campinas, UNICAMP – 13083-852, Campinas-SP, Brazil

Abstract

This work presents an experimental design methodology combined with computational simulation to correlate the influence of operational conditions and reactants charge in the numeric average molecular weight (MWN) as well as on monomer conversion (X_{CL}), for the hydrolytic polymerization of nylon-6 in a semi-batch reactor. It was evaluated the reaction temperature, the pressure profile and the proportion of reactants in the charge. Experimental design was used to screen the most statistically significant variables and to develop a reliable predictive model for each response. The combined use of the models can be applied for process optimization, by establishing MWN and maximum X_{CL} as objective functions. Responses surface allowed the visualization of the responses behavior when changing the independent variables and therefore to identify the optimal tendencies. This work demonstrates that such methodology can be applied for optimization of complex processes like the hydrolytic polymerization of nylon-6. This polymerization has many side reactions occurring at the same time, which are sensitive to

different profiles of pressure and temperature that are applied. This evaluation is quite interesting since such profiles are necessary to carry out the several polymerization steps and have a significant impact on product characteristics and therefore in its applications.

Keywords: nylon, simulations, step-growth polymerization, experimental design.

Introduction

Nylon is considered the first polymer in the category of engineering plastics and still remains as one of the most important since its discovery, in 1935. It is widely used as raw material in the fibers and engineering plastics manufacturing and its application includes many different sectors, like textiles, automobiles, electrical appliances, among others¹. Nylon-6 is the most manufactured polyamide, however most of its production ends in the fibers market, which is already saturated; thus, it is necessary to find new applications for polyamides as engineering plastics. As far as process is concerned there are two main routes for nylon-6 polymerization, namely anionic and hydrolytic. The hydrolytic route is the more used for commercial production¹.

In order to have a final product with desired properties it is necessary to have a better comprehension of the polymerization process including the reactor performance and this can be carried out through mathematical modeling and computer simulation. Wajge et al.² studied the simulation of a semi-batch reactor using water and ϵ -caprolactam and predicted several molecular characteristics of the polymer; however, they were related to characterizing parameters of the reactor, like mass and heat transfer, reaction kinetics, jacket fluid temperature. Tang et al.³ simulated the hydrolytic polymerization of ϵ -caprolactam using bifunctional regulators and analyzed characteristic data of the polymerization like conversion, polydispersity index, average molecular weight and species concentration; it was found that the presence of more bifunctional acid decreases the polydispersity index (*PDI*) while, in the case of monofunctional acid, the *PDI* asymptotically reaches a value of 2 regardless of the amount of monofunctional acid initially added. Mitra et al.⁴ developed a procedure for the optimization of industrial semi-batch nylon-6 reactor using sequential quadratic programming to get optimum values for constants and Nondominated Sorting Genetic Algorithm (NSGA) to obtain improved multiobjective Pareto

optimal solutions for three grades of Nylon 6; it was used continuous variables vapor releasing and jacket temperature as the optimizing variables. Agrawal and Devika⁵ simulated the Nylon-6 hydrolytic polymerization in a VK tube (vertical column) using a plug-flow model and an empirical vapor-liquid equilibrium relation to predict water profile; the predicted values of conversion, molecular weight, and end group concentrations from the developed model indicated a good agreement with experimental data. Seavey et al.⁶ presented a thermodynamically consistent model for the phase equilibrium of water/caprolactam/nylon-6 mixtures based on the poly-NRTL 6 and validated the interaction parameters by performing exploratory simulations of commercial manufacturing processes. The model was applied to simulate a melt train and a bubble-gas kettle train for industrial production of nylon-6. Ramteke and Gupta⁷ studied the hydrolytic nylon-6 step-growth polymerization in a semi-batch reactor near industrial conditions. It was found that either PolyNRTL or PolyNRF models can be used to describe the vapor-liquid equilibrium. Simulations with tuned parameters have given reasonable agreement for monomer conversion, conversion of water extractibles and number average chain length.

Experimental design has been successfully applied in polymerization studies to correlate process conditions to conversion and polymer properties. Costa et al.⁸ used computational simulation and experimental design to correlate polymer properties to operational parameters in a nylon-6 polymerization in a continuous reactor. Cheng⁹ used this technique to investigate the influence of chemical oxidation polymerization conditions (time, reactants proportion, temperature) on the yields of polyaniline powder. Guanaes et al.¹⁰ evaluated the influence of polymerization conditions on the molecular weight and polydispersity of polyepichlorohydrin using a factorial design. Lima et al.¹¹ studied the free radical solution copolymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate in a continuous stirred tank reactor. The factorial planning was used to discriminate the variables with higher impact on the process performance (effects). There were seven process variables and four exits to be evaluated; the screened variables were used to build up a dynamic model based on the functional fuzzy relationship of Takagi–Sugeno type.

As observed, there is a considerable amount of research directed towards analysis, modeling and simulation of polymerization systems in many kinds of reactors; however, there is still no studies that use experimental design and response surface analysis techniques combined with computational simulation to correlate the influence of operational conditions and reactants charge at the final product properties and process performance (measured by the monomer

conversion) in semi-batch reactor. The potential advantage of such approach coupling experimental design and response surface analysis with computational simulation is due to the fact that detailed process model may be used to find out optimal and feasible operating regions without considering all the restrictions and process peculiarities.

Bearing this in mind, this work presents the study of the effects of the process variables and feed conditions on the ϵ -caprolactam conversion (X_{CL}) and nylon-6 number average molecular weight (MWN) in a semi-batch reactor through hydrolytic polymerization route. The modeling was based on a nylon-6 polymerization reactor operated on semi-batch mode used for polymer research at Biofabris Institute / University of Campinas / Brazil. Responses were obtained by computational simulation using the software *Aspen Polymer Plus*® 7.4 (Aspen Technology) and experimental design was used to measure factors effects on responses. The analyses were made with the software Statistica 7.0 (Statsoft). Simplified, although statistically representative, models for responses prediction, considering the most important factors (that means process variables), are presented. The main objectives of this work are: (1) to screen the main parameters affecting the monomer conversion (X_{CL}) and number average molecular weight (MWN) in the hydrolytic polymerization of nylon-6 in a semi-batch reactor, (2) to generate models for X_{CL} and MWN prediction considering the significant parameters and (3) to analyze the MWN and X_{CL} behaviors by Response Surface Methodology (RSM).

Process simulation

In the kinetic scheme it was considered the following reactions: ring opening of monomer by water, monomer polyaddition, cyclic dimer (CD) ring opening, cyclic dimer polyaddition and acetic acid terminator. The scheme for reactions not involving chain terminators, accepted as standard when regarding ϵ -caprolactam hydrolytic polymerization, was proposed by Arai et al.¹². The acetic acid chain terminator reaction is the same proposed for Kumar and Gupta¹³. The modeling approach was expressed in terms of end functional groups and can be found in Table 1. All reactions in nylon-6 polymerization takes place under two conditions: uncatalyzed or catalyzed by acid groups ($-COOH$), both are taking into account in the rate constant expression. Parameters for rate and equilibrium constants can be found in Table 2. Table 3 presents the species balance in function of the rates from Table 1.

Usually, nylon-6 hydrolytic polymerization is studied taking into account a common industrial configuration based on a continuous process with two reactors. The first one works with high pressure, low temperature and high water content, preventing devolatilization and promoting oligomers formation. The second one has higher temperature and low pressure to stimulate water removing and, consequently, chain growing by polycondensation reactions. In the semi-batch process, this is adapted by introducing profiles of pressure (high in the beginning and vacuum in the last stage) and temperature (ramp heated until temperature reaction). This reactor configuration is interesting to provide more flexibility aiming the development of polymers with specific properties.

The configuration of the reactor considered in this study is shown schematically in Figure 1. The semi-batch polymerization reactor consists of a jacketed vessel with an agitator, one stream for vapor releasing and another to collect the final product. The feed consists of the monomer ϵ -caprolactam (*CL*), water (*W*) and acetic acid (*AA*), used as chain terminator. Vapor stream is composed by *CL*, *W* and *AA*. The process has a total operational time of 6 h and works with temperature and pressure profiles, starting at room conditions: temperature of 25°C and pressure of 1 kgf/cm². In *Aspen Polymer Plus*, it was used the RBatch vessel to simulate the process.

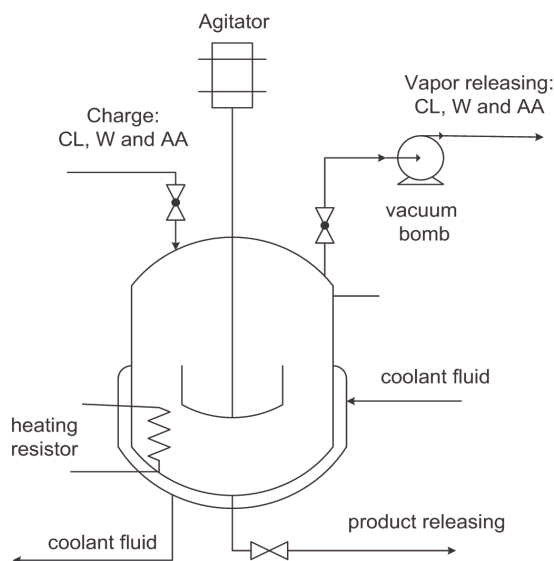


Figure 1 – Schematic Semi-batch reactor used for nylon-6 hydrolytic polymerization.

Table 1 – Reactions and its rates for nylon-6 polymerization in segment notation.

Equilibrium Reaction	Reaction rate
Ring opening	
$W + CL \xrightleftharpoons[k_1' = \frac{k_1}{K_1}]{} P_1$	$R_1 = k_1 \cdot [CL][W] - k_1' [P_1]$
Polycondensation	
$P_1 + P_1 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH : T-NH_2 + W$	$R_2 = k_2 \cdot [P_1]^2 - k_2' [P_1][W]$
$P_1 + T-COOH \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH : B-ACA + W$	$R_3 = k_2 [P_1][T-COOH] - k_2' [W][T-COOH] \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2]} \right)$
$P_1 + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-NH_2 : B-ACA + W$	$R_4 = k_2 [P_1][T-NH_2] - k_2' [W][B-ACA] \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)$
$T-COOH + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B-ACA : B-ACA + W$	$R_5 = k_2 [T-COOH][T-NH_2] - k_2' [W][B-ACA] \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-NH_2]} \right)$
Polyaddition of ϵ-caprolactam	
$CL + P_1 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T-NH_2 : T-COOH$	$R_7 = k_3 [CL][T-NH_2] - k_3' \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)$
$CL + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_3' = \frac{k_3}{K_3}]{} T-NH_2 : B-ACA$	$R_6 = k_3 [CL][P_1] - k_3' [P_2]$
Polyaddition of cyclic dimer	
$CD + W \xrightleftharpoons[k_4' = \frac{k_4}{K_4}]{} T-NH_2 : T-COOH$	$R_8 = k_4 [CD][W] - k_4' [P_2]$
$CD + P_1 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T-NH_2 : B-ACA : T-COOH$	$R_9 = k_5 [CD][P_1] - k_{5,m}' [P_3]$
$CD + T-NH_2 \xrightleftharpoons[k_{5,m}' = \frac{k_5}{K_5}]{} T-NH_2 : B-ACA : B-ACA$	$R_{10} = k_5 [CD][T-NH_2] - k_{5,m}' [T-NH_2] \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)$
Polycondensation of acetic acid	
$P_1 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} T-COOH : T-AA + W$	$R_{11} = k_2 \cdot [P_1] \cdot [AA] - k_2' [W][T-AA] \left(\frac{[T-COOH]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)$
$T-NH_2 + AA \xrightleftharpoons[k_2' = \frac{k_2}{K_2}]{} B-ACA : T-AA + W$	$R_{12} = k_2 [AA][T-NH_2] - k_2' [W][T-AA] \left(\frac{[B-ACA]}{[B-ACA] + [T-COOH]} \right)$

Table 2 – Rate and equilibrium constants (Arai et al.1981).

Rate constant expression:	$ki = A_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i^0}{RT}\right) + A_i^c \cdot \exp\left(-\frac{E_i^c}{RT}\right) \cdot [-COOH] \quad (i = 1, 2, \dots, 5);$					
Equilibrium constant expression:	$Ki = \frac{k_i}{k_i^0} = \exp\left(\frac{\Delta S_i - \frac{\Delta H_i}{T}}{R}\right)$					
i	A_i^0 (kg/mol.h)	E_i^0 (J/mol)	A_i^0 (kg ² /mol ² .h)	E_i^c (J/mol)	ΔH_i (J/mol)	ΔH_i (J/mol.K)
1	5.9874×10^5	8.3234×10^4	4.3080×10^7	7.8722×10^4	8.0287×10^3	-3.3005×10^1
2	1.8940×10^{10}	9.7431×10^4	1.2110×10^{10}	8.6525×10^4	-2.4889×10^4	3.9505×10^0
3	2.8560×10^9	9.5647×10^4	1.6380×10^{10}	8.4168×10^4	-1.6927×10^4	-2.9075×10^1
4	8.5778×10^{11}	1.7585×10^5	2.3307×10^{12}	1.5656×10^5	-4.0186×10^4	-6.0781×10^1
5	2.5701×10^8	8.9179×10^4	3.0110×10^9	8.5394×10^4	-1.3266×10^4	2.4390×10^0

Table3 – Species balance in terms of rates from Table 1.

Component (i)	Species balance for i
<i>W</i>	$r_W = +R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_{11} + R_{12} - (R_1 + R_8)$
<i>CL</i>	$r_{CL} = -(R_1 + R_6 + R_7)$
<i>CD</i>	$r_{CD} = -(R_8 + R_9 + R_{10})$
<i>AA</i>	$r_{AA} = -(R_{11} + R_{12})$
<i>P_I</i>	$r_{P_I} = R_1 - (2.R_2 + R_3 + R_4 + R_6 + R_9 + R_{11})$
<i>B-ACA</i>	$r_{B-ACA} = R_3 + R_4 + 2.R_5 + R_7 + R_9 + 2R_{10} + R_{12}$
<i>T-NH₂</i>	$r_{T-NH_2} = R_2 + R_6 + R_8 + R_9 - (R_5 + R_{12})$
<i>T-COOH</i>	$r_{T-COOH} = R_2 + R_6 + R_8 + R_9 + R_{11} - R_5$
<i>T-AA</i>	$r_{T-AA} = R_{11} + R_{12}$

The PolyNRTL method was adopted for physical properties calculation in the simulator. It is based on PolyNRTL activity coefficients model and Redlich-Kwong equation of state for calculation of vapor-phase fugacity coefficients. Details about this methodology and estimated parameters for nylon-6 hydrolytic process can be found at Seavey et al⁶.

Factorial design applied to nylon 6 hydrolytic polymerization in a semi-batch process.

Full factorial designs are important means to evaluate the influence of the factors on responses; however, they have the inconvenience of requiring too many runs when working with a great number of factors. This occurs because the amount of runs increases exponentially with the number of involved variables. The greater the number of variables involved, the higher the chances of some variables did not affect significantly the responses. Therefore, it is interesting to screen the most significant factors before running the full factorial design when there are too many options to be studied; an option is the fractional factorial design.

Fractional factorial designs are experimental designs consisting of a chosen fraction of the experimental runs of a full factorial design that provides almost the same information with only a fraction of runs. There is a lost of information about the highest order interactions (depending of the resolution), but they are hard to be interpreted and, in general, are not significant. The resolution indicates the ability of the design to separate main effects and low-order interactions from each other. To represent the fractional designs, the notation l^{k-p} is used, where l is the number of levels of each investigated factor, k is the number of factors and p describes the size of the fraction of the full factorial used¹⁴.

For screening purposes, the influences of process and feed conditions on ϵ -caprolactam conversion (X_{CL}) and number average molecular weight (MWN) were evaluated by using of four fractional factorial designs of two levels plus one central point. The central point is usually used with repetition for error estimation; however, only one point was used in this case because there are no reproducibility errors in computer simulations. Level zero values were defined based on real procedures developed by Costa¹⁵ and performed in the experimental unit for nylon-6 polymerization previously mentioned in this work.

The objective of the first design, 2^{6-2} , was to evaluate all the feed and process variables, individually. The charging variables were the initial charge of ϵ -caprolactam (m_{CL}), water (m_W) and acetic acid (m_{AA}). The process variables used were: pressure in the high pressure stage (HP), pressure in the vacuum stage (LP) and reaction temperature (T), defined as the maximum value in the temperature profile. Values for each level are presented in Table 4.

Table 4 – Factors used in the 2^{6-2} fractional design.

Factor	Level		
	-1	0	1
High pressure (HP , kgf/cm ²)	3	5	7
Lowpressure (LP , kgf/cm ²)	0.25	0.50	0.75
Reaction temperature (T , °C)	240	260	280
Mass of ϵ -caprolactam(m_{CL} , g)	800	1000	1200
Mass of water (m_W , g)	25.70	32.12	38.54
Mass of acetic acid (m_{AA} , g)	0	3.1	6.2

A process temperature profile with 4 stages was established. The process starts at room temperature (25°C), reaches the temperatures T_{1h} in 1h, T_{2h} at 2h and T in 3h, value that is kept constant until the end of the reaction. Once T is set, T_{2h} is calculated as 110°C below T , and T_{1h} as 90°C below T_{2h} . Table 5 contains the simulated temperature profiles in each reaction temperature (T) level (valid for all fractional designs). When choosing the range for T , it was taken into account that simulations at central point revealed that ϵ -caprolactam consumption starts only after reactor temperature reaches 200°C approximately; therefore, the lowest level had to be above that value. Also, high temperatures are not desirable when working with polymers. Thermogravimetry analysis in literature¹⁶ indicated that nylon-6 degradation is accentuated after 350°C; thus, the superior limit needed to be a value below it and considering a margin of safety

Table 5 – Data inserted in the simulator to define temperature profile for each T level used in all fractional factorial designs.

Time (h)	Level		
	-1	0	1
0	25	25	25
1	40	60	80
2	130	150	170
3	240	260	280

The pressure profile has five stages. Initially, the pressure is maintained at 1 kgf/cm² for 1h. Then, it is increased and reaches *HP* value after 2h of reaction. After 1.5h of constant pressure, the pressure ramps down for 1.5h until reaches *LP* and is held in this value until the end of the process. Table 6 presents how the pressure profile was defined in the simulator.

Table 6 – Pressure profile inserted in simulator.

Time (h)	Pressure (kgf/cm ²)
0	1
1	1
2	<i>HP</i>
3.5	<i>HP</i>
5	<i>LP</i>

Since the responses are dependent upon a set of chemical reactions, it is interesting to know if the proportion of reactants in the charge can significantly affect them. To study this, a set of three 2^{5-1} designs was proposed. They have all the same operational variables of the 2^{6-2} experimental design (*HP*, *LP* and *T*), but instead of the quantity of reactants, the charge variables were the molar ratio between reactants. Each one of the designs has the mass of one of the reactants maintained constant and varies the other two. The experimental designs were denominated as *A* (ϵ -caprolactam constant), *B* (water constant) and *C* (acetic acid constant). Their factors and values for each level are available in Table 7.

The runs (design matrix) for the 2^{6-1} and three 2^{5-1} fractional factorial designs can be found in Tables 8, 9, 10 and, 11. The results, obtained by simulation, were analyzed by using of the software *STATISTICA* (Statsoft v. 7.0).

Table 7 – Factors and their levels used in the 2^{5-1} experimental designs.

Experimental Design	Factor	Level		
		-1	0	1
All	<i>HP</i>	3	5	7
	<i>LP</i>	0.25	0.5	0.75
	<i>T</i>	240	260	280
A ($m_{CL} = 1000\text{g}$)	<i>W/CL</i> *	0.1	0.2	0.3
	<i>AA/CL</i> *	0.002	0.006	0.01
B ($m_W = 31.84\text{ g}$)	<i>CL/W</i> *	4	5	6
	<i>AA/W</i> *	0.01	0.03	0.05
C ($m_{AA} = 3.18\text{ g}$)	<i>CL/AA</i> *	113.3	167	200
	<i>W/AA</i> *	16.6	33.3	50

* Molar ratio

Table 8 – 2^{6-1} design matrix.

Run	Factor						Response	
	<i>HP</i>	<i>LP</i>	<i>T</i>	m_{CL}	m_W	m_{AA}	$X_{CL}(\%)$	<i>MWN</i>
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	10.41	8132
2	1	-1	-1	-1	1	-1	66.47	9322
3	-1	1	-1	-1	1	1	83.24	8457
4	1	1	-1	-1	-1	1	89.83	6423
5	-1	-1	1	-1	1	1	82.32	16184
6	1	-1	1	-1	-1	1	87.39	8013
7	-1	1	1	-1	-1	-1	73.00	29029
8	1	1	1	-1	1	-1	86.84	23855
9	-1	-1	-1	1	-1	1	79.83	9003
10	1	-1	-1	1	1	1	88.72	8082
11	-1	1	-1	1	1	-1	25.74	4667
12	1	1	-1	1	-1	-1	62.70	7202
13	-1	-1	1	1	1	-1	65.82	32861
14	1	-1	1	1	-1	-1	86.02	28702
15	-1	1	1	1	-1	1	84.74	14817
16	1	1	1	1	1	1	87.90	10174
17 (C)	0	0	0	0	0	0	88.28	13105

Table 9 – 2^{5-1} design matrix A (constant mass of caprolactam).

Run	Factor					Response	
	HP	LP	T	W/CL	AA/CL	$X_{CL}(\%)$	MWN
1	-1	-1	-1	-1	1	80.23	8573
2	1	-1	-1	-1	-1	67.36	8609
3	-1	1	-1	-1	-1	71.51	8595
4	1	1	-1	-1	1	85.11	7466
5	-1	-1	1	-1	-1	78.11	28870
6	1	-1	1	-1	1	88.09	9913
7	-1	1	1	-1	1	85.00	13540
8	1	1	1	-1	-1	88.78	18960
9	-1	-1	-1	1	-1	49.43	9478
10	1	-1	-1	1	1	89.81	7948
11	-1	1	-1	1	1	82.07	8990
12	1	1	-1	1	-1	88.59	10033
13	-1	-1	1	1	1	81.77	19789
14	1	-1	1	1	-1	84.84	24121
15	-1	1	1	1	-1	80.54	26155
16	1	1	1	1	1	87.14	11676
17 (C)	0	0	0	0	0	88.26	13162

Table 10 – 2^{5-1} Design Matrix B (constant mass of water).

Run	Factor					Response	
	HP	LP	T	CL/W	AA/W	$X_{CL}(\%)$	MWN
1	-1	-1	-1	-1	1	80.09	9136
2	1	-1	-1	-1	-1	87.02	9913
3	-1	1	-1	-1	-1	71.03	8767
4	1	1	-1	-1	1	90.23	7038
5	-1	-1	1	-1	-1	77.55	29157
6	1	-1	1	-1	1	86.58	9876
7	-1	1	1	-1	1	84.24	15046
8	1	1	1	-1	-1	87.17	19432
9	-1	-1	-1	1	-1	49.19	9415
10	1	-1	-1	1	1	87.42	8222
11	-1	1	-1	1	1	82.48	8876
12	1	1	-1	1	-1	85.20	9219
13	-1	-1	1	1	1	82.05	18932
14	1	-1	1	1	-1	85.89	23552
15	-1	1	1	1	-1	81.17	25875
16	1	1	1	1	1	88.25	10828
17 (C)	0	0	0	0	0	88.26	13162

Table 11 – 2^{5-1} Design Matrix C (constant mass of acetic acid).

Run	Factors					Response	
	<i>HP</i>	<i>LP</i>	<i>T</i>	<i>CL/W</i>	<i>AA/W</i>	<i>X_{CL}</i> (%)	<i>MWN</i>
1	-1	-1	-1	-1	1	74.63	10063
2	1	-1	-1	-1	-1	84.24	8373
3	-1	1	-1	-1	-1	82.49	8706
4	1	1	-1	-1	1	89.77	8809
5	-1	-1	1	-1	-1	82.20	18643
6	1	-1	1	-1	1	85.00	16281
7	-1	1	1	-1	1	83.25	20272
8	1	1	1	-1	-1	88.91	11501
9	-1	-1	-1	1	-1	67.30	8533
10	1	-1	-1	1	1	88.39	9010
11	-1	1	-1	1	1	78.52	9297
12	1	1	-1	1	-1	79.66	8252
13	-1	-1	1	1	1	79.96	25580
14	1	-1	1	1	-1	87.18	15952
15	-1	1	1	1	-1	84.56	18311
16	1	1	1	1	1	87.26	15782
17 (C)	0	0	0	0	0	88.26	13162

Screening of factors affecting nylon-6 *MWN*

For screening purposes, the responses obtained for conversion of ϵ -caprolactam were evaluated by using of the Pareto chart (Figures 2-5). At the Pareto chart, all factor effects are represented by horizontal bars. In fact, the bars do not show the value of the effects, but $t(v)$, which is the ratio of the estimated effects to the standard deviation and v is the number of degrees of freedom. The physical interpretation of effect values is that they are the measure of the change in the response when the factors are moved from an inferior to superior level. There is also a vertical line that represents the effect's limit of significance; bars before that line are considered not statistically significant. The line position depends on the chosen confidence limit, in this study, 95% ($p = 0.05$) for all cases.

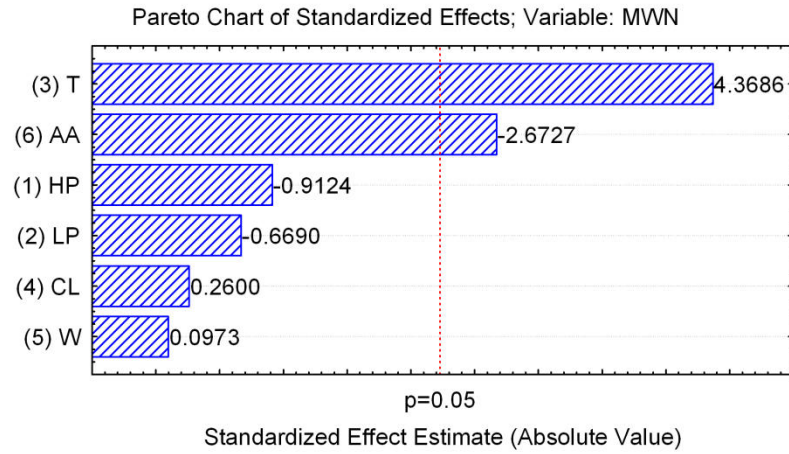


Figure 2 – Pareto chart of effects for *MWN* in design 2^{6-2} .

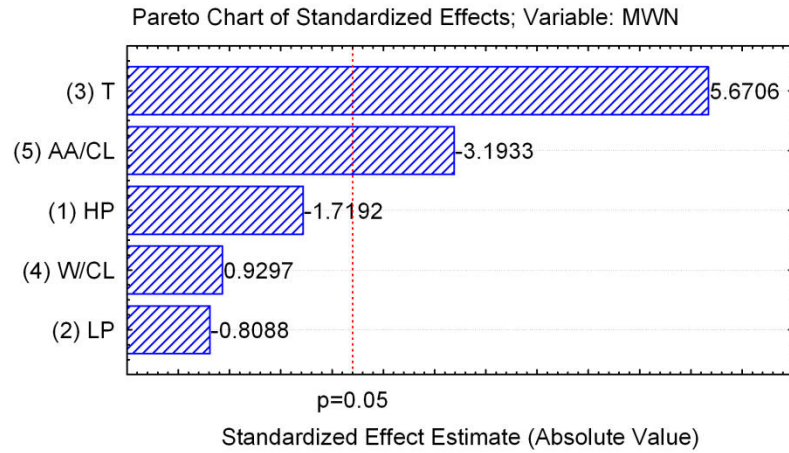


Figure 3 – Pareto chart of effects for *MWN* in design 2^{5-1} A.

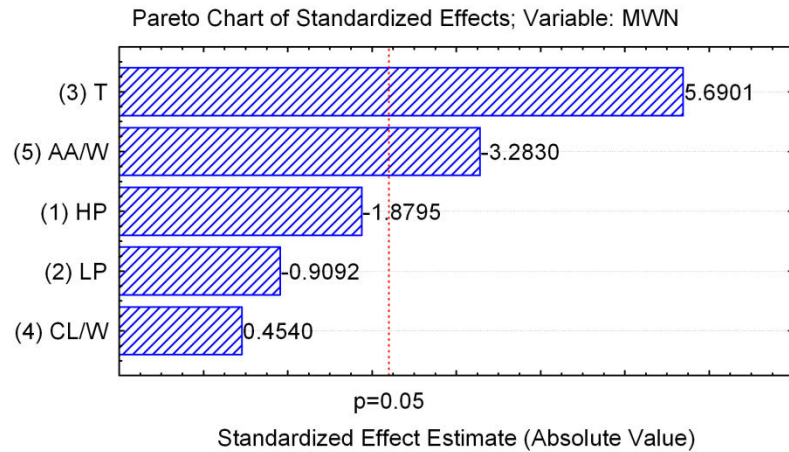


Figure 4 – Pareto chart of effects for *MWN* in design 2^{5-1} B.

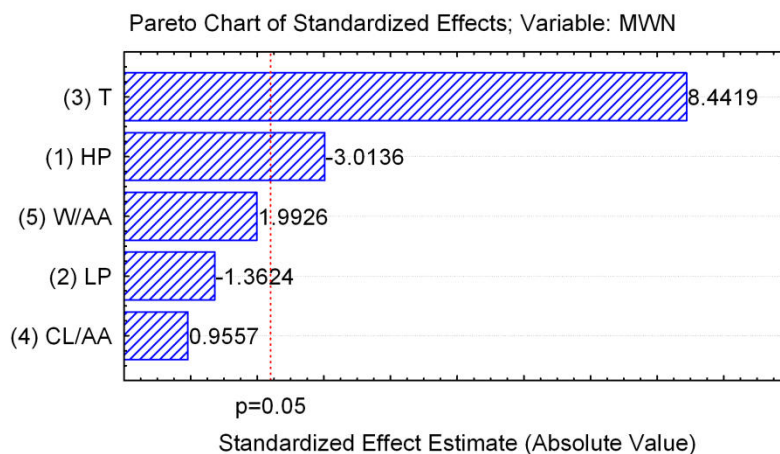


Figure 5 – Pareto chart of effects for *MWN* in design $2^{5-1}C$.

As can be seen in all the Pareto charts, the reaction temperature (*T*) was considered statistically significant in all of the experimental designs carried out. The 2^{6-2} planning indicated that acetic acid was also relevant to *MWN* response, information confirmed in the $2^{5-1}A$ and *B* designs, in which the relations *AA/CL* and *AA/W* appeared as significant. In $2^{5-1}C$ design, where the quantity of acetic acid was not changed, none of the reactants ratio to *AA* appeared to be significant but a different factor, *HP*, was revealed to be important to *MWN* build up.

It was expected that the low pressure value could have some influence on this response, since it affects water evaporation and, consequently, the polycondensation reaction equilibrium. As can be seen in the results, it did not happen, maybe because either the chosen range was too restrict or the operational time in low pressures was too short to have significant effect on *MWN* response.

Considering preliminary experimental designs results for *MWN*, a complete 2^3 factorial design was proposed having *T*, *HP* and *AA/CL* as variables, in order to obtain a statistical model. Decodified values for the variables can be found in Table 12. Since the *AA/CL* and *AA/W* ratios were both important and had similar effects in magnitude and signal, water and ϵ -caprolactam mass were established at level 0 of the previous designs and only *AA/CL* ratio was changed. The low pressure value was also set at level zero value of the previous plannings. Table 13 outlines the experimental design and results obtained for *MWN*.

Table 12 – Factors used in the 2^3 fractional design.

Factor	Level		
	-1	0	1
High pressure (<i>HP</i> , kgf/cm ²)	3	5	7
Reaction temperature (<i>T</i> , °C)	240	260	280
AA/CL (molar ratio)	0.002	0.006	0.010

Table 13 – 2^3 design matrix used for determining numeric molecular weight (*MWN*).

Run	Factor			Response	
	<i>T</i>	<i>HP</i>	<i>AA/CL</i>	<i>X_{CL}</i>	<i>MWN</i>
1	-1	-1	-1	64.90	9004
2	1	-1	-1	79.21	28027
3	-1	1	-1	86.45	9525
4	1	1	-1	87.09	22029
5	-1	-1	1	81.84	9039
6	1	-1	1	83.40	17436
7	-1	1	1	89.30	7734
8	1	1	1	87.59	10709
9 (C)	0	0	0	88.36	12890

Figure 6 depicts the Pareto chart for *MWN* considering a confidence level of 95%. In this time, the analysis was carried out considering a 2-way interactions model. According to the estimated effects, the reaction temperature (*T*) and the acetic acid concentration (*AA*) were the most important ones (largest absolute magnitudes). After the screening process, almost all factors have shown to be statistically significant, the only exception was the interaction between *AA* and *HP*.

As expected, the temperature has positive effect on *MWN* because interferes in the polymerization kinetics, increasing reaction rates and, consequently, the molecular weight. The acetic acid works in the opposite way, limiting the molecular weight. This can be explained because the nylon-6 chains have two reaction sites, NH_2 and COOH terminal groups, and, when the former reacts with acetic acid, not only one of the sites is deactivated, but also the molecule chain can not grow up by polyaddition mechanism.

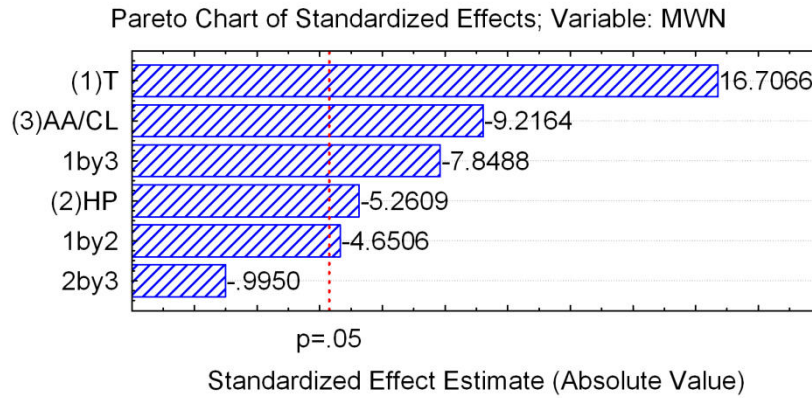


Figure 6 – Pareto chart of effects for *MWN* (at 95% confidence level).

Presumably, the effect of *T* and *AA/CL* interaction is important due to the rising of acetic acid conversion by temperature increasing. The negative effect of *HP* on *MWN* is probably because the higher the pressure, less acetic acid is lost by vaporization and more of this reactant, which has negative effect on *MWN*, is present in the reaction mean.

Simplified model for *MWN*.

A new statistical analysis was made neglecting the insignificant effect and a model with the significant effects was generated. Table 14 outlines the calculated effects on *MWN* and the coefficients of the model, exposed on equation 1 and where the variables *T*, *HP* and molar ratio *AA/CL* are in the coded form.

Table 14 – Effect estimates on *MWN* from results of the 23 design – variables with significant effects*.

Factor	Effect	t(3)	p	Coefficient
Mean/Intercept	14044	46.48	0.0000	14043.6
<i>T</i>	10725	16.73	0.0005	5362.5
<i>HP</i>	-3377	-5.27	0.0133	-1688.6
<i>AA/CL</i>	-5917	-9.23	0.0027	-2958.3
<i>T</i> × <i>HP</i>	-2985	-4.66	0.0187	-1492.7
<i>T</i> × <i>AA/CL</i>	-5039	-7.86	0.0043	-2519.3

*Significant factors ($p < 0.05$) for a 95% confidence level.

$$MWN = 14043.6 + 5362.5 \times T - 1688.6 \times HP - 2958.3 \times (AA/CL) - 1492.7 \times HP \times T - 2519.3 \times T \times (AA/CL) \quad (\text{Eq. 1})$$

To ensure that the generated model has statistical significance, it was performed the analysis of variance (ANOVA) for *MWN*, which can be found in Table 15. The response has as correlation coefficient (R^2) equal to 0.9937, value very close to unit and that indicates good adjustment to data. The F-test shows that the model is reliable, since the calculated F-value is 10.57 times larger than the listed value for a 95% confidence level (as a practical rule, the model has statistical significance when the calculated F-value is at least five times larger than the listed value). The accuracy of the model can be visualized by a comparison between the responses predicted by the deterministic model (simulation) and those calculated by the reduced model, depicted in Figure 7.

Table 15 – Effect estimates on *MWN* from results of the composite design – variables with significant effects*.

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F- value	F-Test/ $F_{0.95;5,3}$
Regression	391473774	5	78294755	95.307	10.57
Residual	2464515	3	821505		
Total	393938289	8			
$R^2 = 0.9937, F_{0.95;5,3} = 9.0135$ (listed)					

Since the model has a good agreement with simulation data, it can be used for optimization purposes. In polymerizations processes, more important than attain a product with elevated molecular weight is having a material with adequate properties. For example, long polymer chains are related to an increasing of viscosity and this can became a real problem in some cases. The Eq.1 can be used to find the best set of variables that will give the desired value of *MWN* and that attends some specified conditions like higher conversion (working with the X_{CL} model), lower temperature, etc.

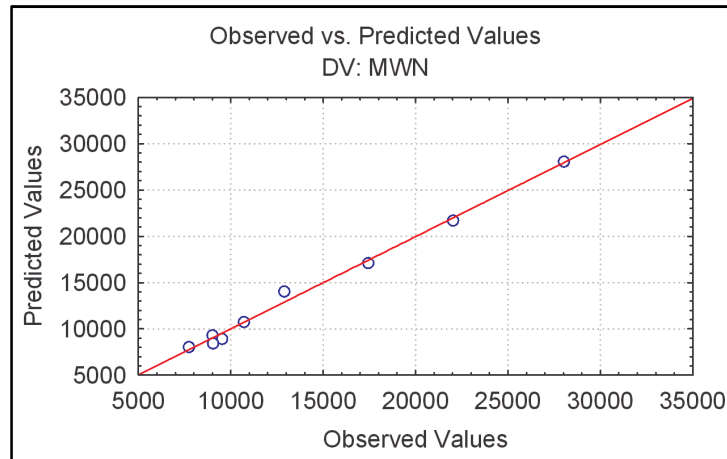


Figure 7 - Comparison between MWN responses obtained by computational simulation (observed values) versus predicted values by the reduced statistical model.

Surface response analysis for *MWN*

Due to the reliability of the statistical model (Eq. 1), it was used to generate the response surfaces plotted in Figures 8-10. These kind of graphs maps the behavior of the dependent variable when varying the independent variables in the available range. Thus, they are useful for identification of the optimal region, since they indicate to which direction the dependent variable gets near to the optimum. The color/tones in the graph illustrate the magnitude of the response: higher values are found in the dark tones region, while the lower values are represented by lighter colors. Above the surface there is its projection, which provides another way to visualize response values.

Since there are three factors and each graph can represent only two independent variables at a time, two variables were selected to vary at a time and the other one was maintained at central point.

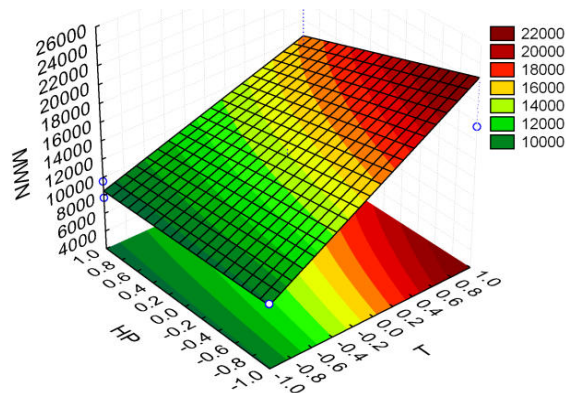


Figure 8 – Response surface for MWN as a function of HP and T .

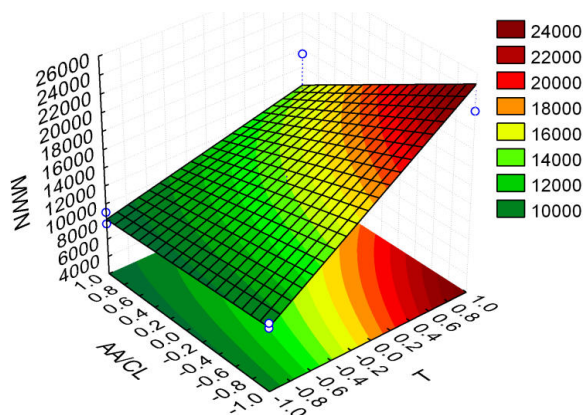


Figure 9 – Response surface for MWN as a function of AA/CL and T .

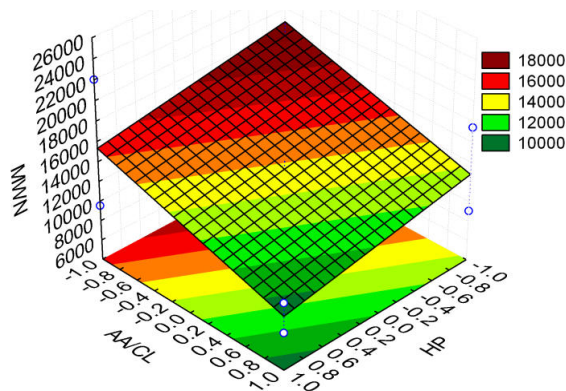


Figure 10 – Response surface for MWN as a function of AA/CL and HP .

In this case, it can be seen that a maximum global could not be found for the studied range. This was expected, since this is not a quadratic model. The reaction temperature, T , has a major role in MWN formation when compared to the other 2 factors (HP and AA/CL). This can be

easily noted when they are held constant and only temperature varies: there is an accentuated inclination when moving from a level to another. In addition, when the reaction temperature is set in the lowest value, a monotonic feature can be observed and the number average molecular weight can not reach values higher than 10,000 no matter in which level is the other variable (confirming the importance of reaction temperature interaction with the other factors). In general, the global analysis of the three surface responses indicates that increasing of MWN is promoted by higher values of T and lower values of HP and AA/CL .

Screening of factors affecting ϵ -caprolactam conversion (X_{CL})

Figures 11 to 14 show the Pareto charts for 2^{6-2} , 2^{5-1} A, B and C fractional factorial designs for X_{CL} response.

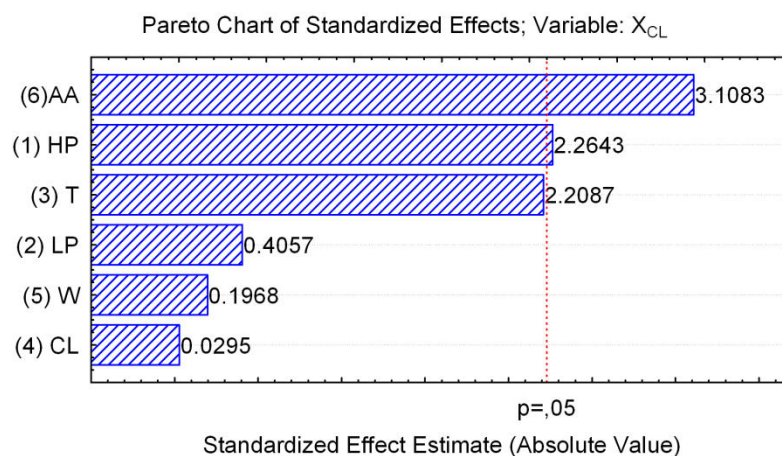


Figure 11 – Pareto chart of effects for X_{CL} in design 2^{6-2} .

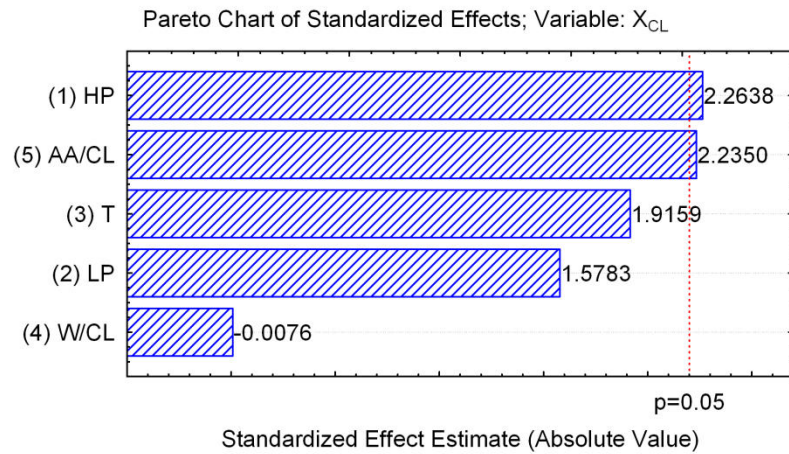


Figure 12 – Pareto chart of effects for X_{CL} in design 2^{5-1} A.

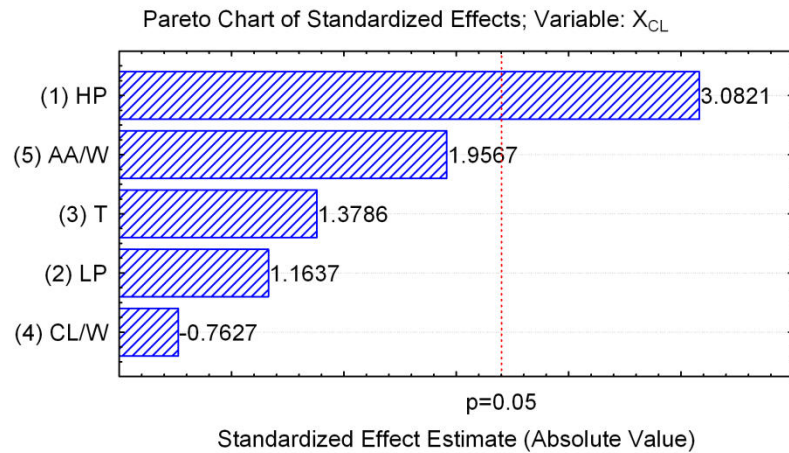


Figure 13 – Pareto chart of effects for X_{CL} in design 2^{5-1} B.

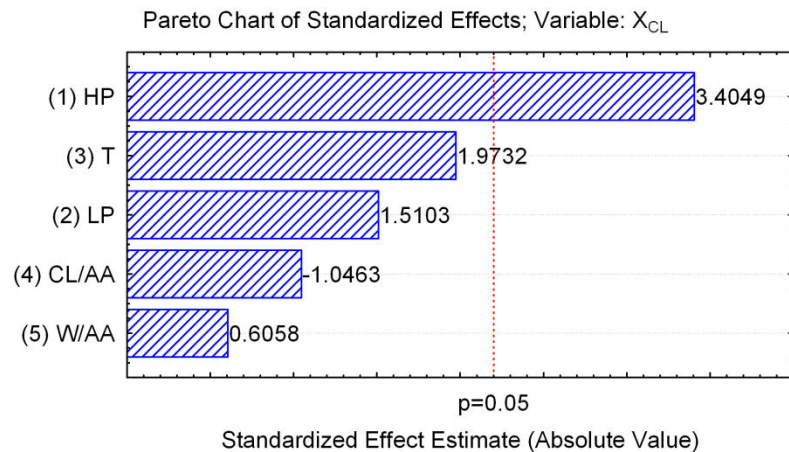


Figure 14 – Pareto chart of effects for X_{CL} in design 2^{5-1} C.

According to the Pareto charts, *HP* is statistically significant in all of the experimental designs carried out. Besides *HP*, it appeared as relevant factors the ratio between acetic acid to ϵ -caprolactam (2^{5-1} A) and the mass of acetic acid in 2^{6-2} design. Even the reaction temperature did not appeared as statistically significant at 95% confidence, we decided not to discard it, because the designs indicate that *T* has the third or second most important standard effect on X_{CL} and also, in the first design, its absolute standard effect is very near to the cut-off line for significant effects.

Considering preliminary experimental designs results for X_{CL} , a complete 2^3 factorial design was proposed having *T*, *HP* and *AA* as variables in order to obtain a statistical reduced model. All the insignificant variables were set at the same value of level zero in previous experiments. Since these were the same factors analyzed to obtain the *MWN* model, it was used the same experimental design, but only *HP* appeared as significant for X_{CL} and it was not possible to attain a significant model working only with it.

Supposing that the lack of adjustment of the model was due to a quadratic behavior, a new central composite design was carried out including the 8 factorial points and the central point (both of the previous planning) plus a star configuration (6 axial points), totalizing 15 runs. The star configuration requires $2n$ additional runs besides those of the factorial design, where n is the number of independent variables. The purpose of introducing these additional runs is to generate a quadratic model for responses; they are related to the process response when all factors are in the central point except one, which is at $\pm\alpha$ level. The α value is calculated based on the number of factors and corresponds to $(2^n)^{1/4}$. In this case, there are 3 factors; therefore, $\alpha = 1.682$.

After analyzing the obtained data, it was observed that a statistical significant model was not achieved. With the purpose of obtaining a good reduced model for ϵ -caprolactam conversion, some changes in the design were performed: high pressure (*HP*) and reaction temperature (*T*) ranges were reduced and the central point was dislocated. The values of the factors and obtained results for the final composite design are shown in Tables 16 and 17, respectively.

Table 16 –Factors used in the 2^3 fractional design.

Factor	Level				
	-1.682	-1	0	1	1.682
High pressure (HP , kgf/cm ²)	4.32	3	5	7	7.68
Reaction temperature (T , °C)	243	250	260	270	277
AA/CL (molar ratio)	0.0009	0.003	0.006	0.009	0.0111

Table 17 – Central composite design used for determining yield X_{CL} .

Run	Factor			Response
	T	HP	AA/CL	X_{CL}
1	-1	-1	-1	87.71
2	-1	-1	1	88.74
3	-1	1	-1	87.44
4	-1	1	1	87.78
5	1	-1	-1	89.31
6	1	-1	1	90.12
7	1	1	-1	88.62
8	1	1	1	88.81
9	-1.682	0	0	87.34
10	1.682	0	0	89.89
11	0	-1.682	0	88.74
12	0	1.682	0	87.38
13	0	0	-1.682	88.31
14	0	0	1.682	89.41
15 (C)	0	0	0.000	89.20

Figure 15 depicts the Pareto chart for X_{CL} considering a confidence level of 95%. The analysis was carried out considering linear (L) and quadratic (Q) main effects plus 2-way interactions model. According to the estimated effects, linear HP , T and AA/CL effects are the most important to X_{CL} response, respectively. HP and T quadratic terms and interaction between T and AA/CL were also considered relevant.

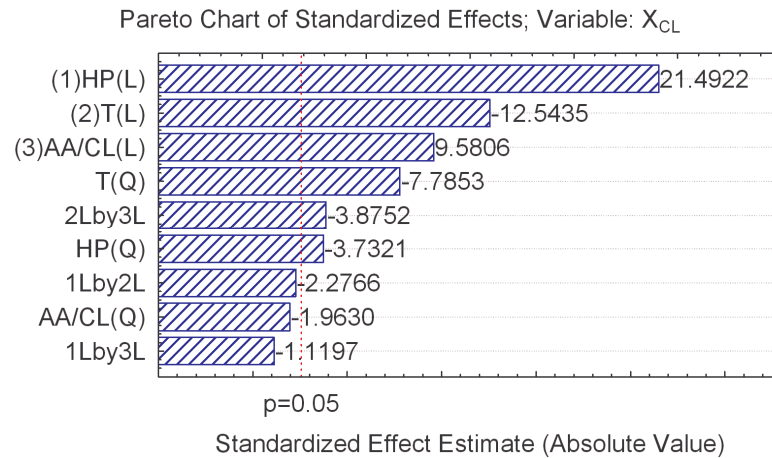


Figure 15 – Pareto chart of effects for X_{CL} in central composite design.

Simplified model for X_{CL}

Considering composite design results, a new statistical analysis was made neglecting the insignificant effects and a model considering only significant effects was generated. Table 18 outlines the calculated effects on X_{CL} and the coefficients of the model, exposed on Eq.2. It is important to emphasize that the equation variables are in the coded form.

Table 18 – Effect estimates on X_{CL} from results of the composite design – variables with significant effects*.

Factor	Effect	Standard error	t(8)	p	Coefficient
Mean/Intercept	88.9889	0.0903	985.833	0.0000	88.9889
<i>HP</i> (L)	1.3886	0.0893	15.546	0.0000	0.6943
<i>HP</i> (Q)	-0.2438	0.1051	-2.320	0.0490	-0.1219
<i>T</i> (L)	-0.8105	0.0893	-9.073	0.0000	-0.4052
<i>T</i> (Q)	-0.6371	0.1051	-6.063	0.0003	-0.3186
<i>AA</i> (L)	0.6190	0.0893	6.930	0.0001	0.3095
<i>T</i> (L)x <i>AA</i> (L)	-0.3271	0.1167	-2.803	0.0231	-0.1636

$$X_{CL} = 8.9889 + 0.6943 \times HP - 0.1219 \times HP^2 - 0.4052 \times T - 0.3186 \times T^2 + 0.3095 \times AA - 0.1636 T \times AA \quad \text{Eq.2}$$

When dealing with conversion, the optimal value is always the highest and the equation 2 can be used to help the identification of the best set of T , AA/CL and HP values that leads to desired X_{CL} underspecified conditions.

Table 19 presents the analysis of variance (ANOVA) for X_{CL} . The response has as correlation coefficient (R^2) equal to 0.9812, which means that 99% of the variance is explained by the model. The F-test confirmed that the model is reliable, since the calculated F -value is 14.55 times larger than the listed value for a 95% confidence level. The accuracy of the model can be visualized by a comparison between the responses predicted by the deterministic model (simulation) and those calculated by the reduced model, depicted in Figure 16.

Table 19 –Analysis of variance for the conversion regression – reduced model (ANOVA)

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean square	F- value	F-value/ $F_{0.95;6,8}$
Regression	11.3499	6	1.8917	69.442	14.550
Residual	0.2179	8	0.0272		
Total	11.5678	14			

$R^2 = 0.9812$, $F_{0.95;6,8} = 4.7725$ (listed)

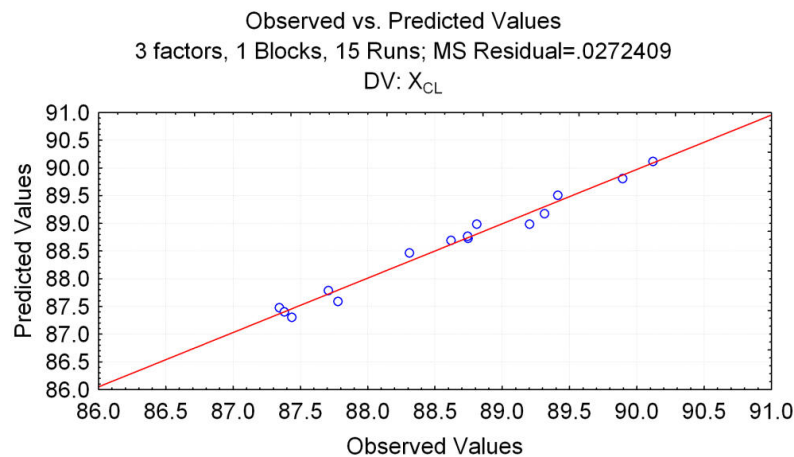


Figure 16 - Comparison between X_{CL} responses obtained by computational simulation (observed values) versus predicted values by the reduced statistical model.

Response surface analysis for X_{CL}

The fitted response surfaces considering the model for conversion are shown in the Figures, 17-19. When dealing with conversion, the optimal values are always those with the highest values. Since a quadratic model was used, there was a probability to find an optimal point for X_{CL} in the studied ranges. Although the graphs did not show an optimal global, it was possible to visualize optimal tendencies.

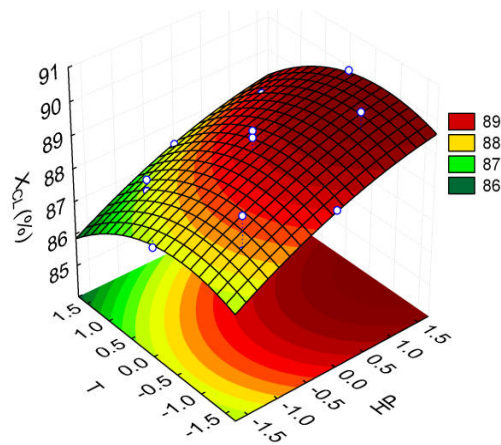


Figure 17 – Response surface for X_{CL} (%) as a function of T and HP .

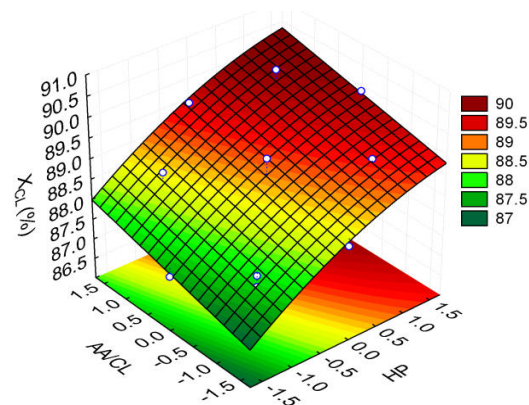


Figure 18 – Response surface for X_{CL} (%) as a function of AA/CL and HP .

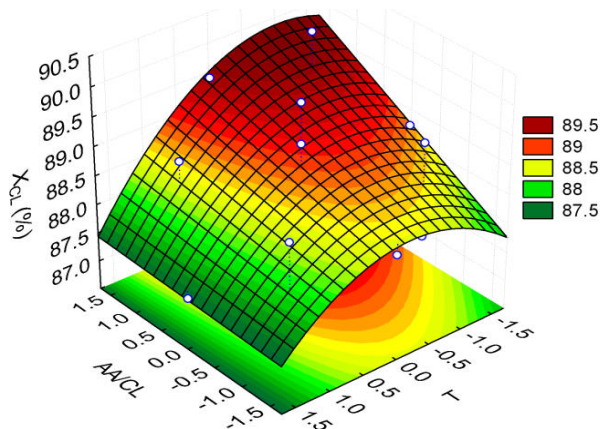


Figure 19 – Response surface for X_{CL} (%) as a function of AA/CL and T .

It can be seen that higher HP values always lead to higher conversions, which can be explained by its effect on evaporation rates, preventing loss of monomer. The reaction temperature (T) has an accentuated quadratic behavior and it is possible to identify its optimal value about 270°C (+1 in codified value) in Figures 17 and 19. Low temperatures are not favorable to ϵ -caprolactam reaction, on the other hand, high temperatures accelerates kinetics reaction but results in a rising of evaporation rates, reducing the availability of monomer in the reactor. The optimal T values are those that better conciliate these two effects in order to obtain a maximum X_{CL} .

The AA/CL has positive effect on X_{CL} when moving from an inferior to a superior level, although changes on response are almost indistinguishable at the superior T level. The effect on conversion is probably due to the acid catalyzed kinetics reaction, while the interaction with temperature can be explained by its influence on acetic acid evaporation.

One of the uses of the model can be the multiobjective optimization problem when it is desirable to find the best set of conditions that allows the process to achieve a specified MWN , whereas keeping higher conversion values. It is important not to ignore that each model was designed to work in a specific range for each independent variable, so the optimization have to consider only the range valid for both models.

Conclusions

This work pointed out that experimental designs and response surface methodology combined with modeling and simulation can be applied for optimization of complex processes like the hydrolytic polymerization of nylon-6 in a semi-batch reactor, in which there are many parallel reactions occurring at the same time and profiles of pressure and temperature were applied.

Factorial designs were applied for the screening of the most relevant factors in the studied process considering the final monomer conversion (X_{CL}) and number average molecular weight (MWN) as responses. It was found that the temperature reaction (T), the pressure in the high pressure stage (HP) and the ratio of acetic acid to ϵ -caprolactam (AA/CL) have the most significant effects for both responses. The experimental design allowed the development of reduced models (Eq. 1 and 2) for responses prediction and their reliability was proved by variance analysis (ANOVA). At the end, response surfaces were obtained by non-linear multiple regression of the data. They have showed to be an important tool for optimization purposes by allowing an easier identification of the optimum values when compared to a rigorous model. It is noteworthy that, even if the same set of significant variables was obtained for the two evaluated responses, the variables work in opposite way on each response in the studied ranges. Although higher pressure values leads to higher monomer conversion, the MWN is reduced in these cases and the same behavior is observed with AA/CL . Changing the reaction temperature from an inferior to a superior level has positive and strong effect on molecular weight, but its effect on conversion may vary and an optimal value can be found in the region around level +1 (270°C).

In this study, only MWN and X_{CL} were evaluated, but other responses might have been considered in the optimization as, for example, the concentration of undesirable cyclic dimer and reaction time.

Additionally some limitation was observed regarding the analysis of the ϵ -caprolactam conversion behavior, so that it may bring difficulties to use such variable to control and optimize the process. Bearing this in mind this work looked for to understand more closely the behavior of ϵ -caprolactam conversion as well to investigate the possible use of the temperature profile of the reactor as a potential variable to control and optimize the process.

Nomenclature

AA: Acetic acid

AA/CL: Molar ratio of acetic acid to ϵ -caprolactam

CD: Cyclic dimer

CL: ϵ -caprolactam

HP: Pressure of the high pressure stage (kgf/cm²)

LP: Pressure of the vacuum stage (kgf/cm²)

m_i : Mass of component i (g)

MWN: Number average molecular weight

n : Number of independent variables

T-NH₂: Amine termination

T-COOH: Acid termination

T-AA: Acetic acid termination

X_{CL} : Conversion of ϵ -caprolactam (%)

W: Water

References

1. Kohan, M. I. Polyamides, In: Ullmann, F., Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, A-21, Deerfield Beach, 1985, 179-203.
2. Wajge, R. M.; Rao, S.S.; Gupta, S. K.; Polymer, 1994, 35 (11), 3722.
3. Tang, Z.-L.; Lin, J.; Huang, N.-X.; Fantoni, R. F. Angew. Makromol. Chem., 1997, 250, 1.
4. Mitra, K.; Deb, K.; Gupta, S. K. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69, 69.
5. Agrawal, A. K.; Devika, K.; Manabe, T. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 2563-2572.
6. Seavey, K. C.; Khare, N. P.; Liu, Y. A.; Williams, T. N.; Chen, C. C. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42 (17), 3900.
7. Ramteke, M.; Gupta, S. K.; Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47 (23), 9061.
8. Costa, M. C. B.; Barbosa, M. I. R.; Jardini, A. L.; Embiruçu, M.; Filho, R. Maciel. Comput.-Aided Chem. Eng. 2009, 27, 1107.
9. Chen, C.-H. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 85, 1571.
10. Guanaes, D.; Bittencourt, E.; Eberlin, M. N.; Sabino, A. A. Eur. Polym. J. 2007, 43 (5), 2141.

11. Lima, N. M. N.; Filho, R. M.; Embiruçu, M.; Maciel, M. R. W. J. Appl. Polym. Sci. 2007, 106, 981.
12. Arai, Y.; Tai, K.; Teranishi, H.; Tagawa, T. Polymer 1981, 22, 273.
13. Gupta, S. K., Kumar, A. Reaction engineering of step-growth polymerization, Plenum Press, New York, 1987.
14. Montgomery, D. C. Design and analysis of experiments, John Wiley & Sons, New York, 2001.
15. Costa, M. C. B. D.Sc. Thesis, FEQ/Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil, 2009.
16. Shamsuri, A. A.; Daik, R.; Ahmad, I.; Jumali M. H. J Polym Res. 2009, 16, 381