

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA  
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE POLIMEROS  
AREA DE CONCENTRACAO : CIENCIA E TECNOLOGIA DE POLIMEROS

PROCESSO INDUSTRIAL DE POLIMERIZACAO E COPOLIMERIZACAO DA  
ACRILONITRILA : ABORDAGEM EXPERIMENTAL E MODELAGEM ESTATISTICA

AUTOR : JOSÉ MARIA FERNANDES [MARLET] /  
ORIENTADOR : PROF. DR. EDISON [BITTENCOURT]

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA .

MAIO / 1994  
CAMPINAS - SP

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Marlet, Jose Maria Fernandes

N343p Processo industrial de polimerizacao e copolimerizacao da acrilonitrila : abordagem experimental e modelagem estatistica / Jose Maria Fernandes Marlet. -- Campinas, SP : [s.n], 1994.

Orientador : Edison Bittencourt.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Acrilonitrila. 2. Polimerizacao. 3. Copolimerizacao. 4. Modelagem. 4. Simulacao. 5. Fibras texteis. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.

20. CDD -678.82 -660.284 48

-003 -677.028 32

Indices para catalogo sistematico:

1. Acrilonitrila 678.72
2. Polimerizacao 660.284 48
3. Copolimerizacao 660.284 48
4. Modelagem 003
5. Simulacao 003
7. Fibras texteis 677.028 32

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo Eng. JOSÉ MARIA FERNANDES MARLET e aprovada pela Comissão Julgadora em 04/05/1994 .

Assinatura do Orientador

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line. The signature is stylized and cursive.

Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese defendida e aprovada em 04 de maio de 1994 pela banca  
examinadora constituída pelos professores :



---

Edison Bittencourt

Prof. Dr.



---

Abigail Lisbão Simal

Profa. Dra.



---

João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

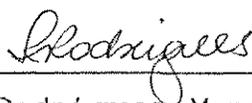
Prof. Dr.



---

Lúcia Innocentini Mei

Profa. Dra.



---

Maria Teresa Rodrigues Moreira

Profa. Dra.

DEDICATÓRIA

Ao José Maria e à Aparecida , meus pais .

À Vera , minha esposa .

Ao Ramon e à Clarissa , meus filhos .

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt pela orientação e compreensão imprescindíveis ao presente trabalho .

Ao Engenheiro Daniel Tavares Bastos Gama pelo incentivo e apoio sempre presentes , sem os quais este trabalho não teria sido possível .

Ao Engenheiro Louis Blavier pela disponibilidade e visão crítica nos momentos chaves deste trabalho .

A todos os membros da equipe da Gerência Técnica Fibras pelo seu profissionalismo na operação da instalação piloto .

À equipe do Centro de Pesquisas de Paulínea pelo profissionalismo e rigor na condução de todo o suporte analítico .

Aos membros do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP .

À Profa. Anna Ciampone de Souza pela revisão ortográfica e de estilo deste trabalho .

À Rhodia S/A pela permissão dos recursos humanos e materiais necessários à realização do presente trabalho .

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho se tornasse uma realidade .

EPIGRAFE

" WORK ON CREATING NEW MATERIALS .

IMPROVE PROCESSABILITY .

AND MAKE THEM RECYCABLE . "

Herman Mark

## Sumário

Resumo.	vi
Abstract.	vii
Notação e nomenclatura.	viii
Lista de figuras.	xii
Lista de tabelas.	xvii
1-Introdução.....	1
2-Revisão bibliográfica.....	3
2.1-Fibra acrílica.....	3
2.1.1-Definição.....	3
2.1.2-Obtenção.....	3
2.1.3-Aplicações.....	5
2.2-Características dos polímeros e copolímeros acrílicos.	6
2.2.1-Introdução.....	6
2.2.2-Propriedades em solução.....	7
2.2.2.1-Massa molecular viscosimétrica média....	8
2.2.2.2-Raio de giração e o segundo coeficiente de virial.....	10
2.2.3-Estrutura do estado sólido de fibras obtidas com polímeros acrílicos.....	11
2.2.3.1-Estereorregularidade e conformação de cadeia.....	11
2.2.3.2-Estudos de difração da estrutura cristalina.....	12
2.2.3.3-Microestrutura dos copolímeros acrílicos.....	14
2.2.4-Propriedades térmicas.....	16
2.3-Copolimerização.....	21
2.3.1-Introdução.....	21
2.3.2-Composição do copolímero.....	22
2.3.2.1-Equação da copolimerização.....	22
2.3.2.2-Tipos de comportamento da copolimerização.....	24
2.3.2.3-Determinação das razões de reatividade.	28
2.3.2.3.1-Técnicas aplicáveis a baixas conversões.....	28

2.3.2.3.2-Técnicas aplicáveis a altas conversões.....	33
2.3.2.4-Copolimerização multicomponente.....	34
2.3.3-Copolimerização radicalar.....	38
2.3.3.1-Taxa de copolimerização.....	40
2.3.3.1.1-Terminação controlada por reação química.....	40
2.3.3.1.2-Terminação controlada por difusão.....	41
2.3.4-Desvios da equação da composição do copolímero.	42
2.3.4.1-Efeito penúltimo.....	42
2.4-Homopolimerização e copolimerização da acrilonitrila.	43
2.4.1-Introdução.....	43
2.4.2-Cinética da polimerização da acrilonitrila em suspensão aquosa.....	46
2.4.3-Cinética da copolimerização da acrilonitrila em suspensão aquosa.....	71
2.5-Modelagem e simulação de reatores químicos para obtenção de homopolímeros e copolímeros da acrilonitrila.....	79
2.5.1-Introdução.....	79
2.5.2-Reatores em batelada.....	82
2.5.3-Reatores-tanque agitados.....	83
3-Objetivos e justificativas.....	90
4-Material e métodos.....	92
4.1-Introdução.....	92
4.2-Matérias primas empregadas.....	92
4.2.1-Acrilonitrila.....	93
4.2.2-Acetato de vinila.....	93
4.2.3-Metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio (Sal 69)..	94
4.2.4-Catalisadores.....	95
4.2.4.1-Clorato de potássio.....	96
4.2.4.2-Bissulfito de sódio.....	96
4.2.4.3-Sal de Mohr.....	97
4.3-Instalação piloto.....	97
4.3.1-Descrição da instalação piloto.....	97
4.3.1.1-Sistema de dosagem.....	98
4.3.1.2-Pote de pré-mistura.....	100

4.3.1.3-Reator químico.....	100
4.3.1.4-Sistema de esgotamento.....	101
4.3.1.5-Filtro de polímero.....	101
4.3.1.6-Secador de polímero.....	101
4.3.2-Verificação do bom funcionamento da instalação piloto.....	102
4.4-Técnica experimental com a instalação piloto.....	103
4.5-Métodos analíticos.....	104
4.5.1-Índice de refração da acrilonitrila.....	104
4.5.2-Índice de refração do acetato de vinila.....	104
4.5.3-Título do Sal 69.....	104
4.5.4-Alcalinidade do Sal 69.....	105
4.5.5-Teor de cloretos do Sal 69.....	105
4.5.6-Teor de sulfito de sódio do Sal 69.....	105
4.5.7-Título do clorato de potássio.....	105
4.5.8-Teor de cloreto no clorato de potássio.....	105
4.5.9-Densidade do bissulfito de sódio.....	106
4.5.10-Título do bissulfito de sódio.....	106
4.5.11-Teor de sulfato no bissulfito de sódio.....	106
4.5.12-Dosagem de $Fe^{2+}$ na solução de $NaHSO_3$ .....	106
4.5.13-Dosagem de acrilonitrila , acetato de vinila e Sal 69 em correntes aquosas.....	107
4.5.14-Viscosidade específica do polímero.....	108
4.5.15-Viscosidade intrínseca do polímero.....	108
4.5.16-Massa molecular ponderal média do polímero...	109
4.5.17-Granulometria da suspensão esgotada.....	109
4.5.18-Composição molar dos copolímeros e terpolímeros acrílicos.....	109
4.6-Planejamento experimental.....	109
4.7-Processamento dos dados experimentais.....	110
4.7.1-Balanços de massa.....	110
4.7.2-Balanços de energia.....	113
4.7.3-Cálculo das variáveis de resposta.....	114
4.7.4-Verificação da qualidade de um modelo de regressão.....	115
5-Resultados e discussão.....	118
5.1-Introdução.....	118
5.2-Condições experimentais.....	118

5.3-Resultados.....	119
5.4-Equações de regressão entre as variáveis de resposta e as variáveis independentes.....	119
5.4.1-Taxas molares de consumo de acrilonitrila ( RAN ) , acetato de vinila ( RAVM ) e Sal 69 ( RSAL ) e taxa de polimerização ( RP ).....	121
5.4.1.1-Taxa molar de consumo da acrilonitrila ( RAN ).....	121
5.4.1.2-Taxa molar de consumo do acetato de vinila ( RAVM ).....	123
5.4.1.3-Taxa molar de consumo do Sal 69 ( RSAL ).....	126
5.4.1.4-Taxa de polimerização ( RP ).....	129
5.4.2-Massa molecular ponderal média ( MW ).....	132
5.4.3-Frações molares de acrilonitrila ( FMOLAN ) , acetato de vinila ( FMOLAVM ) e Sal 69 ( FMOLSAL ) no polímero.....	136
5.4.3.1-Fração molar de acrilonitrila no polímero ( FMOLAN ).....	136
5.4.3.2-Fração molar de acetato de vinila no polímero ( FMOLAVM ).....	139
5.4.3.3-Fração molar de Sal 69 no polímero ( FMOLSAL ).....	142
5.4.4-Granulometria da suspensão de polímero ( GRANU ).....	145
5.4.5-Produtividade do reator piloto ( PROD ).....	147
5.5-Modelo cinético estatístico proposto para a reação de terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila.....	149
5.6-Comparação entre modelo e realidade.....	150
6-Conclusões.....	155
7-Sugestões para novos trabalhos.....	157
Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123.....	159
Anexo 2 - Exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e energia referentes ao ensaio 33.....	164

Anexo 3 - Valores médios padronizados das variáveis independentes e das variáveis de resposta para os 37 ensaios realizados.....	169
Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados.....	172
Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes..	184
Referências bibliográficas.....	204

## RESUMO

A terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e com o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio em suspensão aquosa e a copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila em suspensão aquosa, iniciadas pelo sistema redox clorato de potássio / bissulfito de sódio /  $\text{Fe}^{2+}$ , foram estudadas.

Como variáveis importantes para o processo de terpolimerização e copolimerização foram consideradas a temperatura da reação, o tempo de residência e as concentrações molares da acrilonitrila, acetato de vinila, metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  e de  $\text{Fe}^{2+}$  na entrada do reator.

Como variáveis de resposta foram obtidas as taxas molares de consumo, as taxas de terpolimerização e copolimerização, as massas moleculares ponderais médias dos terpolímeros e copolímeros obtidos, suas composições com relação aos termonômeros e comonômeros, a granulometria da suspensão de polímero e a produtividade do reator.

Foram obtidas curvas de regressão entre as variáveis independentes e as variáveis de resposta. Estas equações constituem o modelo cinético estatístico para a terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila.

Para a obtenção destes modelos de regressão foram feitos ensaios em uma instalação piloto, constituída por um reator - tanque constantemente agitado com capacidade de 227 l e um sistema de esgotamento, para a recuperação dos monômeros não transformados.

## ABSTRACT

The terpolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate and methyl-2 propene-1 sodium sulfonate in aqueous suspension and the copolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate in aqueous suspension, initiated by the redox system potassium chlorate / sodium bisulfite /  $\text{Fe}^{2+}$ , were studied.

As important variables to the terpolymerization and copolymerization process were considered the reaction temperature, the residence time and the input molar concentrations of acrylonitrile, vinyl acetate, methyl-2 propene-1 sodium sulfonate,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  and  $\text{Fe}^{2+}$ .

As response variables were obtained the monomer consumption rates, the terpolymerization or copolymerization rate, the weight-average molecular weight, their molar composition, the size of the polymer suspension and the reactor's productivity.

Regression curves between the independent variables and the response variables were obtained. These equations compose the statistical kinetic model of the terpolymerization and copolymerization of acrylonitrile.

In order to obtain these regressions models, experiments were done in a pilote plant, consisting of a 227 l continuous stirred tank reactor and a stripping system to recover the non reacted monomers.

## NOTAÇÃO E NOMENCLATURA

a.....	parâmetro de Mark-Howink (-)
$A_2$ .....	segundo coeficiente de virial ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
BDA.....	aceitação de corante básico (%)
c.....	concentração da solução de polímero (*)
C.....	concentração ( $\text{gmol}/h_{\text{H}_2\text{O}}$ )
CANO.....	concentração molar de acrilonitrila na entrada do reator ( $\text{gmolAN}/1\text{H}_2\text{O}$ )
CANS.....	concentração molar de acrilonitrila na saída do reator ( $\text{gmolAN}/1\text{H}_2\text{O}$ )
CAVMO.....	concentração molar de acetato de vinila na entrada do reator ( $\text{gmolAVM}/1\text{H}_2\text{O}$ )
CAVMS.....	concentração molar de acetato de vinila na saída do reator ( $\text{gmolAVM}/1\text{H}_2\text{O}$ )
CSALO.....	concentração molar de Sal 69 na entrada do reator ( $\text{gmolSAL}/1\text{H}_2\text{O}$ )
CSALS.....	concentração molar de Sal 69 saída do reator ( $\text{gmolSAL}/1\text{H}_2\text{O}$ )
DFITSi.....	grau de dependência do modelo com a i-ésima observação (-)
$e_1$ .....	polaridade do radical (*)
$e_2$ .....	polaridade do monômero (*)
E.....	interação dipolar (*)
$f_1, f_2$ .....	frações molares dos monômeros na alimentação (-)
$F_1, F_2$ .....	frações molares dos monômeros no copolímero (-)
FMOLAN.....	fração molar de acrilonitrila no terpolímero (mol%)
FMOLAVM.....	fração molar de acetato de vinila no terpolímero (mol%)
FMOLSAL.....	fração molar de Sal 69 no terpolímero (mol%)
GRANU.....	granulometria da suspensão de polímero ( $\mu\text{m}$ )
[I].....	concentração de iniciador ( $\text{mol}/\text{l}$ )
$k_d$ .....	constante da taxa de dissociação ( $\text{l}/\text{mol}\cdot\text{h}$ )
$k_{ij}$ .....	constante da taxa para a espécie em propagação ( $\text{l}/\text{mol}\cdot\text{h}$ )
(*) unidade não especificada	

$k_p$	.....	constante da taxa de propagação (l/mol*h)
$k_t$	.....	constante da taxa de terminação (l/mol*h)
$k_{tr}$	.....	constante da taxa de transferência (l/mol*h)
$K$	.....	parâmetro de Mark-Howink (-)
$m_1$	.....	acrilonitrila (-)
$m_{1,aq}$	.....	acrilonitrila em solução (-)
$m_{2,ads}$	.....	acrilonitrila adsorvida na partícula de polímero (-)
$m_{MON}$	.....	vazão mássica total de monómeros na entrada do reator (kg/h)
$M_1, M_2$	.....	monómeros (-)
$[M_1], [M_2]$	.....	concentrações de monómeros (mol/l)
$\bar{M}_n$	.....	massa molecular numérica média (g/gmol)
$\bar{M}_v$	.....	massa molecular viscosimétrica média (g/gmol)
$\bar{M}_w$	.....	massa molecular ponderal média (g/gmol)
$MW$	.....	massa molecular ponderal média (gpol/gmolpol)
$N$	.....	vazão molar de substrato (mol/min)
$p$	.....	polímero de poliacrilonitrila estável e ainda solúvel em água (-)
$P$	.....	partícula de poliacrilonitrila insolúvel em água (-)
$p$	.....	grau de conversão (%)
$P^*$	.....	partícula de poliacrilonitrila com radical (-)
$P_1$	.....	reatividade geral da espécie radical (*)
$P_{AV}, P_{VA}$	.....	probabilidades (-)
$PROD$	.....	produtividade (kgpol/h)
$Q_2$	.....	reatividade geral da espécie radical (*)
$r$	.....	vetor entre dipolos (-)
$r_A, r_V$	.....	razões de reatividade terminais (-)
$r_{VV}, r_{AV}, r_{AA}, r_{VA}$	.....	razões de reatividade penúltimas (-)
$R$	.....	constante dos gases (*)
$R$	.....	taxa de reação (mol/l*min)
$R^2$	.....	coeficiente de determinação múltipla (-)
$R^2_{adj}$	.....	coeficiente de determinação múltipla ajustado (-)
$R_i$	.....	taxa de iniciação (mol/l*min)

(\*) unidade não especificada

$R_p$ .....	taxa de propagação (mol/l*min)
RAN.....	taxa molar de consumo de acrilonitrila (gmolAN/lH2O*min)
RAVM.....	taxa molar de consumo de acetato da vinila (gmolAVM/lH2O*min)
RSAL.....	taxa molar de consumo do Sal 69 (gmolSAL/lH2O*min)
RP.....	taxa de polimerização (gmolmon/lH2O*min)
$S_n$ .....	radical de acrilonitrila (-)
$\langle S_z^2 \rangle^{1/2}$ .....	quadrado médio do raio de giração (cm)
$S_x$ .....	desvio padrão (*)
tres.....	tempo médio de residência (min)
$t_0$ .....	tempo de escoamento da dimetilformamida (s)
$t_1$ .....	tempo de escoamento da solução de polímero (s)
T.....	temperatura de reação (K)
$T_M$ .....	temperatura de fusão (K)
$V_r$ .....	volume efetivo do reator (ml)
$V_c$ .....	vazão volumétrica de líquido saindo do reator (l/min)
$V_d$ .....	vazão volumétrica na entrada do reator (l/min)
$V_u$ .....	vazão volumétrica total ( líquido + polímero ) (l/min)
X.....	relação entre $[M_1]$ e $[M_2]$ (-)
$X_1, X_2$ .....	frações molares dos substratos na mistura introduzida no reator (-)
$\bar{X}_1$ .....	variável independente (*)
$\bar{X}$ .....	valor médio (*)
$Z_1$ .....	valor normalizado da variável independente (-)
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ .....	constantes (*)
$\delta_1$ .....	recíproco das relações $k_{pi}/(2k_{ti})^{1/2}$ (*)
$\rho$ .....	fração da fase aquosa não ocupada pelo polímero (-)
$\phi$ .....	relação entre as constantes das taxas de terminação cruzada e de auto terminação (*)
$\tau$ .....	tempo de residência (min)
$\eta_{sp}$ .....	viscosidade específica (-)

(\*) unidade não especificada

$\eta_r$ .....viscosidade reduzida (-)  
[ $\eta$ ].....viscosidade intrínseca (dl/g)  
 $\mu$ .....momento dipolar (Debye)

(\*) unidade não especificada .

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Diagrama esquemático der uma linha de fiação via úmida , onde 1 = poliacrilonitrila , 2 = solvente , 3 = dissolutor , 4 = filtro prensa , 5 = fieira , 6 = banho de coagulação , 7 = lavagem , 8 = estiramento , 9 = ensimagem , 10 = frisagem , 11 = secador , 12 = cabo , 13 = fibra cortada , 14 = fardos , Davis e Shapiro (5) .....4

Fig. 2 - Diagrama esquemático der uma linha de fiação via sêca , onde 1 = poliacrilonitrila , 2 = solvente , 3 = dissolutor , 4 = filtro prensa , 5 = bomba de título , 6 = fieira , 7 = câmara de evaporação , 8 = parede aquecida , 9 = lavagem , 10 = estiragem , 11 = câmara aquecida , 12 = fios , 13 = frisagem , 14 = secador , 15 = cortadeira , 16 = cabo , 17 = fibra , Davis e Shapiro (5) .....4

Fig. 3 - Tipos de interação entre os dipolos dos grupos nitrila , (ED) = interação dipolar , ( $\mu$ ) = momento dipolar e (r) = vetor entre os dipolos , Frushour e Knorr (3) .....12

Fig. 4 - Modelo da conformação assumida como rígida e helicoidal irregular da cadeia de poliacrilonitrila como existiria no estado sólido , Frushour e Knorr (3) .....13

Fig. 5 - Esquema da estrutura molecular de fibras acrílicas altamente orientadas , Frushour e Knorr (3) .....14

Fig. 6 - Temperaturas de fusão e de transição vítrea para amostras com dimetilformamida ( círculos cheios ) e com  $\gamma$  - butirolactona ( círculos cheios ) plotados contra a fração volumétrica de polímero , Krigbaum e Tokita (17) .....17

Fig. 7 - Dependência do ponto de fusão do polímero com o teor de água para copolímeros da acrilonitrila e acetato de vinila , Frushour e Knorr (3) .....18

Fig. 8 - Inverso da temperatura de transição vítrea versus composição de copolímeros da acrilonitrila e acetato de vinila . A temperatura de transição vítrea foi derivada de medidas do coeficiente de expansão linear , Frushour e Knorr (3) .....19

Fig. 9 - Dependência de Tg do copolímero com o teor de meta alil sulfonato de sódio , Romanko et alii (20).....20

Fig. 10 - Dependência da composição instantânea do copolímero  $F_1$  com a composição na alimentação  $f_1$  e a % de conversão para o estireno ( $M_1$ ) - dietil fumarato ( $M_2$ ) , com  $r_1 = 0.30$  e  $r_2 = 0.07$  , Odian (25) .....26

Fig. 11 - Dependência da composição instantânea do copolímero  $F_1$  em função da composição dos comonômeros na alimentação , para os valores indicados de  $r_1$  no caso onde  $r_1 * r_2 = 1$  , Odian (25) .27

Fig. 12 - Solução gráfica da equação da copolimerização para o sistema estireno - metil metacrilato , Mayo e Walling (27) ...29

Fig. 13 - Dados do sistema estireno - metil metacrilato , iniciado por peróxido de benzoíla a 60 °C , onde (o) são dados determinados por Mayo e Lewis e (o) são dados de Ito e Yamashita , Kelen e Tudos (30) .....32

Fig. 14 - Exemplo do gráfico de  $r_1 - r_2$  , usando a forma integrada da equação da copolimerização para o sistema estireno - dietil fumarato , Mayo e Walling (27) .....35

Fig. 15 - Esquema da nucleação de partículas e absorção de radicais , que ocorre durante a polimerização em suspensão aquosa da acrilonitrila , onde APS é persulfato de amônio , Frushour e Knorr (3) .....48

Fig. 16 - Comparação entre a aceitação de corante básico (BDA) calculada e medida , Peebles (42) .....57

Fig. 17 - Comparação entre as conversões medida e calculada , onde (o) = concentração de Fe e tempo de residência constantes , variando concentrações de catalisador e ativador , (x) = concentrações de catalisador , ativador e ferro constantes , tempo de residência variável , ( ) = tempo de residência constante , concentrações de catalisador , ativador e ferro constantes , Peebles (42) .....57

Fig. 18 - Correlação entre a massa molecular ponderal média e a conversão e a concentração de ativador , Peebles (42) .....58

Fig. 19 - Mudanças nos diâmetros X (cm) das partículas de copolímero durante as primeiras seis horas do processo contínuo como função da distribuição de diâmetros , dN/dX , (1) = após 1 h , (2) = após 4 h , (3) = após 6 h , Bero et alii (54) .....73

Fig. 20 - Dependência da taxa de copolimerização em contínuo com a concentração de comonômeros , (1)  $\tau = 15$  min , (2)  $\tau = 30$  min , (3)  $\tau = 60$  min , Bero et alii (54) .....74

Fig. 21 - Dependência do  $\log R_p/[M]$  com o  $\log \tau$  para  $40^\circ\text{C}$  e  $[I] = 0.37 \times 10^{-2}$  mol/l<sub>mistura</sub> , Bero et alii (54) .....74

Fig. 22 - Dependência de (1) do grau de conversão com [I] e , (2) da taxa de polimerização com [I] , para  $T = 40^\circ\text{C}$  ,  $\tau = 60$  min e  $[M] = 4.575$  mol/l<sub>mistura</sub> , Bero et alii (54) .....75

Fig. 23 - Modelo completo para a copolimerização em solução , Franks (60) .....88

Fig. 24 - Esquema da instalação piloto empregada durante os ensaios de terpolimerização .....99

Fig. 25 - Esquema de funcionamento das garrafas dosadoras.100

Fig. 26 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RAN.....122

Fig. 27 - Variação de RAN em função de tres e CANO.....	122
Fig. 28 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RAVM.....	124
Fig. 29 - Variação de RAVM em função de tres e CAVMO.....	125
Fig. 30 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RSAL.....	128
Fig. 31 - Variação de RSAL em função de CANO e CCLOO para CSALO = -1.....	128
Fig. 32 - Variação de RSAL em função de CANO e CCLOO para CSALO = +1.....	129
Fig. 33 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RP.....	130
Fig. 34 - Variação de RP em função de tres e CANO.....	131
Fig. 35 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de MW.....	135
Fig. 36 - Variação de MW em função de CAVMO e CFE0.....	135
Fig. 37 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de FMOLAN.....	138
Fig. 38 - Variação de FMOLAN em função de CANO e CAVMO....	138
Fig. 39 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de FMOLAVM.....	140
Fig. 40 - Variação de FMOLAVM em função de CAVMO e CANO...	141
Fig. 41 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de FMOLSAL.....	143

Fig. 42 - Variação de FMOLSAL em função de CANO e CCL00 para CSAL0 = -1.....	144
Fig. 43 - Variação de FMOLSAL em função de CANO e CCL00 para CSAL0 = +1.....	144
Fig. 44 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de GRANU.....	146
Fig. 45 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de PROD.....	148
Fig. 46 - Variação de PROD em função de tres e CANO.....	149
Fig. 47 - Taxa molar de consumo da acrilonitrila (CRAN)....	151
Fig. 48 - Taxa molar de consumo do acetato de vinila CRAVMD.....	151
Fig. 49 - Taxa molar de consumo do Sal 69 (RSAL).....	152
Fig. 50 - Taxa de polimerização (RP).....	152
Fig. 51 - Massa molecular ponderal média (MWD).....	153
Fig. 52 - Fração molar de acrilonitrila no polímero CFMOLAN).....	153
Fig. 53 - Fração molar de acetato de vinila no polímero CFMOLAVMD.....	154
Fig. 54 - Fração molar de Sal 69 no polímero (FMOLSAL)....	154
Fig. 55 - Produtividade do reator piloto (PROD).....	155

LISTA DE TABELAS

Tab. 1 - Parâmetros de Mark - Houwink para poliacrilonitrila em dimetilformamida em várias temperaturas , segundo Simionescu et alii (9) .....9

Tab. 2 - Variação dos valores de "Q" e "e" , Odian (25) ...40

Tab. 3 - Processos de polimerização utilizados pelos principais produtores de fibras acrílicas , Frushour e Knorr (3).....45

Tab. 4 - Parâmetros referentes à acrilonitrila consumida nos ensaios de terpolimerização .....93

Tab. 5 - Parâmetros referentes ao acetato de vinila consumido nos ensaios de terpolimerização .....94

Tab. 6 - Parâmetros referentes ao Sal 69 consumido nos ensaios de terpolimerização .....95

Tab. 7 - Parâmetros referentes ao  $KClO_3$  consumido nos ensaios de terpolimerização .....96

Tab. 8 - Parâmetros referentes ao  $NaHSO_3$  consumido nos ensaios de terpolimerização .....97

Tab. 9 - Matriz de experimentos adotada .....111

Tab. 10 - Coeficientes dos modelos de regressão obtidos e respectivos valores de  $R^2$  adj .....120

Tab. 11 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de RAN.....121

Tab. 12 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de RAVM.....124

Tab. 13 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de RSAL.....	127
Tab. 14 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de RP.....	130
Tab. 15 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de MW.....	133
Tab. 16 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de FMOLAN.....	137
Tab. 17 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de FMOLAVM.....	140
Tab. 18 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de FMOLSAL.....	142
Tab. 19 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de GRANU.....	146
Tab. 20 - Evolução de $R^2$ adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de PROD.....	148

## 1-Introdução

As fibras acrílicas são muito importantes dentro do âmbito têxtil por serem um substitutivo para a lã . São usadas também como substitutivo para o asbesto nos artigos de fibro-cimento . Entre as mais novas aplicações , citam-se fibras ocas para osmose reversa , ultrafiltração , fibras metalizadas , precursores de fibra de carbono , como comentado por Hobson e McPeters (1) e também Ugbolue (2) .

Todas estas aplicações exigem fibras acrílicas com composições e massas moleculares bem determinadas . As fibras acrílicas são obtidas a partir da homopolimerização da acrilonitrila ou de sua copolimerização com compostos vinílicos adequados .

Na prática industrial , as homopolimerizações e copolimerizações da acrilonitrila são conduzidas em reatores-tanque constantemente agitados , operando em regime permanente tanto em meio solvente quanto em meio aquoso , segundo Frushour e Knorr (3) .

Os principais fatores que influenciam o processo de polimerização são o tipo de sistema redox empregado , a concentração de monômeros no reator , sua proporção relativa , o tempo de residência e a temperatura da reação .

De acordo com Garcia-Rubio et alii (4), um dos fatores importantes no desenvolvimento e implementação de estratégias de produção e controle bem sucedidas para reatores de copolimerização é a disponibilidade de modelos cinéticos que descrevam adequadamente a taxa de polimerização e as propriedades do polímero resultante como funções das variáveis de processo .

Para a realização do presente trabalho , produziram-se várias amostras de terpolímeros e copolímeros da acrilonitrila em um reator-tanque constantemente agitado , operando em regime permanente . As reações foram realizadas em meio aquoso em função da facilidade de troca térmica e da incidência reduzida de reações de transferência . Como variáveis independentes importantes para o processo de polimerização foram adotados :

- a temperatura de reação ;
- o tempo de residência ;

- as concentrações molares de acrilonitrila , acetato de vinila , ( metil-2 propeno-1 ) sulfonato de sódio ,  $\text{NaHSO}_3$  , de  $\text{KClO}_3$  e de  $\text{Fe}^{2+}$  na entrada do reator .

Durante a produção destes copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila foram realizados balanços de massa e de energia , além de coletadas amostras da suspensão de polímero e do próprio polímero para posterior caracterização .

Como variáveis de resposta foram obtidas :

- as taxas molares de consumo da acrilonitrila , acetato de vinila e metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio ;

- a taxa de terpolimerização ou copolimerização ;

- a massa molecular ponderal média dos copolímeros e terpolímeros obtidos ;

- as frações molares de acrilonitrila , acetato de vinila e metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio nos copolímeros e terpolímeros acrílicos obtidos ;

- a granulometria da suspensão esgotada e

- a produtividade do reator .

Foram obtidas curvas de regressão entre as variáveis independentes e as variáveis de resposta . O modelo cinético estatístico é constituído por estas curvas de regressão . A adequada utilização deste modelo cinético forneceu informações sobre a condução do processo de polimerização e do terpolímero obtido .

Embora a fenomenologia do processo estudado seja extremamente complexa , mostra-se que o mesmo pode ser descrito por um conjunto de relações muito simples .

Para a correta utilização da abordagem estatística faz-se necessário um conhecimento prévio das variáveis importantes que interferem nos fenômenos estudados . Além disso é necessário saber distinguir entre uma equação de regressão que tenha algum sentido físico e um artefato matemático totalmente irreal . Como artefato matemático entenda-se uma equação matemática destituída de significado fenomenológico . Tal critério de distinção é apresentado e aplicado ao modelo cinético estatístico desenvolvido .

## 2-Revisão bibliográfica

### 2.1-Fibra acrílica

#### 2.1.1-Definição

Uma fibra polimérica sintética contendo pelo menos 85 % em peso de acrilonitrila é denominada fibra acrílica . Se a fibra contiver entre 35 % e 85 % em peso de acrilonitrila é chamada modacrílica . Em ambos os casos a natureza dos outros componentes não é especificada , segundo Hobson e McPeters (1) e também Ugbolue (2) .

#### 2.1.2-Obtenção

Segundo Hobson e McPeters (1) , as fibras acrílicas são produzidas tanto por fiação via úmida quanto por fiação via seca . A principal diferença entre estas duas vias de obtenção de fibras está no estágio inicial de formação da fibra . Os processos subseqüentes tais como lavagem , orientação , secagem , relaxação e aplicação de ensimagem são comuns tanto para a fiação via seca , quanto para a fiação via úmida . De acordo com Frushour e Knorr (3) , a fiação fundida não pode ser usada , porque o polímero acrílico se degrada com o aquecimento .

Na fiação via úmida , uma solução concentrada de polímero é extrudada através de uma fieira multicapilar em um banho de coagulação contendo um não solvente . Os jatos da solução de polímero coagulam rapidamente em filamentos sólidos , que são constantemente removidos do banho de fiação . O solvente residual das fibras é removido em água quente . Os filamentos sólidos são então submetidos a uma série de operações , como , por exemplo , estiragem , secagem , frisagem e fixação . Na fig. 1 tem-se um diagrama esquemático da fiação via úmida .

Na fiação via seca , a solução de polímero é extrudada através de uma fieira multicapilar em uma coluna vertical , onde os filamentos não coagulados são colocados em contato com uma corrente de gás inerte aquecido acima da temperatura de ebulição do solvente.

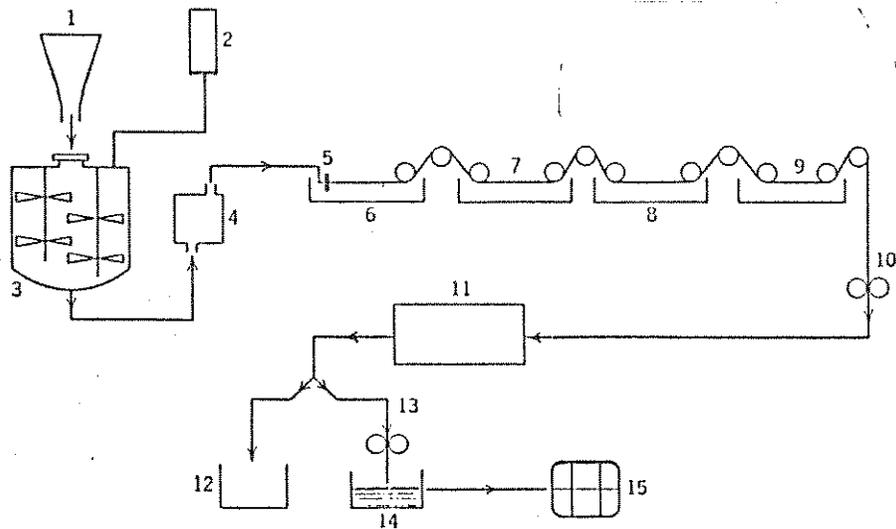


Fig. 1 - Diagrama esquemático de uma linha de fiação via úmida , onde 1 = poliacrilonitrila , 2 = solvente , 3 = dissolutor , 4 = filtro prensa , 5 = fieira , 6 = banho de coagulação , 7 = lavagem , 8 = estiramento , 9 = ensimagem , 10 = frisagem , 11 = secador , 12 = cabo , 13 = fibra cortada , 14 = fardos , Davis e Shapiro (5) .

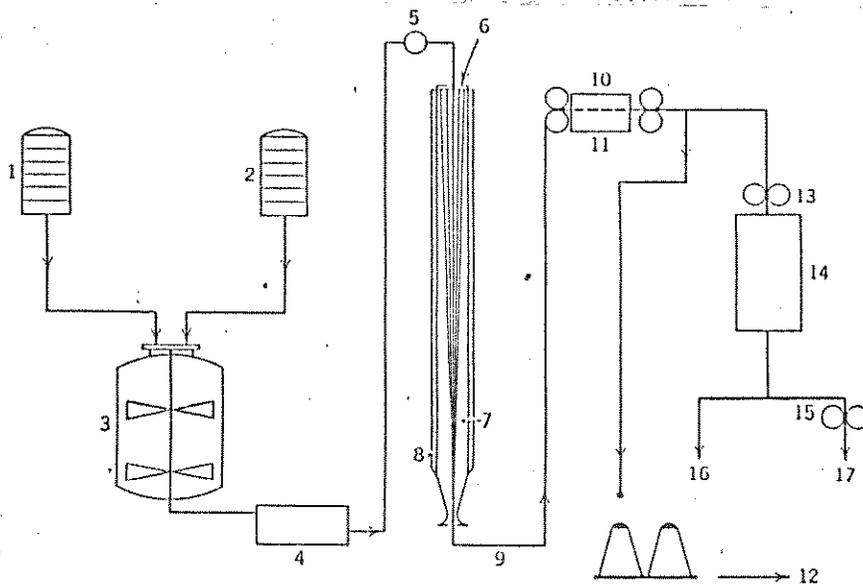


Fig. 2 - Diagrama esquemático de uma linha de fiação via seca , onde 1 = poliacrilonitrila , 2 = solvente , 3 = dissolutor , 4 = filtro prensa , 5 =, bomba de título , 6 = fieira , 7 = câmara de evaporação , 8 = parede aquecida , 9 = lavagem , 10 = estiragem , 11 = câmara aquecida , 12 = fios , 13 = frisagem , 14 = secador , 15 = cortadeira , 16 = cabo , 17 = fibra , Davis e Shapiro (5) .

O solvente evapora dos filamentos à medida estes que passam pela coluna de fiação , solidificando-se . Os filamentos são continuamente retirados pelo fundo da coluna , lavados do solvente residual e submetidos às operações posteriores comuns a ambos os processos de fiação . Na fig. 2 tem-se o esquema de uma fiação via seca .

Além das diferenças já citadas , a velocidade linear da fibra no processo de fiação via úmida é muito baixa em comparação com as velocidades atingidas no processo de fiação via seca . A alta produtividade na fiação via úmida é obtida pelo uso de múltiplas fieiras com milhares de filamentos . Os filamentos de várias fieiras são então combinados de modo a formar um cabo de gramatura elevada .

Wittorf (6) procede a uma análise das características necessárias a uma instalação moderna para produção de fibra acrílica . Neste sentido , a tendência atual é pela obtenção de cabos com alta densidade linear , em linhas :

- a) com produções individuais de 40 a 60 t/dia ;
- b) número de cabos individuais acima de 6 ;
- c) título , ou seja , densidade linear dos cabos individuais acima de 120 ktex , onde 1 ktex = 1 g/m ;
- d) velocidades de fiação de 60 - 70 m/min , em projeto mecânico preparado para 80 - 100 m/min e
- e) larguras de máquinas acima de 1800 mm .

São também apresentados os quesitos a serem observados tanto pelo fabricante de equipamento quanto pelo produtor de fibra a nível de concepção dos equipamentos e exploração do processo . São propostos vários esquemas de processo para uma instalação dita moderna .

### 2.1.3-Aplicações

Segundo Frushour e Knorr (3) , muito do crescimento da fibra acrílica deve-se à substituição da lã. O acrílico tem várias das propriedades desejadas da lã e é nitidamente superior em muitas outras áreas onde a lã é deficiente . Como a lã, as fibras acrílicas são valorizadas pelo seu toque quente e macio , sua habilidade de se recuperar após um esticamento , etc . Ao mesmo

tempo as fibras acrílicas são mais baratas , mais resistentes à abrasão e ao ataque químico e mais estáveis com relação ao ataque da luz e temperatura . As fibras acrílicas não são atacadas por fungos e outros agentes biológicos como é o caso da lã.

As características finais da fibra acrílica são conferidas em grande parte pela composição do copolímero . Assim , fibras com baixo teor de comonômero neutro apresentam resistência excepcional aos produtos químicos e boa estabilidade dimensional sob condições quentes e úmidas . Estas fibras são úteis como filtros industriais , separadores de baterias , na substituição da fibra de asbesto , cortinas de centros cirúrgicos , precursores de fibra de carbono e de grafite . Compostos vinílicos halogenados ou contendo derivados de fósforo são usados como comonômeros na fibra acrílica de modo a conferir propriedades antichama à fibra , esta característica é muito importante na indústria aeronáutica e na linha de interiores de ambientes .

Entre as novas aplicações das fibras acrílicas estão as fibras ocas para osmose reversa , troca de ions , ultrafiltração e diálise ; fibras eletricamente condutoras obtidas a partir da deposição de óxidos metálicos na superfície da fibra ; fibras metalizadas com Ni ou Pd estão sendo desenvolvidas de modo a aumentar a resolução de telas de radares com relação a pequenos objetos .

De uma forma geral , além dos produtos têxteis atualmente comercializados , os novos produtos desenvolvidos pelos maiores produtores de fibra acrílica caem em duas categorias : produtos não têxteis de alto volume e produtos de especialidades com alto potencial de valor acrescido . Nos países em desenvolvimento a disputa é pelos produtos ditos " commodities " , que apresentam vantagem no custo da mão de obra , permitindo uma competição mais eficaz .

## 2.2-Características dos polímeros e copolímeros acrílicos

### 2.2.1-Introdução

Segundo Hobson e McPeters (1) , a maioria dos polímeros para fibras acrílicas contém pequenas quantidades de vários monômeros ,

em adição à acrilonitrila . Monômeros neutros , tais como metil acrilato ( o mais usado ) , metil metacrilato e acetato de vinila são copolimerizados com a acrilonitrila para aumentar a solubilidade do polímero em vários solventes e a taxa de difusão de corantes na fibra . Pequenas quantidades de monômeros iônicos são sempre incluídas junto com o monômero neutro , para incrementar a tingibilidade . Estireno sulfonato de sódio e metalil sulfonato de sódio são comumente empregados para prover sítios ácidos para corantes básicos . Vinilpiridinas e outros monômeros básicos para conferir tingibilidade a corantes ácidos . Monômeros halogenados são adicionados para incrementar resistência à chama .

A maioria das fibras acrílicas comerciais contém de 5 a 10 % em peso de outros comonômeros com grupos laterais volumosos , que são adicionados para distorcer as cadeias individuais e romper as ligações intermoleculares . A presença destes comonômeros reduz a temperatura de transição vítrea . Como resultado a viscosidade elongacional ( de extensão ) se torna mais sensível à temperatura que a fibra é submetida , exibindo uma resistência menor à extensão em água quente , vide equação WLF em Rodrigues (7) .

### 2.2.2-Propriedades em solução

A dissolução de um polímero é um processo lento que ocorre em dois estágios . Inicialmente moléculas do solvente difundem-se lentamente pelo polímero , produzindo um gel . As forças intermoleculares polímero-polímero são altas por causa de ligações cruzadas , cristalinidade ou fortes ligações de hidrogênio . Quando estas forças são superadas pela introdução de fortes interações polímero-solvente , o gel se desintegra gradualmente em uma solução verdadeira , segundo Billmeyer (8) .

O estudo do comportamento das soluções de polímeros acrílicos fornece informações importantes sobre sua massa molecular e de suas dimensões através do raio de giro . A seguir apresentam-se alguns trabalhos sobre o comportamento de soluções de poliacrilonitrila e as informações daí derivadas.

### 2.2.2.1-Massa molecular viscosimétrica média

Cleland e Stockmayer (9) , em um trabalho pioneiro , estabeleceram uma relação entre a viscosidade intrínseca e as massas moleculares viscosimétricas média e ponderal média de amostras de poliacrilonitrila . As soluções de poliacrilonitrila foram preparadas com o uso de dimetilformamida como solvente . As concentrações das soluções foram de 0,3 g/dl a 2 g/dl.

As viscosidades das soluções foram medidas com um viscosímetro de Ostwald-Fenske mantido em um banho a 25,0°C ( +/- 0,05 °C ) . Correções para a energia cinética foram aplicadas . As viscosidades intrínsecas foram estimadas por extrapolação tanto da viscosidade reduzida (  $\eta_{sp}/c$  ) quanto da viscosidade inerente (  $(\ln\eta_r)/c$  ) à diluição infinita . As relações formais foram estabelecidas com amostras de poliacrilonitrila com massas moleculares de 30000 a 250000 g/gmol . Estes valores podem ser expandidos até massas moleculares cerca de 400000 g/gmol . As equações são dadas por :

$$[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} \times \bar{M}_v^{0.75} \quad (1)$$

$$[\eta] = 2.43 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.75} \quad (2)$$

onde  $[\eta]$  = viscosidade intrínseca ,  $\bar{M}_w$  = massa molecular ponderal média e  $\bar{M}_v$  = massa molecular viscosimétrica média .

Simionescu et alii (10) desenvolveram relações entre a viscosidade intrínseca e a massa molecular ponderal média em função da temperatura , para amostras de poliacrilonitrila com massas moleculares na faixa de  $10^6$  a  $3 \times 10^6$  g/gmol . As soluções de polímero foram preparadas com o uso de dimetilformamida como solvente ; as concentrações das soluções foram de 0,02 a 0,15 g/dl . As medições viscosimétricas foram feitas na faixa de temperatura de 15 a 50 °C ( +/- 0,01 °C ) , usando um viscosímetro Ubbelohde com nível suspenso . As correções para a energia cinética foram consideradas desprezíveis . A relação entre a viscosidade intrínseca e a massa molecular ponderal média fica então dada por :

$$[\eta] = K \times \bar{M}_w^a$$

( 3 )

onde " K " e " a " são os parâmetros de Mark-Houwink e que são função da temperatura . A variação destes parâmetros com a temperatura é dada na tabela 1 .

Tabela 1 : Parâmetros de Mark-Houwink para poliacrilonitrila em dimetilformamida em várias temperaturas , segundo Simionescu et alii (9) .

Temperatura ( °C )	a	K x 10 <sup>4</sup>
15	0.837	0.513
20	0.839	0.536
25	0.829	0.617
30	0.836	0.512
35	0.836	0.559
40	0.833	0.562
45	0.832	0.562
50	0.830	0.564

Fritzsche et alii (11) estudaram a síntese e o comportamento da coagulação de copolímeros hidrofílicos da acrilonitrila . A obtenção da viscosidade intrínseca foi feita a partir da relação :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{sb} * [\eta] * \eta_{sp} \quad ( 4 )$$

onde  $\eta_{sp}$  = viscosidade específica medida para uma solução de polímero em DMF com  $c = 0.5 \text{ g}_{pol} / \text{dl}_{DMF}$  . Os valores de  $k_{sb}$  são dados abaixo :

$$k_{sb} = 0.13 \text{ ( copolímero )}$$

$$k_{sb} = 0.25 \text{ ( homopolímero )}$$

Estes autores adicionaram em alguns casos 0.1 M de LiCl ao

DMF a fim de reduzir efeitos de repulsão eletrostática dos polímeros em solução . Neste caso os valores assumidos por  $k_{sb}$  foram :

$$k_{sb} = 0.20 \text{ ( copolímero )}$$

$$k_{sb} = 0.26 \text{ ( homopolímero )}$$

As medições de  $\eta_{spez}$  foram feitas em um viscosímetro Ubbelohde . A partir dos valores calculados de  $[\eta]$  o cálculo de  $M_w$  foi feito a partir da relação de Cleland e Stockmayer , dada pela equação (2) .

Dayal (12) determinou as constantes de Mark-Houwink para terpolímeros da poliacrilonitrila e do poliestireno . O solvente empregado foi DMF com 0.05 M de LiBr . As temperaturas de trabalho foram 60 e 100 °C e o viscosímetro usado foi um Ubbelohde . Os terpolímeros da acrilonitrila foram constituídos por metil acrilato e ácido metalil sulfônico ou ácido estireno sulfônico . Os valores das constantes foram para 60 °C :  $K_{pan} = 3.311E-04$  e  $a_{pan} = 0.681$  , para 100 °C :  $K_{pan} = 1.032E-04$  e  $a_{pan} = 0.761$  .

#### 2.2.2.2-Raio de giração e segundo coeficiente de virial

Simionescu et alii (10) determinaram o quadrado médio do raio de giração e o segundo coeficiente de virial de amostras de poliacrilonitrila com massa molecular na faixa de  $10^6$  a  $3 \times 10^6$  g/gmol , em função de  $M_w$  .

Os valores do quadrado médio do raio de giração medidos em dimetilformamida a 20 °C apresentaram a seguinte relação com  $\bar{M}_w$  :

$$\langle S_z^2 \rangle^{1/2} = 0.929 \times 10^{-9} \times \bar{M}_w^{0.63} \quad (\text{ cm } ) \quad ( 5 )$$

ou com os valores corrigidos :

$$\langle S_w^2 \rangle^{1/2} = 0.799 \times 10^{-9} \times \bar{M}_w^{0.63} \quad (\text{ cm } ) \quad ( 6 )$$

A dependência do segundo coeficiente de virial ,  $A_2$  , com  $\bar{M}_w$  em dimetilformamida a 20 °C é representada pela seguinte relação empírica :

$$A_2 = 9.44 \times 10^{-3} \times \bar{M}_w^{-0.219}$$

( 7 )

O conhecimento destes parâmetros é importante para a compreensão do comportamento de soluções de poliácrlonitrila em DMF . O raio de giração dá uma idéia das dimensões da cadeia molecular , enquanto que  $A_2$  é importante na determinação de  $M_n$  por osmometria , vide Rodriguez (7) e Billmeyer (8) .

### 2.2.3-Estrutura do estado sólido de fibras obtidas com polímeros acrílicos

É possível entender a influência das condições de fiação e processamento nas propriedades a partir do estudo da estrutura . As relações estrutura-propriedade podem ser convenientemente expressas pelo modelo de duas fases .

A identificação correta da estrutura das fibras acrílicas ainda não foi definida . A estrutura pseudo-cristalina tem parecido adequar-se mais aos vários resultados experimentais disponíveis na literatura . A seguir apresenta-se a influência na conformação da cadeia dos grupos laterais nitrila , que são altamente polares . Esta discussão da conformação da cadeia é suportada por estudos de difração de raio X e de elétrons .

#### 2.2.3.1-Estereorregularidade e conformação de cadeia

A característica molecular dominante da cadeia da poliácrlonitrila é o grupo nitrila , fortemente polar , distribuído ao longo da cadeia polimérica a intervalos de aproximadamente 3 Å . O momento dipolar do grupo nitrila é de 3.9 Debyes , que representa um valor bastante elevado . A estrutura não usual da poliácrlonitrila pode ser acompanhada pela natureza das interações intermoleculares e intramoleculares dos grupos nitrila .

A energia de interação pode ser tanto atrativa quanto repulsiva , dependendo da orientação espacial das nitrilas , enquanto a magnitude da interação depende da distância da separação entre os grupos nitrila . Os modos possíveis de

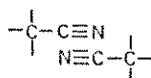
interação entre os grupos nitrila são mostrados na fig. 3 .

### 2.2.3.2-Estudos de difração da estrutura cristalina

Em um trabalho pioneiro Bohn et alii (13) realizaram a primeira análise da estrutura cristalina da poliacrilonitrila . Em um esforço para induzir ordem longitudinal assim como lateral , várias formas de síntese foram usadas . Estas incluíram polimerizações a temperaturas de - 80 a + 140 °C , com uso de iniciadores tipo radical livre e tipo aniônico ou de coordenação . Todos os polímeros produzidos foram similares em solubilidade , em difração de raio X tanto para filmes orientados quanto não orientados e espectro de infravermelho . Em nenhum caso foi detectada ordem longitudinal .

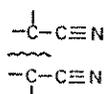
#### Interação Dipolar dos Grupos Nitrila

##### I. Orientação antiparalela (Atração máxima)



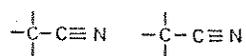
$$E(1) = -\mu^2/r^3$$

##### II. Orientação paralela (Repulsão máxima)



$$E(1) = +\mu^2/r^3$$

##### III. Orientação paralela cauda-cauda.



$$E(1) = -2\mu^2/r^3$$

Fig. 3 - Tipos de interação entre os dipolos dos grupos nitrila , ( E ) = interação dipolar , (  $\mu$  ) = momento dipolar e ( r ) = vetor entre dipolos , Frushour e Knorr (3) .

As evidências dos diagramas de raio X , medições de infravermelho , dados de expansão térmica e propriedades das fibras são interpretadas em termos da estrutura molecular .

Concluiu-se pela existência somente de ordem lateral entre as cadeias da poliacrilonitrila . Isto é principalmente devido às repulsões intramoleculares estéricas e de dipolo . O resultado é um efeito de enrijecimento da cadeia , independente da taticidade , cujo efeito na poliacrilonitrila é tão forte que a cadeia é forçada a assumir uma conformação torcida em forma de hélice . As cadeias moleculares rígidas podem ser imaginadas como bastões rígidos , os quais são empacotados em um látice . Na fig. 4 tem-se o modelo da conformação da cadeia de poliacrilonitrila .

Em função deste enrijecimento na cadeia da poliacrilonitrila , este polímero apresenta um " ponto de fusão elevado " , alta tenacidade da fibra a orientações equivalentes e solubilidade reduzida .

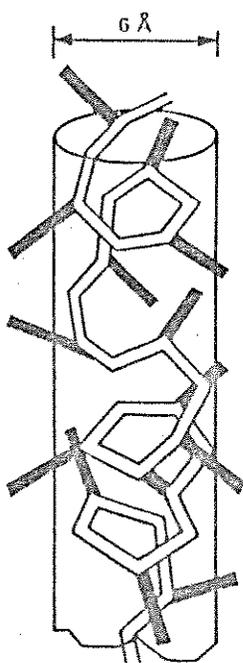


Fig. 4 - Modelo da conformação assumida como rígida e helicoidal irregular da cadeia de poliacrilonitrila como existiria no estado sólido , Frushour e Knorr (3) .

Colvin e Storr (14) reportaram a evidência de cristalinidade tridimensional verdadeira em fibras de poliacrilonitrila com um nível de orientação extremamente elevado . Para tanto , amostras de poliacrilonitrila foram preparadas via mecanismo de radical livre , usando azobisisobutironitrila como iniciador . Fibras foram produzidas por extrusão , em tiocianato de sódio diluído ,

da solução deste polímero . Análises de raio X com ângulo largo mostraram que as fibras resultantes exibiram um grau moderado de ordem cristalina . Uma célula unitária ortorrômbica foi proposta para levar em conta as reflexões observadas . As constantes da célula são :  $a = 21.48 \pm 0.02 \text{ \AA}$  ,  $b = 11.55 \pm 0.03 \text{ \AA}$  ,  $c = 7.096 \pm 0.003 \text{ \AA}$  . Uma estrutura helicoidal foi proposta para a poliácrlonitrila com 4 unidades monoméricas por repetição cristalográfica . A probabilidade de configuração sindiotática foi sugerida para levar em conta as reflexões meridionais . A densidade calculada para a célula proposta (  $1.199 \text{ g/cm}^3$  ) está em muito boa concordância com os valores disponíveis na literatura .

Um modelo de duas fases para a estrutura das fibras acrílicas foi proposto por Warner et alii , citado em Frushour e Knorr (3) . Neste modelo a fibra é composta de subunidades fibrilares que contêm regiões distintas de material amorfo e parcialmente ordenado . O modelo utiliza o conceito da ligação lateral de Bohn et alii (13) para a fase parcialmente ordenada . Um esquema deste modelo é apresentado na fig. 5 .

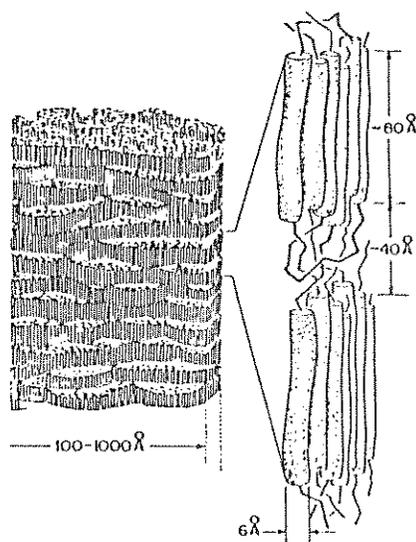


Fig. 5 - Esquema da estrutura molecular de fibras acrílicas altamente orientadas , Frushour e Knorr (3) .

### 2.2.3.3-Microestrutura dos copolímeros acrílicos

Segundo Hobson e McPeters (1), a composição de fibras

acrílicas e modacrílicas pode ser determinada por uma combinação de métodos físicos e químicos . Análises elementares são usadas para determinar as porcentagens de C , N , O , H , S , Br , Cl , Na e K , os quais são os elementos comumente empregados . A presença da maioria dos comonômeros pode ser estabelecida por técnicas de I.R. , U.V. e R.N.M. se polímeros padrão ou espectros de absorção estão disponíveis para comparação . Grupos ácidos podem ser medidos por titulação potenciométrica em dimetilformamida . Aditivos orgânicos são freqüentemente extraídos por solventes que não dissolvem o polímero .

Brar e Dubey (15) trabalharam na determinação da microestrutura de copolímeros da acrilonitrila e etil metacrilato , usando técnicas de espectroscopia de ressonância nuclear magnética do  $^{13}\text{C}$  . Para tanto vários copolímeros da acrilonitrila e etil metacrilato foram preparados com diferentes composições de monômeros . Como iniciador foi usado azoisobutironitrila e a temperatura da reação foi de  $60^{\circ}\text{C}$  . A conversão foi mantida baixa (  $< 5\%$  ) , de modo a evitar polimerização em bloco . Os espectros de ressonância magnética nuclear dos  $^{13}\text{C}$  (  $^1\text{H}$  ) foram usados para calcular a distribuição de seqüências de monômeros nestes copolímeros .

Em outro artigo Brar et alii (16) determinaram a microestrutura de copolímeros de estireno e acrilonitrila , usando espectroscopia de ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  . Copolímeros de estireno e acrilonitrila com diferentes proporções de monômeros foram polimerizados em massa a  $70^{\circ}\text{C}$  , usando peróxido de benzoíla como iniciador . As razões de reatividade foram calculadas conforme Kelen - Tudos (25) . As seqüências de distribuição de triades experimentais foram determinadas usando as ressonâncias do carbono aromático e do carbono da nitrila respectivamente . Os resultados estavam em boa concordância com os calculados teoricamente usando as razões de reatividade .

Brar e Sunita (17) trabalharam também na determinação das seqüências de monômeros em copolímeros da acrilonitrila e acetato de vinila , preparados por polimerização em emulsão , usando espectroscopia de ressonância nuclear magnética do  $^{13}\text{C}$  . Este artigo é particularmente interessante por detalhar a forma de cálculo seguida . A composição dos copolímeros foi determinada por

análise elementar , e as razões de reatividade foram determinadas pelo método de Kelen - Tudos . As razões de reatividade últimas e penúltimas foram calculadas usando a distribuição de seqüência de tríades determinadas a partir da espectroscopia de ressonância nuclear magnética do  $^{13}\text{C}$  (  $^1\text{H}$  ) . A distribuição de seqüência das tríades foi usada para calcular as concentrações de díades , parâmetros de probabilidade , número médio de seqüências de comprimentos e frações molares dos comonômeros no copolímero . As concentrações observadas de seqüências de tríades determinadas a partir da ressonância nuclear magnética do  $^{13}\text{C}$  (  $^1\text{H}$  ) foram encontradas em boa concordância com as calculadas a partir das razões de reatividade .

A partir das composições dos copolímeros , estimadas pelo teor de N nos copolímeros e das alimentações de acrilonitrila e de acetato de vinila , as razões de reatividade terminais  $r_A$  e  $r_V$  foram calculadas pelo método de Kelen - Tudos (25) .

Note-se que para a copolimerização em emulsão , como é o caso do deste artigo ,  $r_A = 0.789$  e  $r_B = 0.025$  , enquanto que o mesmo copolímero preparado em massa apresenta os seguintes valores ,  $r_A = 3.27$  e  $r_V = 0.032$  . Os valores de reatividade dependem do tipo de polimerização .

#### 2.2.4-Propriedades térmicas

Segundo Frushour e Knorr (3) a poliacrilonitrila e os demais copolímeros acrílicos formadores de fibras pertencem à classe de polímeros com alto ponto de fusão , que começam a degradar quando aquecidos até a proximidade de sua temperatura de fusão . A poliacrilonitrila sofre uma reação de degradação de ciclização a elevadas temperaturas , na qual grupos nitrila adjacentes na cadeia polimérica reagem para formar anéis de seis membros . Esta reação é altamente exotérmica e tende a mascarar a endoterma de fusão se técnicas analíticas térmicas convencionais são usadas para estudar o processo de fusão .

Quando soluções concentradas de poliacrilonitrila são mantidas a temperatura ambiente , ocorre a formação de géis . Esta gelificação é termorreversível , ou seja , o gel pode fundir quando aquecido . O gel é formado porque algumas das cadeias se

separam em uma fase e formam pequenas regiões ordenadas ou microcristalitos que servem como ligações cruzadas . A fusão do gel durante o aquecimento corresponde à fusão ou redissolução destes cristalitos .

Krigbaum e Tokita (18) estudaram o comportamento na fusão e na gelificação de géis da poliacrilonitrila , preparados a partir de soluções concentradas do polímero em dimetilformamida e  $\gamma$ -butirolactona . Um dilatômetro com registrador foi usado para acompanhar a gelificação e a subsequente fusão do gel . A solução de poliacrilonitrila contrai durante a gelificação e o gel expande durante a fusão de acordo com o comportamento geral da cristalização e fusão de polímeros semicristalinos . Os dados de fusão e transição vítrea estão plotados contra a fração volumétrica do polímero ( $v_2$ ) na fig. 6 . A partir do estudo do comportamento destes géis se obtém na extrapolação o ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea da poliacrilonitrila .

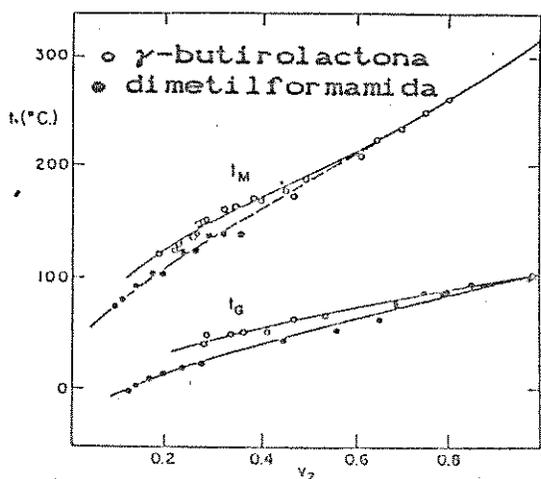


Fig. 6 - Temperaturas de fusão e de transição vítrea para amostras com dimetilformamida ( círculos cheios ) e com  $\gamma$ -butirolactona ( círculos abertos ) plotados contra a fração volumétrica de polímero , Krigbaum e Tokita (18) .

Os comonômeros são introduzidos por várias razões . A incorporação de monômeros , tais como metil acrilato e acetato de

vinila , rompe a estrutura ordenada lateralmente de modo a permitir rápida difusão de moléculas de corante durante o processo de tingimento . O polímero torna-se muito mais solúvel , o que permite maior facilidade na preparação e na estocagem de colóidios , ou seja , soluções de polímero para fiação . A fibra resultante é muito mais extensível .

Uma técnica analítica interessante foi desenvolvida por Frushour , citado em Frushour e Knorr (3) . Este autor utilizou água para reduzir o ponto de fusão e evitar as complicações da reação de degradação . Nesta técnica o polímero ou fibra é misturado com água e selado em uma cápsula de alta pressão de um calorímetro de varredura diferencial . O ponto de fusão do polímero é reduzido pela água . À medida que o teor de água é aumentado , o ponto de fusão do polímero diminui continuamente até que uma concentração crítica de água é atingida , na qual uma fase de água pura é atingida . A depressão máxima do ponto de fusão terá ocorrido neste ponto , e a adição de mais água seria simplesmente acrescentada a uma fase de água pura .

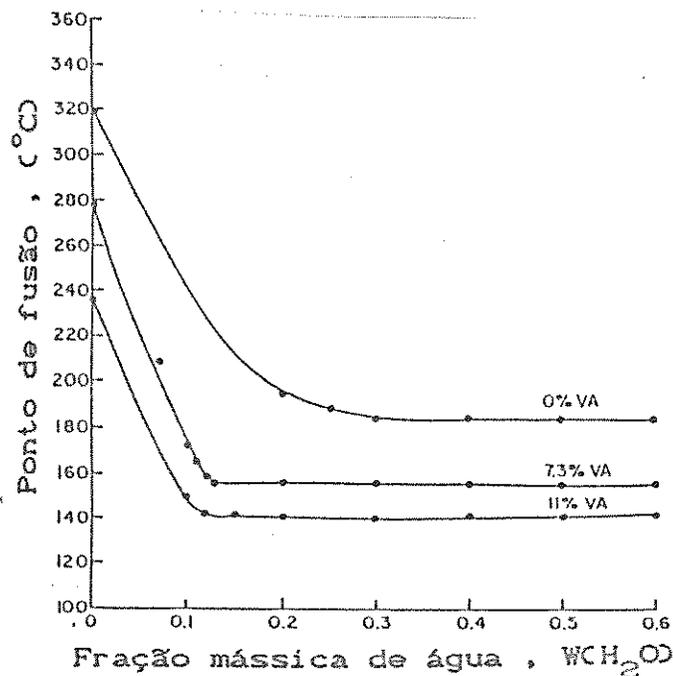


Fig. 7 - Dependência do ponto de fusão do polímero com o teor de água para copolímeros de acrilonitrila e acetato de vinila , Frushour e Knorr (3) .

A incorporação de comonômeros reduz tanto a concentração crítica de água requerida para atingir o patamar constante de fusão quanto o correspondente ponto de fusão, o que pode ser verificado na fig. 7, onde o ponto de fusão é plotado contra o teor de água para um homopolímero e dois copolímeros da acrilonitrila e acetato de vinila.

A influência do comonômero na temperatura de transição vítrea de copolímeros da acrilonitrila pode ser observada no trabalho de Howard, citado em Frushour e Knorr (3). Howard determinou a  $T_g$  para uma série de copolímeros da acrilonitrila com acetato de vinila, a partir da medição do coeficiente de expansão volumétrica de discos de polímero. O valor de  $T_g$  permaneceu em 87 °C até que a concentração de acetato de vinila excedeu o valor de 17 % em peso e a  $T_g$  começou a diminuir. Esta dependência da temperatura é mostrada na fig. 8.

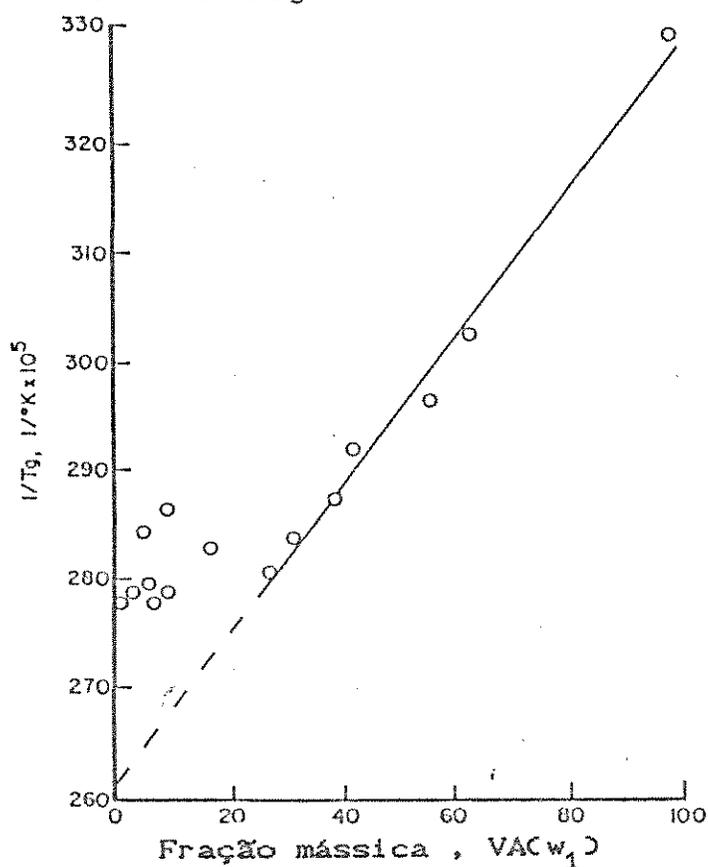


Fig. 8 - Inverso da temperatura de transição vítrea versus composição de copolímeros da acrilonitrila e acetato de vinila. A temperatura de transição vítrea foi derivada de medidas do coeficiente de expansão linear, Frushour e Knorr (3).

Gupta e Agrawal (19) trabalharam no efeito de copolímeros na degradação térmica da acrilonitrila . A degradação térmica da poliacrilonitrila e de copolímeros da acrilonitrila com acetato de vinila , metalil sulfonato de sódio e 2-acrilamida 2-metil propano sulfonato de sódio foi investigada com o uso de técnicas de termogravimetria e de calorimetria diferencial de varredura . A temperatura inicial de decomposição para todos os copolímeros foi menor do que para a poliacrilonitrila , independente do tipo de comonômero . Os termogramas indicam uma taxa de degradação maior nos copolímeros comparada à poliacrilonitrila . A variação na temperatura de transição vítrea está correlacionada com a polaridade dos grupos funcionais nos copolímeros da acrilonitrila .

Romanko et alii (20) estudaram o efeito da relação entre a acrilonitrila e o metalil sulfonato de sódio na temperatura de transição vítrea destes copolímeros . A técnica usada foi a análise térmica diferencial . Ao contrário do que acontece com comonômeros neutros , a inclusão do metalil sulfonato de sódio provoca um aumento na temperatura de transição vítrea como pode ser observado na fig. 9 .

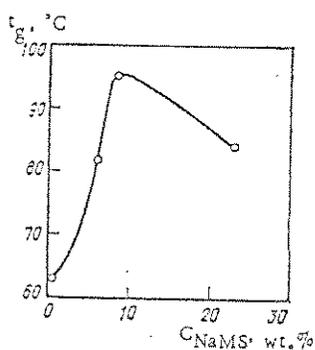


Fig. 9 - Dependência de Tg do copolímero com o teor do metalil sulfonato de sódio , Romanko et alii (20) .

## 2.3-Copolimerização

### 2.3.1-Introdução

Alfrey et alii (21) apresentam uma breve revisão histórica dos primórdios dos estudos da copolimerização . De acordo com estes autores o fenômeno da polimerização de compostos orgânicos remonta ao século XIX , porém os produtos não foram objeto de um estudo científico nem de aplicações práticas .

Segundo Odian (22) , copolimerização é muito importante do ponto de vista tecnológico , por aumentar bastante a habilidade do especialista em obter polímeros com as propriedades desejadas . A copolimerização permite sintetizar um número quase infinito de produtos , a partir de variações na natureza e na quantidade relativa dos vários comonômeros envolvidos . Como exemplo , Odian (21) cita o caso do poliestireno , que é um plástico quebradiço com resistência ao impacto pobre e com baixa resistência aos solventes . Sua copolimerização e terpolimerização aumentam muito sua aplicabilidade. Assim , sua copolimerização com acrilonitrila aumenta sua resistência ao impacto e aos solventes , enquanto sua copolimerização com o butadieno confere propriedades elastoméricas . A terpolimerização do estireno com a acrilonitrila e com o butadieno aumentam estas três propriedades simultaneamente , resultando nas resinas ABS .

Em função da distribuição da seqüência de monômeros na cadeia , a estrutura do copolímero pode ser aleatória , alternada , em bloco e ramificada . Esquemáticamente tem-se :

- a) Aleatório -  $M_1 M_1 M_2 M_1 M_2 M_2 M_1 M_2 M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_1$
- b) Alternado -  $M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1 M_2 M_1$
- c) Bloco -  $M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_1 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2 M_2$
- d) Grafítizado -  $M_1 M_1 M_1$   
 $M_2$   
 $M_2$   
 $M_2$

Em nível de distinção entre os vários tipos de estrutura , Odian (21) sugere a seguinte nomenclatura , usando -co- , -alt- , -b- e -g- para copolímeros aleatórios , alternados , em bloco e

ramificados respectivamente . Assim , ter-se-iam poli(metil metacrilato-co-estireno) , poli(metil metacrilato-b-estireno) , etc .

### 2.3.2-Composição do copolímero

Segundo Flory (23) , o conjunto de reações para representar a copolimerização de dois ou mais monómeros aumenta geometricamente com o número de monómeros participantes . A variedade de radicais poliméricos em crescimento a ser considerada é igual ao número de monómeros presentes . Se as cadeias são longas , a composição do copolímero e a disposição das unidades monoméricas ao longo da cadeia são determinadas quase que inteiramente pelas taxas de reação das várias cadeias em propagação . Por sua vez , a taxa de polimerização depende não só das taxas das reações de propagação , como também das taxas das reações de terminação . Sob este prisma a composição do copolímero tem recebido mais atenção do que a taxa de copolimerização .

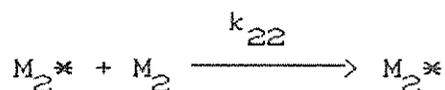
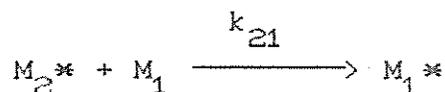
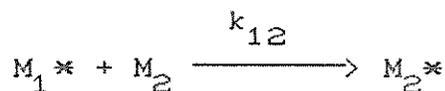
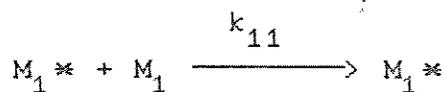
A razão por este interesse maior pela composição do copolímero , do que pela própria taxa de copolimerização é dada por Mayo e Walling (24) . Segundo estes autores , as propriedades dos copolímeros são mais interessantes do que os próprios homopolímeros ou misturas destes .

#### 2.3.2.1-Equação da copolimerização

De acordo com Odian (22) , verifica-se que a composição do copolímero é , na maioria das vezes , diferente da composição dos comonómeros na alimentação . Isto indica que monómeros diferentes apresentam tendências distintas na copolimerização . A composição do copolímero não pode ser determinada a partir das taxas de homopolimerização dos dois monómeros .

No desenvolvimento da equação da copolimerização algumas hipóteses simplificadoras são feitas . Inicialmente se assume que a reatividade química das cadeias em propagação depende somente da unidade monomérica na extremidade da cadeia . Supõe-se também independência desta reatividade com relação às unidades monoméricas precedentes à extremidade da cadeia .

Para o caso de dois monômeros,  $M_1$  e  $M_2$ , nas hipóteses acima quatro reações de propagação são possíveis, a saber:



onde  $k_{ij}$  = são as constantes de taxa para as espécies em propagação, nas quais a unidade monomérica na extremidade da cadeia é  $M_i$  e a unidade monomérica adicionada é  $M_j$ . O asterisco, \*, indica espécie radical.

As taxas de consumo dos comonômeros são iguais às suas taxas de incorporação no copolímero, sendo dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (8)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (9)$$

A composição do copolímero é obtida a partir das taxas de incorporação dos comonômeros pela relação:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad (10)$$

A fim de eliminar as concentrações das espécies radicais, de

difícil avaliação experimental , lança-se mão de mais duas hipóteses simplificadoras . Supõe-se que o regime estacionário foi atingido para cada uma das espécies radicais em crescimento e que suas taxas de interconversão devem ser as mesmas . Pode-se escrever que :

$$k_{21} [M_2^*] [M_1] = k_{12} [M_1^*] [M_2] \quad ( 11 )$$

Substituindo esta relação na precedente chega-se à equação da copolimerização , dada por :

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1] ( r_1 [M_1] + [M_2] )}{[M_2] ( [M_1] + r_2 [M_2] )} \quad ( 12 )$$

onde  $r_1 = k_{11} / k_{12}$  e  $r_2 = k_{22} / k_{21}$  são parâmetros denominados de razões de reatividade dos monômeros . A tendência dos dois monômeros em copolimerizar é descrita por valores de  $r$  compreendidos entre 0 e 1 . Se  $r_1 > 1$  , isto indica que  $M_1^*$  adiciona preferencialmente  $M_1$  . Para  $r_1 < 1$  , tem-se  $M_1^*$  adiciona preferencialmente  $M_2$  . Um valor  $r_1 = 0$  indica que  $M_1$  é incapaz de homopolimerizar .

A equação da copolimerização pode ser reescrita em outra forma , em termos das frações molares  $f_1$  e  $f_2$  dos monômeros  $M_1$  e  $M_2$  na alimentação e das frações molares  $F_1$  e  $F_2$  dos monômeros no copolímero , a saber :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad ( 13 )$$

Esta equação fornece a composição do copolímero em termos da fração molar de monômero  $M_1$  no copolímero e é freqüentemente mais conveniente de ser empregada do que sua forma precedente .

### 2.3.2.2-Tipos de comportamento na copolimerização

A partir das razões de reatividade dos monômeros pode-se

estabelecer , a priori , qual será o tipo de copolímero resultante . A partir do produto das razões de reatividade ( $r_1 * r_2$ ) têm-se as seguintes possibilidades :

a)  $r_1 r_2 = 1$  , neste caso a copolimerização é dita ideal , ou seja , ambas as espécies em crescimento  $M_1^*$  e  $M_2^*$  apresentam a mesma tendência em reagir com os comonômeros  $M_1$  e  $M_2$  . Sendo  $r_1 = k_{11} / k_{12}$  e  $r_2 = k_{22} / k_{21}$  , a equação da copolimerização fica dada por :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad ( 14 )$$

As taxas de incorporação relativas dos dois monômeros no copolímero são independentes da identidade da unidade na extremidade da cadeia em crescimento .

Para o caso particular em que  $r_1 = r_2 = 1$  , os dois monômeros mostram a mesma reatividade com relação às espécies em crescimento . O copolímero tem a mesma composição dos comonômeros na alimentação , e os monômeros vão sendo adicionados de forma aleatória no copolímero .

Existem outras possibilidades para que o produto  $r_1 r_2$  seja unitário , ou  $r_1 > 1$  e  $r_2 < 1$  ou  $r_1 < 1$  e  $r_2 > 1$  . Um dos monômeros é mais reativo que o outro . Neste caso o copolímero conterà uma porção maior do monômero mais reativo . O copolímero será mais rico em  $M_1$  se  $r_1 > 1$  e será mais pobre em  $M_1$  se  $r_1 < 1$  . Na fig. 11 tem-se a dependência da composição instantânea do copolímero  $F_1$  em função da composição da alimentação ,  $f_1$  , para os vários casos onde se pode ter  $r_1 r_2 = 1$  . A maioria das copolimerizações iônicas ( tanto aniônica quanto catiônica ) apresenta este tipo de comportamento , Odian (22) .

b)  $r_1 = r_2 = 0$  , o copolímero obtido nestas condições é dito alternado . Os dois monômeros entram no copolímero de uma forma alternada em quantidades equimolares , independentemente da composição da alimentação , ou seja , cada espécie em crescimento adiciona somente a outra espécie de monômero ,  $M_1^*$  só adiciona  $M_2$  , e  $M_2^*$  só adiciona  $M_1$  . A equação da copolimerização fica

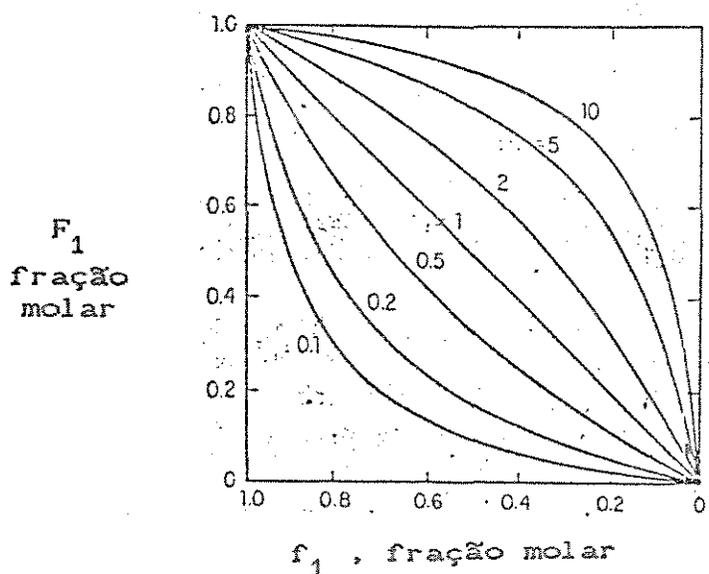


Fig. 10 - Dependência da composição instantânea do copolímero  $F_1$  em função da composição dos comonômeros na alimentação, para os valores indicados de  $r_1$  no caso onde  $r_1 r_2 = 1$ , Odian (22).

reduzida a :

$$F_1 = 0.5 \quad (15)$$

Segundo Odian (22), o comportamento da maioria dos sistemas está entre os dois tipos de copolimerização descritos, o ideal e o alternado. À medida que o produto  $r_1 r_2$  diminui de 1 a 0, existe uma tendência crescente à alternância. Na fig. 12 tem-se a dependência da composição instantânea  $F_1$  do copolímero em função

da composição da alimentação  $f_1$ , para o caso onde  $r_2 = 0.5$  e  $r_1$  é diminuído de 2 a 0.

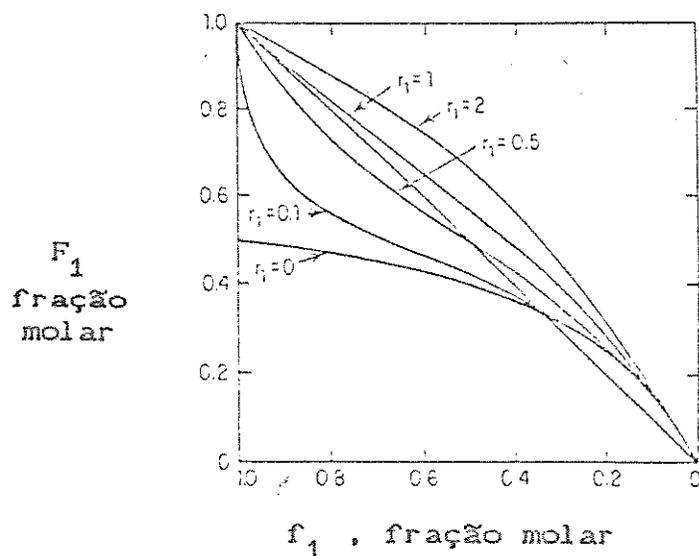


Fig. 11 - Dependência da composição instantânea  $F_1$  do copolímero em função da composição da alimentação  $f_1$ , para os valores indicados de  $r_1$  e para  $r_2 = 0.5$ , Odian (22).

Quando ambas as razões de reatividade  $r_1$  e  $r_2$  são menores que 1 as curvas na fig. 11 cruzam a linha diagonal onde  $F_1 = f_1$ . Nestes pontos de cruzamento as composições do copolímero e da alimentação são iguais e a copolimerização ocorre sem mudança na composição da alimentação. Estas copolimerizações são denominadas de azeotrópicas, e a condição na qual a copolimerização azeotrópica ocorre é dada por:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)} \quad (16)$$

Uma situação especial ocorre quando  $r_1 \gg 1$  e  $r_2 \ll 1$ , ou seja,  $r_1 \gg r_2$ . Ambos os tipos de espécies em crescimento,  $M_1^*$  e  $M_2^*$ , adicionam  $M_1$  preferencialmente, o que conduz à homopolimerização consecutiva dos dois monômeros.

c)  $r_1 > 1$  e  $r_2 > 1$ , neste caso existe a tendência de se

formarem copolímeros em bloco , isto é , têm-se blocos de ambos os monômeros na cadeia polimérica .

### 2.3.2.3-Determinação das razões de reatividade

Segundo Mayo e Walling (24) , a determinação das razões de reatividade tem sido feita pela determinação da relação entre as composições da alimentação e do copolímero , para várias alimentações de um dado par de monômeros .

O procedimento experimental usual tem sido preencher vasos de reação adequados com quantidades conhecidas de monômeros mais iniciador , geralmente peróxido de benzoíla , aquecê-los em um banho termostático até a polimerização parcial , isolar o polímero através de alguma técnica conhecida de precipitação e secagem e determinar sua composição .

A partir do conhecimento das composições dos copolímeros , para várias composições da alimentação , são usados vários métodos para disposição e tratamento dos dados de modo a se obterem razões de reatividade dos monômeros . As técnicas disponíveis podem ser divididas em dois grupos básicos , em função do nível da conversão atingida na reação de copolimerização .

#### 2.3.2.3.1-Técnicas aplicáveis a baixas conversões

Neste primeiro grupo de técnicas trabalha-se com conversões baixas , < 5 % , na reação de copolimerização de modo a supor que a composição dos monômeros na alimentação tenha permanecido constante . Estas reações de copolimerização a baixas conversões são para várias concentrações de monômeros na alimentação . Nestas condições a forma diferencial da equação de copolimerização é válida :

$$\frac{d [M_1]}{d [M_2]} = \frac{[M_1] ( r_1 [M_1] + [M_2] )}{[M_2] ( [M_1] + r_2 [M_2] )} \quad ( 17 )$$

O primeiro método de determinação das razões de reatividade , deste primeiro grupo , trata de , a partir do gráfico de

composições copolímero - alimentação , determinar por tentativa e erro qual o par de  $r_1$  e  $r_2$  que melhor se ajusta aos pontos experimentais , este método é apresentado por Mayo e Walling (24) .

Outro método apresentado por Mayo e Walling (24) parte de um rearranjo da equação de copolimerização , que fica dada por :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left( 1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right] \quad (18)$$

Fica evidente que valores diferentes de  $[M_1] / [M_2]$  e  $d[M_1] / d[M_2]$  são representados por uma linha reta em um gráfico com  $r_1$  em ordenada e  $r_2$  em abscissa .

A intersecção de várias destas retas conduz aos valores das razões de reatividade  $r_1$  e  $r_2$  do par de monômeros em questão . Na fig. 12 tem-se a representação gráfica do método da intersecção .

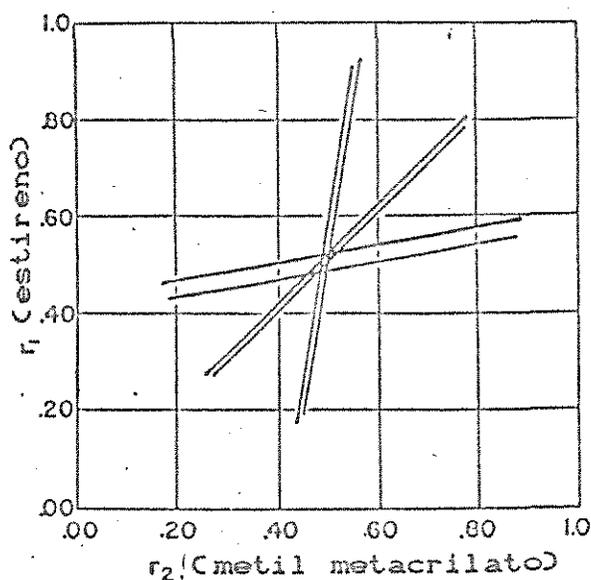


Fig. 12 - Solução gráfica da equação da copolimerização para o sistema estireno - metil metacrilato , Mayo e Walling (24) .

Note-se que os cruzamentos não ocorrem todos no mesmo ponto , porém em uma região restrita . Esta região fornece uma idéia dos erros obtidos na determinação das razões de reatividade .

Outro método de obtenção das razões de reatividade é fornecido por Fineman e Ross, citado em Flory (23). Neste método a equação da copolimerização na sua forma diferencial é assim apresentada:

$$\frac{f_1 (1 - 2 F_1)}{(1 - f_1) F_1} = r_2 + \left[ \frac{f_1^2 (F_1 - 1)}{(1 - f_1)^2 F_1} \right] r_1 \quad (19)$$

onde  $f_2$  foi substituído por  $(1 - f_1)$ . Vários experimentos são efetuados nas condições de baixa conversão, com várias concentrações de monômeros na alimentação. Os vários valores de  $[f_1 (1 - 2 F_1) / (1 - f_1) F_1]$  e de  $[f_1^2 (F_1 - 1) / (1 - f_1)^2 F_1]$  são lançados em um gráfico. Uma reta de mínimos quadrados é ajustada aos pontos experimentais e o coeficiente linear fornece o valor de  $r_2$  e o coeficiente angular o valor de  $r_1$ , respectivamente.

Mais recentemente, Kelen e Tudos (25) apresentam um método gráfico linear melhorado para o qual determina as razões de reatividade e também fornece subsídios para determinar a validade ou não da equação de copolimerização. O ponto de partida é a equação de copolimerização na sua forma diferencial:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2 [M_2] + [M_1])} \quad (20)$$

a seguinte transformação de variáveis é proposta:

$$x = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{e} \quad y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (21)$$

e a equação acima fica:

$$y = x \frac{(1 + r_1 x)}{(r_2 + x)} \quad (22)$$

Nova mudança de variáveis é imposta e a equação toma a forma linearizada :

$$G = r_1 F - r_2 \quad (23)$$

ou então :

$$G / F = - r_2 / F + r_1 \quad (24)$$

onde  $G = [ x ( y - 1 ) / y ]$  e  $F = x^2 / y$ .

A equação proposta por Kelen e Tudos (25) é dada por :

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (25)$$

onde  $\alpha =$  constante arbitrária ( $\alpha > 0$ ). Esta equação é reescrita introduzindo  $\eta = [ G / ( \alpha + F ) ]$  e  $\xi = [ F / ( \alpha + F ) ]$ , ficando dada por :

$$\eta = \left[ r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (26)$$

ou também :

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} ( 1 - \xi ) \quad (27)$$

A variável  $\xi$  não pode assumir nenhum valor positivo, somente no intervalo  $( 0, 1 )$ . Pelo gráfico dos valores de  $\eta$  calculados a partir dos pontos experimentais em função de  $\xi$ , obtém-se uma linha reta, a qual extrapolada para  $\xi = 0$  e  $\xi = 1$  fornece os valores de  $[ - r_2 / \alpha ]$  e de  $r_1$ . A distribuição uniforme dos pontos experimentais no intervalo  $( 0, 1 )$  é obtida pela escolha de  $\alpha$  conveniente. Se os valores das razões de reatividade são

parecidas,  $\alpha = 1$  é geralmente satisfatório. Se os valores de  $r_1$  e  $r_2$  são muito diferentes,  $\alpha$  seria dado em primeira aproximação por  $\alpha = (F_m F_M)^{1/2}$ , onde  $F_m$  é o valor mínimo de  $F$ , e  $F_M$  é o valor máximo de  $F$  para o conjunto dos ensaios realizados. Na fig. 13 tem-se o gráfico de  $\eta$  versus  $\xi$  com  $\alpha = 0.96$  para o sistema estireno - metil metacrilato, iniciado por peróxido de benzoíla a  $60^\circ\text{C}$ .

Kelen et alii (26) apresentam uma análise dos métodos lineares usados na determinação das razões de reatividade para o caso de sistemas penúltimos com  $r_2 = 0$ . Segundo estes autores a equação da copolimerização, considerando o efeito penúltimo toma uma forma simplificada no caso de  $r_2 = 0$ , ou seja, o monômero  $M_2$  não homopolimeriza. Neste caso um método, análogo ao proposto por Kellen e Tudos (25) descrito acima, é usado para estimar os valores de  $r_1$  e  $r_1'$ . Este método foi usado com dados de literatura para o sistema estireno - fumaronitrila, polimerizados com peróxido de benzoíla a  $70^\circ\text{C}$ , resultando  $r_1 = 0.062$  e  $r_1' = 0.812$ .

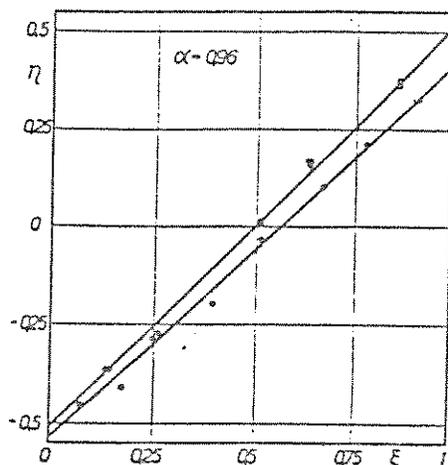


Fig. 13 - Dados do sistema estireno - metil metacrilato, iniciado por peróxido de benzoíla a  $60^\circ\text{C}$ , onde (o) são dados determinados por Mayo e Lewis e (•) são dados de Ito e Yamashita. As definições de  $\eta$  e  $\xi$  estão nas equações 25 e 27, Kelen e Tudos (25).

Dube et alii (27) apresentam um programa para microcomputador para estimativas das razões de reatividade dos monômeros, baseado em um algoritmo não linear de minimização. Também se apresenta um projeto de experimentos otimizado para o caso onde a equação da copolimerização é válida. O programa emprega o modelo de erro nas variáveis. Este modelo difere dos outros métodos na medida em que considera também o erro das variáveis independentes, no caso, na composição dos monômeros na alimentação. Se o erro na variável dependente, ou seja, na composição do copolímero, é muito maior do que na variável independente, o método não linear ordinário de mínimos-quadrados é adequado à estimação dos parâmetros. Porém se os erros nas variáveis dependentes e independentes são da mesma ordem de grandeza, o método proposto por Dube et alii (27) é preferível.

### 2.3.2.3.2-Técnicas aplicáveis para altas conversões

Segundo Alfrey et alii (21) se as conversões são tão elevadas que uma variação apreciável na concentração de monômeros ocorre, correções têm de ser feitas. Uma das formas de correção consiste no uso dos valores médios das composições do copolímero e da alimentação. Esta correção é bastante satisfatória para pequenas mudanças na composição da alimentação, porém não o é para grandes mudanças na composição.

Mayo e Lewis, citados em Alfrey et alii (20), desenvolveram um método mais elaborado a partir da integração da equação de copolimerização, obtendo a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \log \frac{M_1}{M_1^0} &= \frac{r_2}{1 - r_2} \log \frac{M_1^0 M_2}{M_2^0 M_1} = \\ &= \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_2)(1 - r_1)} \log \frac{(r_1 - 1)M_2^0 / M_1^0 - r_2 + 1}{(r_1 - 1)M_2^0 / M_1^0 - r_2 + 1} \quad (28) \end{aligned}$$

onde  $M_1^0$  e  $M_2^0$  são as concentrações molares iniciais dos dois monômeros, e  $M_1$  e  $M_2$  são as suas concentrações no instante em que a polimerização é interrompida e a amostra recolhida. A equação

acima transformada é dada por :

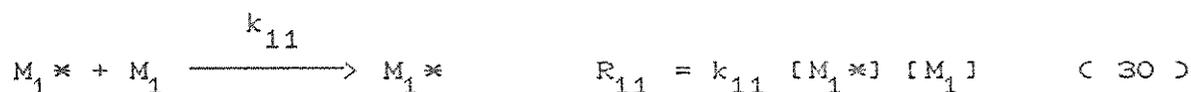
$$r_2 = \frac{\log \frac{M_2^0}{M_2} - \left[ \frac{1}{p} \log \frac{(1-p)(M_1/M_2)}{(1-p)(M_1^0/M_2^0)} \right]}{\log \frac{M_1^0}{M_1} + \left[ \log \frac{(1-p)(M_1/M_2)}{(1-p)(M_1^0/M_2^0)} \right]} \quad (29)$$

onde  $p = (1 - r_1) / (1 - r_2)$ . A determinação gráfica das constantes  $r_1$  e  $r_2$  é feita a partir de três ensaios de copolimerização. Para cada ensaio as concentrações molares dos dois monômeros são determinadas no início e no instante em que a polimerização é interrompida. Estes valores são substituídos na equação acima. Valores positivos e negativos de  $p$  são arbitrariamente escolhidos, de modo a fornecer pontos em uma região significativa para  $r_2$ . O valor de  $r_1$  é então calculado usando a definição de  $p$ , para cada um dos valores escolhidos arbitrariamente. É feito um gráfico de  $r_2$  em abscissas e  $r_1$  em ordenadas. Este gráfico fornece uma linha praticamente reta. Na intersecção das três retas obtidas para as três copolimerizações efetuadas têm-se os valores de  $r_1$  e  $r_2$ . Segundo estes autores, três ensaios têm sido suficientes. Na fig. 14 tem-se um exemplo do uso do gráfico  $r_1 - r_2$ , usando a forma integrada da equação da copolimerização.

#### 2.3.2.4-Copolimerização multicomponente

Segundo Odian (22) a terpolimerização, que é a polimerização simultânea de três monômeros, tem se tornado mais e mais importante do ponto de vista comercial.

O tratamento quantitativo da terpolimerização é mais complexo pois tem-se nove reações de propagação, a saber :



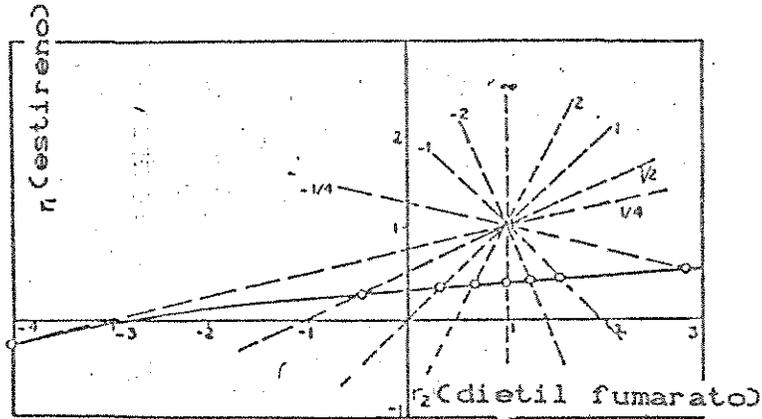
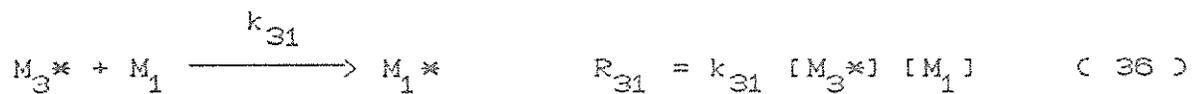
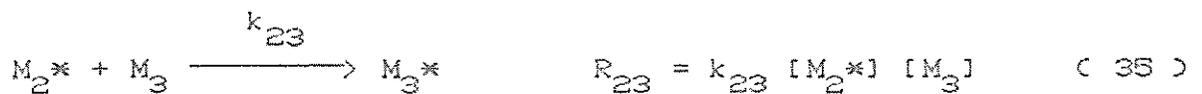
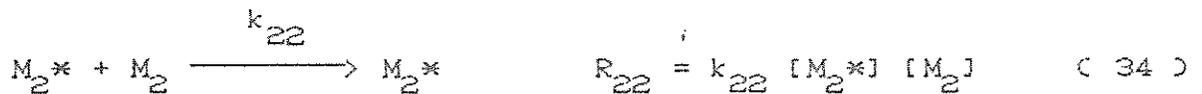
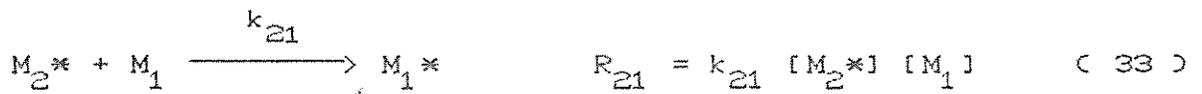
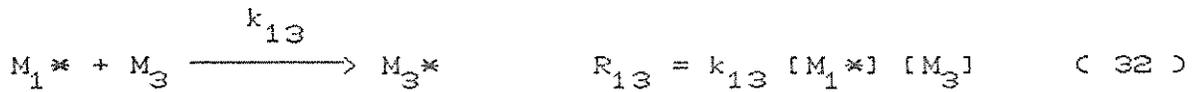
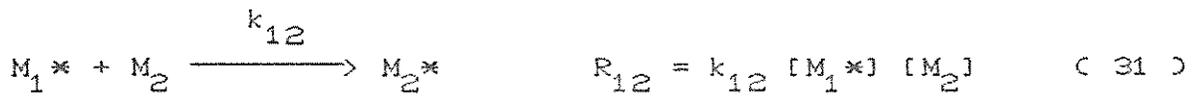
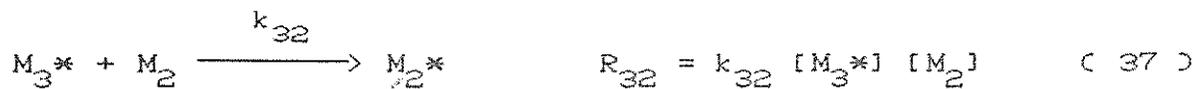


Fig. 14 - Exemplo do gráfico de  $r_1 - r_2$ , usando a forma integrada da equação da copolimerização para o sistema estireno - dietilfumarato, Mayo e Walling (24).





Estas nove reações de propagação geram seis razões de reatividade dos monômeros, a saber  $r_{12} = k_{11} / k_{12}$ ,  $r_{13} = k_{11} / k_{13}$ ,  $r_{21} = k_{22} / k_{21}$ ,  $r_{23} = k_{22} / k_{23}$ ,  $r_{31} = k_{33} / k_{31}$ ,  $r_{32} = k_{33} / k_{32}$ . As taxas de consumo dos três monômeros são dadas por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} + R_{31} \quad (39)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} + R_{32} \quad (40)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = R_{13} + R_{23} + R_{33} \quad (41)$$

Lançando mão da hipótese do estado estacionário nas concentrações das espécies radicais, tem-se que a geração de espécies radicais é igual ao seu consumo, assim vem que:

$$-\frac{d[M_1^*]}{dt} = R_{12} + R_{13} = R_{21} + R_{31} \quad (42)$$

$$-\frac{d[M_2^*]}{dt} = R_{21} + R_{23} = R_{12} + R_{32} \quad (43)$$

$$-\frac{d[M_3^*]}{dt} = R_{31} + R_{32} = R_{13} + R_{23} \quad (44)$$

A equação da terpolimerização fica então dada por :

$$\begin{aligned}
 d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] &= \\
 &= [M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} \quad (45) \\
 &: [M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} \\
 &: [M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\}
 \end{aligned}$$

Mayo e Walling (24) tratam o problema da composição de copolímeros com n componentes . Para tais sistemas as expressões para as taxas de consumo de monômero são dadas por :

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11} [M_1^*] [M_1] + \dots + k_{n1} [M_n^*] [M_1] \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\
 - \frac{d[M_n]}{dt} &= k_{1n} [M_1^*] [M_n] + \dots + k_{nn} [M_n^*] [M_n] \quad (46)
 \end{aligned}$$

Lançando mão da hipótese do estado estacionário , ou seja , as taxas de produção e consumo dos radicais são iguais chega-se às seguintes equações auxiliares :

$$\begin{aligned}
 k_{11} [M_1^*] [M_1] + \dots + k_{1n} [M_1^*] [M_n] &= \\
 &= k_{11} [M_1^*] [M_1] + \dots + k_{n1} [M_n^*] [M_1] \\
 \cdot \quad \cdot \quad \cdot & \\
 \cdot \quad \cdot \quad \cdot &
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k_{n1} [M_n^*] [M_1] + \dots + k_{nn} [M_n^*] [M_n] &= \\
&= k_{1n} [M_1^*] [M_n] + \dots + k_{nn} [M_n^*] [M_n]
\end{aligned}
\tag{47}$$

A equação da copolimerização é obtida através da eliminação das concentrações das espécies radicais com o uso do método dos determinantes . Evidentemente o trabalho algébrico envolvido nestas deduções é muito grande . Estes autores também apontam a possibilidade de se calcularem as composições de copolímeros para sistemas com n monômeros , usando os dados das razões de reatividade obtidos para pares de monômeros .

Segundo Odian (22) , as equações para as composições de terpolímeros e copolímeros multicomponentes são geralmente válidas somente quando todas as razões de reatividade têm valores finitos . Quando um ou mais monômeros são incapazes de homopolimerizar , as equações se tornam geralmente indeterminadas .

### 2.3.3-Copolimerização radicalar

De acordo com Odian (22) , nas copolimerizações radicalares as razões de reatividade são independentes das etapas de iniciação , terminação e também do meio reagente . Como exemplo é citado o sistema estireno - metil metacrilato , onde os valores das razões de reatividade e das composições dos copolímeros são os mesmos para copolimerizações em massa , emulsão , solução e suspensão . Eventualmente as copolimerizações em suspensão e emulsão podem mostrar composições dos copolímeros diferentes das obtidas em massa e solução . A razão seria devida a diferentes valores das composições de comonômeros nos sítios onde a reação está ocorrendo . Esta informação pode ser útil na avaliação do sítio onde a reação está ocorrendo .

A temperatura e a pressão exercem efeito reduzido sobre as razões de reatividade . Porém o aumento da temperatura e da pressão diminui a seletividade dos comonômeros , alterando os valores das razões de reatividade na direção do comportamento ideal da copolimerização .

Do ponto de vista dos monômeros , muito autores tais como

Mayo e Walling (24) , Alfrey et alii (21) , Flory (23) , Odian (22) apresentam os efeitos da ressonância e de impedimentos estéricos na reatividade dos comonomeros .

Alfrey e Price (28) propuseram uma correlação entre a estrutura e reatividade . Neste sentido , o chamado esquema Q - e representa uma tentativa de reconhecer os efeitos da estabilização por ressonância e polaridade nas reatividades relativas de vários radicais livres de uma forma semiquantitativa .

A constante da taxa de reação entre a espécie radical  $M_1^*$  e o monômero  $M_2$  , segundo o esquema Q - e , é escrita como :

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp ( - e_1 e_2 ) \quad ( 48 )$$

onde  $P_1$  e  $Q_2$  são medidas das reatividades gerais da espécie radical e do monômero respectivamente , ou seja , definem os efeitos de ressonância no radical e no monômero ;  $e_1$  e  $e_2$  são as medidas das polaridades do radical e do monômero respectivamente . Dentro do esquema Q - e , as razões de reatividade tomam as formas :

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [ - e_1 ( e_1 - e_2 ) ] \quad ( 49 )$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [ - e_2 ( e_2 - e_1 ) ] \quad ( 50 )$$

Segundo Odian (22) , embora o esquema Q - e represente a melhor aproximação empírica , sua aplicação na determinação quantitativa de razões de reatividade de pares de monômeros não estudados é limitada . Uma das razões seria a obtenção de valores de " Q " e de " e " diferentes para o mesmo monômero . Além disso não se levam em conta os fatores estéricos de uma forma explícita .

De uma forma geral , o esquema Q - e pode ser usado para dar uma idéia geral do comportamento a ser esperado para um par de monômeros ainda não estudado . Tem sido especialmente útil na

Tabela 2 - Variação nos valores de " Q " e " e " , Odian (22) .

Monômero ( M <sub>1</sub> )	Comonômero	e <sub>1</sub>	Q <sub>1</sub>
Acrilonitrila	Estireno	1.20	0.44
	Acetato de vinila	0.90	0.37
	Acetato de vinila	1.0	0.67
	Cloreto de vinila	1.3	0.37
	Cloreto de vinila	1.6	0.75
Cloreto de vinila	Estireno	0.2	0.024
	Acrilato de metila	0.0	0.035

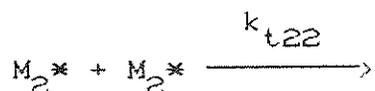
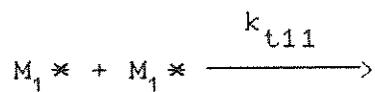
determinação do comportamento da terpolimerização .

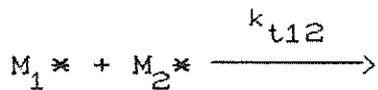
### 2.3.3.1-Taxa de copolimerização

Segundo Odian (22) , a taxa de copolimerização depende das etapas de iniciação e de terminação . Em geral , ambos os monômeros reagem de uma forma eficaz com os radicais do iniciador , sendo a taxa de iniciação independente da composição da alimentação . Em função do tipo de terminação a taxa de polimerização toma formas distintas .

#### 2.3.3.1.1-Terminação controlada por reação química

Para um dado sistema com 2 comonômeros as reações de terminação seriam dadas por :





Neste caso a taxa de polimerização fica dada por :

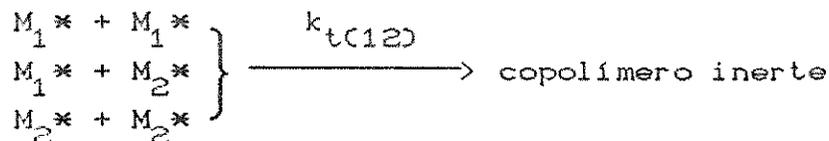
$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2) R_i^{1/2}}{(r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2)^{1/2}} \quad (51)$$

onde  $\delta_1 = (2k_{t11} / k_{11}^2)^{1/2}$ ,  $\delta_2 = (2k_{t22} / k_{22}^2)^{1/2}$  e  $\phi = k_{t12} / [2(k_{t11} k_{t22})^{1/2}]$ .

O termo  $\phi$  representa a relação entre as constantes das taxas de terminação cruzada e de autoterminação. Se  $\phi > 1$  a terminação cruzada é favorecida, e se  $\phi < 1$  a terminação cruzada não é favorecida. Os termos  $\delta_i$  são os recíprocos das relações  $k_p / (2k_t)^{1/2}$ . Os valores de  $\delta_1$  e  $\delta_2$  são obtidos dos dados das homopolimerizações, e  $r_1$  e  $r_2$  a partir das copolimerizações.

### 2.3.3.1.2-Terminação controlada por difusão

Outra forma de terminação apresentada por Odian (22) é a terminação controlada por difusão. A taxa da reação de terminação depende da difusão translacional e segmental das cadeias poliméricas. As reações de terminação são representadas por :



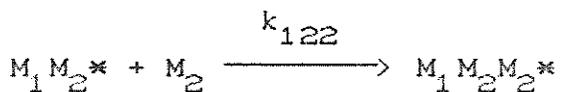
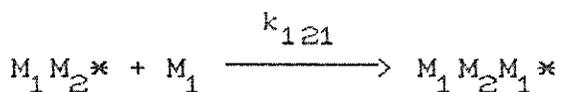
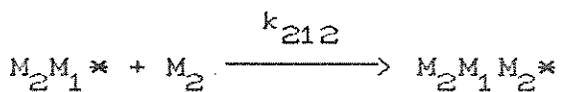
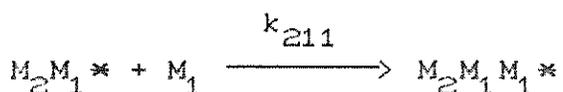
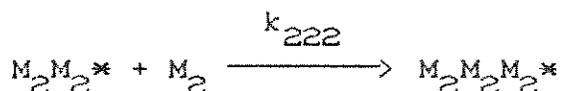
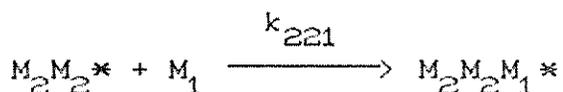
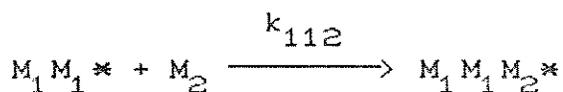
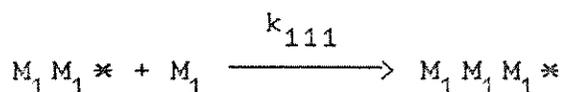
onde a constante da taxa da reação de terminação  $k_{t(12)}$  é função da composição do copolímero. Nestas condições a taxa de copolimerização é dada por :

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2) R_i^{1/2}}{k_{t(12)}^{1/2} [(r_1[M_1])/k_{11} + (r_2[M_2])/k_{22}]} \quad (52)$$

## 2.3.4-Desvios da equação da composição do copolímero

### 2.3.4.1-Efeito penúltimo

No desenvolvimento da equação da copolimerização está implícita a suposição que a reatividade da extremidade da cadeia em crescimento não é afetada pelo restante da cadeia . Existem sistemas nos quais esta suposição não é válida , é o que se chama de efeito penúltimo . Este efeito é notado a partir de dados inconsistentes das razões de reatividade dos monômeros para diferentes composições dos comonômeros na alimentação . Neste caso têm-se oito reações de propagação , Odian (22) :



e quatro razões de reatividade ,  $r_1 = k_{111}/k_{112}$  ,  $r_1' = k_{211}/k_{212}$  ,  $r_2 = k_{222}/k_{221}$  e  $r_2' = k_{122}/k_{121}$  . A equação da

composição do copolímero fica dada por :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r_1' X (r_1 X + 1)}{r_1' X + 1}}{1 + \frac{r_2' (r_2 + X)}{X (r_2' + X)}} \quad (53)$$

onde  $X = [M_1] / [M_2]$  .

O'Driscoll (29) apresenta um trabalho onde se fazem medições cinéticas de polimerizações com laser pulsante e que é descrito com sucesso em termos do efeito penúltimo . Conclui-se que a extensão deste efeito se correlaciona inversamente com o produto das razões de reatividade dos monômeros ,  $r_1 r_2$  . O efeito é importante para a taxa , mas não para a composição .

## 2.4-Homopolimerização e copolimerização da acrilonitrila

### 2.4.1-Introdução

Segundo Frushour e Knorr (3) , a manufatura de fibra acrílica requer o emprego de um material polimérico com composição , massa molecular e teor de sítios de tingimento rigorosamente controlados . O aspecto composição dos polímeros empregados já foi abordado em 2.2.1 .

Outra propriedade chave dos polímeros acrílicos é a distribuição de massas moleculares . Polímeros acrílicos típicos têm massas moleculares numéricas médias na faixa de 40000 a 60000 g/gmol , ou seja , cerca de 1000 unidades de repetição . As massas moleculares ponderais médias estão na faixa de 90000 a 140000 g/gmol , o que indica uma polidispersidade entre 1.5 e 3.0 . As soluções de polímero com interesse industrial são chamadas de colódio . As propriedades do polímero em solução e as propriedades do colódio devem ser precisamente definidas , de modo a compatibilizar a preparação do colódio e o processo de fiação .

A tingibilidade da fibra também é dependente da distribuição de massas moleculares do polímero para os casos em que a sua tingibilidade é derivada dos fragmentos de radicais sulfato e sulfonato nas extremidades das cadeias poliméricas . O teor de sítios de tingimento é inversamente proporcional à massa molecular numérica média do polímero , sendo também muito sensível à fração de polímeros com baixo peso molecular . Um balanço crítico deve ser atingido entre a distribuição de massas moleculares requerida para que se tenham propriedades reológicas adequadas ao processo de fiação e a distribuição requerida para uma boa tingibilidade da fibra . Se tal balanço não puder ser atingido , é prática usual incorporar um monômero sulfonado como forma de se atingir a tingibilidade requerida .

A acrilonitrila e seus comonômeros podem ser polimerizados por qualquer um dos métodos conhecidos via radical livre . A polimerização em massa é o mais fundamental de todos , porém seu uso comercial é limitado devido à sua natureza autocatalítica . A polimerização por suspensão aquosa é o método comercial mais comum , enquanto a polimerização em solução é empregada nos casos onde o colódio de fiação pode ser diretamente preparado do produto da reação de polimerização . A polimerização por emulsão é empregada principalmente para as composições modacrílicas , onde um teor elevado de monômero insolúvel em água é empregado ou onde a mistura de monômeros reage lentamente .

Na tabela 4 estão os processos de polimerização utilizados pelos maiores fabricantes de fibra acrílica . A literatura disponível sobre todos os possíveis processos de polimerização e copolimerização da acrilonitrila é extremamente vasta . Este presente trabalho abrangerá somente as polimerizações e copolimerizações da acrilonitrila em suspensão aquosa , que é o método mais empregado industrialmente na obtenção de polímeros e copolímeros da acrilonitrila , visando aplicações têxteis .

De acordo com Brooks (30) , a polimerização em suspensão apresenta uma série de vantagens com relação às demais modalidades de polimerização . A viscosidade da suspensão é relativamente baixa e favorece uma agitação eficiente , estes fatos favorecem a troca térmica no reator . Assim , se a troca térmica no reator for satisfatória , também o será o controle de temperatura no reator e

Tabela 3 - Processos de polimerização utilizados pelos principais produtores de fibras acrílicas , Frushour e Knorr (3) .

Produtor	Marca	Comonômero Neutro	Sítios para tingimento	Solvente
1 - Polimerização por suspensão aquosa :				
Monsanto	Acrilan	VA	IEG	
DuPont	Orlon	MA	SSS	
Fabel	Acribel	MA	AS	
Hoescht	Dolan	MA	IEG	
Mitsubishi-Rayon	Vonnel	VA	SA	
	Finel	MA	IEG	
Bayer	Dralon	MA	IEG	
Asahi	Cashmillon	MA	IEG	
Montefibra	Leacril	VA	IEG	
2 - Polimerização em solução :				
Snia-Viscosa	Velicren	MA	IEG	DMF
Somex	Finacryl	MA	IEG	DMF
Toray	Toraylon	MA	AS	DMSO
Courtaldis	Courtelle	MA	AA	Tio.
American Cyanamid	Creslan	MA , MMA	IEG	Tio.
Nippon Exlan	Exlan	MA , MMA	IEG	Tio.
Badische	Zefron	MA	S	ZnCl
Chloride		-	M	-
Toho-Belson	Belson	MA	IEG	ZnCl

IEG = grupos terminais iônicos

SSS = estireno sulfonato de sódio

AS = sulfonato alifático

SA = acrilato sulfoetila

AA = ácido acrílico

S = sulfoetila

M = metacrilato

Tio. = tiocianato

demais parâmetros que dela dependem , tais como taxas de reação , massa molecular do polímero e composição dos copolímeros .

#### 2.4.2-Cinética da polimerização da acrilonitrila em suspensão aquosa

Uma das primeiras revisões bibliográficas sobre a polimerização da acrilonitrila em meio heterogêneo foi feita por Bamford e Jenkins (31) . Estes autores trabalharam também no comportamento dos radicais livres em função de sua oclusão nos agregados poliméricos , que surgem na suspensão de polímero .

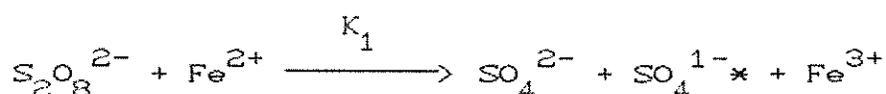
O aspecto fenomenológico da polimerização da acrilonitrila é abordado por Frushour e Knorr (3) . Quando compostos inorgânicos , tais como persulfatos , percloratos ou peróxido de hidrogênio são usados como geradores de radicais , a iniciação e o crescimento primário das cadeias ocorrem principalmente na fase aquosa . Os radicais poliméricos na fase aquosa podem seguir uma das duas rotas mostradas esquematicamente na fig. 15 . O crescimento da cadeia polimérica na fase aquosa é limitado em razão da insolubilidade do polímero em água . A nucleação ocorre quando os radicais na fase aquosa se agregam ou colapsam após atingir uma massa molecular crítica . Se muitas partículas poliméricas estão presentes , como é o caso das polimerizações comerciais em contínuo , os radicais na fase aquosa também podem ser capturados na superfície da partícula por um mecanismo de absorção . A superfície da partícula está embebida com monômero , a polimerização continua na superfície embebida da partícula , e a absorção do radical capturado se torna irreversível à medida que a extremidade da cadeia cresce para dentro da partícula .

Na ausência de um emulsificante ou outro agente estabilizante de partículas , um fenômeno adicional torna-se importante . À medida que o tamanho e o número das partículas continuam a crescer , também aumentam a frequência e a energia de colisão . Uma vez que a estabilidade das partículas é relativamente baixa , estas colisões podem resultar na aglomeração das partículas , o que implica a redução de seu número e o aumento de seu tamanho . Geralmente chega-se a um equilíbrio quando a taxa de aglomeração e a taxa líquida de formação de partículas é zero .

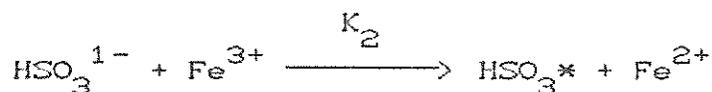
Desde que o embebimento do polímero seja pequeno e a solubilidade da acrilonitrila em água , relativamente alta , a tendência para captura de radicais é bastante limitada . Conseqüentemente , a taxa de nucleação de partículas é alta ao longo do curso da polimerização e o crescimento das partículas ocorre predominantemente por um processo de aglomeração de partículas primárias .

A iniciação redox é normalmente empregada na produção comercial de polímeros para fibras acrílicas . Este tipo de iniciação pode gerar radicais livres no meio aquoso de forma eficiente e a temperaturas relativamente baixas . Bard (32) apresenta o equilíbrio oxidação / redução .

O sistema redox mais comum consiste no persulfato de amônio ou potássio ( agente oxidante ) , bissulfito de sódio ( agente redutor ) e  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  ( catalisador ) , tendo sido estudado em detalhe por Fritsche e Ulbricht (67) e (68) . O sistema tem a vantagem adicional de suprir a fibra com sítios para tingimento . Este sistema redox trabalha na faixa de pH de 2 a 4 , onde predomina o íon bissulfito . Duas reações principais são as responsáveis pela geração de radicais livres , a saber : a oxidação do íon  $Fe^{2+}$  pelo persulfato :



e a redução do íon  $Fe^{3+}$  pelo  $SO_2$  na forma de bissulfito :



Os radicais sulfato e sulfonato gerados reagem com o monômero e dão início ao crescimento rápido da cadeia polimérica . A terminação geralmente ocorre por recombinação de radicais . Na maioria dos processos comerciais , agentes transferidores de cadeia são empregados para controlar a massa molecular do polímero e aumentar os sítios para tingimento . O íon bissulfito , o agente transferidor de cadeia mais empregado , reage de acordo com o seguinte mecanismo :

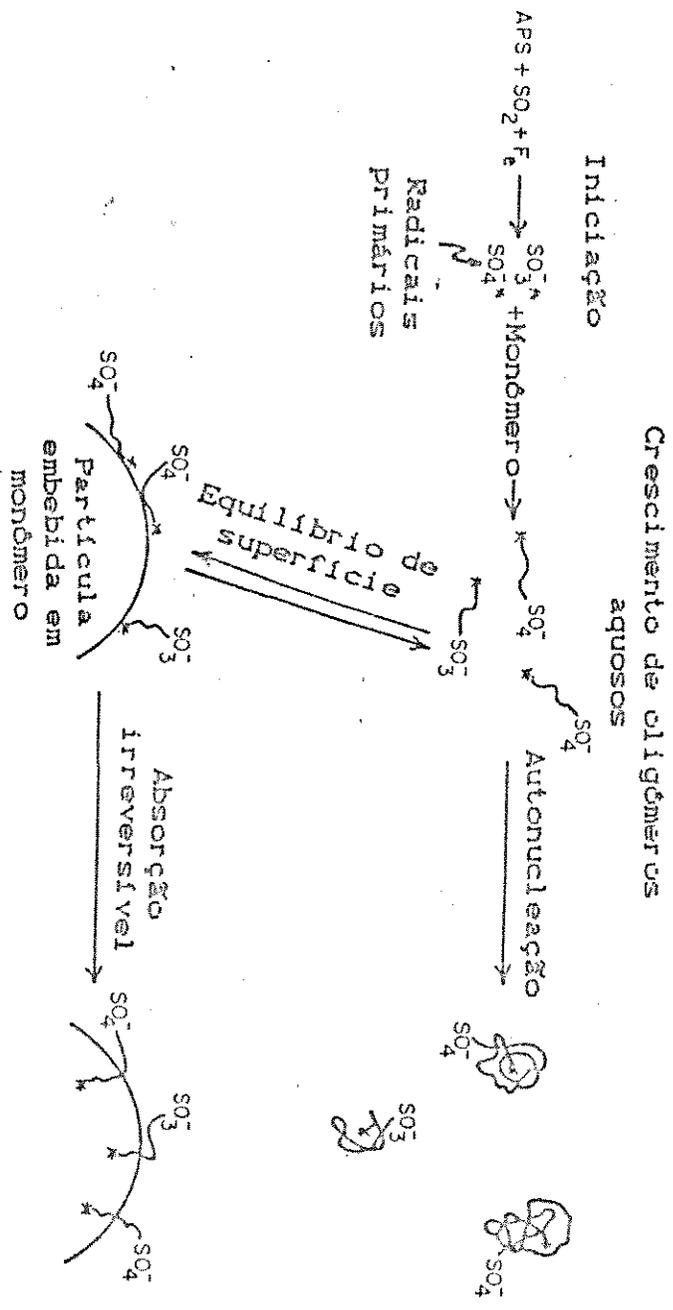
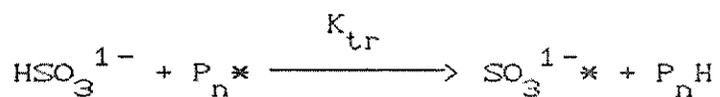


Fig. 15 - Esquema da nucleação de partículas e absorção de radicais, que ocorre durante a polimerização em suspensão aquosa da acrilonitrila, onde APS é persulfato de amônio, Frushour e Knorr (3).



Das três reações acima , as duas últimas são muito mais rápidas do que a primeira , uma vez que a alimentação de bissulfito tem um efeito muito pronunciado na massa molecular do polímero e praticamente nenhum efeito na taxa global de polimerização .

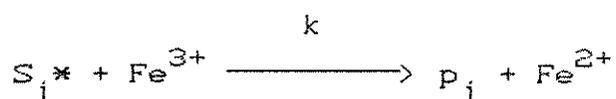
O fato da poliacrilonitrila não ser solúvel em água implica uma série adicional de problemas . Um dos primeiros trabalhos nesse sentido foi o de Thomas et alii (33) . Estes autores trabalharam com uma solução homogênea de monômero , que no caso da acrilonitrila implica utilizar soluções diluídas , onde o iniciador é solúvel em água e se produz uma suspensão de partículas de polímero insolúvel .

Pelo fato de se ter um sistema heterogêneo , se partículas grandes e irregulares são formadas , não é de se esperar que se atinja o estado estacionário com relação aos radicais . As taxas de separação e coagulação de polímero com relação ao seu crescimento podem constituir etapas críticas , assim como a extensão na qual o monômero se dissolve no polímero e o intumesce . Se as cadeias são terminadas pela coagulação de duas partículas , cada uma contendo uma espécie radical em crescimento , agentes dispersantes e o grau de agregação podem ser importantes . Estes autores levantaram as informações necessárias pela combinação de dados cinéticos e observações microscópicas quanto ao crescimento e agregação das partículas . Como fonte de radicais livres foi empregada a reação redox clorato - sulfito . Segundo estes autores este sistema redox é relativamente livre de irregularidades ( não explicitadas ) apresentadas pelos sistemas tipo persulfato .

Foram estudados os efeitos do iniciador , do monômero , da temperatura , de sais , de agentes de dispersão e da agitação na taxa de polimerização , massa molecular , tamanho de partículas e grau de agregação . Os principais resultados obtidos foram : a taxa de polimerização depende do produto  $[\text{ClO}_3^-][\text{H}_2\text{SO}_3]$  , do teor de monômero e da concentração de sódio lauril sulfato ; a taxa , reduzida pela agitação e pela presença de sais , é

acelerada pelos ions  $Fe^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  e moderadamente dependente da temperatura ; as partículas de polímero separam-se no início como esferóides com diâmetro da ordem de 300 Å e crescem aproximadamente de forma uniforme até diâmetros de 2000 a 3000 Å ; após um curto período de tempo não se formaram mais novas partículas até que mais iniciador fosse adicionado ; a taxa de polimerização por partícula foi razoavelmente constante ; a presença de sais e da agitação conduziu à agregação das partículas e à redução da taxa de polimerização , sendo o efeito do sódio lauril sulfato e do Methocel o contrário ; o sistema apresenta alguma semelhança com polimerização por emulsão , o que revela a inadequação do tratamento baseado em cinética homogênea .

Dainton et alii (34) também trabalharam no esforço de elucidção do mecanismo cinético da homopolimerização da acrilonitrila em suspensão aquosa . As reações foram feitas em batelada . Estes autores determinaram que a cinética da polimerização da acrilonitrila em solução aquosa , quando iniciada por reagente de Fenton (  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  ) ou fotoquimicamente usando vários compostos fotossensíveis , pode ser acompanhada dilatometricamente em uma larga faixa de condições . Se ions  $Fe^{3+}$  estão presentes tanto inicial quanto localmente , alguns radicais da poliacrilonitrila podem ser destruídos pela reação :



onde  $k$  (  $l / mol s$  ) =  $6.7 \times 10^{-5} \exp ( - 2.3 kcal / R T )$  . Esta reação pode ser suprimida pela adição de ion fluoreto . Os resultados obtidos podem ser sumarizados no esquema reacional da página seguinte , onde  $m_1$  = acrilonitrila ,  $S^*$  = radical de poliacrilonitrila ainda solúvel em água ,  $p$  = polímero de poliacrilonitrila estável e ainda solúvel em água ,  $P$  = partícula de poliacrilonitrila insolúvel em água ,  $P^*$  = partícula de poliacrilonitrila com radical ,  $m_{1,aq}$  = acrilonitrila em solução e  $m_{1,ads}$  = acrilonitrila adsorvida na partícula de polímero .

Etapa	Reação	Taxa	
Iniciação	$OH + m_1 \longrightarrow S_1^*$	$R_i$	1
Propagação na fase aquosa	$m_1 + S_j^* \longrightarrow S_{j+1}^*$	$k_1 [m_1] [S^*]$	2
Terminações na fase aquosa	$S_j^* + S_j^* \longrightarrow p$	$k_t [S^*]^2$	3
	$S_j^* + Fe^{3+} \longrightarrow p + Fe^{2+}$	$k_2 [S^*] [Fe^{3+}]$	4
Coalescência subcrítica de partículas	$p + p + \dots \longrightarrow P$	rápida	5
	$p + P \longrightarrow P$	$\alpha [m_1] f(R_i)$	6
Coalescência de partículas estáveis muito lento	$P + P \longrightarrow P$	$k_t'' [P]^2$	7
	$P + P^* \longrightarrow P^*$	$k_t'' [P] [P^*]$	8
	$P^* + P^* \longrightarrow P$	$k_t'' [P^*]^2$	9
Adsorção lenta	$m_{1, aq} \rightleftharpoons m_{1, ads}$	muito móvel	10
Propagação na partícula	$P^* + m_{1, ads} \longrightarrow P^*$	$k_p' [P^*] [m_{1, ads}]$	11
Ativação na partícula	$S_j^* + P \longrightarrow P^*$	$k_r [S^*] [P]$	12
Terminação na partícula	$S_j^* + P^* \longrightarrow P$	$k_t' [S^*] [P^*]$	13

Os estudos de Dainton et alii (34) em microscopia eletrônica indicam que antes que 10 % do iniciador tenha reagido, um número constante de partículas é atingido. Estas partículas são bastante uniformes em tamanho, começam como esferóides com diâmetro de 50

A e crescem ao longo da reação, e só coagulam quando seus volumes aumentam de  $10^4$  a  $10^5$  vezes. Estas partículas podem ser induzidas a coalescer pelo efeito da agitação e da introdução de sais. A partir dos tamanhos por elas atingidos em fim de polimerização e das viscosidades intrínsecas das soluções de polímero, conclui-se que estas partículas contêm muitas moléculas de polímero.

Nos estágios iniciais da reação a concentração dos radicais  $S^*$  aumenta rapidamente de acordo com a equação:

$$\frac{d[S^*]}{dt} = R_i - k_t [S^*]^2 - k_2 [S^*] [Fe^{3+}] \quad (54)$$

em poucos segundos o valor estacionário de  $[S^*]$  será atingido. A maioria das partículas formadas de polímero serão subcríticas e coalescerão com outras partículas subcríticas até que a partícula P resultante seja suficientemente estável.

À medida que a reação prossegue, o número crescente de partículas P implica um número maior de partículas com tamanho subcrítico unindo-se às partículas P, preferencialmente, à autocoalescência. Este fenômeno é representado pela reação 6 do esquema acima. Quando isto ocorre até a completa exclusão da autocoalescência, não são formadas novas partículas, ou seja,  $[P]$  é constante. A existência de um efeito posterior para as polimerizações fotoiniciadas indica que algumas das partículas P formadas contêm radicais passíveis de prosseguirem com a reação de propagação, por este motivo estas partículas são denominadas  $P^*$ .

Durante o estado estacionário as reações 5, 7, 8 e 10 não são importantes, uma vez que  $([P] + [P^*])$  é constante e as reações 12 e 13 regulam a proporção  $[P] / [P^*]$  em um valor aproximadamente igual a  $k_t' / k_r$ , mas em assim sendo estas reações não usam mais do que uma pequena fração de  $S^*$ , cuja concentração é controlada substancialmente pelas reações 1, 3 e 4. No estado estacionário a equação da taxa fica dada por:

$$R_p = R_{aq} + R_s = k_p [m_1] [S^*] + k_p' [m_{1,ads}] [P^*] \quad (55)$$

onde [S\*] responderá a rápidas flutuações em  $R_i$ , porém não [P\*].

A dependência com a concentração de monômeros dependerá da forma das isotermas de adsorção. Muito abaixo da saturação, a adsorção  $[m_{1,ads}]$  será provavelmente proporcional a  $[m_1]$  e, na saturação, será independente de  $[m_1]$ . As concentrações [P\*] e [P] são proporcionais a  $[m_1]$  a baixas concentrações, mas, em concentrações maiores, o tamanho maior das moléculas de polímero limita o número de P e P\* em um estágio anterior da reação. Neste caso  $R_s$  deveria ser proporcional a  $[m_1]^2$  a baixas concentrações de monômeros e se tornar independente de  $[m_1]$  a concentrações elevadas. Esta mudança na ordem ocorreria a um certo valor de  $[m_1]_c$ , sendo dependente de  $R_i$ . Por sua vez  $R_{aq}$  será sempre proporcional a  $[m_1]$  e excederá o valor de  $R_s$  para altos valores de  $[m_1]$ , de modo que um gráfico de  $R_p$  contra  $[m_1]$  na região de primeira ordem, quando extrapolado a  $[m_1] = 0$  conduziria a uma intersecção positiva.

A dependência de  $R_i$  com  $[m_1]_c$  é de difícil predição. A agitação mecânica deverá influenciar o valor de [S\*] e conseqüentemente o valor de  $R_{aq}$ , porém deverá aumentar bastante o processo de coalescência e portanto diminuir o valor de [P\*]. A taxa em estado estacionário deverá sofrer uma pequena redução. As mudanças na temperatura podem influenciar o processo de várias formas, as constantes das taxas de propagação e terminação de S\* e de P\* serão provavelmente aumentadas. Em compensação o equilíbrio da adsorção será deslocado, e o aumento da temperatura provavelmente aumentará o valor de  $[m_1]$  no qual a saturação é observada.

Peebles et alii (35) abordaram o problema da tingibilidade das fibras acrílicas, que seria conferida pelos fragmentos de catalisadores nas extremidades das cadeias. Este trabalho foi feito para quantificar a composição de grupos ácidos fortes ( $SO_4^{2-}$ ), pela preparação de homopolímeros da acrilonitrila com catalisador radioativo ( $K_2S^{35}_{2}O_8$ ) ou ativador ( $NaHS^{35}O_3$ ). Além dos teores de ácido forte e fraco foram avaliadas a massa molecular numérica média por osmometria, a viscosidade intrínseca e a aceitação de corantes básicos (BDA). Os polímeros de poliacrilonitrila foram preparados em uma escala de 100 g, segundo técnica em semibatelada. A temperatura foi de 50 °C e o

pH do meio reacional mantido em 2.0 .

Evidenciou-se que a tingibilidade com corantes básicos dos polímeros acrílicos aumenta para uma dada viscosidade específica , à medida que a relação peroxidissulfato / bissulfito , ou seja , a relação catalisador / ativador ( C / A ) é aumentada . À medida que a relação C / A é aumentada , a distribuição de massas moleculares fica mais larga , como medida pela relação  $\bar{M}_v / \bar{M}_n$  . O valor de  $\bar{M}_n$  foi obtido por osmometria . Existe também um efeito significativo tanto da relação C / A quanto da massa molecular no teor de grupos sulfato por molécula . Porém não se detectou nenhum efeito da relação C / A no número de sítios básicos por molécula , no número de grupos sulfonato por molécula ou nos grupos ácidos fracos por molécula . Estes efeitos podem ser explicados por uma reação de transferência de cadeia para a reação do ativador , além dos modos usuais de terminação de cadeia por recombinação . Esta reação de transferência de cadeia seria dada por :



A tingibilidade básica está mais ligada à massa molecular numérica média e ao número de grupos ácidos fortes , do que ao número de grupos ácidos fracos .

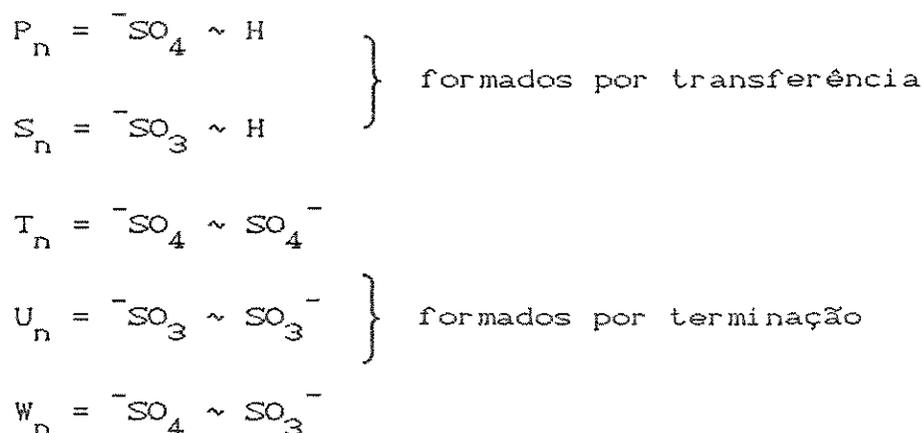
Peebles (36) em um artigo posterior desenvolve um modelo cinético para a polimerização de acrilonitrila iniciada por persulfato - bissulfito . Neste trabalho a distribuição de massas moleculares foi derivada para a homopolimerização da acrilonitrila , sendo a reação conduzida em um reator-tanque em condições homogêneas . As equações derivadas foram então comparadas com resultados obtidos para polímeros da acrilonitrila - co ( acetato de vinila ) , preparados sob condições heterogêneas usando o sistema redox peroxidissulfato de potássio - bissulfito de sódio - íon ferro . A reação de terminação é suposta ocorrendo somente por recombinação de radicais ativos sem desproporcionamento . A única reação de transferência considerada é a reação de transferência para o ativador :



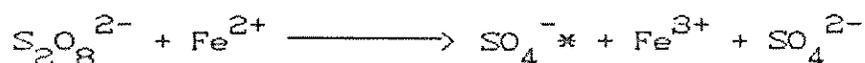
As reações de transferência e terminação produzem polímeros com diferentes grupos ácidos nas extremidades . Por este trabalho cada molécula contém em média um grupo sulfonato , enquanto que a concentração de grupos sulfato depende da extensão da reação de transferência para o ativador . A aceitação de corantes básicos ( BDA ) pelo polímero depende do número de grupos ácidos no polímero e , portanto , das concentrações do ativador e do catalisador . A análise do BDA e dos dados de conversão para uma faixa de catalisador e ativador a 50 °C conduziram aos seguintes parâmetros :  $k_p / k_t^{1/2} = 1.01 \text{ ( l / mol . s )}^{1/2}$  ,  $k_{tr} / k_p = 0.2063$  e  $k_1 = 50.7 \text{ l / mol . s}$  . Verificou-se também que devido à natureza heterogênea da polimerização , a massa molecular depende somente da concentração do ativador e da conversão e não diretamente da concentração de catalisador como predito .

Algumas suposições adicionais foram feitas , a saber : os radicais produzidos não reagem inutilmente , ou seja , reagem somente com moléculas de monômero ; a única reação de transferência que ocorre é para o ativador ; não se consideram reações de ramificação e as de terminação só ocorrem por rearranjo . Além disso , todos os radicais propagam-se com a mesma velocidade constante  $k_p$  , todas as transferências ocorrem à mesma velocidade  $k_{tr}$  , todos os radicais terminam com a mesma velocidade  $k_t$  e todas as espécies são solúveis no solvente .

Adotou-se a seguinte nomenclatura :  $R_n^*$  = cadeia polimérica ativa contendo um fragmento  $\text{SO}_4^-$  e n unidades monoméricas ,  $Q_n^*$  = cadeia polimérica ativa contendo um fragmento  $\text{SO}_3^-$  e n unidades monoméricas . As terminações das cadeias poliméricas são :



O modelo cinético proposto é o seguinte :



Os principais resultados obtidos por Peebles (36) estão representados nas figs. 16 , 17 e 18 , que são a aceitação básica de corante ( BDA ) obtida e calculada , a conversão obtida e calculada e a correlação entre a massa molecular ponderal média e a conversão e a concentração de ativador .

Uma série de trabalhos foi feita no Laboratório de Polímeros e Fibras do Departamento de Química do Ravenshaw College na cidade de Cuttack na Índia , no início da década de 1980 . Nestes trabalhos foram testados vários sistemas iniciadores para a polimerização da acrilonitrila .

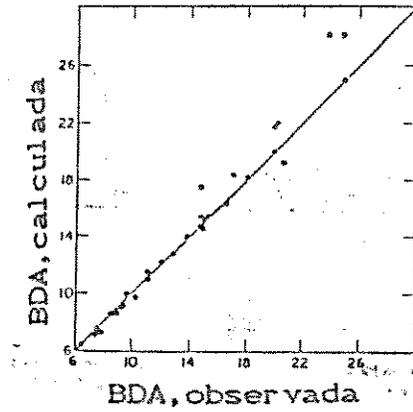


Fig. 16 - Comparação entre a aceitação de corante básico ( BDA ) calculada e medida , Peebles (36) .

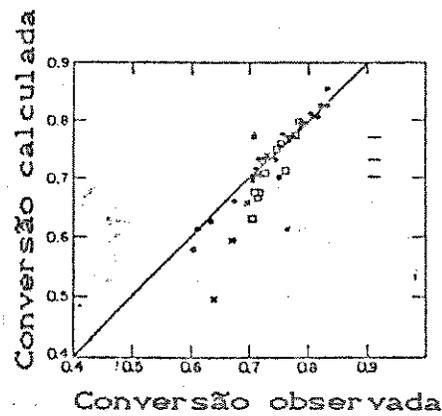


Fig. 17 - Comparação entre as conversões medida e calculada , onde ( o ) = concentração de Fe e tempo de residência constantes , variando concentrações de catalisador e ativador , ( x ) = concentrações de catalisador , ativador e ferro constantes , tempo de residência variável , ( □ ) = tempo de residência constante , concentrações de catalisador , ativador e ferro constantes , Peebles (36) .

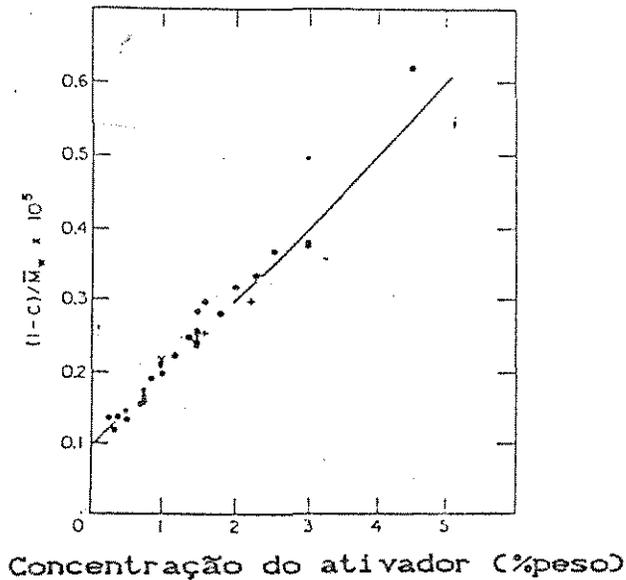
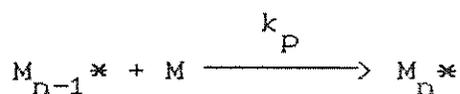
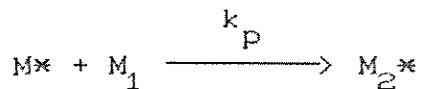
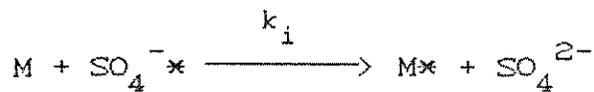
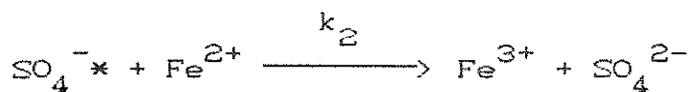
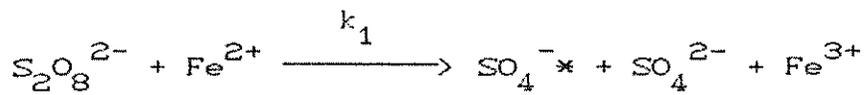
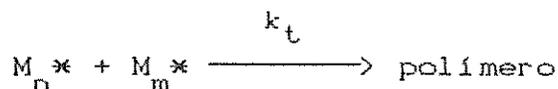


Fig. 18 - Correlação entre a massa molecular ponderal média e a conversão e a concentração de ativador , Peebles (36) .

Lenka e Dhal (37) , do referido laboratório , trabalharam com a polimerização da acrilonitrila iniciada pelo sistema redox peroxidissulfato (  $K_2S_2O_8$  ) -  $Fe^{2+}$  . Foram verificados os efeitos na taxa de polimerização da concentração de peroxidissulfato , da concentração de  $Fe^{2+}$  , da concentração de monômeros e da temperatura . A energia de ativação calculada pelo gráfico de  $R_p$  vs.  $1/T$  foi de 2 kcal/mol . O mecanismo proposto é o seguinte :





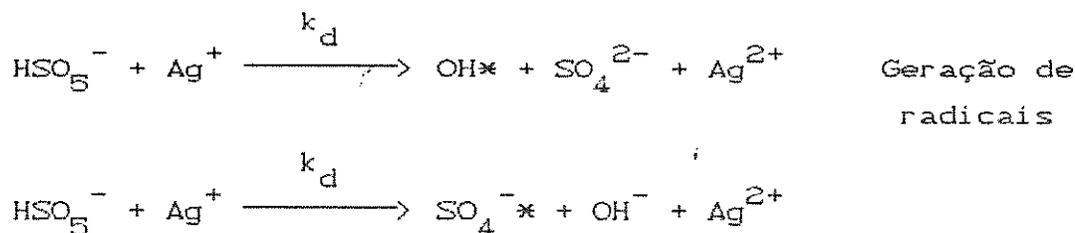
Assumindo estado estacionário, em que a iniciação é feita pelo radical  $SO_4^{\cdot-}$  e a terminação é do tipo mútuo, chegou-se à seguinte equação para a taxa de polimerização:

$$R_p = k_p \left[ \frac{k_i}{k_t} \left[ \frac{k_1 [S_2O_8^{2-}] [Fe^{2+}]}{k_i [M] + k_2 [Fe^{2+}]} \right] \right]^{1/2} [M]^{3/2} \quad (56)$$

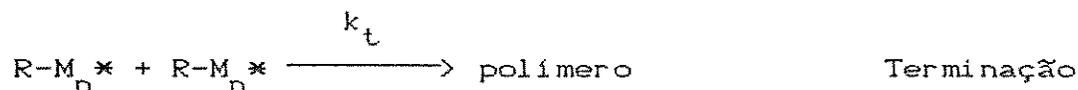
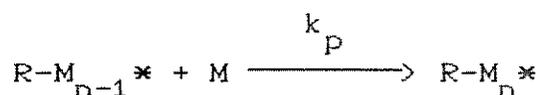
Para o caso onde  $k_2 \gg k_i$  chega-se a:

$$R_p = k_p \left[ \frac{k_i}{k_t} \right]^{1/2} [S_2O_8^{2-}]^{1/2} [M]^{3/2} \left[ \frac{k_1}{k_2} \right]^{1/2} \quad (57)$$

Samal et alii (38) trabalharam com a cinética da polimerização da acrilonitrila, iniciada por monopersulfato de potássio ( $KHSO_5$ ) catalisada pelo cation  $Ag^{1+}$ , em meio aquoso na faixa de temperaturas de 35 a 50 °C. A taxa de polimerização foi determinada com relação à quantidade de monômero e iniciador. A atividade catalítica de vários ions metálicos no iniciador foi determinada a partir da comparação de valores de  $R_p$ . Os efeitos do monômero, catalisador, sais neutros, várias aminas e inibidor (hidroquinona) na taxa inicial, assim como na conversão máxima foram estudados. O esquema reacional proposto é o seguinte:



fazendo  $R^* = OH^*$  ou  $SO_4^{\cdot-}$ , vem:

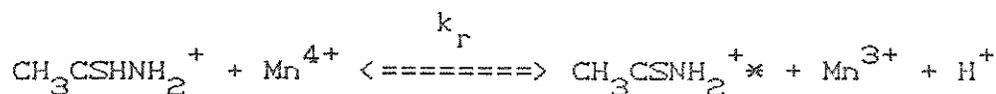
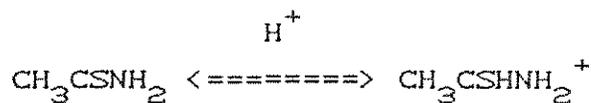


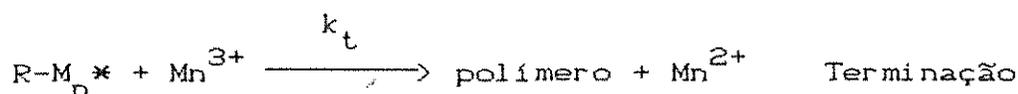
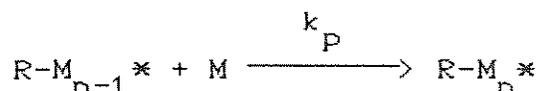
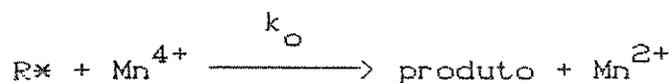
A polimerização da acrilonitrila iniciada pelo sistema descrito acima apresenta características de polimerização heterogênea. Aplicando o princípio do estado estacionário aos radicais primários, assim como às cadeias poliméricas em crescimento ( $k_i = k_t$ ) e assumindo que a reatividade dos radicais é independente do tamanho da cadeia, chega-se à seguinte equação da taxa:

$$R_p = k_p (k_d / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (58)$$

onde  $I = KHSO_5$  e  $M = \text{monômero}$ .

Em outro artigo Samal et alii (39) estudaram a cinética da polimerização da acrilonitrila iniciada pelo sistema redox permanganato ácido - tioacetamida, em meio aquoso a 30 °C. Os efeitos de aditivos, tais como solventes orgânicos, eletrólitos neutros e agentes complexantes na taxa foram investigados. A energia de ativação medida foi de 11.96 kcal/mol. O esquema reacional proposto foi:



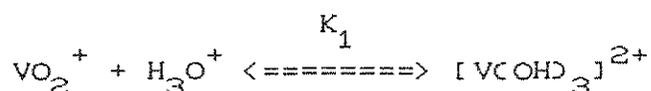


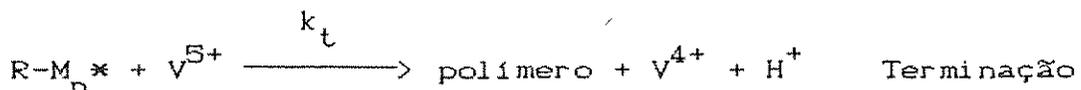
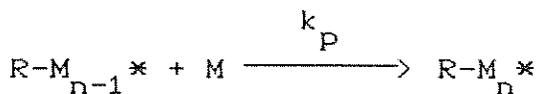
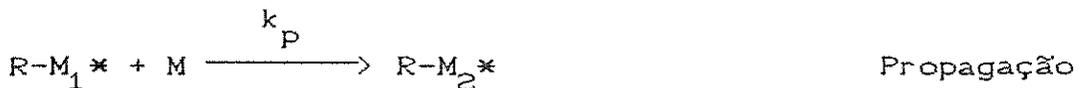
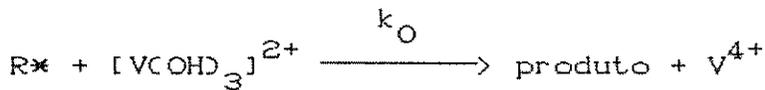
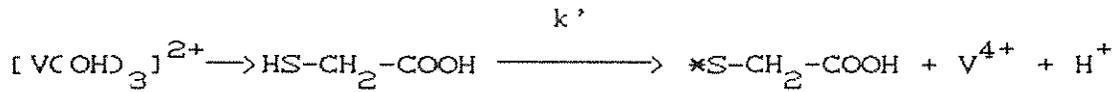
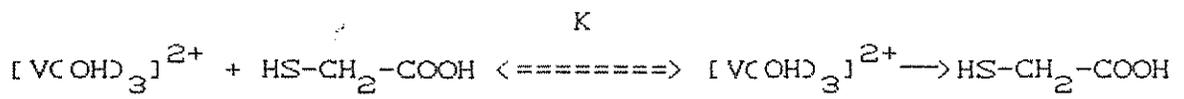
A equação da taxa ficou dada por :

$$R_p = \frac{k_r k_i k_p [Mn^{4+}] [TAm] [M]^2}{k_t (k_i [M] + k_o [Mn^{4+}])^2} \quad (59)$$

onde  $[Mn^{4+}]$  = concentração do cátion  $Mn^{4+}$ , TAm = tioacetamida e M = monômero.

A cinética da polimerização da acrilonitrila iniciada pelo sistema redox  $V^{5+}$  - ácido tioglicólico foi estudada por Samal et alii (40), em meio aquoso de ácido sulfúrico, sob atmosfera inerte e na faixa de temperaturas de 30 a 45 °C. A taxa de polimerização é de segunda ordem com relação ao monômero e de primeira ordem com relação ao ácido tioglicólico (TGA). A taxa de consumo de  $V^{5+}$  é proporcional ao TGA e a  $[V^{5+}]$ . Os efeitos do  $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$  e ácido acético na polimerização foram investigados. O mecanismo proposto envolve iniciação por um radical livre orgânico produzido pela interação de  $V^{5+}$  com TGA e terminação por  $V^{5+}$ . O esquema proposto é o seguinte :



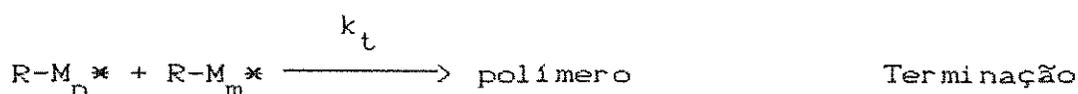
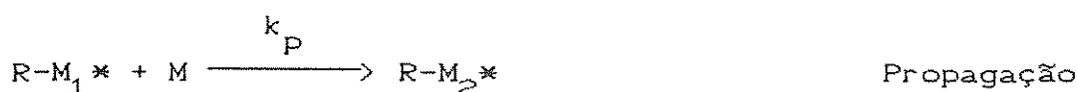
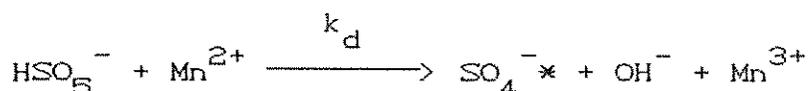
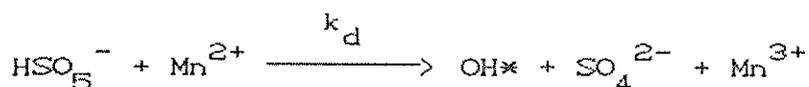


Aplicando o princípio do estado estacionário aos radicais primários e às cadeias poliméricas em crescimento e supondo as reatividades dos radicais independentes do tamanho do radical, obteve-se a seguinte equação da taxa:

$$\frac{R_p}{k_p} = \frac{k_t}{k_i k' [\text{TGA}] [\text{M}]} + \frac{k_t (k_0/k_i) [\text{V}^{5+}]}{k_p k' [\text{TGA}] [\text{M}]^2} \quad (60)$$

Ainda pela equipe de Samal et alii (41), a polimerização da acrilonitrila iniciada por monopersulfato de potássio e catalisada por  $\text{Mn}^{2+}$  foi investigada em um sistema aquoso na faixa de temperaturas de 30 a 50 °C. A taxa de polimerização foi determinada para várias concentrações de monômero e de iniciador. As eficiências de vários sais metálicos na catálise da polimerização foram estudadas por comparação dos valores de  $R_p$ . Os efeitos do  $\text{MnSO}_4$  (catalisador), do iniciador, do monômero e

de várias aminas aromáticas e heterocíclicas foram estudados . A partir da análise dos grupamentos terminais e dos resultados cinéticos foi proposto o seguinte esquema reacional , no qual a iniciação é feita pelos radicais  $\text{OH}^*$  e  $\text{SO}_4^{*-}$  , gerados pela interação do iniciador com sulfato manganoso . A terminação é por combinação mútua .



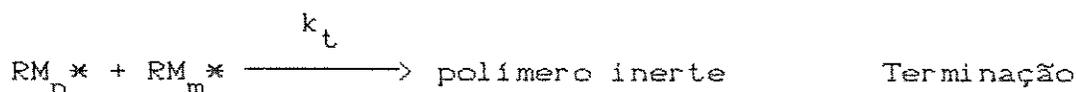
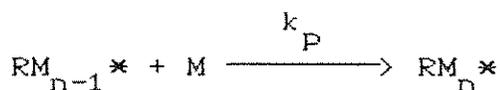
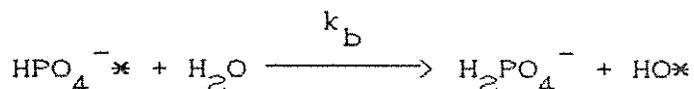
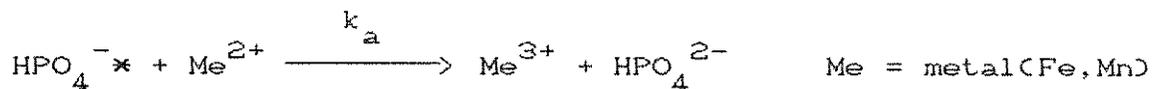
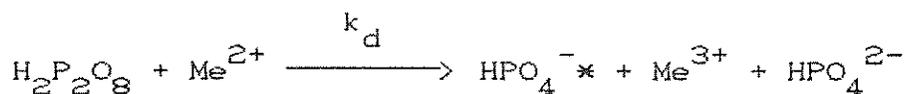
Aplicando o princípio do estado estacionário aos radicais primários  $\text{R}^*$  assim como aos radicais poliméricos crescentes  $\text{R-M}_n^*$  e supondo a reatividade dos radicais como independente do tamanho , chega-se à seguinte equação da taxa :

$$R_p = (k_d / k_t)^{1/2} k_p [I]^{1/2} [M] \quad (61)$$

onde  $I = \text{KHSO}_5$  e  $M = \text{monômero}$  .

Lenka e Dhal (42) estudaram a cinética da polimerização da acrilonitrila usando os seguintes sistemas redox : ( a ) peroxidifosfato -  $\text{Fe}^{2+}$  e ( b ) peroxidifosfato -  $\text{Mn}^{2+}$  na faixa de temperaturas de 40 a 60 °C . As ordens das reações com relação ao peroxidifosfato , íon metálico e monômero são aproximadamente

0.5 , 0.5 e 1.0 . O esquema reacional proposto foi o seguinte :



Procedendo à aproximação usual de estado estacionário para os radicais , chegou-se à seguinte equação da taxa :

$$R_p = k_p \left[ \frac{k_i k_d}{k_t} \right]^{1/2} \frac{[\text{PP}]^{1/2} [\text{Me}^{2+}]^{1/2} [\text{M}]^{3/2}}{k_a [\text{Me}^{2+}] + k_b + k_i [\text{M}]^{1/2}} \quad (62)$$

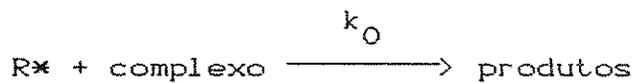
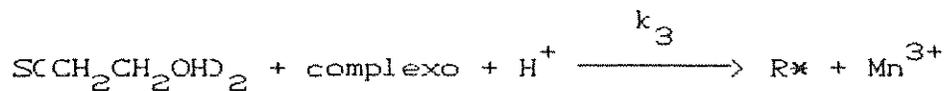
Assumindo o produto  $k_a [\text{Me}^{2+}]$  como muito pequeno a expressão acima pode ser reescrita como :

$$\frac{[\text{M}]^3}{R_p^2} = \frac{k_t}{K_c k_p^2 [\text{PP}] [\text{Me}^{2+}]} (1 + K [\text{M}]) \quad (63)$$

onde  $K_c = k_i k_d / k_b$  e  $K = k_i / k_b$  .

Jayakrishnan et alii (43) estudaram a cinética da polimerização da acrilonitrila, iniciada pelo sistema redox 2,2'-tiöldietanol / tricloro-aquobipiridil-manganês(III), na faixa de temperaturas de 20 a 35 °C em ácido sulfúrico diluído. Uma reação de terceira ordem envolvendo o tricloro-aquobipiridil-manganês(III), chamado de complexo, o substrato e o H<sup>+</sup> conduziram à produção dos radicais primários, os quais iniciaram a reação de polimerização dos monômeros. A terminação da polimerização é por interação mútua entre radicais em crescimento.

A solução aquosa do complexo passou por um processo de envelhecimento em um período de seis horas, sendo as soluções envelhecidas menos ativas com reação ao agente redutor do que as novas. Foi adotado o método de polimerização em batelada, sendo o sistema reacional desaerado. O esquema reacional proposto foi o seguinte:



Aplicando as aproximações do estado estacionário às espécies R\* e RM<sub>n</sub>\* são obtidas as seguintes equações das taxas:

$$-\frac{d[\text{complexo}]}{dt} = k_3[\text{complexo}][TDE][H^+] + \frac{k_0 k_3 [\text{complexo}]^2 [TDE][H^+]}{k_0[\text{complexo}] + k_i[H^+]}$$

( 64 )

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M]^{1.5} \frac{k_i k_3 [\text{complexo}] [\text{TDE}] [\text{H}^+]^{0.5}}{k_t (k_0 [\text{complexo}] + k_i [M])} \quad (65)$$

Sob condições tais que o produto  $k_0 [\text{complexo}] \gg k_i [M]$  chega-se a :

$$-\frac{d[\text{complexo}]}{dt} = 2 k_3 [\text{complexo}] [\text{TDE}] [\text{H}^+] \quad (66)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M]^{1.5} \frac{k_i k_3 [\text{TDE}] [\text{H}^+]^{0.5}}{k_t k_0} \quad (67)$$

A expressão para o grau médio de polimerização ficou dada por :

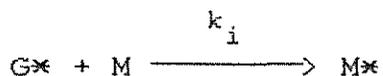
$$P_n = k_p \frac{[M]^{0.5}}{k_i k_t k_3 [\text{TDE}] [\text{H}^+]^{0.5}} \quad (68)$$

Um trabalho interessante foi o desenvolvido por Patel et alii (44) , os quais verificaram o efeito do sódio lauril sulfato na polimerização da acrilonitrila . O sistema redox empregado foi o íon cérico(IV) - glicerina em solução aquosa de ácido sulfúrico . As polimerizações foram efetuadas entre 15 e 25 °C , em condições tais que não ocorresse oxidação do sódio lauril sulfato pelo íon cérico . A taxa de polimerização (  $R_p$  ) aumentou com a concentração do sódio lauril sulfato . A taxa de consumo de AN foi proporcional a  $[\text{AN}]^{1.5}$  e  $[\text{glicerol}]^{0.5}$  , porém  $R_p$  mudou de uma forma não linear com o aumento da concentração de  $\text{Ce}^{4+}$  na presença de surfactante . A taxa de consumo de  $\text{Ce}^{4+}$  não foi proporcional à sua concentração inicial . A energia de ativação global para a polimerização da acrilonitrila na presença de sódio lauril sulfato foi de 12.3 kcal/mol .

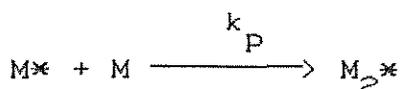
Na presença do surfactante ( NaLS ) o processo de

polimerização ocorre na fase miscelar e na fase monomérica . O mecanismo reacional proposto foi :

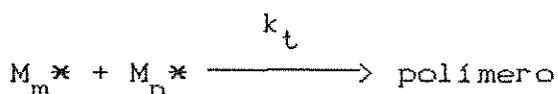
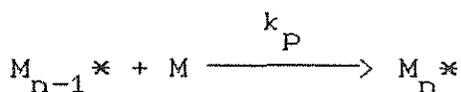
( a ) Mecanismo na fase monômero :



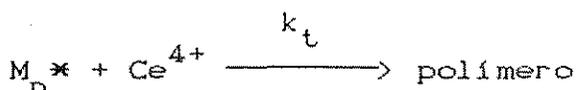
Iniciação



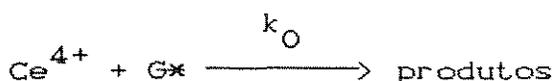
Propagação



Terminação mútua



Termin. linear

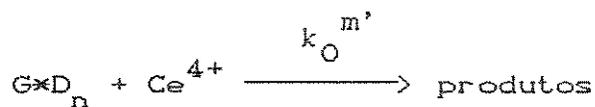
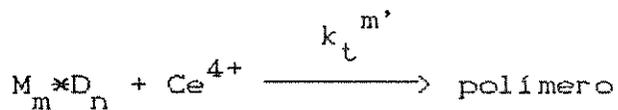
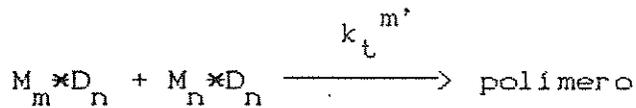
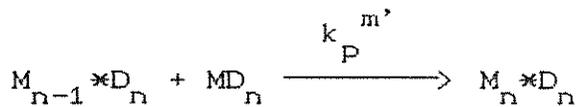
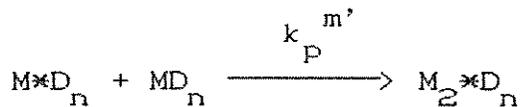
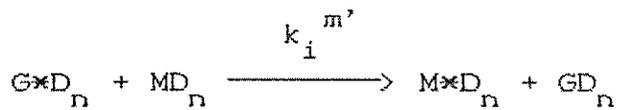
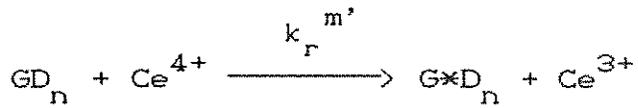
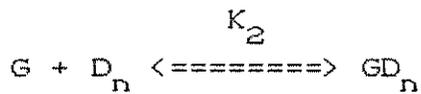
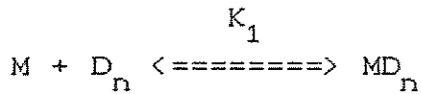
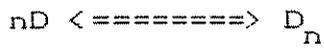


onde G = glicerol e M = acrilonitrila . Procedendo às suposições usuais de estado estacionário para as concentrações de G\* e de M\* , e considerando a terminação mútua chegou-se às seguintes equações das taxas de polimerização ,  $R_p$  , e de consumo do íon  $\text{Ce}^{4+}$  ,  $-R_{\text{Ce}}$  :

$$R_p = \frac{k_p [\text{M}]^{3/2} [\text{Ce}^{4+}]^{1/2}}{k_t^{1/2}} \left[ \frac{k_r [\text{G}]}{[\text{M}] + (k_o/k_i) [\text{Ce}^{4+}]} \right]^{1/2} \quad ( 69 )$$

$$-R_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{4+}] ( k_r [\text{G}] ) \quad ( 70 )$$

( b ) Mecanismo na fase miscelar :



onde D = detergente,  $D_n$  = miscela e  $m'$  indica fase miscelar. Por analogia à fase monômero, chegou-se à equação da taxa de polimerização na fase miscelar:

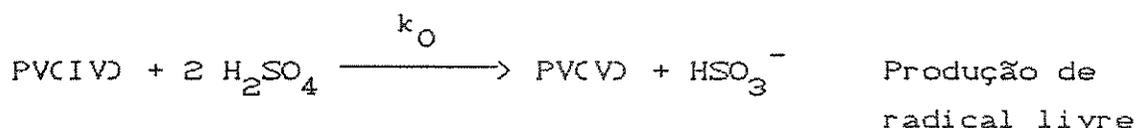
$$R_P^{m'} = \frac{k_p^{m'} [MD_n]^{3/2} [Ce^{4+}]^{1/2}}{(k_t^{m'})^{1/2}} \left[ \frac{k_r^{m'} [GD_n]}{[MD_n] + (k_0^{m'} / k_i^{m'}) [Ce^{4+}]} \right]^{1/2} \quad (71)$$

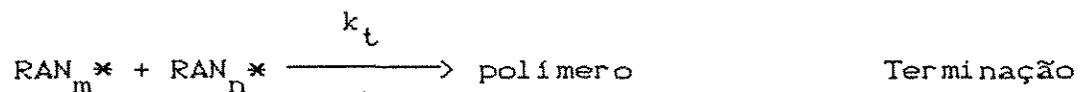
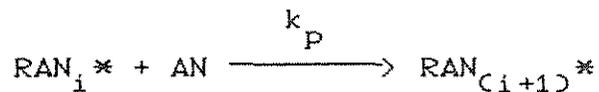
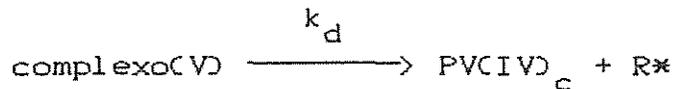
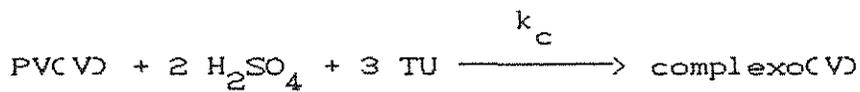
A taxa global de polimerização  $R_{p(\text{obv})}$  é dada pela soma das taxas de polimerização nas duas fases, monômero e miscelar, ou seja  $R_{p(\text{obv})} = R_p + R_p^{m'}$ . As concentrações de surfactante muito acima da concentração miscelar crítica (cmc),  $R_{p(\text{obv})}$  pode ser assumido como sendo igual a  $R_p^{m'}$ .

O efeito da pressão na polimerização da acrilonitrila em meio aquoso foi estudado por Mohanty et alii (45). A faixa de pressões de trabalho foi da atmosférica até  $20 \times 10^6$  Pa. As polimerizações foram iniciadas pelo sistema redox  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_4$  a  $25^\circ\text{C}$ .

A conversão e a taxa de polimerização tendem a aumentar inicialmente com o aumento da pressão, caindo posteriormente até um valor limite. O aumento inicial da taxa é consistente com um aumento de  $k_p$  ou com uma diminuição em  $k_t$ . A tendência posterior de queda na taxa é provavelmente devida a uma redução na taxa de difusão dos monômeros da fase aquosa para os sítios onde estão os radicais poliméricos em crescimento. A massa molecular mostra um comportamento mais ou menos similar, com exceção da queda na massa molecular que começa a ocorrer antes da queda na taxa de polimerização. Este fato é explicado com base em um incremento na reação de transferência para o monômero. Estas características cinéticas observadas não são sensíveis ao aparecimento de heterogeneidade no sistema devido à fase polimérica insolúvel, uma vez que sistemas reacionais homogêneos em DMF e DMSO apresentam os mesmos comportamentos. A taxa de polimerização é proporcional à raiz quadrada do produto  $[K_2S_2O_8][Na_2S_2O_4]$  e varia linearmente com a primeira potência de  $[M]$ .

Chaoxiong et alii (46) estudaram a polimerização da acrilonitrila, iniciada pelo sistema redox vanadil poliimidodiacetato / tiouréia, suportado em polipropileno. As polimerizações foram conduzidas em solução de ácido sulfúrico diluído, na faixa de temperaturas de  $25$  a  $40^\circ\text{C}$ . A taxa de polimerização foi medida para várias concentrações de monômero ( $M$ ), vanadil poliimidodiacetato (PV), tiouréia (TU) e ácido sulfúrico. O seguinte mecanismo reacional foi proposto:





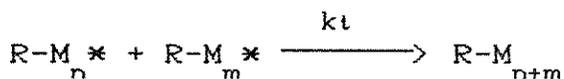
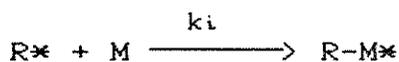
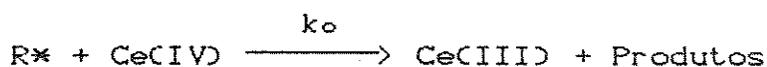
Supondo concentrações dos radicais em estado estacionário chegou-se à seguinte equação global da taxa de polimerização :

$$R_p = 2.2 \times 10^5 (\exp(-6.860/RT)) [\text{AN}] [\text{PV}]^{1/2} [\text{TU}]^{3/2} [\text{H}_2\text{SO}_4]^2 \quad (72)$$

A massa molecular ficou representada pela equação :

$$\bar{M}_n = k \frac{1}{T} \frac{[\text{AN}]}{[\text{PV}]^{1/2} [\text{TU}]^{3/2} [\text{H}_2\text{SO}_4]^2} \quad (73)$$

Göçmen e Başaran (47) estudaram a polimerização de acrilonitrila em meio aquoso de ácido sulfúrico . O sistema de iniciação redox empregado foi o sistema ácido cítrico e íon cérico . Foram investigados os efeitos das concentrações do íon cérico , ácido cítrico e ácido sulfúrico e da temperatura na conversão do monômero e nas massas moleculares da poliacrilonitrila . Foi proposto o seguinte mecanismo de polimerização :



onde CA = ácido cítrico , Ce = íon cérico e M = monômero .

#### 2.4.3-Cinética da copolimerização da acrilonitrila em suspensão aquosa

Bero et alii (48) estudaram a copolimerização em contínuo da acrilonitrila com o metil metacrilato , em um reator tanque e um sistema heterogêneo . A taxa de polimerização foi diretamente proporcional à concentração de monômeros e proporcional à potência  $-0.65$  do tempo de residência . Investigações sobre a influência da concentração de iniciador na taxa de polimerização indicaram uma mudança no modo de terminação da reação para altas concentrações de iniciador no sistema . As massas moleculares dos copolímeros permaneceram constantes para tempos de residência suficientemente longos . As composições dos copolímeros obtidos estavam de acordo com antecipações teóricas . Algumas discrepâncias entre os resultados experimentais e os fornecidos pelas equações teóricas foram atribuídos à influência da natureza heterogênea do sistema .

O sistema redox, empregado foi persulfato de potássio (  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ) - pirossulfito de potássio (  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ) - sal de Mohr

(  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  ) . A relação , em peso , entre os componentes do sistema redox foi mantida constante em todas as copolimerizações , a saber , 1 : 1.5 : 0.2 seguindo a sequência acima .

As copolimerizações foram efetuadas em contínuo em um reator de vidro com 600 ml de volume efetivo , equipado com condensador de refluxo , termômetro , agitador e retirada dos produtos da reação por transbordo . O pH do meio reacional foi mantido em 2.5 , sendo reajustado com ácido sulfúrico .

A fase de regime quase estacionário do processo contínuo começa nas condições ensaiadas após cinco horas , as medições das demais copolimerizações foram feitas após seis horas . O curso do processo no período pré-estacionário é caracterizado por uma mudança nas dimensões das partículas de polímero precipitadas , como indicado na fig. 19 . O desaparecimento de pequenas partículas na primeira parte do processo pré-estacionário , assim como o aumento do tamanho médio das partículas mostra que praticamente não há formação de novas partículas no meio reacional . As novas moléculas de polímero surgidas na fase aquosa são totalmente adsorvidas na superfície das outras partículas formadas anteriormente . À medida que o processo continua , o número de partículas no reator diminui como resultado de sua eliminação pela corrente que sai do reator . Isto implica uma redução na superfície da fase sólida , o que deteriora as condições de adsorção . A concentração de monômero é simultaneamente incrementada no reator , o que aumenta a formação de macromoléculas . Após um certo período de tempo , cerca de 4 a 5 horas , a taxa de formação de polímero na fase aquosa excede a possibilidade de completa adsorção e produz um início espontâneo no crescimento de novas pequenas partículas de polímero . Este compromisso conduz a um estado de balanço onde a taxa de formação de partículas se iguala à sua taxa de eliminação do reator . No estado quase estacionário a quantidade de partículas no reator é praticamente constante .

A taxa de polimerização foi encontrada proporcional à  $[M]$  e à potência  $-0.65$  do tempo de residência . Estes autores procederam a uma dedução teórica da equação da taxa de polimerização , que está explícita no item 2.5.3 desta revisão bibliográfica , sendo o resultado obtido dado por :

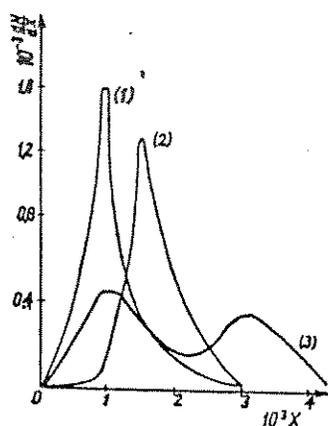


Fig. 19 - Mudanças nos diâmetros  $X$  ( cm ) das partículas de copolímero durante as primeiras seis horas do processo contínuo como função da distribuição de diâmetros ,  $dN/dX$  , (1) = após 1 h , (2) = após 4 h , (3) = após 6 h , Bero et alii (48) .

$$R_p = A_p f^{0.5} ( [I]^{0.5} / \tau^{0.5} ) [M] \quad ( 74 )$$

Nas figuras 20 , 21 e 22 estão as dependências da taxa de polimerização com a concentração de monômeros , o tempo de residência e com a quantidade de iniciador . A composição dos comonômeros foi mantida constante , a saber , 96.45 mol% de AN e 3.55 mol% de MAM . Experimentalmente obteve-se que :

$$R_p \propto [M] \tau^{-0.65} \quad ( 75 )$$

Esta diferença entre os expoentes 0.5 ( predito ) e 0.65 ( observado ) foi atribuída às hipóteses simplificadoras feitas , principalmente que macrorradicais não seriam eliminados do reator , provavelmente macrorradicais estariam sendo eliminados por estarem oclusos nas partículas de polímeros . Com relação à dependência com a quantidade de iniciador , tem-se que para baixas concentrações de  $I$  (  $> 0.7 \times 10^{-2}$  mol/l<sub>água</sub> ) a variação é predita pela equação teórica . A valores de  $[I]$  superiores , a taxa de polimerização passa a ser independente de  $[I]$  . Isto indicaria uma

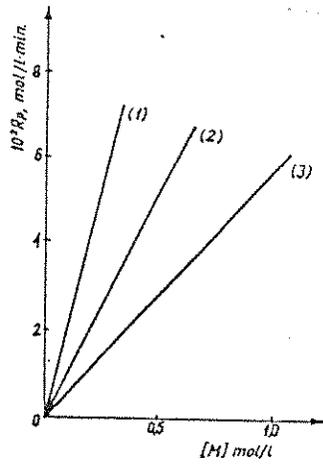


Fig. 20 - Dependência da taxa de copolimerização em contínuo com a concentração de comonômeros, (1)  $\tau = 15$  min, (2)  $\tau = 30$  min, (3)  $\tau = 60$  min, Bero et alii (48).

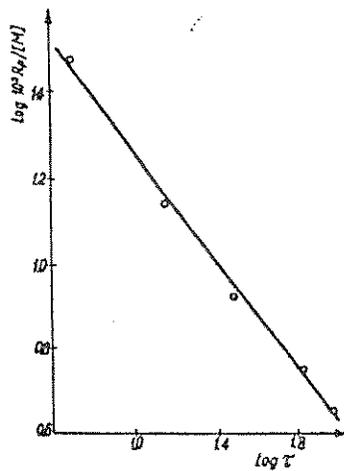


Fig. 21 - Dependência do  $\log R_p / [M]$  com o  $\log \tau$  para  $T = 40$  °C e  $[I] = 0.37 \times 10^{-2}$  mol/l mistura, Bero et alii (48).

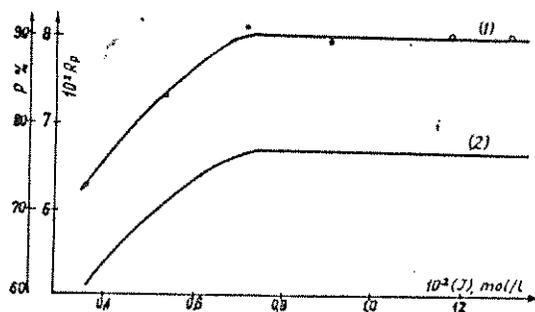


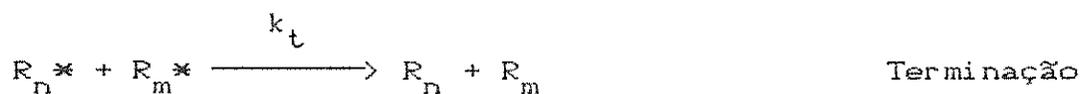
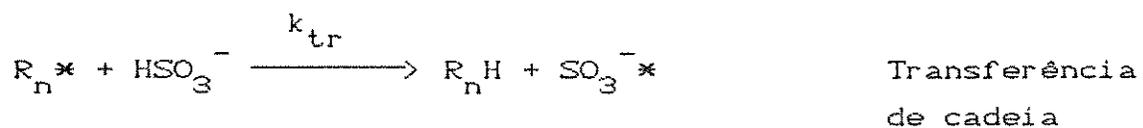
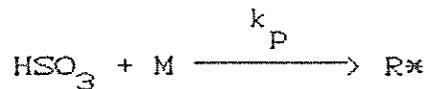
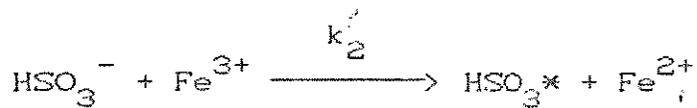
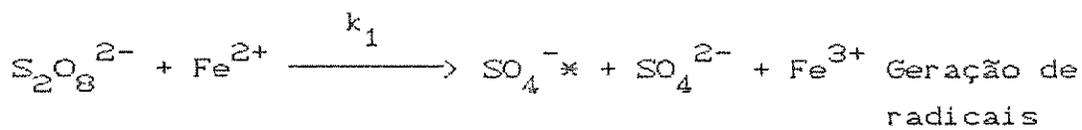
Fig. 22 - Dependência de (1) do grau de conversão com [I] e (2) da taxa de polimerização com [I], para  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60 \text{ min}$  e  $[M] = 4.575 \text{ mol/l}$  mistura, Bero et alii (48).

mudança no mecanismo pelo qual as terminações de cadeia estariam ocorrendo. Para valores elevados de [I], a terminação ocorreria por combinação de macrorradicais com radicais primários.

Ito (49) desenvolveu um modelo cinético para a copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila em suspensão aquosa. O sistema redox empregado foi persulfato de sódio / bissulfito de sódio / Fe, para ajuste do pH foi usado  $\text{NaHCO}_3$ . Trabalhou-se na faixa de proporções água / monômero de 4.0 a 1.75. O modelo cinético desenvolvido por Ito se apóia nas seguintes hipóteses:

1) A iniciação, a propagação, a terminação e a transferência de cadeia ocorrem na fase aquosa, excluída dos polímeros dispersados;

2) O mecanismo de reação proposto obedece ao seguinte esquema reacional:



3) Os valores de  $k_p$ ,  $k_t$  e  $k_{tr}$  não dependem do tamanho do radical polimérico ;

4) O reator empregado é do tipo tanque continuamente agitado com mistura perfeita ;

5) A proporção entre as massas moleculares viscosimétrica e numérica médias ( $M_v/M_n$ ) é constante .

Neste modelo a equação da taxa de polimerização na fase aquosa excluída do polímero seria dada por :

$$(\text{R}_p)_1 = k_p \left\{ \frac{2 f k_1 [\text{Fe}^{2+}]_1 [\text{C}]_1}{k_t} \right\}^{1/2} [\text{M}] \varphi \quad (76)$$

onde  $f$  = eficiência do iniciador , e  $\varphi = 1 / (1 - v_p)$  seria uma fração da fase aquosa não ocupada pelo polímero . A taxa global de polimerização ficaria dada por :

$$R_p = \frac{(R_p)_1}{\phi}$$

( 77 )

Ito (49) obteve os seguintes resultados , medidos a 50 °C :  $k_p/k_t^{1/2} = 45$  a  $84$  ( l/mol h )<sup>1/2</sup> e  $k_{tr}/k_p = 4.00$  a  $4.37 \times 10^{-2}$  . O valor calculado e exposto pela literatura de  $k_p/k_t^{1/2}$  é 62.3 . A equação da taxa deste modelo apresentou bons resultados para a faixa de relação água / monômero de 1.75 a 3.0 . Contudo para a relação água / monômero de 4.0 não mais se aplica a equação deduzida para a taxa de polimerização , o que sugere revisão das suposições feitas no desenvolvimento do modelo .

Ito e Plant (50) trabalharam na determinação do local onde ocorre a copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila , com iniciadores bissulfito / persulfato , em condições de baixa relação água / monômero . Os autores verificaram que a estrutura da partícula de polímero torna-se mais compacta com a diminuição da relação água / monômero , ou seja , aumentando a concentração de monômero . Determinaram também que a maioria dos radicais primários atacam os monômeros na fase aquosa para formar radicais monoméricos ligados a fragmentos de iniciador . A maioria dos radicais monoméricos crescem para formar radicais poliméricos até que a terminação ocorre na fase aquosa . Concluíram que o local da polimerização neste sistema não são as superfícies ou as partes internas das partículas de polímero , cujos diâmetros estão na faixa de 20 a 60  $\mu\text{m}$  , mas a fase aquosa excluída estas partículas .

Gupta (51) estudou o efeito de estabilizantes de suspensão na cinética da copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila . O sistema redox empregado foi persulfato de potássio (  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ) / sulfato ferroso (  $\text{FeSO}_4$  ) /  $\text{SO}_2$  preparado pela reação de sulfito de sódio com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado . As copolimerizações foram feitas com uma proporção em peso entre o AN e o AVM de 91 / 9 , a temperatura foi de 45 °C , e a atmosfera foi inertizada . Como estabilizantes da suspensão foram empregados álcool polivinílico ( PVA ) , polivinil pirrolidona ( PVP ) e polietileno glicol ( PEG ) , em teores de 0.05 a 0.2 % baseado em peso do monômero .

A presença de estabilizantes não altera a taxa de polimerização para o par de monômeros estudado . Por outro lado houve uma redução na massa molecular . A PVP produziu a melhor dispersão e o maior número de partículas com pequeno tamanho . Um aumento no teor do  $K_2S_2O_8$  e/ou no teor de  $SO_2$  reduz a massa molecular . O  $FeSO_4$  tem um efeito similar , embora não tão pronunciado .

Burliuk et alii (52) , em dois artigos , abordam a influência de vários fatores na cinética da terpolimerização da acrilonitrila ( AN ), acetato de vinila ( VA ) e ácido estilbeno-sulfônico ( ASS ). No primeiro artigo os autores utilizaram um sistema redox persulfato de potássio (  $K_2S_2O_8$  ) - metabissulfito de sódio (  $Na_2S_2O_5$  ) . As concentrações de monômeros no sistema reacional foram de 7.5 e 15 % , e a proporção em peso entre os três monômeros foi de AN : VA : ASS :: 78.5 : 20.0 : 1.5 . A taxa de polimerização foi descrita pela seguinte equação :

$$R_p = K [I]^{0.5} [M]^2 \quad ( 78 )$$

onde [I] = concentração de iniciadores e [M] = concentração de monômeros na mistura . Verificou-se que com o aumento do persulfato de potássio até o teor de 1.5 % , a conversão de monômero em polímero aumenta e depois fica constante , a viscosidade do polímero decresce continuamente . O metabissulfito de sódio apresentou um comportamento parecido , embora o valor limite seja de 0.5 % . A adição de  $CuSO_4$  também aumenta o grau de conversão até um certo limite após o qual permanece constante , já a viscosidade específica diminui e depois permanece constante . A energia de ativação do processo de terpolimerização foi de 8.34 cal/mol .

No segundo artigo , Burliuk et alii (53) verificaram o efeito da proporção entre os três monômeros na terpolimerização . Para um teor total constante dos monômeros , um aumento na proporção do VA ou do ASS reduzem o grau de conversão . A constante de velocidade de polimerização depende do teor de VA e de ASS na solução . Estas dependências são expressas pelas equações :

$$k = 0.37 - 0.66 C_{VA} \quad ( 79 )$$

onde  $C_{VA}$  = concentração do VA em mol/l , a relação se aplica até uma proporção de 28 % em peso do VA nos monômeros .

$$k = 0.35 - 273 C_{ASS} \quad ( 80 )$$

onde  $C_{ASS}$  = concentração de ASS em mol/l , a relação se aplica até uma proporção de 3 % em peso do ASS nos monômeros .

Ainda para uma concentração total de monômeros constante , o aumento na participação tanto do VA quanto do ASS reduzem a viscosidade específica . A dependência da velocidade de reação e da viscosidade específica com os componentes da mistura de monômeros é explicada pela diferença entre as reatividades relativas . O aumento da concentração total dos monômeros aumenta o grau de conversão . A reação de polimerização tem ordem 2 com relação aos monômeros , o que indicaria a participação dos monômeros na reação de iniciação .

Recentemente Cheetham e Tabner (54) apresentaram um trabalho interessante em copolimerização heterogênea da acrilonitrila e acetato de vinila em meio aquoso . Usou-se espectroscopia de ressonância do spin do elétron em conjunto com a técnica do " spin-trapping " para distinguir entre os radicais do acetato de vinila e da acrilonitrila . Pelo emprego desta técnica foi possível calcular os valores de  $k_{VAA}/k_{AVA}$  . Estes valores são da ordem de 40 , indicando que o radical  $\text{---VA}^*$  reage mais rapidamente com a acrilonitrila do que o radical  $\text{---A}^*$  com o acetato de vinila . Este resultado está de acordo com o esperado pela literatura .

2.5-Modelagem e simulação de reatores químicos para obtenção de homopolímeros e copolímeros da acrilonitrila

### 2.5.1-Introdução

Como realçado por Franks (55) , a modelagem e a simulação de reatores químicos devem ser tratadas de forma diferenciada das demais operações unitárias . A razão é que cada reação química é única , caracterizada por um modelo cinético específico ,

envolvendo uma ou mais fases e que pode ser conduzida em uma grande variedade de configurações de reatores . Além disso , há a influência dos catalisadores , mecanismos heterogêneos , e a transferência de energia entre fases dentro do ambiente reacional , que também expandem as possibilidades de mecanismos de reação e geometrias do processo .

Garcia-Rubio et alii (4) procederam a uma revisão da modelagem e controle dos reatores de copolimerização . Segundo estes autores , três fatores são importantes no desenvolvimento e implementação de estratégias de controle bem sucedidas para reatores de copolimerização : a disponibilidade de modelos cinéticos que descrevam adequadamente a taxa de polimerização e as propriedades do polímero resultante como funções das variáveis do processo , a disponibilidade de instrumentação em linha que permita a rápida caracterização do polímero ao longo da reação e a disponibilidade de dados de processo que atentem para as restrições do processo a serem inseridas na estratégia de controle .

As propriedades dos copolímeros são conhecidas como funções da distribuição de massas moleculares ( MWD ) , da distribuição da composição do copolímero ( CCD ) e , em alguns casos , da distribuição de seqüências de comprimentos ( SLD ) . O projeto ótimo , operação e controle de reatores para produzir copolímeros de alta qualidade e com taxas eficientes de produção requer :

a) A disponibilidade de detectores adequados para monitorar a conversão , MWD , CCD , SLD ou no mínimo alguns dos momentos principais destas distribuições ;

b) A disponibilidade de modelos dinâmicos para prever taxas de polimerização e propriedades dos copolímeros , para projetar reatores para produção de polímeros e dar suporte na implementação de estratégias de controle . Neste particular Platzer (55A) apresenta modelos que levam em conta a evolução das estruturas morfológicas para polimerizações em massa e em suspensão .

Quanto à disponibilidade de detectores adequados , Chien e Pendilis (56) procederam a um estudo dos sensores em linha disponíveis para reatores de polimerização . Segundo estes autores , as principais metas na operação do reator são alta produtividade , alta qualidade do produto e operação segura .

Estas metas são muito difíceis , se não impossíveis de serem atingidas , sem técnicas de medições em linha eficientes e confiáveis . A natureza complexa dos sistemas de polimerização é uma grande razão para a dificuldade da tecnologia de sensores em linha . Outra grande razão é que o desenvolvimento de sensores é uma tarefa multidisciplinar , envolvendo estatística , modelagem matemática , conhecimento de processos , projeto de reatores , controle moderno avançado , eletrônica e instrumentação . Numa era em que um número crescente de plantas de polímeros têm terminais de computadores , o engenheiro ou químico de polímeros tem que ter o conhecimento básico do que está ocorrendo em tempo real . A operação bem sucedida de qualquer sistema compreendendo processos e computadores em tempo real depende de forma crítica das medições e transmissão dos dados de processo , com o objetivo de adquirir dados , otimizar o reator ou controlar o processo . A saída de um sistema global , não importa quão caro ou sofisticado seja o " hardware " , não pode ser melhor do que a qualidade das medições . O controle eficiente necessita de informações corretas sobre o estado e o comportamento do processo . Daí a importância fundamental das medições em qualquer processo moderno .

De uma forma geral os sensores nos reatores de polimerização são classificados em duas grandes categorias :

a) sensores para monitoramento da operação do reator , a saber : temperatura , pressão , fluxo e nível ;

b) sensores para monitoramento da trajetória das propriedades do polímero , a saber : densidade , viscosidade , viscosidade do fundido , tensão superficial , índice de refração , concentração , constante dielétrica , balanços de energia no reator , composição , espalhamento de luz , métodos cromatográficos , espectroscopia , fluorescência , etc .

Ainda segundo Garcia-Rúbio et alii (4) , dadas as limitações dos modelos cinéticos e dos métodos analíticos , o projeto , a análise e o controle dos reatores de copolimerização têm sido centrados para a manutenção da composição uniforme do copolímero e para evitar o embasamento da reação . Conjuntos de reatores operando em condições de estado estacionário , com agitação adequada e controle de pelo menos um dos monômeros têm sido propostos para o problema da composição uniforme . A massa

molecular do copolímero tem sido fixada pela temperatura e pela quantidade de iniciador . Porém como a composição dos monômeros também afeta a massa molecular , o emprego de estratégias em semibatelada conduzirá a distribuições de massas moleculares maiores .

Estratégias de controle de temperatura têm sido propostas para diminuir a amplitude da variação da composição em reatores em batelada . Porém a baixa sensibilidade das razões de reatividade com relação à temperatura e às características pobres de troca térmica ( tempos de resposta lentos ) tem tornado tal estratégia de controle não realista .

Como já citado no em 2.4.1 , Brooks (30) realça as vantagens de se trabalhar com polimerizações em suspensão , porque apresentam uma viscosidade no meio reacional menor quando comparadas com outras modalidades de polimerização , favorecendo a agitação do meio reacional , a troca térmica no reator , e conseqüentemente , o controle da temperatura e parâmetros coligados .

Domingues (57) introduz o conceito de predição de " inputs " a partir de " outputs " desejados para reatores químicos . O método é derivado do método de Bristol para controle multivariável e foi denominado de " Método da Matriz dos Ganhos Estáticos Relativos " .

Achilias e Kiparissides (58) trabalharam no desenvolvimento de uma ferramenta geral para modelar as mudanças na massa molecular e na composição em reações de copolimerização via radical livre . Estes autores realçam que a habilidade de prever propriedades moleculares em um processo de copolimerização como funções das condições de operação do reator tem uma importância econômica considerável na indústria de polímeros .

#### 2.5.2-Reatores em batelada

Como apresentado por Frushour e Knorr (3) , no início da exploração comercial das fibras acrílicas , durante a década de 1950 e início da de 1960 , o processo de polimerização em semibatelada foi comumente empregado para a produção comercial de copolímeros da acrilonitrila . Neste tipo de processo o reator é

carregado com uma porção dos reagentes e a reação é induzida por um iniciador radicalar , como por exemplo persulfato de potássio . O controle da composição do copolímero é difícil neste tipo de reator , pois os comonomeros freqüentemente usados têm pressões de vapor , solubilidade e reatividades muito diferentes da acrilonitrila . Como resultado , os vários monómeros empregados na copolimerização reagem com taxas muito diferentes . Frequentemente o copolímero formado nos estágios iniciais da reação tem uma composição muito diferente do formado nos estágios finais . As aplicações para as fibras requerem controle rigoroso da composição do polímero e da massa molecular . Por isso , monómeros e iniciadores são adicionados ao longo do curso da reação , de modo a manter as condições dentro do reator mais estáveis possível .

Como exemplo tem-se o processo da Union-Carbide , introduzido em 1951 , para preparação de um copolímero com 40 % de acrilonitrila e 60 % de cloreto de vinila , para produção de uma fibra modacrílica com características antichama denominada comercialmente de " Dynel " . O processo exigia 19 adições de acrilonitrila e tinha uma duração de 77 horas .

Para a produção de homopolímeros da acrilonitrila , reatores em batelada poderiam ser empregados , uma vez que não mais existiriam diferentes razões de reatividade de monómeros distintos .

### 2.5.3-Reatores-tanque agitados

Bero et alii (48) investigaram a copolimerização em contínuo da acrilonitrila com o metil metacrilato em um sistema heterogêneo . Estes autores apresentam algumas considerações teóricas .

A equação geral do balanço de massa para um reator operando continuamente em regime estacionário , com mistura completa , é dada por :

$$N = p N + ( 1 - p ) N \quad ( 81 )$$

onde  $N$  = a vazão molar de substrato na entrada do reator e  $p$  = grau de conversão . No regime estacionário as taxas de formação e

de remoção de produto são iguais :

$$p N = R v_r \quad ( 82 )$$

onde  $R$  = taxa de reação e  $v_r$  = volume efetivo do reator . Sendo a reação conduzida em um meio líquido inerte , vem :

$$N = c_0 V_d \quad ( 83 )$$

onde  $c_0$  = concentração molar do substrato na alimentação e  $V_d$  = vazão volumétrica na entrada do reator . Substituindo ( 83 ) em ( 82 ) , vem :

$$c_0 p = ( v_r / V_d ) R = \tau R \quad ( 84 )$$

onde  $\tau$  = tempo de residência , que é um parâmetro típico em um reator-tanque , operando continuamente .

Devido à formação de polímero sólido durante a reação , este material deve ser levado em conta e considerado como um volume passivo , uma vez que o volume da fase líquida no reator é menor do que o volume efetivo , assim a equação ( 82 ) fica :

$$p N = R v_r \zeta \quad ( 85 )$$

com  $\zeta = V_c / V_u$  , com  $V_c$  = vazão volumétrica de líquido saindo do reator e  $V_u$  = vazão volumétrica total ( líquido + polímero ) saindo do reator . A equação ( 84 ) fica :

$$c_0 p = \tau \zeta R \quad ( 86 )$$

A concentração de substrato na massa reacional é dada por :

$$c = c_0 V_d ( 1 - p ) / V_c \quad ( 87 )$$

Isolando  $c_0$  da equação ( 87 ) e substituindo na ( 86 ) , vem :

$$R / c = [ p / ( 1 - p ) \tau ] ( V_u / V_d ) \quad ( 88 )$$

No caso estudado por Bero et alii (48) , a densidade do copolímero formado era aproximadamente igual à da água , assim , procederam à seguinte simplificação :

$$V_u \cong V_d$$

e a equação ( 88 ) fica dada por :

$$R / c \cong p / ( 1 - p ) \tau \quad ( 89 )$$

as equações ( 86 ) e ( 89 ) podem ser usadas para o cálculo da taxa de polimerização .

Se ocorrer a reação de terminação dos macrorradicais por recombinação mútua ou desproporcionamento , a equação da taxa de polimerização em um sistema homogêneo é dada por :

$$R_p = A_\gamma R_i^{0.5} [M] \quad ( 90 )$$

$$A_\gamma = \frac{(r_1 + 2\gamma + r_2 \gamma^2)}{(r_1^2 \delta_1^2 + 2\phi \delta_1 \delta_2 r_1 r_2 \gamma + r_2^2 \delta_2^2 \gamma^2)(1+\gamma)} \quad ( 91 )$$

$$[M] = [M_1] + [M_2] \quad ( 92 )$$

$$\gamma = [M_2] / [M_1] \quad ( 93 )$$

e  $R_i$  = taxa de iniciação ,  $r_1$  e  $r_2$  = razões de reatividade relativas aos comónómeros ,  $\phi$  ,  $\delta_1$  e  $\delta_2$  são constantes .

Para o caso onde a terminação ocorre pela reação entre macrorradicais e radicais primários , a equação da taxa de polimerização fica dada por :

$$R_p = B_\gamma [M]^2 \quad ( 94 )$$

$$B_\gamma = \frac{(k_{i1} + k_{i2}) (r_1 + 2\gamma + r_2 \gamma^2)}{(r_1 k_{i1} / k_{11} + r_2 k_{i2} / k_{22} \gamma) (1 + \gamma)^2} \quad ( 95 )$$

a taxa de copolimerização é neste caso independente da quantidade de iniciador .

Para o caso particular da copolimerização da acrilonitrila , iniciada pelo sistema redox  $K_2S_2O_8 - K_2S_2O_5 - Fe^{2+}$  , a equação da taxa de polimerização ficou dada por :

$$R_p = A_p f^{0.5} [ (I)^{0.5} / \tau^{0.5} ] [M] \quad ( 96 )$$

onde  $f$  = eficiência da iniciação e  $(I)$  = concentração de iniciador na água na alimentação . O grau de polimerização numérico médio neste caso fica dado por :

$$P_n = A_p f^{-0.5} (I)^{-0.5} \tau^{0.5} [M] \quad ( 97 )$$

A relação entre as frações molares dos substratos  $X_1$  e  $X_2$  , na mistura introduzida no reator com as frações molares dos substratos  $F_1$  e  $F_2$  no copolímero na saída do reator e o grau de conversão  $p$  , é dada por :

$$X_1 = F_1 \left\{ p + \frac{2(1-p)r_2}{1+2F_2(r_2-1)+[1-4(1-r_1r_2)F_1F_2]^{0.5}} \right\} \quad ( 98 )$$

esta relação é importante por permitir o cálculo direto de  $X_1$  para valores assumidos de  $F_1$  e  $p$  , ou seja , o cálculo da composição dos comonômeros na entrada do reator para uma dada composição desejada do copolímero e um dado grau de conversão .

Franks (55) apresenta um exemplo de copolimerização em solução , para um reator-tanque agitado constantemente , onde a iniciação ocorre por um mecanismo radicalar . Na fig. 23 está o modelo completo para a copolimerização em solução . Este esquema é importante por explicitar o fluxo de informações necessárias , assim como sua origem para esta modelagem proposta .

Hamielec e MacGregor (59) desenvolveram uma metodologia para modelagem , via computador , de polimerizações multicomponentes via radical livre . Segundo evidenciado por estes autores , os modelos podem ser usados para reduzir o tempo necessário ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos , assim como na

maximização da produtividade do reator e no controle da qualidade do polímero . Outro aspecto importante é o treinamento de pessoal qualificado para a exploração do processo . As equações são apresentadas na forma geral , de modo a permitir seu uso em reatores agitados em batelada , semibatelada e contínuo .

Um modelo para um reator de polimerização consiste em um conjunto de balanços de massa , descrevendo as taxas de acúmulo , entrada , saída e consumo por reação dos vários monômeros , iniciadores e polímeros no reator .

Estas equações são apresentadas a seguir :

a) Balanços de massa :

$$\frac{d N_i}{d t} = F_{i,in} - \frac{N_i}{V} v_{out} - R_i V \quad ( 99 )$$

onde  $N_i$  ( mol ) = moles do monômero  $i$  no reator ,  $F_{i,in}$  ( mol/s ) = vazão molar do monômero  $i$  na entrada do reator ,  $V$  ( l ) = volume reacional do reator ,  $v_{out}$  ( l/s ) = vazão volumétrica na saída do reator ,  $R_i$  ( mol/l/s ) = taxa líquida de consumo do monômero  $i$  por reação ) .

b) Volume reacional:

Desde que exista uma mudança na densidade à medida que os monômeros são convertidos em polímeros , o volume reacional  $V$  de um reator-tanque em batelada diminuirá , e em um reator-tanque em contínuo a vazão volumétrica na saída não será igual à vazão volumétrica na entrada . Estas mudanças são levadas em conta pela equação :

$$\frac{d V}{d t} = v_{in} - v_{out} - \text{colapso} \quad ( 100 )$$

$$\frac{d V}{d t} = \left[ \sum F_{i,in} \frac{MW_i}{\rho_i} \right] - \left[ \sum R_i MW_i \left[ \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_p} \right] \right] V - v_{out} \quad ( 101 )$$

onde  $MW_i$  = massas moleculares dos monômeros ,  $\rho_i$  = densidades dos monômeros e  $\rho_p$  = densidade do polímero .

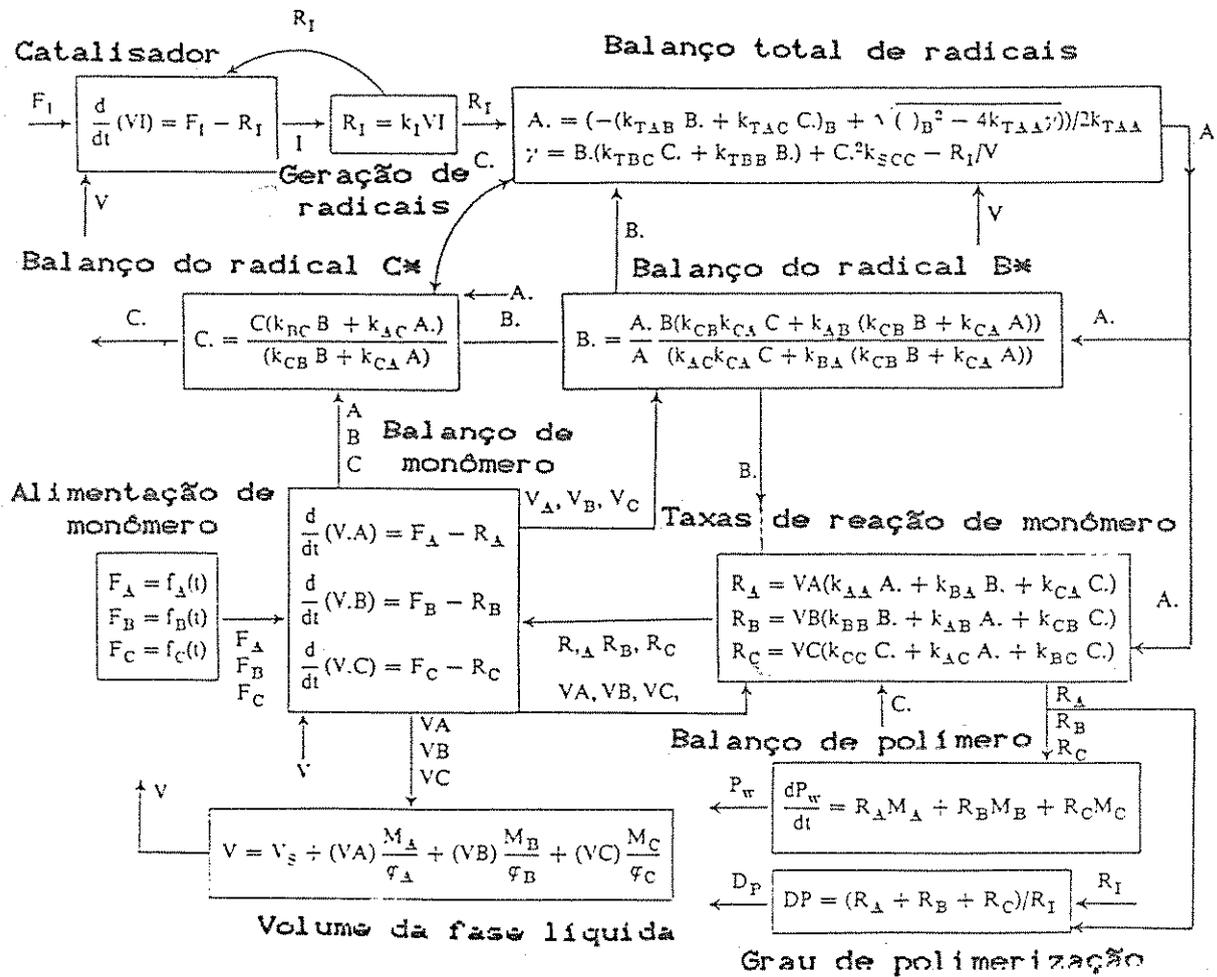


Fig. 23 - Modelo completo para copolimerização em solução .

Franks (55)

c) Balanços de polímero :

Em reatores-tanque operando em regime contínuo ou em semibatelada , com entrada e saída de polímeros e monómeros , balanços adicionais são necessários para os monómeros que entram no reator na forma de polímero :

$$\frac{d P_i}{d t} = F_{pi,in} - \frac{P_i}{V} v_{out} + R_i V \quad ( 102 )$$

onde  $P_i$  = moles do monômero  $i$  ligado como polímero e  $F_{pi,in}$  = vazão do monômero  $i$  ligado como polímero na entrada do reator .

d) Balanços adicionais :

Para poder calcular as taxas de polimerização  $R_i$  , são necessários balanços para o iniciador e solvente adicionado , de modo a permitir o cálculo das concentrações de monómeros  $[M_i]$  :

$$\frac{d N_I}{d t} = F_{I,in} - \frac{N_I}{V} v_{out} - R_I V \quad ( 103 )$$

$$\frac{d N_S}{d t} = F_{S,in} - \frac{N_S}{V} v_{out} \quad ( 104 )$$

Se um agente transferidor de cadeia é empregado para controle da massa molecular , deve-se considerar ainda :

$$\frac{d N_{MOD}}{d t} = F_{MOD,in} - \frac{N_{MOD}}{V} v_{out} - R_{MOD} V \quad ( 105 )$$

(e) Quantidades calculadas :

$$X = \frac{\sum P_i}{\sum N_i + \sum P_i} \quad ( 106 )$$

$$\text{cum } F_i = \frac{P_i}{\sum P_i}$$

( 107 )

onde  $X$  = conversão total molar de monômeros em polímero e  $\text{cum } F_i$  = composição acumulada do copolímero em termos de fração molar do monômero  $i$ .

Estas equações diferenciais dos balanços de massa são válidas para o caso geral de um reator-tanque agitado constantemente, operando em regime não permanente. Para o caso do regime estacionário os termos das derivadas são igualados a zero, resultando um conjunto de equações algébricas. É importante frisar que em função da contração de volume que ocorre durante a polimerização, o tempo médio deve ser calculado com relação à vazão volumétrica na saída do reator.

### 3-Objetivos e justificativas

No capítulo anterior verificou-se que são muitos os parâmetros que afetam de forma decisiva as propriedades das fibras acrílicas, principalmente o polímero ou o copolímero da acrilonitrila de origem.

Industrialmente os polímeros e copolímeros da acrilonitrila são preparados em reatores-tanque agitados constantemente, sendo a reação conduzida ou em meio aquoso ou em meio solvente. A opção pelo meio aquoso ocorre em função da facilidade de troca térmica e da incidência reduzida de reações de transferência. Os principais fatores que influenciam o processo da polimerização são: o tipo do sistema redox empregado, a concentração de monômeros no reator, sua proporção relativa, o tempo de residência e a temperatura. Para os sistemas em suspensão, como é o caso da polimerização da acrilonitrila em meio aquoso, a presença de várias fases implica um nível de complexidade maior, pois a reação ocorre em mais de um local.

A maioria dos modelos apresentados na literatura ( 30 a 59 ) ou se aplicam à homopolimerização da acrilonitrila, ou a copolimerizações da acrilonitrila com um composto vinílico.

Encontram-se na literatura ( 30 a 59 ) poucos modelos cinéticos que tratem da terpolimerização da acrilonitrila com outros dois compostos vinílicos simultaneamente , e nenhum que trate especificamente da terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila como comonômero neutro e o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio como comonômero ácido .

Além disso não se encontram na literatura estudos de modelagem e simulação de reatores-tanque agitados constantemente , operando em contínuo , para a terpolimerização em suspensão da acrilonitrila em meio aquoso , visando produzir polímeros adequados à preparação de fibras acrílicas .

Daí a necessidade de se levantarem dados cinéticos para a terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e com o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio e a copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila , em condições de interesse industrial , iniciado pelo sistema redox clorato / bissulfito /  $Fe^{2+}$  .

O presente trabalho tem como objetivos : 1) desenvolver um modelo cinético adequado , que descreva a terpolimerização e a copolimerização da acrilonitrila com os comonômeros explicitados acima em meio aquoso e que possa ser empregado na modelagem e simulação de reatores-tanque agitados constantemente , operando em regime contínuo em condições de interesse industrial , 2) descrever as propriedades dos terpolímeros obtidos a partir das variáveis do processo e 3) abordar aspectos de interesse tecnológico , tais como a granulometria da suspensão de polímero .

Assim sendo , estudou-se neste trabalho o comportamento cinético da terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio e da copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila , iniciado pelo sistema redox clorato de potássio / bissulfito de sódio / sal de Mohr . Além de aspectos tecnológicos de interesse , investigou-se o comportamento do sistema com relação às seguintes variáveis , selecionadas após estudo qualitativo-fenomenológico :

- temperatura de reação ;
- tempo de residência ;
- concentração molar de acrilonitrila na entrada do reator ;
- concentração molar de acetato de vinila na entrada do

reator ;

- concentração molar de metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio na entrada do reator ;
- concentração molar de  $\text{NaHSO}_3$  na entrada do reator ;
- concentração molar de  $\text{KClO}_3$  na entrada do reator ;
- concentração molar de  $\text{Fe}^{2+}$  na entrada do reator ,

sempre na faixa de interesse industrial e com enfoque na utilização das informações obtidas para controle do processo .

Para a obtenção do modelo cinético foi utilizada abordagem estatística . Porém , é necessário distinguir entre uma equação de regressão com algum sentido físico é um artefato matemático totalmente irreal . Tal critério de distinção é apresentado e aplicado ao modelo cinético estatístico desenvolvido . Embora tal critério não seja inédito do ponto de vista estatístico , o é na aplicação em problemas ligados à engenharia de polímeros .

#### 4-Materiais e métodos

##### 4.1-Introdução

Neste capítulo serão descritos a acrilonitrila , o acetato de vinila e o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio , os componentes do sistema redox , a saber , o bissulfito de sódio , o clorato de potássio e o Sal de Mohr , além da instalação piloto utilizada para a condução das copolimerizações e terpolimerizações , os métodos analíticos e as rotinas de cálculo empregadas .

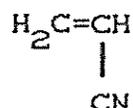
Os métodos analíticos adotados seguem as normas ISO 9000 , garantindo a confiabilidade metrológica dos resultados em nível de precisão e exatidão . Também a operação da instalação piloto é feita dentro das normas ISO 9000 , permitindo rastreabilidade dos resultados . Os ensaios foram feitos em condições mais próximas possíveis da prática industrial .

A proporção de Sal de Mohr foi mantida constante em relação à quantidade empregada de bissulfito de sódio novo assim como o pH do meio reacional e o nível de agitação também foram mantidos constantes ao longo de todas as copolimerizações e terpolimerizações .

## 4.2-Matérias primas empregadas

### 4.2.1-Acrilonitrila

A acrilonitrila , fornecida pela ACRINOR - ACRILONITRILA DO NORDESTE S/A , foi empregada nas terpolimerizações como reagente principal . Trata-se de um composto vinílico , cuja fórmula química é dada por :



Tal qual na prática industrial , a acrilonitrila foi utilizada sem nenhuma purificação prévia . A acrilonitrila não reagida no interior do reator foi recuperada pelo " sistema de esgotamento " descrito em 4.3 , sendo realimentada no reator de forma contínua .

As especificações da acrilonitrila empregada durante os ensaios estão na tabela abaixo . Os métodos analíticos estão em 4.5 .

Tab. 4 - Parâmetros referentes à acrilonitrila consumida nos ensaios de terpolimerização .

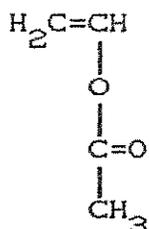
ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	UNIDADE	VALORES
1) Inibidor ( MEHQ )	ppm	35 - 45
2) Índice de refração ( ND - 20°C )	-	1.3910-1.3916

Obs.: MEHQ = metil etil hidroquinona .

### 4.2.2-Acetato de vinila

O acetato de vinila foi fornecido pela RHODIA S/A . Trata-se de um composto vinílico não susceptível de dissociação iônica , com um grupo lateral maior do que o grupo ( -CN ) da

acrilonitrila , cuja fórmula química é a seguinte :



Suas funções principais dentro da cadeia polimérica são : 1) aumentar a solubilidade do polímero em relação a vários solventes e 2) aumentar a taxa de difusão de corantes na fibra . Apresenta-se na forma líquida à temperatura ambiente . De forma análoga à acrilonitrila , o acetato de vinila não reagido no interior do reator é recuperado pelo " sistema de esgotamento " , sendo realimentado juntamente com a acrilonitrila no reator de forma contínua . As especificações do acetato de vinila estão na tabela 5 e os métodos analíticos no em 4.5 .

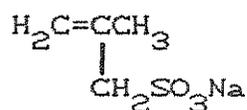
Tab. 5 - Parâmetros referentes ao acetato de vinila consumido nos ensaios de terpolimerização .

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	UNIDADE	VALORES
1) Inibidor ( HQ )	ppm	5 - 15
2) Índice de refração ( 20°C )	-	1.3930-1.3970

Obs.: HQ = hidroquinona .

#### 4.2.3-Metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio ( Sal 69 )

O metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio ( Sal 69 ) é um composto vinílico passível de dissociação iônica , possui na extremidade de seu grupo lateral o radical sulfonato de sódio (  $-\text{SO}_3\text{Na}$  ) . Sua fórmula química é a seguinte :



É fornecido tanto pela RHÔNE-POULENC GERONAZZO quanto pela NISSEI CHEMICAL . Sua função principal dentro da cadeia polimérica é aumentar a tingibilidade da fibra . Por se tratar de um composto vinílico contendo o sulfonato de sódio em sua estrutura , provê a cadeia polimérica de sítios ácidos . A fibra assim obtida é passível de ser tingida por corantes básicos . Apresenta-se na forma sólida e é introduzido no processo de polimerização na forma de uma solução aquosa .

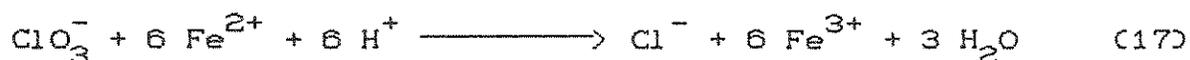
É o composto vinílico que participa com a menor concentração dentro da cadeia polimérica . Diferentemente da acrilonitrila e do comonômero neutro não é recuperado pelo " sistema de esgotamento " , sendo a parcela não reagida dentro do reator descartada nas etapas posteriores do processo de polimerização . As especificações do Sal 69 estão na tabela 6 e os métodos analíticos estão no em 4.5 .

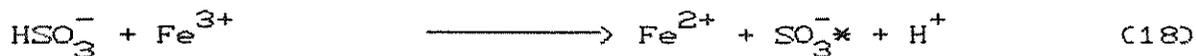
Tab. 6 - Parâmetros referentes ao Sal 69 consumido nos ensaios de terpolimerização .

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	UNIDADE	VALORES
1) Título	%	>= 97.0
2) Alcalinidade ( ml de HCl 0.1 N para 100 g )	%	<= 10.0
3) Teor de cloretos	%	<= 10.0
4) Teor de sulfito de sódio	%	<= 10.0

#### 4.2.4-Catalizadores

O sistema redox empregado , como gerador de radicais primários , foi o clorato de potássio / bissulfito de sódio / Sal de Mohr . Neste sistema redox o clorato atua como oxidante , o bissulfito atua como redutor e o Sal de Mohr como fornecedor de ions  $Fe^{2+}$  que catalisam a reação de geração de radicais . Esquemáticamente tem-se :





Estas reações ocorrem em meio ácido . Os radicais primários são gerados na fase aquosa , indicando que também a reação de polimerização se inicia na fase aquosa . Todas as cadeias poliméricas têm pelo menos uma extremidade  $-\text{SO}_3^-$  . O pH do meio reacional foi mantido na faixa de 2.0 a 2.5 para todas as copolimerizações e terpolimerizações .

#### 4.2.4.1-Clorato de potássio

O clorato de potássio , empregado na reação de geração de radicais , apresenta-se na forma de sólido em pó . Foi fornecido pela COMPANHIA ELETROQUÍMICA JARAGUÁ . Por se tratar de um oxidante potente e entrar na composição de vários explosivos é um material controlado pelo Ministério do Exército . Sua adição ao processo de polimerização é feita a partir de uma solução aquosa . As especificações estão na tabela 7 e os métodos analíticos em 4.5 .

Tab. 7 - Parâmetros referentes ao  $\text{KClO}_3$  consumido nos ensaios de terpolimerização .

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	UNIDADE	VALORES
1) Título	%	$\geq 99.5$
2) Teor de clorato	ppm	$\leq 1000$

#### 4.2.4.2-Bissulfito de sódio

O bissulfito de sódio , empregado na reação de geração de radicais se apresenta na forma de uma solução concentrada , é fornecido tanto pela QUANZA INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA quanto pela EPA INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA . A partir desta solução concentrada é preparada uma solução diluída , na qual se faz a correção do seu pH , de sua

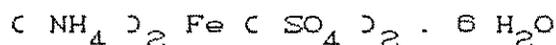
concentração , além de ser feita também, a adição do Sal de Mohr . Sua introdução no processo de polimerização é feita a partir desta solução diluída . As especificações estão na tabela 8 e os métodos analíticos são descritos em 4.5 .

Tab. 8 - Parâmetros referentes ao  $\text{NaHSO}_3$  consumido nos ensaios de terpolimerização .

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	UNIDADE	VALORES
1) Densidade a 20°C	$\text{g/cm}^3$	$1.320 \pm 0.006$
2) Título	%	$37.0 \pm 2.0$
3) Teor de sulfato	%	$\leq 2.75$

#### 4.2.4.3-Sal de Mohr

O sal de Mohr é sulfato ferroso amoniacal PA . Apresenta-se na forma de um sólido em pó , fornecido pela QUIMIBRAS INDUSTRIAS QUIMICAS S/A . Sua introdução no processo de polimerização é feita juntamente com a solução diluída de bissulfito de sódio . Durante todos os ensaios realizados a proporção entre Sal de Mohr e bissulfito de sódio nesta solução diluída foi mantida constante . A fórmula do Sal de Mohr é a seguinte :



#### 4.3-Instalação piloto

##### 4.3.1-Descrição da instalação piloto

A instalação piloto está preparada para a produção de polímeros , copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila e apresenta similaridade com relação a instalações industriais existentes . As reações de polimerização são conduzidas em suspensão aquosa . Na figura 24 apresenta-se um esquema da instalação piloto .

Suas partes principais são um sistema de dosagem de reagentes , um pote de pré - mistura , um reator-tanque

agitado constantemente , um sistema de esgotamento para monômeros não reagidos , um filtro de tambor rotativo e um secador com circulação de ar através de sua esteira .

A reação de terpolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio é conduzida em suspensão aquosa , uma vez que o terpolímero obtido é insolúvel tanto nos monômeros empregados quanto na água .

A dosagem da água , dos constituintes do sistema redox e dos reagentes é feita no sistema de dosagem . A água e os reagentes são introduzidos no pote de pré-mistura , enquanto que os constituintes do sistema redox são introduzidos diretamente no reator químico . Do pote de pré-mistura a água e os reagentes são introduzidos no fundo do reator químico .

A reação de terpolimerização acontece no interior do reator químico . A suspensão de polímero com os monômeros não reagidos saem do reator por transbordamento . Esta suspensão dita " ativa " vai para o sistema de esgotamento .

No sistema de esgotamento é feita a recuperação dos monômeros não transformados . O esgotamento é feito pela introdução de vapor de água na suspensão " ativa " , o que provoca a vaporização dos monômeros não transformados . Estes vapores de monômero são condensados e reintroduzidos no processo a partir do pote de pré - -mistura . A suspensão de polímero separada dos monômeros não transformados é chamada de suspensão esgotada .

A separação do polímero da suspensão esgotada é feita por um filtro de tambor rotativo operando sob vácuo . O polímero separado no filtro é enviado para um secador com circulação de ar através de sua esteira . Após o filtro o polímero é ensacado e estocado .

#### 4.3.1.1-Sistema de dosagem

Os sistemas de dosagem para a acrilonitrila e a água desmineralizada são constituídos por um medidor de turbina , válvula de controle , conversor eletropneumático e um controlador marca SMAR com entrada e saída de 4 a 20 mA .

Para a linha de acrilonitrila existe um rotâmetro de 0 a 80 l/h e para a linha de água desmineralizada outro rotâmetro de 0 a 150 l/h . Ambos os rotâmetros foram calibrados para seus

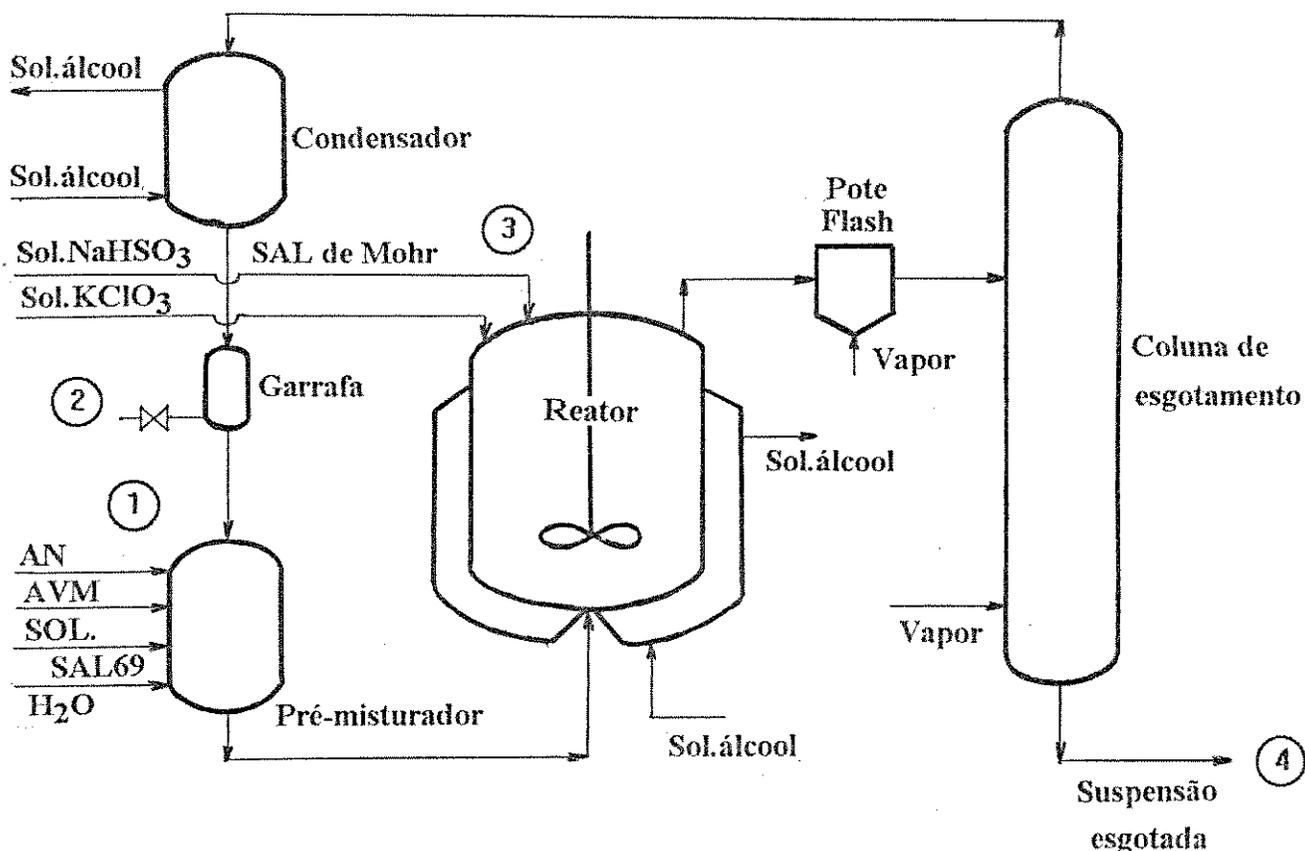


Fig. 24 - Esquema da instalação piloto empregada durante os ensaios de terpolimerização .

respectivos fluidos a 10°C .

Os sistemas de dosagem do acetato de vinila e das soluções de metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio , de clorato de potássio e de bissulfito de sódio são constituídos cada um por duas bombas de deslocamento positivo , marca MILROYAL com capacidade máxima de 2.50 l/h para uma pressão 10 bar .

A calibração das bombas de deslocamento positivo é feita com auxílio de garrafas dosadoras com volume conhecido , cujo esquema de funcionamento é mostrado na figura 25 .

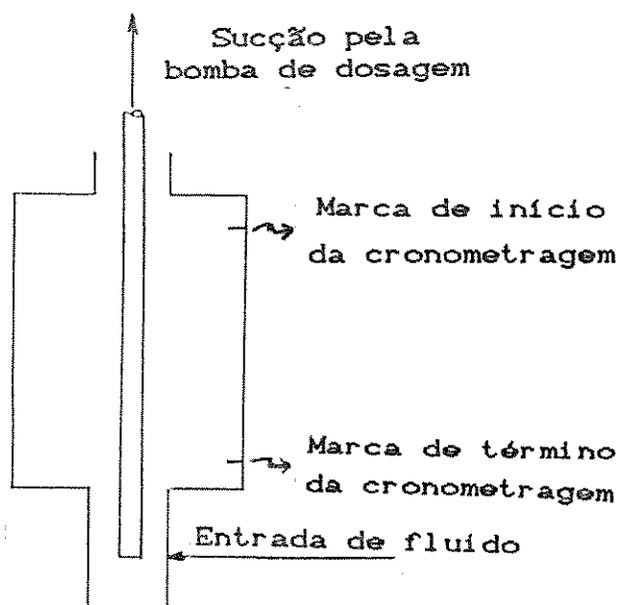


Fig. 25 - Esquema de funcionamento das garrafas dosadoras .

#### 4.3.1.2-Pote de pré-mistura

O pote de pré-mistura nada mais é que um reservatório cilíndrico com capacidade de 50 l . Sua função é basicamente promover uma mistura prévia entre os comonômeros novos , os comonômeros reciclados e a água desmineralizada , visando homogeneizar a alimentação .

#### 4.3.1.3-Reator químico

Trata-se de um reator tanque agitado , com volume útil de 227 l e dotado de sistema de refrigeração . O agitador do reator é constituído de dois conjuntos de três pás em forma de sabre inclinadas a cerca de  $45^\circ$  . O acionamento do agitador é feito por um motor marca WEG de 5 CV e 1710 rpm , acoplado a um variador de velocidade marca PIV compatível .

O controle de temperatura do reator é feito pela circulação de uma solução de etanol em água através da camisa do reator . A vazão do fluido refrigerante é mantida constante ao longo da camisa . À medida que o fluido refrigerante vai sendo aquecido , em função da troca térmica com a massa reacional , vai sendo constantemente substituído por fluido novo por uma válvula de desvio . Este sistema de admissão de fluido refrigerante novo é

constituído por uma termorresistência PT 100 , válvula de controle ou de desvio , conversor eletropneumático e controlador marca SMAR com entrada e saída de 4 a 20 mA .

#### 4.3.1.4-Sistema de esgotamento

O sistema de esgotamento é constituído por um pote " flash " e por uma coluna de esgotamento . O pote flash é instalado próximo à saída do reator . Nele é feita a primeira introdução de vapor de água , visando evaporar os comonômeros não transformados . Pode-se dizer que antes do pote flash tem-se suspensão ativa e que após tem-se suspensão esgotada . Esta distinção entre os dois tipos de suspensão é importante em função da característica incrustante da suspensão ativa .

Na coluna de esgotamento é feita a recuperação quase que total dos comonômeros não transformados . O vapor é introduzido pelo fundo da coluna , enquanto que a suspensão é alimentada próxima ao tópo .

Após a coluna de esgotamento , os vapores de comonômeros não transformados juntamente com parte do vapor de água são enviados a um condensador do tipo duplo envelope , que usa como fluido refrigerante uma solução de etanol em água . Uma vez condensados , os comonômeros não transformados são conduzidos ao pote de pré-mistura e daí para o reator .

#### 4.3.1.5-Filtro de polímero

A suspensão esgotada , que sai no fundo da coluna de esgotamento , é enviada para um reservatório e daí para o filtro de polímero . Este filtro de tambor rotativo , marca Krauss - Maffei , opera sob vácuo e tem uma área filtrante de  $0.75 \text{ m}^2$  .

#### 4.3.1.6-Secador de polímero

O secador de polímero é um secador com circulação de ar através de sua esteira . A esteira tem um área de secagem de 0.5 m de largura por 4.0 m de comprimento . O secador é dotado de seis zonas de aquecimento e usa como fluido térmico água

superaquecida .

#### 4.3.2-Verificação do bom funcionamento da instalação piloto

A verificação do bom funcionamento da instalação piloto é regida por uma série de métodos operatórios que descrevem : a ) o lançamento e a parada do reator piloto , b ) o lançamento do filtro Krauss-Maffei e do filtro de polímero , c ) a medição das vazões das garrafas dosadoras e monômeros reciclados , d ) a limpeza interna do reator e do pote flash e e ) a drenagem do reator .

Um dos pontos mais importantes da verificação do bom funcionamento da instalação piloto é o teste de estanqueidade do sistema , no qual a instalação é preenchida com água desmineralizada sob pressão de cerca de  $2 \text{ kgf/cm}^2$  . Faz-se em seguida a inspeção visual de toda a instalação , a fim de detectar vazamentos .

Se não houver vazamentos e a instalação piloto for considerada em boas condições mecânicas , é iniciada sua partida . As regulagens da temperatura de reação , do tempo de residência e das vazões de água desmineralizada , da acrilonitrila , do acetato de vinila e das soluções de metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio , do clorato de potássio e do bissulfito de sódio são feitas de acordo com regulagens previamente conhecidas .

Este conjunto de parâmetros de processo , previamente conhecidos , compõe o que convencionou-se chamar de padrão ou " standard " regulagem para o terpolímero de controle . Este terpolímero acrílico de controle tem composição e massa molecular ponderal média bem estabelecidos , de acordo com os métodos analíticos descritos em 4.5 .

Assim que a instalação piloto atinge o estado estacionário , os parâmetros de qualidade do terpolímero produzido são comparados com os do terpolímero testemunha . Caso ambos os terpolímeros acrílicos sejam considerados iguais e produzidos com os mesmos padrões ou standards regulagem , então se diz que o funcionamento da instalação piloto é bom .

#### 4.4-Técnica experimental com a instalação piloto

A instalação piloto , tal qual uma instalação fabril , opera de forma contínua em três turnos de oito horas cada . Em função das quantidades envolvidas de acrilonitrila e de acetato de vinila durante os ensaios de polimerização e da natureza tóxica destes monômeros é necessária a utilização de máscara contra vapores orgânicos , de óculos de segurança contra respingos , de capacete e de outros equipamentos de proteção individual , tais como luvas de borracha , etc .

As etapas abaixo foram adotadas durante a operação da instalação piloto :

a ) efetuar o teste de estanqueidade no sistema , de acordo com o descrito em 4.3.2 ;

b ) encher o reator piloto com suspensão esgotada de polímero da Fase Industrial ;

c ) acertar a vazão das bombas dosadoras , de acordo com o descrito em 4.3.1.1 ;

d ) verificar a temperatura do reator , aquecendo ou resfriando a solução de álcool em água conforme o caso ;

e ) introduzir durante 45 min a solução de bissulfito de sódio no reator ;

f ) verificar a instalação para lançamento e a posição das válvulas das linhas ;

g ) injetar nitrogênio no pré-misturador e condensador de monômeros não transformados ;

h ) iniciar a circulação de álcool no condensador de monômeros ;

i ) drenar linha de vapor para a coluna de esgotamento ;

j ) abrir a válvula quebra crosta do fundo do reator ;

l ) verificar o painel de controle , observando se todos os parâmetros estão com suas regulagens previstas no planejamento experimental ;

m ) injetar vapor de água no pote flash e na coluna de esgotamento ;

n ) iniciar a alimentação de água desmineralizada no pré - misturador ;

o ) iniciar a alimentação da acrilonitrila e do acetato de

vinila no pré-misturador ;

p ) ligar à bomba do pré-misturador ;

q ) ligar as bombas dosadoras ;

r ) iniciar o aquecimento do secador de polímero , enquanto vai sendo feito nível no estocador de suspensão de polímero ;

s ) enviar a suspensão de polímero para o filtro Krauss - Maffei ;

t ) enviar o polímero para a secagem , após completado o nível de suspensão no filtro Krauss - Maffei com secador aquecido ;

u ) proceder aos balanços de massa e de energia conforme descrito em 4.7 , assim que a instalação piloto tenha atingido o estado estacionário ;

v ) proceder ao esgotamento de toda a instalação piloto e à sua limpeza , deixando-a preparada para a próxima bateria de ensaios , ao término dos ensaios .

#### 4.5-Métodos analíticos

##### 4.5.1-Índice de refração da acrilonitrila

O índice de refração da acrilonitrila é medido em um refratômetro marca ABBE . Uma pequena amostra ( 2 a 3 gotas ) da acrilonitrila é colocada no prisma do refratômetro , sendo então feita a medida .

##### 4.5.2-Índice de refração do acetato de vinila

O índice de refração do acetato de vinila é medido em um refratômetro marca ABBE . Uma pequena amostra ( 2 a 3 gotas ) do acetato de vinila é colocada no prisma do refratômetro , sendo então feita a medida .

##### 4.5.3-Título do Sal 69

O princípio da medição do título é a bromuração da dupla ligação do Sal 69 por uma solução de brometo de iodo . Adiciona-se a seguir iodeto de potássio , titulando o iodo liberado com uma

solução de tiosulfato de sódio em presença de amido .

#### 4.5.4-Alcalinidade do Sal 69

Dosa-se a alcalinidade da amostra de Sal 69 , em meio aquoso , por meio de uma solução titulada de ácido forte , utilizando-se um pH neutro . A alcalinidade é expressa em ml do ácido usado por 100 g de Sal 69 .

#### 4.5.5-Teor de cloretos no Sal 69

A medição de cloretos no Sal 69 se faz a partir da precipitação do ion  $\text{Cl}^-$  por um sal de prata titulado (  $\text{AgNO}_3$  ) em presença de cromato ( método de Mohr ) . O final da reação é indicado pela aparição de um precipitado vermelho de cromato de prata .

#### 4.5.6-Teor de sulfito de sódio no Sal 69

A medida de sulfito de sódio no Sal 69 é feita por iodometria . O  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( agente redutor ) presente na solução aquosa de Sal 69 é tratado com uma solução padronizada de iodo em excesso em meio ácido . Após a reação o excesso de iodo é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio em presença de amido , usado como indicador .

#### 4.5.7-Título do clorato de potássio

Procede-se à oxidação do brometo de potássio pelo clorato em meio ácido . O bromo liberado oxida o iodeto de potássio em excesso , liberando por sua vez o iodo que é dosado pelo tiosulfato de sódio .

#### 4.5.8-Teor de cloreto no clorato de potássio

O princípio da medida de cloreto no  $\text{KClO}_3$  é a precipitação do ion  $\text{Cl}^-$  por um sal de prata , titulado em presença de cromato de potássio . O final da reação é indicado pela aparição de um

precipitado de cromato de prata de cor vermelho-tijolo .

#### 4.5.9-Densidade do bissulfito de sódio

A densidade da solução de bissulfito de sódio é medida em um densímetro DMA-48 à temperatura de 20 °C .

#### 4.5.10-Título do bissulfito de sódio

Na determinação do título , faz-se a oxidação do bissulfito a sulfato por excesso de iodo , e titulação por retorno do iodo excedente através de solução de tiosulfato de sódio em presença de amido .

Como os sulfitos reduzem o iodo da mesma forma que os bissulfitos , a dosagem não é específica para o íon  $\text{HSO}_3^-$  . Os sulfitos e bissulfitos são facilmente oxidáveis , reagindo com o oxigênio do ar atmosférico transformando-se em sulfatos . Por essa razão é necessário operar rapidamente .

#### 4.5.11-Teor de sulfato no bissulfito de sódio

A determinação do teor de sulfato no bissulfito de sódio se faz por precipitação ao estado de sulfato de bário em meio hidro-alcoólico ( 70 % metanol ) por uma solução titulada de perclorato de bário . O indicador utilizado é o thorin , que vira do amarelo para o vermelho em meio ácido por adição de um excesso de íon bário .

#### 4.5.12-Dosagem de $\text{Fe}^{2+}$ na solução de $\text{NaHSO}_3$

A dosagem de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução de  $\text{NaHSO}_3$  é feita para que se saiba se a quantidade de Sal de Mohr adicionada é correta . O princípio da medida se baseia na colorimetria da solução de orto-fenantrolina , obtida depois da mineralização do ácido sulfúrico .

#### 4.5.13-Dosagem de acrilonitrila , acetato de vinila e Sal 69 em correntes aquosas

Estas medições foram feitas via cromatografia líquida . As amostras foram solubilizadas em água . Usou-se um cromatógrafo líquido para gradiente binário da INTRALAB , dotado dos seguintes acessórios :

- 2 bombas Varian - modelo 5050 ;
- detetor ultravioleta Varian - modelo 5100 ;
- injetor automático Varian - modelo 9095 ;
- integrador Spectra-Physics - modelo 4270 .

As condições de análise para o Sal 69 foram as seguintes :

- análise de gradiente ( dois eluentes ) ;
- coluna : HIBAR RP-18 250 x 4 mm Merck ;
- eluente A : água / metanol / ácido fosfórico 0.04 M ( 440 : 10 : 50 v/v/v ) ;
- eluente B : acetonitrila / água ( 90 : 10 v/v ) ;
- vazão : 0.9 ml/min ;
- detecção : ultravioleta - 210 nm com fundo de escala - 0.16 AUFS ;
- temperatura : 40°C ;
- volume injetado : 5  $\mu$ l ;
- partição entre os eluentes :
  - 0 min ....100 % eluente A ,
  - 8 min 100 % eluente A ,
  - 9 min 0 % eluente A ,
  - 20 min 0 % eluente A ,
  - 21 min 100 % eluente A ,
  - 45 min injeção da amostra .

As condições de análise para a acrilonitrila e para o acetato de vinila foram as seguintes :

- análise isocrática ;
- coluna : HIBAR RP-18 250 x 4 mm Merck ;
- eluente B : acetonitrila / água ( 10 : 90 v/v ) ;
- vazão : 1.0 ml/min ;
- detecção : ultravioleta - 210 nm com fundo de escala - 0.16 AUFS . Se o teor de AN for muito elevado usar 220 nm com o mesmo fundo de escala ;

- temperatura : ambiente ;
- volume injetado : 5  $\mu$ l .

#### 4.5.14-Viscosidade específica do polímero

Prepara-se uma solução de polímero a 0.20 g/dl em dimetilformamida e mede-se a viscosidade a 20°C . Usa-se um viscosímetro automático AVS da SCHOTT GERATE ( MAINS ) , equipado com coluna viscosimétrica tipo OSTWALD , com capacidade para 2 ml e capilar com diâmetro de 0.43 mm n. 51610 calibrado .

O cálculo da viscosidade específica é feito a partir da seguinte fórmula :

$$\eta_{sp} = \frac{t_1}{t_0} - 1 \quad ( 108 )$$

onde  $t_1$  = tempo de escoamento da solução de polímero e  $t_0$  = tempo de escoamento da dimetilformamida pura ( solvente ) .

#### 4.5.15-Viscosidade intrínseca do polímero

A viscosidade intrínseca é definida pela seguinte equação :

$$[ \eta ] = \lim_{c \rightarrow 0} ( \eta_{sp} / c ) \quad ( 109 )$$

onde  $c$  ( g / dl ) = concentração da solução de polímero em dimetilformamida e  $[ \eta ]$  = dl / g .

Para cada uma das amostras de copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila foram preparadas soluções em dimetilformamida com as seguintes concentrações : 0.15 , 0.20 , 0.25 e 0.30 g/dl . Foram medidas as viscosidades específicas destas soluções a 20 °C de acordo com o exposto em 4.5.13 . Em seguida foram obtidas as retas de mínimos quadrados para os valores (  $\eta_{sp} / c$  ) vs.  $c$  . O valor da viscosidade intrínseca foi dado pelo coeficiente linear da equação de mínimos quadrados . Cleland e Stockmayer ( 9 ) obtiveram a equação 110 a 25 °C . Neste trabalho adotou-se 20 °C para manter o histórico industrial , com erro estimado de 2 % .

#### 4.5.16-Massa molecular ponderal média do polímero

A massa molecular ponderal média das amostras de copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila obtidos foi medida pela equação de Cleland e Stockmayer ( 9 ) , descrita em 2.2.2.1 , a saber :

$$[ \eta ] = 2.43 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.75} \quad ( 110 )$$

#### 4.5.17-Granulometria da suspensão esgotada

As medições da granulometria foram efetuadas em um granulômetro a laser , modelo MASTERSIZER da MALVERN . A técnica está baseada na propriedade da partícula em difratar a luz . Quando um feixe de raios paralelos de luz monocromática é interceptado por partículas ou por uma fase diferente , ocorre a difração da luz em função do raio de curvatura da partícula ou da diferença dos índices de refração entre a fase dispersa e o meio , respectivamente .

#### 4.5.18-Composição molar dos copolímeros e terpolímeros acrílicos

A composição molar dos copolímeros e terpolímeros acrílicos obtidos foi avaliada indiretamente a partir dos balanços de massa realizados . Têm-se as composições molares da acrilonitrila , do acetato de vinila e do metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio tanto na entrada quanto na saída do reator . Tomando por desprezíveis eventuais reações paralelas , o que desapareceu de monômero apareceu na forma de polímero . A partir daí é feito o cálculo da composição molar do copolímero ou terpolímero obtido . Note-se que se trata de um valor médio da composição molar .

#### 4.6-Planejamento experimental

Os ensaios foram realizados de acordo com a matriz de experimentos da tabela 9 , de acordo com uma matriz  $2^{8-3} + 5$  pontos centrais . Esta matriz de experimentos leva em consideração o reaproveitamento dos monômeros não reagidos no reator de

polimerização . Os níveis das variáveis independentes foram ajustados de forma a abranger toda a faixa de interesse industrial . Para cada uma destas condições foram efetuados cinco balanços de massa e de energia em torno do reator de polimerização . Foram ensaiadas ao todo 37 condições experimentais , resultando um total de 185 balanços de massa e de energia .

Todos os valores experimentais foram padronizados de acordo com a relação :

$$Z_i = ( X_i - \bar{X} ) / S_x \quad (111)$$

onde  $Z_i$  = valor normalizado da variável independente ,  $X_i$  = a variável independente ,  $\bar{X}$  = o valor médio e  $S_x$  = o desvio padrão . As vantagens em se trabalhar com valores padronizados consistem em melhorar a precisão das curvas de regressão e tornar seus coeficientes comparáveis entre si .

A matriz de experimentos adotada não segue nenhum modelo clássico de planejamento experimental . Como se observa na figura 21 , a existência de um reciclo no reator de polimerização impede que os níveis das variáveis independentes sejam arbitrariamente fixados , ou seja , a seção de esgotamento da suspensão de polímero tem uma influência direta na regulagem do reator . Estes fatos devem ser levados em consideração , como será visto nos capítulos posteriores .

#### 4.7-Processamento dos dados experimentais

No tratamento dos dados obtidos foram usados três programas, a saber : Lotus 123 , Statgraphics e Nemrod . Estes aplicativos são acessíveis a microcomputadores tipo PC e compatíveis .

##### 4.7.1-Balanços de massa

A seqüência de cálculos adotada nos balanços de massa está descrita com detalhes no anexo 1 . Em linhas gerais a planilha de cálculo para os balanços de massa pode ser dividida em quatro partes , a saber :

ENSAIO	T	tres	CANO	CAVMO	CSALO	CCLOO	CBISO	CFEO
1	-0.13986	0.06607	0.53160	-0.28745	-0.04147	-0.07773	-0.61087	-0.40847
2	-1.40559	-0.98187	0.08960	-0.73439	-0.90899	0.00179	-1.50941	-1.86155
3	1.34685	-1.04237	0.40939	-0.47370	0.73209	-1.59653	0.21138	-0.54691
4	-1.38462	1.54284	0.16001	1.31517	-0.91433	-1.59740	0.20487	-0.55503
5	1.31469	1.21073	-0.80564	0.80340	0.51573	-0.45525	-1.55368	-2.11800
6	0.02797	0.09168	0.42174	-0.43801	-0.04570	-0.07480	-0.55292	-0.41215
7	-1.51748	-1.02820	2.07452	2.72159	1.49565	-0.74389	1.15638	0.54882
8	1.53846	-1.38909	1.02592	1.86283	-0.75871	0.76632	-1.27739	-1.43923
9	-1.45455	1.29338	1.29037	-0.55206	1.14161	0.66374	-1.33418	-1.47788
10	1.27273	1.31308	0.86301	-0.77291	-0.77312	-1.14048	-0.19961	0.10030
11	0.03497	-0.00218	0.25814	-0.35978	-0.07709	-0.14501	-0.87972	-0.49294
12	-1.20280	-0.94314	-0.15744	1.02815	0.75829	1.64869	-1.14989	-0.96070
13	1.36364	-0.92012	-0.14791	0.95703	-0.89780	-0.45802	0.70073	0.88264
14	-1.42657	1.23304	-1.19082	-1.07646	0.44607	-1.02478	1.01604	0.19317
15	1.33566	1.65711	-1.37886	-1.34168	-0.97898	1.19165	-1.27677	-1.21232
16	-0.00699	0.18946	0.57984	-0.34357	-0.02152	0.04417	-0.45642	-0.31828
17	1.86014	-1.13937	3.22826	0.10782	-0.65968	0.64173	2.12657	2.24085
18	1.45455	-0.94408	1.29974	-0.66895	1.29863	3.02199	-0.91173	-0.20342
19	-1.46853	1.26822	0.57761	1.13387	-0.78302	2.54920	-0.98926	-0.48849
20	1.20280	1.98170	0.63479	0.84601	1.36059	0.48094	0.54682	2.05303
21	-0.01399	0.16743	-0.12364	-0.56541	-0.06599	0.42494	-0.55771	0.22975
22	-0.06993	0.02016	0.11981	-0.37592	2.66453	0.28975	-0.53946	0.17397
23	-0.13986	0.00808	-0.12382	-0.54352	2.50310	0.99266	-0.28226	0.81616
24	-0.15385	-0.81465	-0.51590	-0.37134	-0.71506	-0.89404	0.62552	0.20753
25	-1.49650	-0.77886	0.20809	1.38802	-0.15512	-0.13292	1.42636	1.61977
26	0.18881	-0.74160	-1.29465	0.67427	-0.90708	-0.43493	0.42071	1.00519
27	0.75524	-0.50699	-0.91684	-1.76979	-1.11880	0.20644	0.84621	0.87778
28	0.16783	-0.81154	-0.44614	-0.29159	-0.71534	-0.85981	0.55211	0.29017
29	-0.39860	-1.03293	-0.57855	-0.19891	-0.08704	-1.04674	0.77417	-0.26848
30	-0.06294	-0.77856	-0.53464	-0.23673	-0.03806	-0.27589	1.49089	1.09137
31	0.04196	0.86900	-0.64831	-0.35051	-1.83153	0.00574	-1.10551	-1.08790
32	-0.02797	0.70756	-0.45254	-0.30209	-1.83153	-0.05483	0.80041	0.96955
33	-0.27972	-0.75849	-0.36278	-0.25382	-0.70645	-0.79009	0.75044	0.31273
34	-1.19580	0.36357	-1.85542	0.57237	-0.48194	-0.34973	-0.21633	-0.18797
35	-0.03497	-0.86683	-1.26838	-1.50188	-1.06337	-0.78397	2.13851	0.25573
36	-0.02797	0.66263	-0.46675	1.66398	-1.83153	-0.01018	-0.50705	0.17901
37	0.02797	0.83850	-0.50241	-1.26533	-1.83153	0.01768	0.12215	-0.00968

Tab. 9 - Matriz de experimentos adotada , onde T = temperatura , tres = tempode residência e CANO , CAVMO , CSALO , CCLOO , CBISO , CFEO são , respectivamente , as concentrações de acrilonitrila , acetato de vinila , Sal 69 , clorato , bissulfito e Fe<sup>2+</sup> na entrada do reator .

#### Parte I - Dados de entrada no reator

##### 1) Monômeros novos no pré-misturador :

Nesta parte da planilha estão as vazões volumétricas de acrilonitrila , acetato de vinila , solução de Sal 69 e água

desmineralizada que estão participando pela primeira vez da reação de polimerização . São introduzidas também as temperaturas destas correntes e a concentração da solução de Sal 69 .

2) Monómeros reciclados no pré-misturador :

Esta corrente é composta por uma fase orgânica , formada essencialmente por acrilonitrila e acetato de vinila não reagidos , e por uma fase inorgânica constituída na sua maioria por água contendo acrilonitrila e acetato de vinila em solução .

É introduzida a vazão volumétrica dos reciclados , sua temperatura , a proporção entre as fases orgânica e inorgânica e as composições de acrilonitrila , acetato de vinila , Sal 69 e bissulfito de sódio em cada uma das fases .

3) Catalisadores no reator :

Neste ponto da planilha são introduzidas as vazões volumétricas das soluções de clorato de potássio e de bissulfito de sódio , suas temperaturas e concentrações .

Parte II - Dados de saída do reator

4) Suspensão esgotada :

A suspensão esgotada contém polímero , água , resíduos de catalisador e traços de acrilonitrila , acetato de vinila e Sal 69 que não foram recuperados pelo sistema de esgotamento . Neste ponto da planilha são introduzidas a vazão mássica de suspensão esgotada , sua temperatura e as concentrações de acrilonitrila , acetato de vinila e Sal 69 .

Parte III - Dados sobre o polímero , troca térmica e cálculos de conversões

5) Concentrações e conversões :

Esta parte da planilha de balanço de massa realiza os cálculos das conversões de acrilonitrila , do acetato de vinila , do Sal 69 e da conversão molar média .

6) Polímero :

São introduzidos dados de viscosidade intrínseca , massa molecular ponderal média , granulometria da suspensão esgotada e pH da suspensão esgotada .

7) Refrigeração e troca térmica :

Este item da planilha será analisado em 4.7.2 .

Parte IV - Cálculo das taxas de consumo dos monômeros e das composições mássicas e molares dos terpolímeros produzidos

8) Concentrações dos monômeros e catalisadores na entrada e saída do reator :

Nesta parte da planilha todos os componentes que entram e saem do reator têm suas concentrações molares calculadas com relação à corrente de água total que entra no reator . Com isto , a fronteira de estudo passa a ser somente o reator , os demais equipamentos periféricos ao reator não são levados em consideração nos cálculos subseqüentes .

9) Taxas de reação :

As taxas de consumo de acrilonitrila , acetato de vinila e Sal 69 são calculadas a partir das concentrações destes monômeros na entrada e saída do reator , levando em consideração o tempo de residência médio . A partir destes valores de taxas de consumo de monômeros chega-se à taxa de polimerização .

10) Composição molar do copolímero ou terpolímero :

A composição molar do copolímero ou terpolímero é calculada a partir da relação entre o número de moles consumidos de um dado monômero e o número total de moles de monômero consumidos na reação de polimerização . Trata-se pois de valores médios de composição .

11) Composição mássica do copolímero ou terpolímero :

Adota-se a mesma sistemática do item anterior , com a diferença que se usa o valor da massa produzida de copolímero ou terpolímero .

#### 4.7.2-Balanços de energia

O item 7 de planilha de cálculo , vide anexo 1 , trata do balanço de energia ao longo do reator . Tem-se a vazão mássica da solução de álcool/água , usada como fluido refrigerante , além das suas temperaturas de entrada e saída no reator . As demais propriedades desta solução refrigerante são calculadas em função da temperatura .

A partir do conhecimento da quantidade de energia trocada pela solução de álcool/água e da quantidade produzida de polímero

ou de moles de monómero consumida chega-se à entalpia global da polimerização base mássica ou base molar respectivamente .

#### 4.7.3-Cálculo das variáveis de resposta

No anexo 2 tem-se um exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e energia referentes ao ensaio 311 . A partir dos vários balanços de massa e energia são calculadas as variáveis de resposta como segue :

a) Taxa molar de consumo de acrilonitrila ( RAN ) :

$$RAN = ( CANS - CANO ) / tres \quad ( 112 )$$

onde [ RAN ] = (  $gmol_{AN} / l_{H_2O} * min$  ) e tres ( min ) = tempo médio de residência .

b) Taxa molar de consumo de acetato de vinila ( RAVM ) :

$$RAVM = ( CAVMS - CAVMO ) / tres \quad ( 113 )$$

onde [ RAVM ] = (  $gmol_{AVM} / l_{H_2O} * min$  ) .

c) Taxa molar de consumo de Sal 69 ( RSAL ) :

$$RSAL = ( CSALS - CSALO ) / tres \quad ( 114 )$$

onde [ RSAL ] = (  $gmol_{SAL} / l_{H_2O} * min$  ) .

d) Taxa de polimerização ( RP ) :

$$RP = - RAN - RAVM - RSAL \quad ( 115 )$$

onde [ RP ] = (  $gmol_{MON} / l_{H_2O} * min$  ) .

e) Massa molecular ponderal média ( MW ) :

$$MW = ( [ \eta ] / 2.43 * 10^{-4} )^{(1/0.75)} \quad ( 116 )$$

onde  $[ MW ] = ( g_{POL} / g_{mol_{POL}} )$  . O valor da massa molecular ponderal média é calculado a partir da equação de Cleland e Stockmayer .

f) Fração molar de acrilonitrila no terpolímero ( FMOLAN ) :

$$FMOLAN = RAN / ( RAN + RAVM + RSAL ) \quad ( 117 )$$

g) Fração molar de acetato de vinila no terpolímero ( FMOLAVM ) :

$$FMOLAVM = RAVM / ( RAN + RAVM + RSAL ) \quad ( 118 )$$

h) Fração molar de Sal 69 no terpolímero ( FMOLSAL ) :

$$FMOLSAL = RSAL / ( RAN + RAVM + RSAL ) \quad ( 119 )$$

i) Granulometria da suspensão de polímero ( GRANU ) :

A granulometria da suspensão de polímero é medida diretamente como indicado em 4.5.17 , onde  $[ GRANU ] = ( \mu m )$  .

j) Produtividade do reator piloto ( PROD ) :

$$PROD = m_{MON} * \theta \quad ( 120 )$$

onde  $m_{MON}$  (  $kg_{MON} / h$  ) = vazão mássica total de monômeros na entrada do reator ,  $\theta$  (  $kg_{POL} / kg_{MON}$  ) = conversão ponderada mássica de monômero em polímero e  $[ PROD ] = kg_{POL} / h$  . Os valores de  $m_{MON}$  e  $\theta$  são calculados a partir das planilhas de balanço de massa e de energia .

#### 4.7.4-Verificação da qualidade de um modelo de regressão

Os valores das variáveis independentes e das variáveis de resposta para todos os 185 balanços de massa e de energia , correspondendo às 37 condições experimentais ensaiadas , foram padronizados de acordo com a relação :

$$Z_i = (X_i - \bar{X}) / S_x \quad ( 121 )$$

A padronização dos valores experimentais oferece as seguintes vantagens , segundo Domenech (60) : 1 ) remove a unidade de medida das variáveis , 2 ) facilita a interpretação dos coeficientes estimados do modelo e 3 ) facilita os cálculos e melhora a precisão das estimativas dos coeficientes .

O estudo da qualidade de um modelo de regressão é baseado em dois pontos : 1 ) qualidade do ajuste e 2 ) variáveis que devem ser incluídas no modelo .

1) A qualidade do ajuste é verificada pelos coeficientes de determinação múltipla (  $R^2$  ) e de determinação múltipla ajustada (  $R^2$  adj. ) . O significado de  $R^2$  e de  $R^2$  adj. é dado a seguir :

$$R^2 = \frac{\text{Variação explicada pelo modelo}}{\text{Variação total}} = \frac{\text{S.Q. regressão}}{\text{S.Q. total}}$$

$$R^2 \text{ adj.} = \frac{\text{Variação explicada pelo modelo}}{\text{Variação total} * \text{variáveis no modelo}}$$

$$R^2 \text{ adj.} = 1 - \frac{n - 1}{n - p} * ( 1 - R^2 )$$

A diferença entre ambos os coeficientes é que o  $R^2$  adj. leva em conta o número de variáveis incluídas no modelo . O valor deste último coeficiente de determinação pode diminuir se são agregadas variáveis independentes que não produzem um aumento em  $R^2$  , que compense a diminuição dos graus de liberdade .

O critério de distinção entre uma equação de regressão que tenha algum sentido físico e um artefato matemático, totalmente irreal é baseado na evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis que compõe o modelo testado . Observa-se que reduzindo o número de variáveis no modelo , o valor de  $R^2$  adj. vai diminuído . Porém , para um dado número de variáveis no modelo ocorre uma

redução brusca em  $R^2$  adj. . Neste ponto encontra-se o compromisso entre o máximo de informação fenomenológica passível de ser extraída do modelo e o número mínimo de variáveis incorporadas na equação do modelo . Este critério foi o adotado como o mais importante .

2) Em seguida vem a avaliação da influência das variáveis independentes , que é feita de duas maneiras : ou de forma conjunta ou individual , todas derivadas da análise da variância para a regressão .

a. Avaliação conjunta de todas as variáveis :

$$F_{\alpha} = \frac{\text{Q.M. regressão}}{\text{Q.M. erro}} = \frac{\text{Variação ponderada da regressão}}{\text{Variação ponderada do erro}}$$

com  $F_{\alpha}$  o maior possível para obter-se nível de significância  $p \leq 0.05$  .

b. Avaliação individual das variáveis (teste "t" marginal ) :

$$t_{\alpha} = \frac{\text{Efeito da variável}}{\text{Erro padrão do efeito}} = \frac{b_i}{S_{b_i}} = \frac{\text{coeficiente}}{\text{erro padrão}}$$

com  $t_{\alpha}$  o maior possível para obter-se nível de significância  $p \leq 0.05$  .

c. Fatores de inflação ( FI ) :

Os FI indicam se uma dada matriz de experimentos é adequada ou não ao modelo que está sendo empregado para representar um dado fenômeno . Interessa obter valores de FI mais próximos possível de 1 . Valores superiores a 3 começam a indicar planejamento deficiente .

$$FI(x_i) = \frac{1}{1 - R_i^2}$$

onde  $R_i^2$  = coeficiente de determinação múltipla da regressão entre  $x_i$  , considerada como variável dependente , e as outras variáveis

independentes :

$$x_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_{i-1} x_{i,i-1} + \beta_{i+1} x_{i,i+1} + \dots + \beta_{p-1} x_{i,p-1} + \varepsilon$$

d. Soma extra de quadrados :

Redução na S.Q. do erro , quando uma ou mais variáveis independentes são incluídas ao modelo dado em que outras variáveis já estão incluídas .

$$F_{\alpha} = \frac{\text{Q.M.}(x_i)}{\text{Q.M. erro}} = \frac{\text{Variação ponderada de } x_i}{\text{Variação ponderada do erro}}$$

com  $F_{\alpha}$  o maior possível para obter-se nível de significância  $p \leq 0.05$  .

e. Dependência entre modelo e as observações experimentais :

$$DFITSI \geq 2 * \left( \frac{p}{n-p} \right)^{1/2} \quad ( 122 )$$

$$DFITSI \geq 2 * \left( \frac{p}{n} \right)^{1/2} \quad ( 123 )$$

A equação 123 é a adotada pelo aplicativo Statgraphics , onde  $p$  = número de parâmetros incluindo a constante e  $n$  = número de observações . Este critério indica a existência de pontos experimentais influentes no modelo de regressão e que devem ser observados com atenção .

f. Gráfico de resíduos :

Deve apresentar uma distribuição aleatória dos resíduos em torno do valor zero .

$$e = y - \hat{y}$$

g. Intervalos de confiança dos coeficientes estimados :

Como não é possível trabalhar com toda a população , ou seja , usam-se sempre amostragens , não se tem acesso aos

coeficientes  $\beta_0$  ,  $\beta_1$  ,  $\beta_2$  ,  $\beta_1$  da equação de regressão que descreve a população . O que se obtém então são estimativas destes coeficientes  $b_0$  ,  $b_1$  ,  $b_2$  ,  $b_1$  com os respectivos intervalos de confiança para um dado nível de significância .

Todos estes critérios devem ser verificados em conjunto , para que se possa ter uma idéia clara da qualidade do modelo de regressão , como ferramenta na compreensão dos fenômenos envolvidos na terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila . Outros autores que também estudam análise estatística de dados são Cordeiro e Paula (61) , Johnson e Wichern (62) , Box et alii (63) , Hines e Montgomery (64) , Montgomery (65) , Rickmers e Todd (66) , entre outros .

## 5-Resultados e discussão

### 5.1-Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas diversas etapas do trabalho assim como sua discussão . As variáveis de resposta são comparadas com dados de literatura , quando existem valores disponíveis . Os critérios para o estudo da qualidade dos modelos de regressão são apresentados e discutidos .

### 5.2-Condições experimentais

Na tabela 9 , apresentada em 4.6 , estão os valores padronizados das variáveis independentes , a saber : a temperatura da reação " T " ( °C ) , o tempo de residência médio " tres " ( min ) , a concentração molar de acrilonitrila na entrada do reator " CANO " (  $\text{gmol}_{\text{AN}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$  ) , a concentração molar de acetato de vinila na entrada do reator " CAVMO " (  $\text{gmol}_{\text{AVM}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$  ) , a concentração molar de Sal 69 na entrada do reator " CSALO " (  $\text{gmol}_{\text{SAL}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$  ) , a concentração molar de clorato de potássio na entrada do reator " CCLOO " (  $\text{gmol}_{\text{CLO}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$  ) , a concentração molar de bissulfito de sódio na entrada do reator " CBISO " (  $\text{gmol}_{\text{BIS}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$  ) e a concentração molar de "  $\text{Fe}^{2+}$  " na entrada do reator (  $\text{gmol}_{\text{Fe}}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$  ) . Estes valores foram calculados na entrada do reator visando centrar o foco de estudo somente no reator .

### 5.3-Resultados

Os ensaios preconizados na matriz de experimentos da tabela 9 foram realizados segundo o procedimento descrito em 4.4 . Como critério de estabilização da reação de terpolimerização , foi adotada a constância no teor de bissulfito na fase orgânica dos monômeros reciclados no reator .

No anexo 3 estão os valores médios padronizados das variáveis independentes e das variáveis de resposta para os 37 ensaios realizados . No anexo 4 estão os valores correspondentes aos 185 balanços de massa e energia para os 37 ensaios realizados no Piloto de Polimerização . Os valores são apresentados somente na forma padronizada também para preservar o processo industrial da Rhodia S/A . Notar que caso tivesse sido adotada uma matriz de experimentos totalmente hierarquizada , teriam sido necessários  $3^8 = 6561$  ensaios .

Os balanços de massa e de energia foram tratados com auxílio de uma planilha de cálculo Lotus 123 , como indicado nos anexos 1 e 2 . Para cada ensaio foram realizados 5 balanços de massa e 5 balanços de energia . Para a análise de regressão entre as variáveis independentes e de resposta foram usados os valores médios dos balanços de massa e de energia para cada ensaio . O suporte estatístico foi fornecido pelos aplicativos Statgraphics e Nemrod . No anexo 5 estão todas as análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes . No mesmo anexo encontram-se os parâmetros de qualidade dos vários modelos de regressão adotados .

### 5.4-Equações de regressão entre as variáveis de resposta e as variáveis independentes

Na tabela 10 são apresentados os coeficientes dos modelos de regressão obtidos e os valores de  $R^2$  adj. . Nas colunas têm-se as variáveis de resposta e nas linhas , as variáveis independentes e suas interações . Para a discussão destes resultados e sua comparação com dados de literatura , as variáveis de resposta foram agrupadas em função da similaridade da informação tratada .

Tab. 10 - Coeficientes dos modelos de regressão obtidos e respectivos valores de  $R^2$  adj. .

	I	RAN	RAVM	RSAL	RP	MW	FMOLAN	FMOLAVM	FMOLSAL	GRANU	PROD	I
CONSTANTE	I	-0.000073	-0.000096	0.030705	0.000049	-0.316536	-0.000843	-0.003341	-0.061534	-0.275720	-0.001286	I
tres	I	0.692710	0.288866		-0.695427						-0.802194	I
CANO	I	-0.619138			0.613142		0.421867	-0.428083			0.472265	I
CAVM0	I		-0.902344			0.453840	-1.011008	1.011341		0.479638		I
CSALO	I			-0.829109					0.868393			I
CFE0	I					-0.649222						I
CFE0^2	I					0.330543						I
CSALO*CBISO	I									0.411723		I
CBISO*CFE0	I									0.413596		I
CANO*CSALO*CCL00	I			-0.309237					0.248272			I
R^2 adj.	I	0.955	0.929	0.883	0.950	0.802	0.922	0.924	0.883	0.729	0.934	I

5.4.1-Taxas molares de consumo da acrilonitrila ( RAN ) , do acetato de vinila ( RAVM ) e Sal 69 ( RSAL ) e taxa de polimerização ( RP )

5.4.1.1-Taxa molar de consumo da acrilonitrila (RAN)

Na tabela 11 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de RAN e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Tab.11 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para RAN

Variáveis	Presença no modelo					
	sim	sim	sim	sim	sim	sim
tres	sim	sim	sim	sim	sim	sim
CANO	sim	sim	sim	sim	sim	não
tres*CANO	sim	sim	sim	não	não	não
T*CANO*CSALO	sim	sim	não	não	não	não
tres*CANO*CFEO	sim	sim	sim	sim	não	não
CAVMO*CSALO*CBISO	sim	não	não	não	não	não
$R^2$ adj.	0.980	0.976	0.973	0.966	0.954	0.587
N. variáveis no modelo	6	5	4	3	2	1

Na figura 26 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa muito bem o consumo da acrilonitrila . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (124) .

$$RAN = - 0.000073 + 0.69271 * tres - 0.619138 * CANO \quad (124)$$

Na figura 27 tem-se a representação de RAN em função de tres e de CANO . Pode-se dizer que RAN aumenta à medida que CANO aumenta ou que tres diminui .

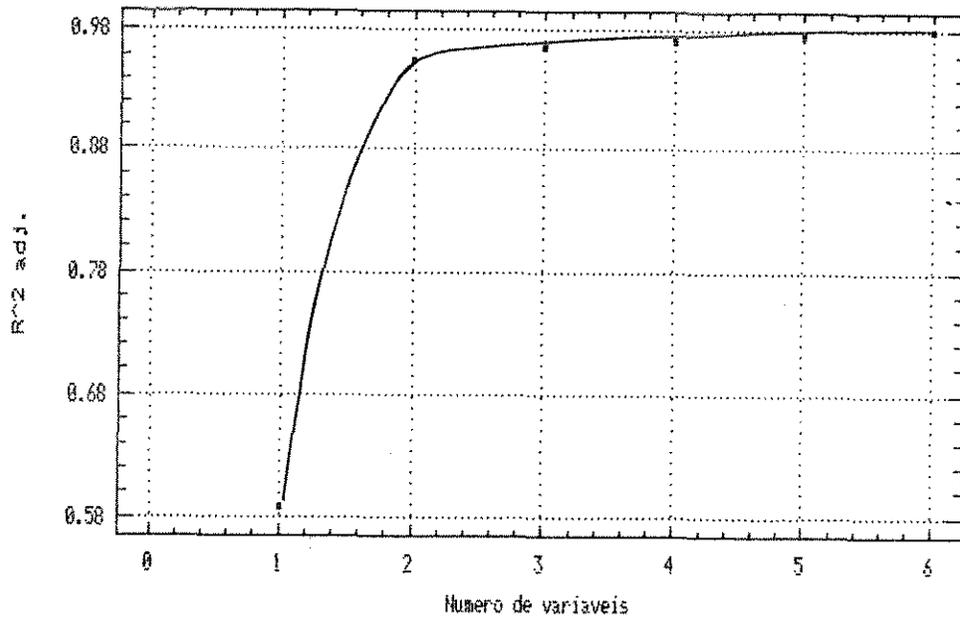


Fig. 26 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RAN .

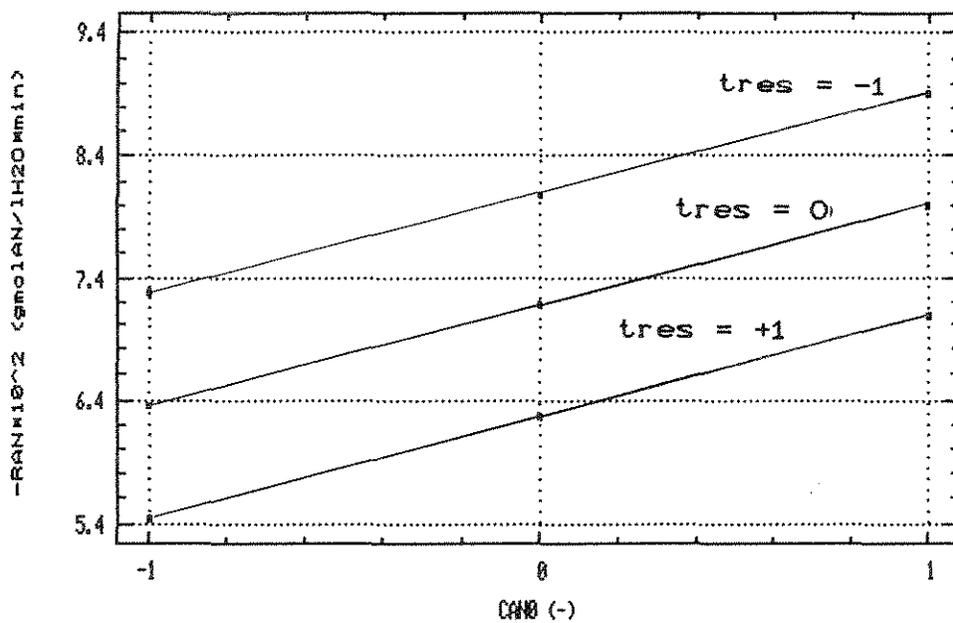


Fig. 27 - Variação de RAN em função de tres e CANO .

O resultado obtido para o comportamento de RAN está de acordo com os resultados de literatura , tanto para a homopolimerização quanto para a copolimerização da acrilonitrila . Em função da acrilonitrila ser o monômero principal , sua taxa de consumo tem o mesmo comportamento da taxa de polimerização (RP) e da produtividade do reator (PROD) .

De acordo com o trabalho de Dainton et alii (34) , a taxa de homopolimerização da acrilonitrila é diretamente proporcional à concentração de acrilonitrila , para altos valores desta concentração . Esta condição é atingida quando se explora o processo em condições próximas das praticadas na escala industrial , que é o caso do presente trabalho .

Samal et alii (38) também apresenta a mesma relação entre a taxa de homopolimerização e a concentração da acrilonitrila . Idem para o trabalho de Samal et alii (41) , assim como Chaoxiong et alii (46) .

A nível de copolimerização , os resultados experimentais obtidos neste trabalho para RAN estão de acordo com os resultados de Bero et alii (48) e Ito (49) , tanto no que diz respeito à concentração de monômeros (CANO) quanto ao tempo de residência (tres) . Os valores de RAN para o presente trabalho são da mesma ordem de grandeza , com sinal trocado , dos valores de Rp apresentados por Bero et alii (48) .

#### 5.4.1.2-Taxa molar de consumo do acetato de vinila (RAVM)

Na tabela 12 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de RAVM e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 28 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa bem o consumo do acetato de vinila . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (125) .

$$RAVM = - 0.000096 + 0.288866 * tres - 0.902344 * CAVMO \quad (125)$$

Tab.12 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para RAVM

Variáveis	Presença no modelo				
	sim	sim	sim	sim	sim
tres	sim	sim	sim	sim	sim
CAVMO	sim	sim	sim	sim	não
T*tres*CBISO	sim	sim	não	não	não
T*CANO*CSALO	sim	sim	sim	não	não
tres*CANO*CFEO	sim	não	não	não	não
$R^2$ adj.	0.945	0.942	0.939	0.929	0.852
N. variáveis no modelo	5	4	3	2	1

Na figura 29 tem-se a representação de RAVM em função de tres e de CAVMO . Pode-se dizer que RAVM aumenta à medida que CAVMO aumenta ou que tres diminui .

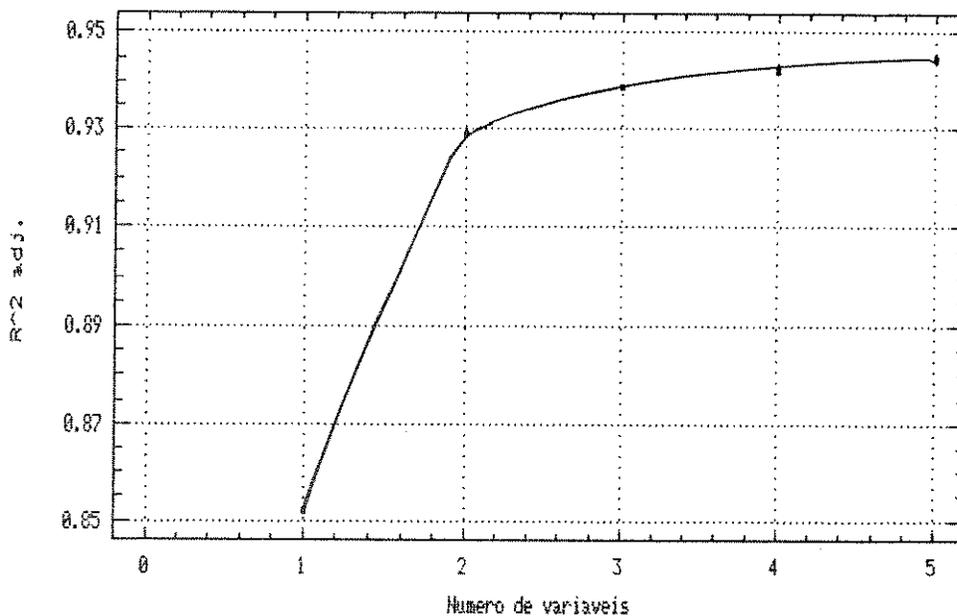


Fig. 28 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RAVM .

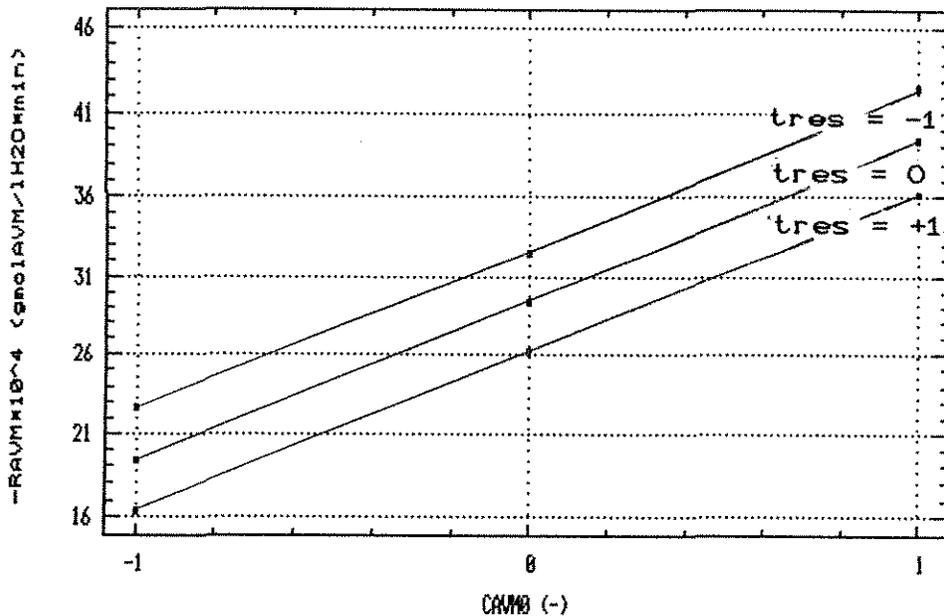


Fig. 29 - Variação de RAVM em função de tres e CAVMO .

Tanto a taxa de consumo da acrilonitrila como a taxa de consumo do acetato de vinila apresentam equações semelhantes no que diz respeito ao efeito do tempo de residência (tres) e das respectivas concentrações de monômeros (CANO e CAVMO) . Na literatura não se encontram exemplos de trabalhos que tenham se ocupado especificamente da taxa de consumo do comonômero neutro , no caso deste trabalho , o acetato de vinila . O que se encontra na literatura é o efeito do comonômero neutro na constante da taxa de polimerização no trabalho de Burliuk et alii (53) , que será objeto de discussão em 5.4.1.4 .

Comparando as figuras 27 e 29 , nota-se que a taxa de consumo da acrilonitrila é maior do que para o acetato de vinila . No anexo 2 tem-se como exemplo a planilha de cálculo com os balanços de massa e energia do ensaio 33 . Comparando as concentrações da acrilonitrila e do acetato de vinila na entrada do reator chega-se a uma proporção molar na alimentação do reator de AVM : AN de cerca de 0.048 , aplicando esta proporção à taxa de consumo da acrilonitrila do ensaio 33 ( RAN = -7.5231E-02 gmolAN/1H2O\*min) chega-se a um valor de -3.6111E-03 , que é bastante próximo do valor correspondente de RAVM = -3.0409E-03 gmolAVM/1H2O\*min .

Por sua vez a proporção molar entre acetato de vinila e acrilonitrila , ainda para o ensaio 33 , na saída do reator é 0.074 . Esta mudança de 0.048 para 0.074 entre a entrada e a saída do reator indica um consumo preferencial de acrilonitrila com relação ao acetato de vinila . Esta observação está de acordo com a literatura . Para a copolimerização da acrilonitrila (  $M_1$  ) com o acetato de vinila (  $M_2$  ) , Odian (22) indica as seguintes razões de reatividade  $r_1 = 4.2$  e  $r_2 = 0.05$  . As definições de  $r_1$  e  $r_2$  são dadas em 2.3.2.1 .

Ainda explorando o anexo 2 , pode-se observar que tanto a acrilonitrila quanto o acetato de vinila entram no reator com uma concentração acima do limite de solubilidade e saem do reator com uma concentração abaixo deste limite . Como se trata de um reator tanque constantemente agitado , pode-se supor que a concentração dos monômeros na saída é a mesma em todos os pontos no interior deste , esta hipótese é explorada por Levenspiel (69) . Portanto as difusões da acrilonitrila e do acetato de vinila devem ser processos rápidos e não devem ser as etapas determinantes da polimerização .

#### 5.4.1.3-Taxa molar de consumo do Sal 69 (RSAL)

Na tabela 13 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de RSAL e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 30 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa bem o consumo do Sal 69 . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (126) .

$$RSAL=0.030705-0.829109*CSALO-0.309237*CANO*CCLOO*CSALO \quad (126)$$

Não se encontram na literatura trabalhos que tratem da taxa de consumo do Sal 69 . Este parâmetro é importante do ponto de vista ambiental , pois como comentado em 4.7.1 o Sal 69 não reagido não é recuperado pelo sistema de esgotamento . Interessa

Tab.13 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para RSAL

Variáveis	Presença no modelo				
	sim	sim	sim	sim	sim
CSALO	sim	sim	sim	sim	sim
CCLOO	sim	sim	sim	não	não
CCLOO <sup>2</sup>	sim	não	não	não	não
tres*CBISO*CCLOO	sim	sim	não	não	não
CANO*CSALO*CCLOO	sim	sim	sim	sim	não
$R^2$ adj.	0.926	0.921	0.901	0.883	0.793
N. variáveis no modelo	5	4	3	2	1

do ponto de vista ambiental maximizar esta taxa de consumo , mantendo as características do terpolímero produzido .

O modelo de regressão selecionado para RSAL apresenta algumas diferenças com relação aos modelos de regressão de RAN e RAVM . A primeira é a ausência de tres na equação 126 . A nível de monômero o Sal 69 está totalmente solubilizado , que não é o caso da acrilonitrila e do acetato de vinila .

Outra diferença do modelo de RSAL é a presença da interação tripla CANO\*CCLOO\*CSALO . Das figuras 31 e 32 observa-se que a taxa de consumo do Sal 69 aumenta com o aumentar de CSALO . Já o comportamento de RSAL com relação a CANO e CCLOO é representado por uma superfície curva . Com isto o efeito individual de CANO em RSAL depende de CCLOO e vice-versa .

Do ponto de vista da exploração do processo industrial pode-se observar nas figuras 31 e 32 que existe uma zona de inflexão , justamente onde invertem-se as influências de CANO e CCLOO com relação a RSAL . Esta é uma região onde o processo é intrinsecamente estável , ou seja , pequenas variações nos valores de CANO e CCLOO não perturbam significativamente o valor de RSAL . O conhecimento destas regiões de estabilidade , como comentado por Garcia-Rúbio et alii (4) em 2.5.1 contribui para a manutenção da composição uniforme do copolímero e evitar o embalamamento da reação .

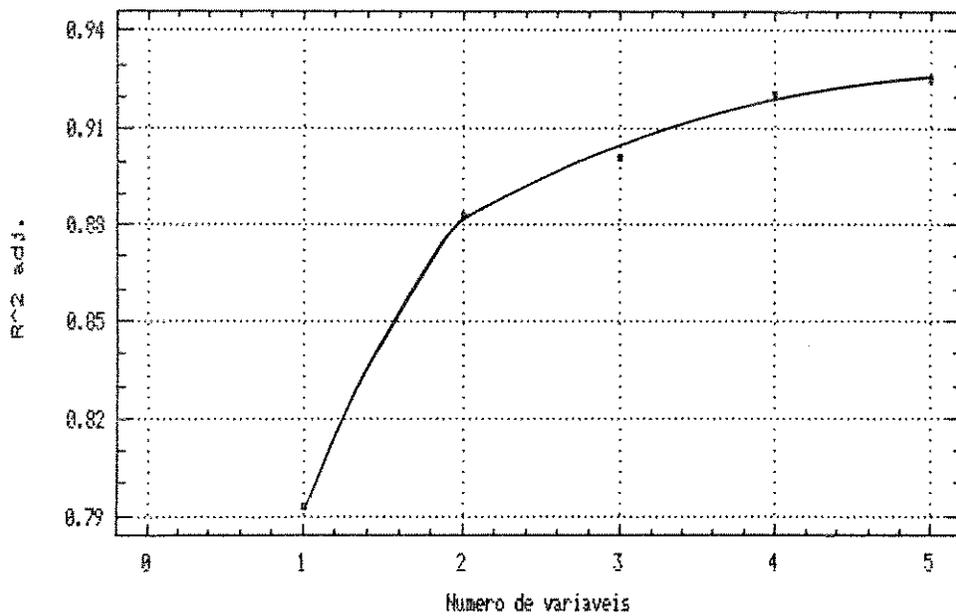


Fig. 30 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RSAL .

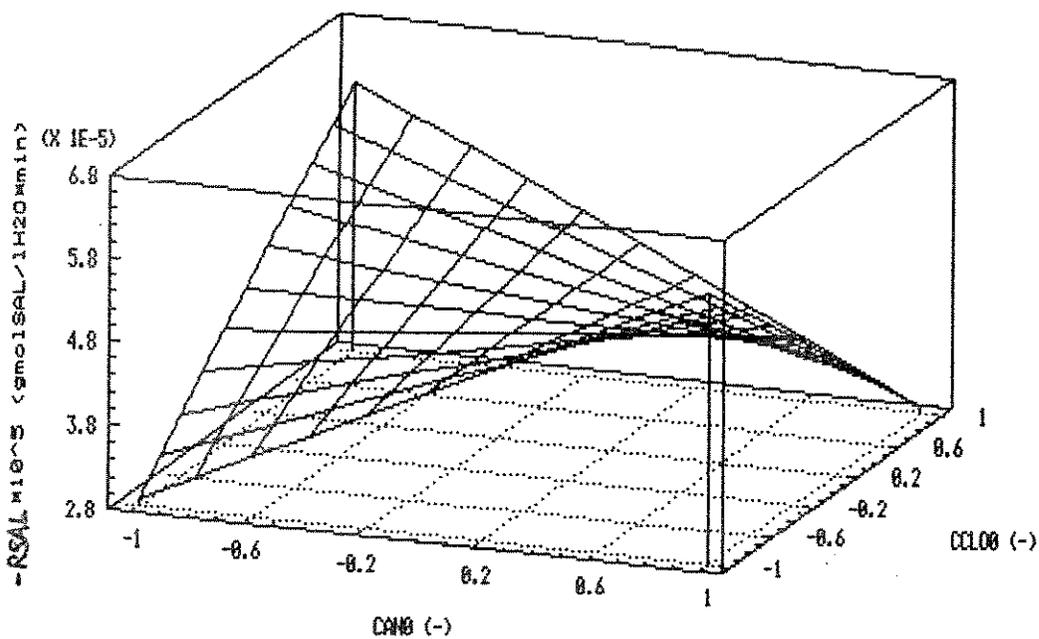


Fig. 31 - Variação de RSAL em função de CANO e CCLOO para CSALO = -1 .

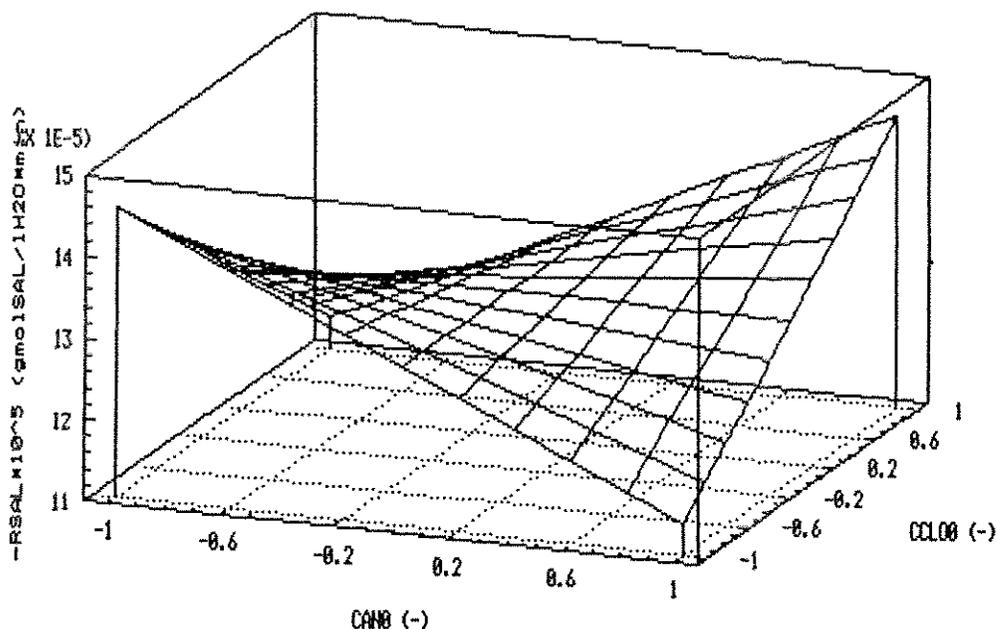


Fig. 32 - Variação de RSAL em função de CANO e CCLOO para CSALO = +1 .

#### 5.4.1.4-Taxa de polimerização (RP)

Na tabela 14 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de RP e o coeficiente de regressão ajustado ( $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 33 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa muito bem a taxa de polimerização . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (127) .

$$RP = 0.000049 - 0.695427 * tres + 0.613142 * CANO \quad (127)$$

Na figura 34 tem-se a representação de RP em função de tres e de CANO . Pode-se dizer que RP aumenta à medida que CANO aumenta ou que tres diminui .

Em função da acrilonitrila ser o componente principal dos terpolímeros e copolímeros produzidos , o comportamento de RP e

Tab.14 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para RP

Variáveis	Presença no modelo				
	sim	sim	sim	sim	sim
tres	sim	sim	sim	sim	sim
CANO	sim	sim	sim	sim	não
tres*CANO	sim	sim	não	não	não
T*tres*CCLOO	sim	não	não	não	não
tres*CANO*CFEO	sim	sim	sim	não	não
$R^2$ adj.	0.977	0.974	0.966	0.950	0.589
N. variáveis no modelo	5	4	3	2	1

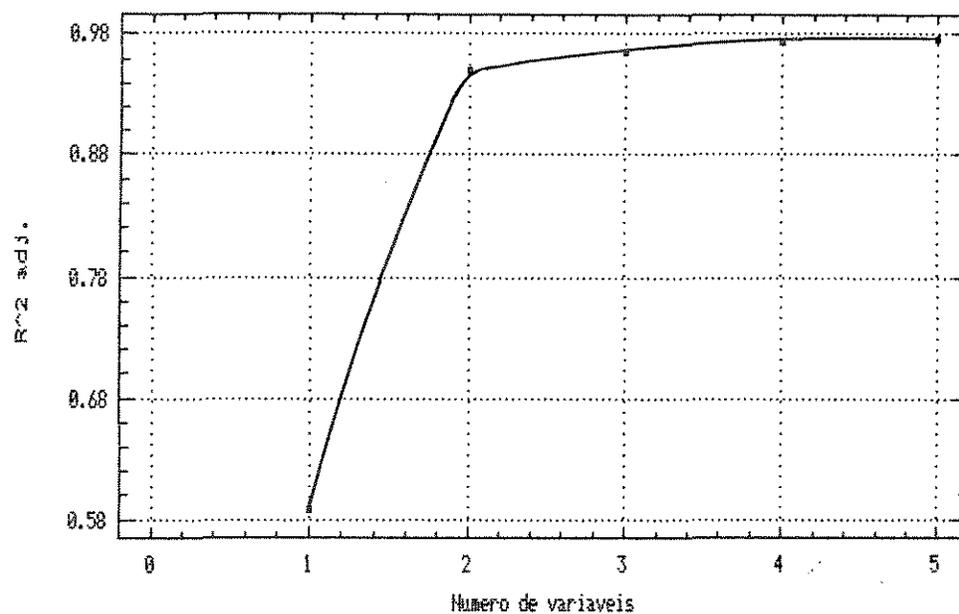


Fig. 33 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de RP .

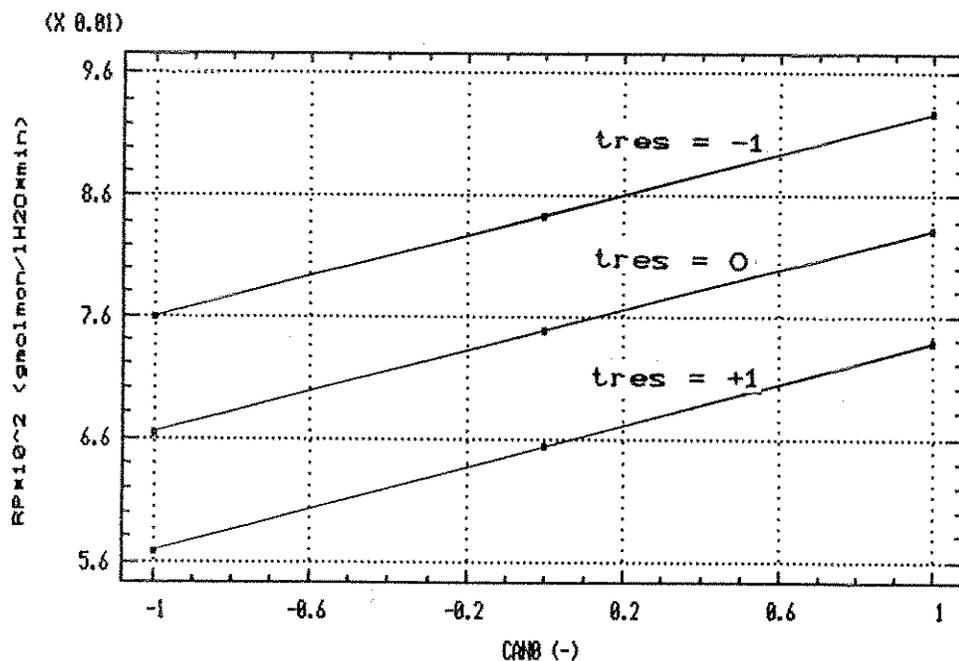


Fig. 34 - Variação de RP em função de tres e CANO .

RAN são semelhantes . Da mesma forma que RAN , os resultados de RP estão de acordo com a literatura . Vários autores , Dainton et alii (34) , Samal et alii (38) , Samal et alii (41) , Chaoxiong et alii (46) , Bero et alii (48) e Ito (49) , indicam o mesmo comportamento de  $RP \propto [M]$  , onde  $[M]$  = concentração de acrilonitrila para as homopolimerizações e  $[M]$  = concentração de monômeros no caso de copolimerizações .

No caso do presente trabalho a acrilonitrila é o componente principal tanto do terpolímero quanto do copolímero . Pode-se dizer que para o presente trabalho  $[M] \cong CANO \cong CANO + CAVMO + CSALO$  . No anexo 2 podem-se comparar os valores de  $CANO = 5.73 \text{ gmolAN/1H}_2\text{O}$  ,  $CAVMO = 0.276 \text{ gmolAVM/1H}_2\text{O}$  e  $CSALO = 0.00702 \text{ gmolSAL/1H}_2\text{O}$  .

Burliuk et alii (52) trabalharam com um terpolímero da acrilonitrila com acetato de vinila e ácido estilbeno-sulfônico . A proporção entre os comonômeros empregada foi bastante diferente do presente trabalho . A taxa de polimerização apresentou um comportamento diferente ,  $RP \propto [M]^2$  . Em outro trabalho , Burliuk et alii (53) exploraram a participação do acetato de vinila e do

ácido estilbeno-sulfônico na constante de velocidade da reação de polimerização ; são as equações 79 e 80 apresentadas em 2.4.3 . Observa-se que quanto maior a concentração de acetato de vinila ou do ácido estilbeno-sulfônico , menor será a constante da taxa de reação . Fazendo  $[M] = \text{constante}$  , RP diminuirá se a participação do acetato de vinila ou do ácido estilbeno-sulfônico aumentar . Esta informação é importante por indicar que para o sistema polimérico estudado neste trabalho , se as proporções entre os comonomeros forem muito diferentes , o comportamento verificado inicialmente de  $RP \propto \text{CANO}$  pode ser alterado para  $RP \propto (\text{CANO} + \text{CAVMO} + \text{CSALO})^2$  .

Outro trabalho bastante interessante é o de Bero et alii (48) apresentado em 2.5.3 . Para um sistema homogêneo , se a reação de terminação dos macrorradicais ocorrer por recombinação mútua ou desproporcionamento , observa-se que  $RP \propto [M]$  . Para o caso onde a terminação ocorre entre radicais primários e macrorradicais tem-se que  $RP \propto [M]^2$  .

Para o presente trabalho pode-se dizer que a reação de terminação ocorre entre macrorradicais por recombinação mútua ou desproporcionamento , pois  $RP \propto \text{CANO}$  . Este tipo de terminação indica que a mesma ocorre preferencialmente na fase aquosa , o que está de acordo com o trabalho de Ito e Plant (50) .

Já a terminação por reação entre radicais primários e macrorradicais , detectada pela proporção  $RP \propto [M]^2$  , indica que ocorre uma mudança no local da reação de polimerização , que passaria a ser na superfície das partículas de polímero . Segundo Burliuk et alii (53) este comportamento é verificado quando a proporção de acetato de vinila aumenta significativamente . Será visto em 5.4.4 que a granulometria da suspensão de polímero aumenta com o aumento de CAVMO . Este aumento de granulometria indica um favorecimento da nucleação de partículas e adsorção de radicais primários , como indicado por Frushour e Knorr (3) , propiciando a reação de terminação entre macrorradicais e radicais primários , segundo Bero et alii (48) .

#### 5.4.2-Massa molecular ponderal média (MWD)

Na tabela 15 estão as variáveis estatisticamente

significativas para o modelo de regressão de MW e o coeficiente de regressão ajustado ( $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Tab.15 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para MW .

Variáveis	Presença no modelo					
	sim	sim	sim	sim	sim	não
CAVMO	sim	sim	sim	sim	sim	não
CFEO	sim	sim	sim	sim	sim	não
CBISO <sup>2</sup>	sim	sim	não	não	não	não
CFEO <sup>2</sup>	sim	sim	sim	sim	não	não
CAVMO*CBISO*CFEO	sim	não	não	não	não	não
CSALO	sim	sim	sim	não	não	não
$R^2$ adj.	0.922	0.901	0.875	0.802	0.607	0.319
N. variáveis no modelo	6	5	4	3	2	1

Na figura 35 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Neste caso o modelo com 3 variáveis é o mais simples e representa satisfatoriamente a massa molecular ponderal média dos terpolímeros e copolímeros da acrilonitrila produzidos . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (128) .

$$MW = -0.316536 + 0.45384 * CAVMO - 0.649222 * CFEO + 0.330543 * CFEO^2 \quad (128)$$

Na figura 36 tem-se a representação de MW em função de CAVMO e de CFEO . Pode-se dizer que MW aumenta à medida que CAVMO aumenta ou que CFEO diminui . Em função da presença de CFEO na equação 124 pode-se dizer que a reação de iniciação é importante para a massa molecular ponderal média .

A partir dos trabalhos de Fritsche e Ulbricht (67) e (68) e Bard (32) tem-se o seguinte mecanismo provável para as reações de iniciação :



Dainton et alii (34) mencionam que alguns radicais poliméricos podem ser destruídos pela reação :



onde  $\text{R}_n^*$  = radical polimérico e  $\text{P}_n$  = polímero inerte . Nesta reação existe a regeneração da dupla ligação na extremidade da cadeia polimérica .

Segundo Frushour e Knorr (3) e Peebles et alii (35) , existe a possibilidade de ocorrer a seguinte reação de transferência :



onde  $\text{HSO}_3^-$  = ânion bissulfito na fase aquosa ,  $\text{P}_n\text{H}$  = polímero inerte e  $\text{SO}_3^{\cdot -}$  = radical primário na fase aquosa .

Não se encontram na literatura trabalhos que relacionem a massa molecular ponderal média com os parâmetros de entrada do reator . Jayakrishnan et alii (43) apresentam na expressão (68) o grau numérico médio de polimerização da acrilonitrila . Observam-se as seguintes relações :  $\bar{P}_n \propto [\text{M}]^{0.5}$  e  $\bar{P}_n \propto [\text{I}]^{-0.5}$  .

Chaoxiong et alii (46) obtiveram uma relação para a massa molecular numérica média para homopolimerização da acrilonitrila , trata-se da fórmula (73) . Tem-se que  $\bar{M}_n \propto [\text{AN}]$  e  $\bar{M}_n \propto 1/[\text{I}]$  .

Bero et alii (48) obtiveram uma equação para o grau de polimerização numérico médio para reações de copolimerização da acrilonitrila , vide equação (97) . Deste trabalho tem-se que  $\bar{M}_n \propto [\text{M}]$  e  $\bar{M}_n \propto [\text{I}]^{-0.5}$  .

A massa molecular numérica média é diretamente proporcional à concentração de acrilonitrila ou de monómeros totais e inversamente proporcional à concentração de iniciadores .

No caso da massa molecular ponderal média (MWD) , seu comportamento com relação aos iniciadores está de acordo com a literatura , ou seja ,  $\text{MW} \propto \text{CFEO}^{-1}$  . No esquema proposto para as

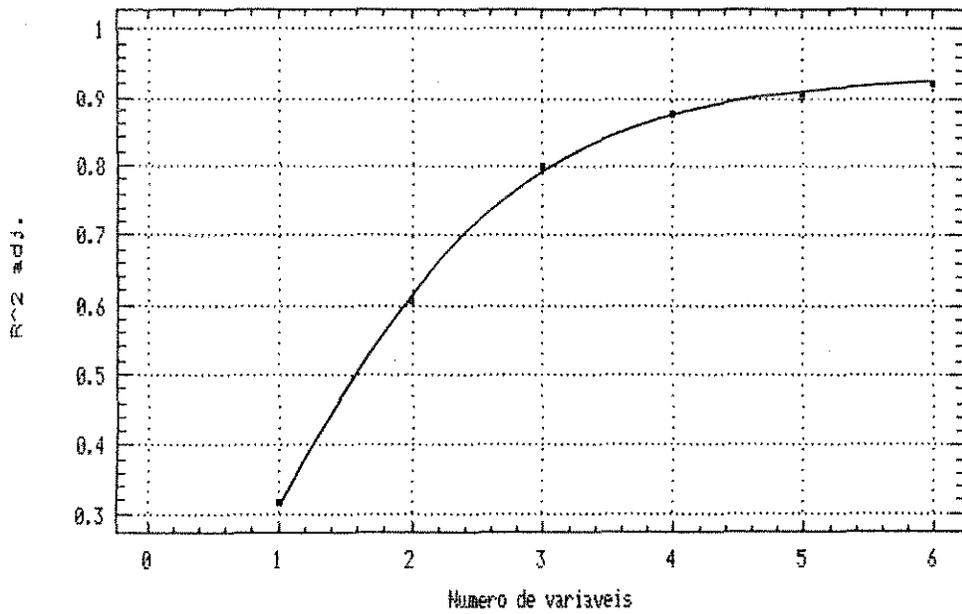


Fig. 35 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de MW .

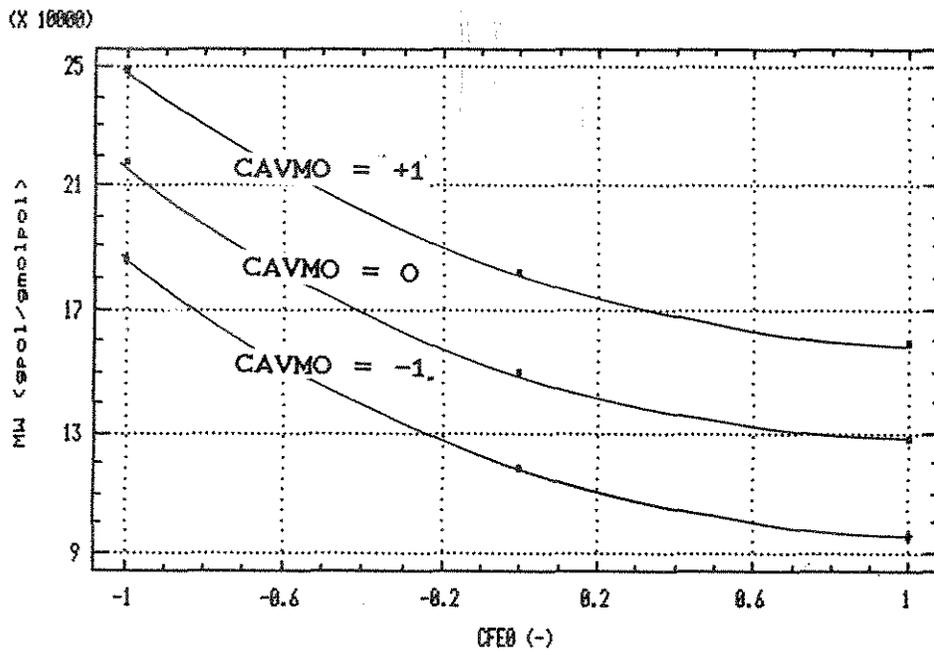


Fig. 36 - Variação de MW em função de CAVMO e CFE0 .

reações de iniciação o clorato , o bissulfito e o ferro reagem em proporções estequiométricas . No anexo 2 têm-se as concentrações de iniciadores na entrada do reator para o ensaio 33 , a saber ,  $CBISO = 8.89E-02 \text{ gmolBIS/1H}_2\text{O}$  ,  $CCLOO = 8.44E-03 \text{ gmolCLO/1H}_2\text{O}$  e  $CFEO = 3.95E-05 \text{ gmolFe}^{2+}/1\text{H}_2\text{O}$  . Como a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é a menor dos componentes do sistema redox , é este teor de  $\text{Fe}^{2+}$  que controla a geração de radicais primários . Portanto , aumentando o teor de  $\text{Fe}^{2+}$  , aumenta-se o número de radicais primários disponíveis para reagir com os monômeros disponíveis na fase aquosa , daí o efeito de redução na massa molecular ponderal média identificada neste trabalho .

Quanto à influência do acetato de vinila na massa molecular ponderal média não se encontra na literatura nenhuma informação a respeito . O fato de MW aumentar com o valor de CAVMO deve estar ligado ao aumento de granulometria , como será visto em 5.4.4 . Frushour e Knorr (3) descrevem como ocorre a absorção de radicais oligoméricos pelas partículas de polímero . A reação de polimerização prosseguiria no interior da partícula de polímero , como descrito por Dainton et alii (34) , entre o radical polimérico ocluso e monômeros dissolvidos em seu interior . Este processo dificulta por sua vez as reações de terminação , propiciando o aumento da massa molecular do polímero .

O conhecimento de  $\bar{M}_w$  , como discutido em 2.2.2.2 , é importante por possibilitar o cálculo de parâmetros tais como o raio de giro e o segundo coeficiente de virial , que serão empregados nas etapas posteriores do processamento dos terpolímeros e copolímeros , quando da sua dissolução .

5.4.3-Frações molares de acrilonitrila ( FMOLAN ) , acetato de vinila ( FMOLAVM ) e SAL 69 ( FMOLSAL ) no polímero

5.4.3.1-Fração molar de acrilonitrila no polímero ( FMOLAN )

Na tabela 16 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de FMOLAN e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2 \text{ adj.}$  ) para cada conjunto

de variáveis .

Na figura 37 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa muito bem a fração molar da acrilonitrila no terpolímero ou copolímero produzido . O modelo de regressão

Tab.16 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para FMOLAN

Variáveis	Presença no modelo					
	sim	sim	sim	sim	sim	sim
CAVMO	sim	sim	sim	sim	sim	sim
tres	sim	não	não	não	não	não
CANO	sim	sim	sim	sim	sim	não
CCL00	sim	sim	não	não	não	não
CFEO	sim	sim	sim	não	não	não
CANO*CAVMO	sim	sim	sim	sim	não	não
$R^2$ adj.	0.985	0.983	0.978	0.969	0.922	0.764
N. variáveis no modelo	6	5	4	3	2	1

adotado é representado pela equação (129) .

$$FMOLAN = -0.000843 - 1.011008 * CAVMO + 0.421867 * CANO \quad (129)$$

Na figura 38 tem-se a representação de FMOLAN em função de CANO e de CAVMO . Pode-se dizer que FMOLAN aumenta à medida que CANO aumenta ou que CAVMO diminui . Esta relação indica que existe uma competição entre a acrilonitrila e o acetato de vinila pelos radicais disponíveis .

Não se encontram na literatura trabalhos que descrevam a composição de terpolímeros e copolímeros da acrilonitrila em função dos parâmetros na entrada do reator . Bero et alii (48) , como descrito em 2.5.3 , trabalharam com a copolimerização da acrilonitrila e acetato de vinila . Estes autores chegaram a uma relação entre as frações molares dos substratos  $X_1$  e  $X_2$  na entrada

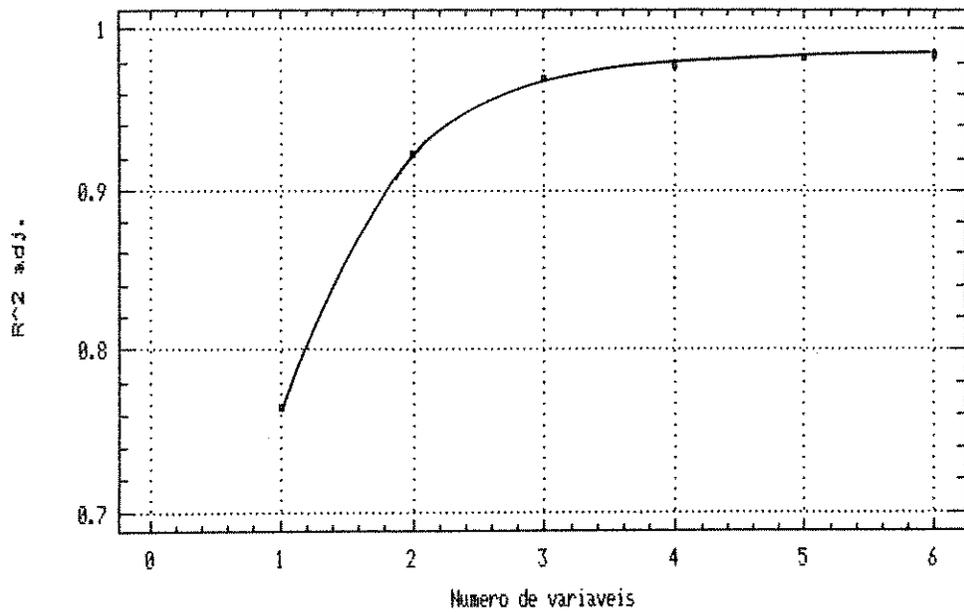


Fig. 37 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de FMOLAN .

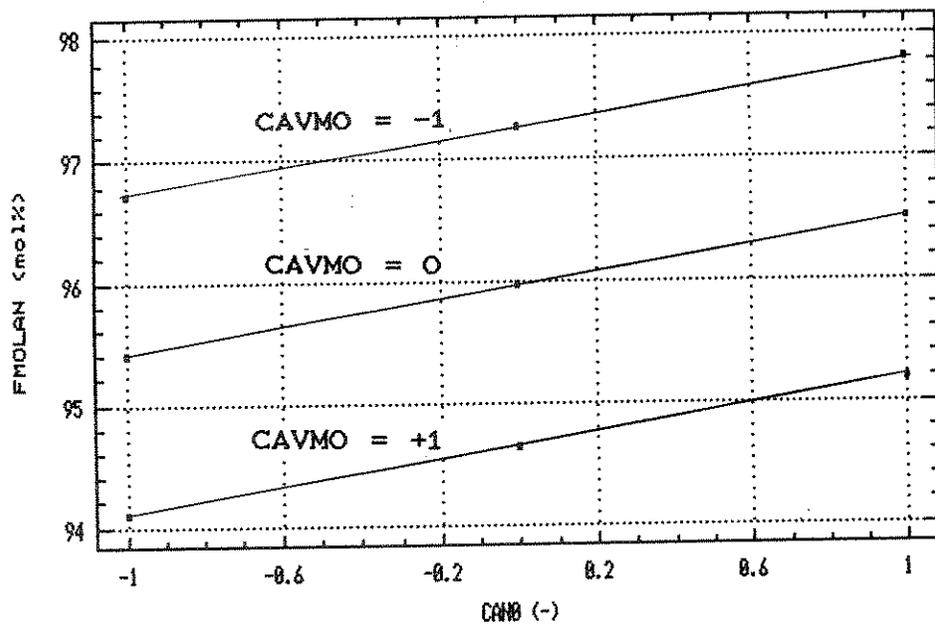


Fig. 38 - Variação de FMOLAN em função de CANO e CAVMO .

do reator , com as frações molares dos substratos  $F_1$  e  $F_2$  no copolímero na saída do reator , vide equação (98) . Porém o uso desta relação é limitado pois implica no conhecimento prévio do grau de conversão (p) . Por outro lado a dedução desta fórmula foi feita para copolimerizações em solução , que de acordo com Bero et alii (48) poderia ser usada para copolimerizações em suspensão .

Do ponto de vista do controle de processos , a utilização da equação (98) desenvolvida por Bero et alii (48) é limitada . Por sua vez a equação (129) , embora válida somente dentro do contexto experimental do presente trabalho , possibilita o conhecimento prévio de FMOLAN a partir de parâmetros controláveis na entrada do reator .

#### 5.4.3.2-Fração molar do acetato de vinila no polímero ( FMOLAVM )

Na tabela 17 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de FMOLAVM e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 39 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa muito bem a fração molar do acetato de vinila no terpolímero ou copolímero produzido . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (130) .

$$FMOLAVM = -0.003341 - 0.428083 * CANO + 1.011341 * CAVMO \quad (130)$$

Na figura 40 tem-se a representação de FMOLAVM em função de CAVMO e de CANO . Pode-se dizer que FMOLAVM aumenta à medida que CAVMO aumenta ou que CANO diminui .

Os modelos de regressão de FMOLAN e FMOLAVM são praticamente idênticos , a menos dos sinais trocados . Esta evidência reforça a hipótese de que ocorre uma competição entre a acrilonitrila e o acetato de vinila pelos radicais disponíveis . Outro fato a ser levado em conta é a natureza química destes monômeros , ambos são parcialmente solúveis em água e podem estar sendo afetados por

Tab.17 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para FMOLAVM

Variáveis	Presença no modelo					
	sim	não	não	não	não	não
tres	sim	não	não	não	não	não
CANO	sim	sim	sim	sim	sim	não
CAVMO	sim	sim	sim	sim	sim	sim
CCLOO	sim	sim	não	não	não	não
CFEO	sim	sim	sim	não	não	não
CANO*CAVMO	sim	sim	sim	sim	não	não
$R^2$ adj.	0.981	0.980	0.977	0.966	0.924	0.762
N. variáveis no modelo	6	5	4	3	2	1

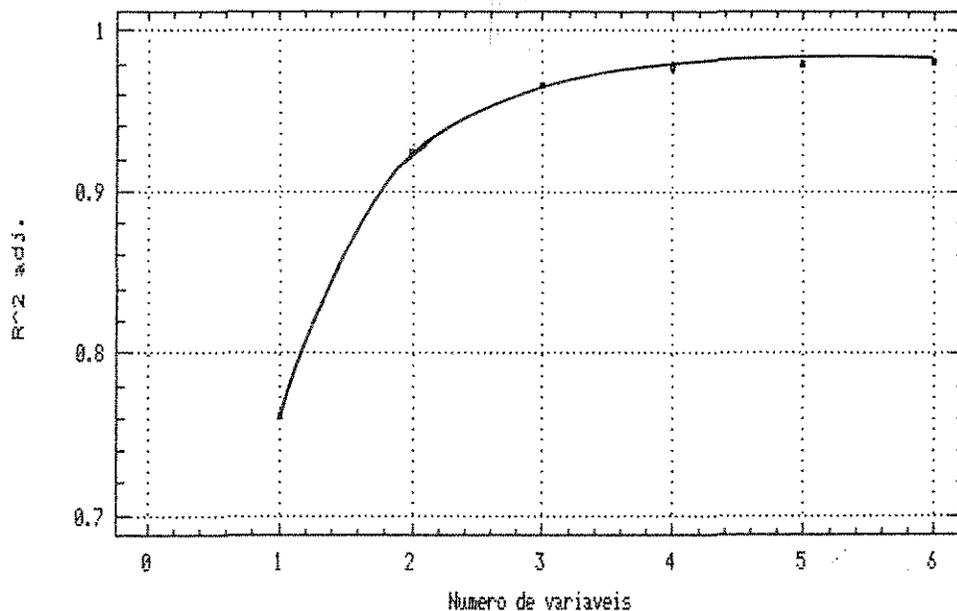


Fig. 39 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de FMOLAVM .

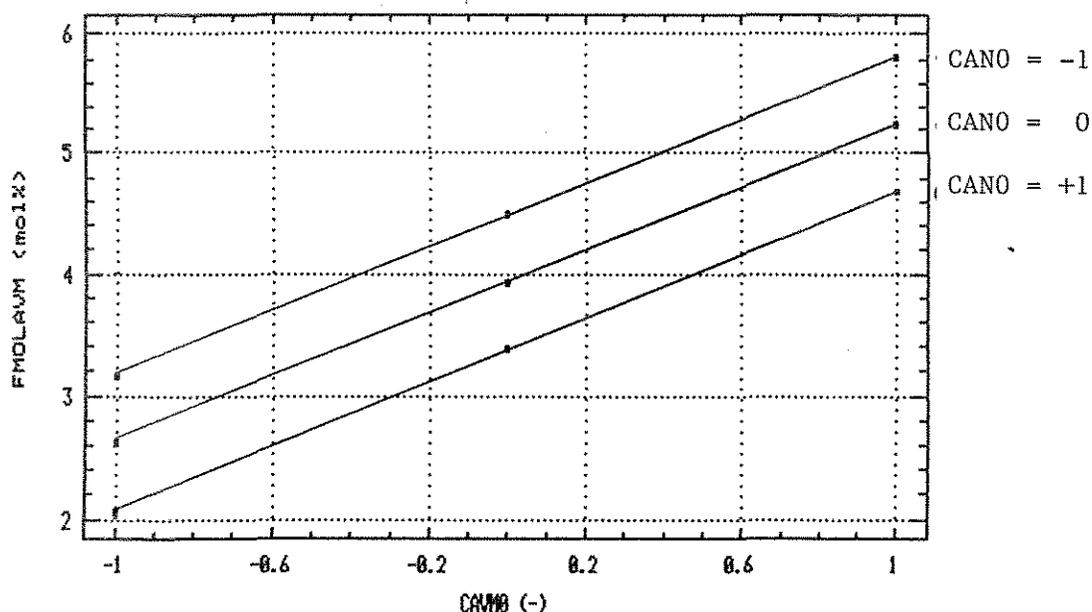


Fig. 40 - Variação de FMOLAVM em função de CAVMO e de CANO.

efeitos difusionais .

Como já abordado em 5.4.3.1 , não se encontram na literatura relações que descrevam o comportamento de FMOLAVM em função dos parâmetros na entrada do reator .

Na literatura encontra-se o efeito do acetato de vinila nas propriedades dos copolímeros acrílicos . Como citado por Hobson e McPeters (1) a presença de acetato de vinila aumenta a solubilidade do polímero em vários solventes , assim como a taxa de difusão de corantes na fibra . Outros efeitos importantes são o da redução na temperatura de transição vítrea descrito por Frushour e Knorr (3) e , da redução na temperatura de decomposição dos copolímeros descrito por Gupta e Agrawal (19) em 2.2.4 .

Pelas razões apresentadas acima faz-se necessário o controle de FMOLAVM a partir das condições na entrada do reator . O modelo de regressão adotado para FMOLAVM , embora válido dentro do contexto experimental deste trabalho , possibilita este controle .

### 5.4.3.3-Fração molar do Sal 69 no polímero (FMOLSAL)

Na tabela 18 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de FMOLSAL e o coeficiente de regressão ajustado ( $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 41 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . O modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa bem a fração molar do Sal 69 no terpolímero . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (131) .

$$\text{FMOLSAL} = -0.061534 + 0.868393 \times \text{CSALO} + 0.248272 \times \text{CANO} \times \text{CCL00} \times \text{CSALO} \quad (131)$$

De forma análoga a FMOLAN e FMOLAVM , não se encontram na literatura trabalhos que tratem da fração molar do Sal 69 nos terpolímeros . Este parâmetro é importante do ponto de vista do processo . Como comentado por Hobson e McPeters (1) em 2.2.1 , o Sal 69 por ser um composto vinílico com caráter iônico confere à fibra acrílica sítios ácidos para corantes básicos , aumentando sua tingibilidade .

Tab.18 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para FMOLSAL

Variáveis	Presença no modelo				
	sim	sim	sim	sim	sim
CSALO	sim	sim	sim	sim	sim
CANO*CSALO*CCL00	sim	sim	sim	sim	não
CSALO*CBISO*CCL00	sim	não	não	não	não
CFEO	sim	sim	não	não	não
CAVMO <sup>2</sup>	sim	sim	sim	não	não
$R^2$ adj.	0.935	0.925	0.903	0.883	0.827
N. variáveis no modelo	5	4	3	2	1

Outro fator importante é o efeito do Sal 69 na temperatura de transição vítrea , como descrito por Romanko et alii (20) em 2.2.4 . Um aumento no teor do Sal 69 implica em aumento na temperatura de transição vítrea , dentro da faixa de interesse de polímeros para aplicações têxteis . A diferença entre os efeitos do acetato de vinila e do Sal 69 no valor de Tg pode ser explicada a partir do caráter iônico do Sal 69 , em função de repulsões eletrostáticas .

O modelo de regressão selecionado para FMOLSAL apresenta algumas diferenças com relação aos modelos de regressão de FMOLAN e FMOLAVM . A primeira é que as moléculas de Sal 69 não competem de forma explícita com as moléculas de acrilonitrila e de acetato de vinila pelos radicais disponíveis . A nível de monômero o Sal 69 está totalmente solubilizado na água , que não é o caso da acrilonitrila e do acetato de vinila .

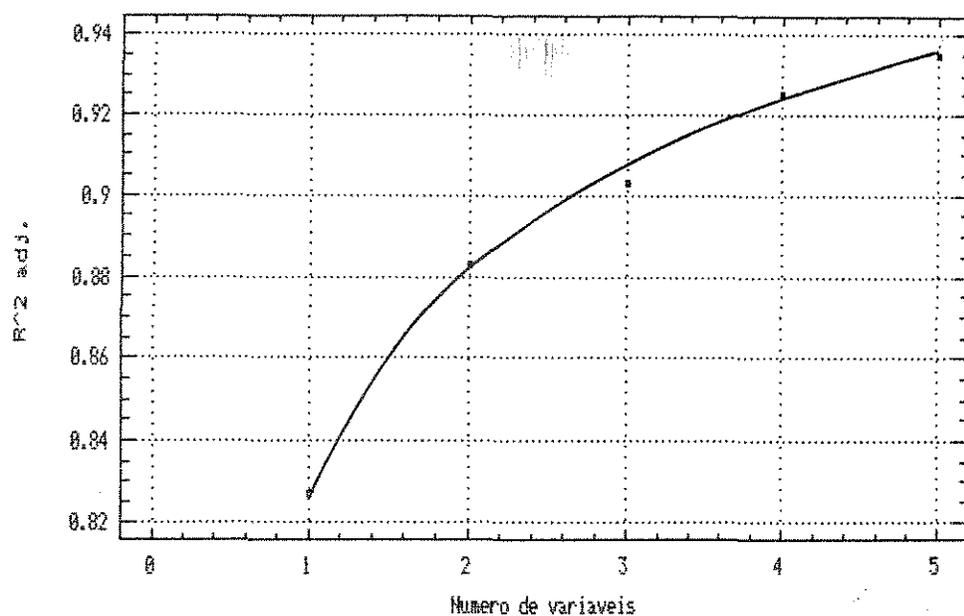


Fig. 41 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de FMOLSAL .

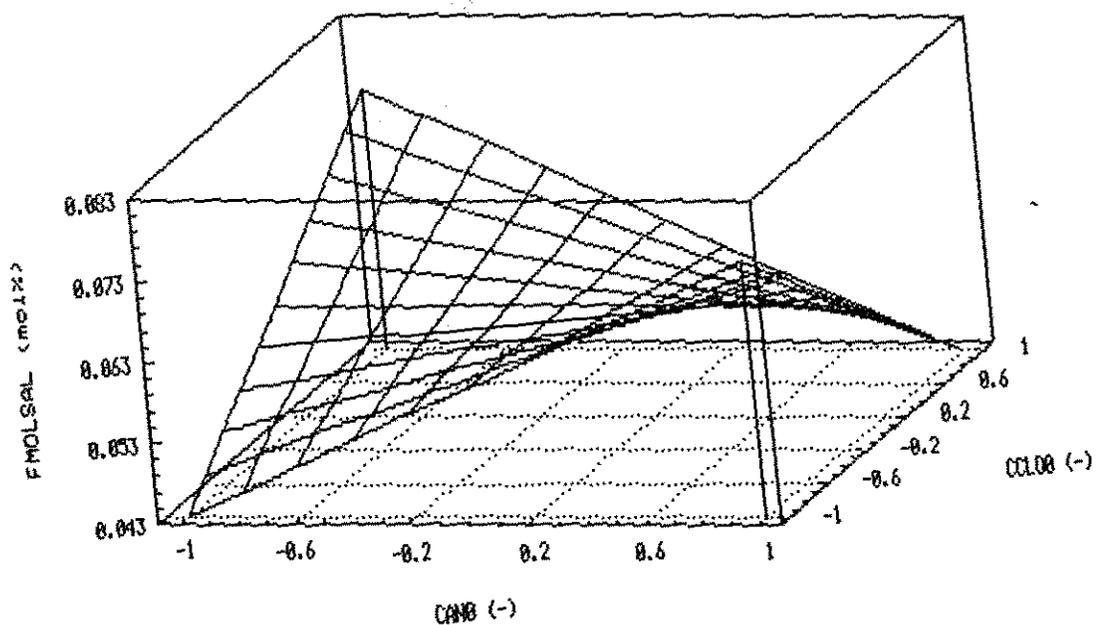


Fig. 42 - Variação de FMOLSAL em função de CANO e CCLOO para CSALO = -1 .

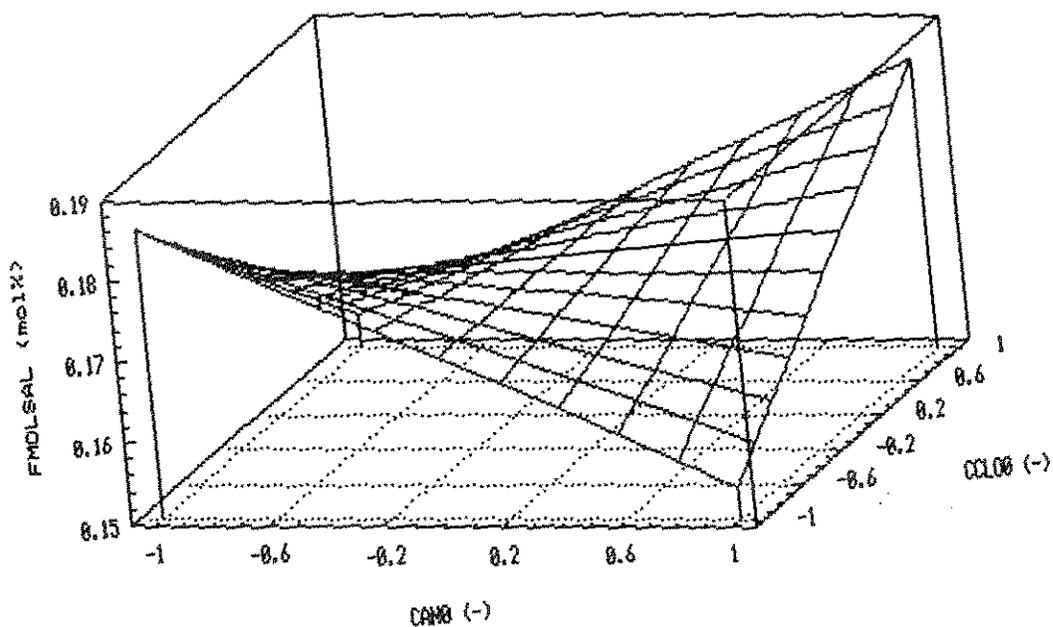


Fig. 43 - Variação de FMOLSAL em função de CANO e CCLOO para CSALO = +1 .

Outra diferença do modelo de FMOLSAL é a presença da interação tripla CANO\*CCLOO\*CSALO . Das figuras 42 e 43 observa-se que a fração molar de Sal 69 no terpolímero aumenta com o aumentar de CSALO . Já o comportamento de FMOLSAL com relação a CANO e CCLOO é representado por uma superfície curva . Com isto o efeito individual de CANO em FMOLSAL depende de CCLOO e vice-versa .

O modelo de regressão para FMOLSAL é semelhante ao modelo para RSAL , a menos dos sinais trocados . As considerações feitas em 5.4.1.3 quanto à existência de zonas de inflexão , tais que o processo seja intrinsecamente estável , também são válidas .

#### 5.4.4-Granulometria da suspensão de polímero ( GRANU )

Na tabela 19 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de GRANU e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 44 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Foi adotado , a título de exemplo , o modelo com 3 variáveis . A representação da granulometria da suspensão de polímero é bastante pobre , com  $R^2$  adj. = 0.73 . O modelo de regressão para GRANU é representado pela equação (132) .

$$\begin{aligned} \text{GRANU} = & -0.27572 + 0.479683 * \text{CAVMO} + 0.411723 * \text{CSALO} * \text{CBISO} + \\ & + 0.413596 * \text{CBISO} * \text{CFEO} \end{aligned} \quad (132)$$

Da figura 44 não fica evidente nenhum salto significativo no valor de  $R^2$  adj. , como foi sistematicamente notado para as demais variáveis de resposta . Assim , em princípio , qualquer modelo adotado tem grande chance de ser um artefato matemático destituído de significado físico .

Esta ausência de um critério claro e bem definido , para a distinção entre um artefato matemático e um modelo de regressão com algum significado físico , indica claramente existência de outros parâmetros importantes , que não foram levados em consideração na etapa de planejamento dos ensaios .

Tab.19 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para GRANU .

Variáveis	Presença no modelo					
	sim	sim	sim	sim	sim	sim
CAVMO	sim	sim	sim	sim	sim	sim
CSALO*CBISO	sim	sim	sim	sim	não	não
CBISO*CFEO	sim	sim	sim	sim	sim	não
T*CAVMO*CCLOO	sim	não	não	não	não	não
tres*CBISO*CFEO	sim	sim	sim	não	não	não
CFEO	sim	sim	não	não	não	não
$R^2$ adj.	0.862	0.842	0.772	0.729	0.597	0.433
N. variáveis no modelo	6	5	4	3	2	1

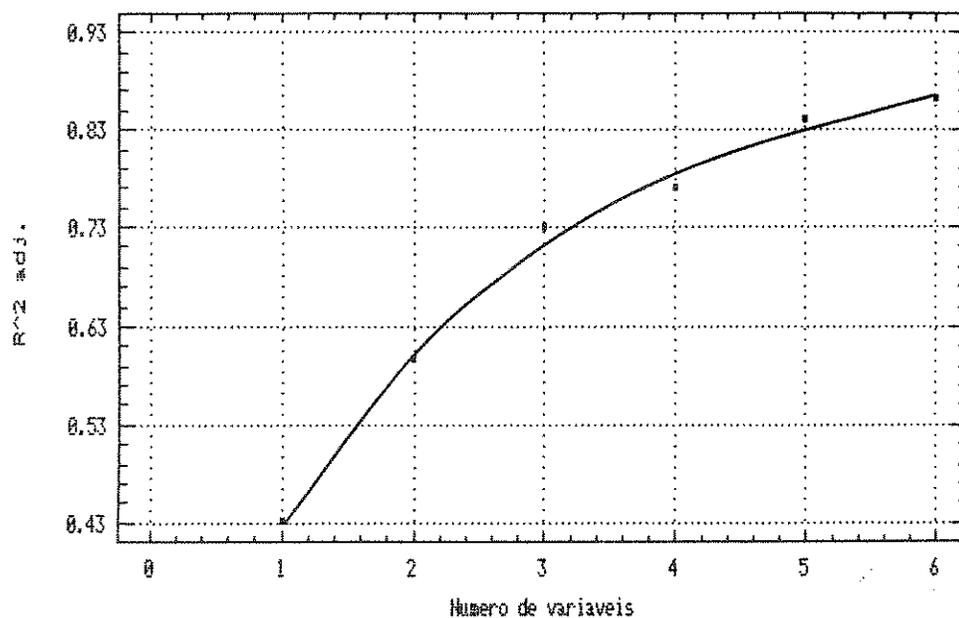


Fig. 44 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de GRANU .

No caso da granulometria da suspensão de polímero , a variável que deveria ter sido considerada é a agitação no reator . Para o presente trabalho não foi possível considerá-la , em função do arranjo experimental montado para o reator durante os ensaios de polimerização .

Analisando a tabela 19 , verifica-se que CAVMO responde por cerca de 43 % da variação em GRANU . Aumentando o valor de CAVMO , aumenta o valor de GRANU . Este comportamento está de acordo com as evidências experimentais apresentadas por Bero et alii (48) , Ito e Plant (50) e Burliuk et alii (53) discutido em 5.4.1.4 e por Frushour e Knorr (3) e Dainton et alii (34) discutido em 5.4.2 .

#### 5.4.5-Produtividade do reator piloto ( PROD )

Na tabela 20 estão as variáveis estatisticamente significativas para o modelo de regressão de PROD e o coeficiente de regressão ajustado (  $R^2$  adj. ) para cada conjunto de variáveis .

Na figura 45 tem-se a representação gráfica da evolução de  $R^2$  adj. com o número de variáveis incluídas no modelo de regressão . Fica evidente que o modelo com 2 variáveis é o mais simples e representa muito bem a produtividade do reator . O modelo de regressão adotado é representado pela equação (133) .

$$\text{PROD} = -0.001286 - 0.802194 * \text{tres} + 0.472265 * \text{CANO} \quad (133)$$

Na figura 46 tem-se a representação de PROD em função de tres e de CANO . Pode-se dizer que PROD aumenta à medida que CANO aumenta ou que tres diminui .

O comportamento da produtividade ( PROD ) do reator é o mesmo da taxa de polimerização ( RP ) . Toda a discussão feita para RP , também vale para PROD . Do ponto de vista da elucidação dos fenômenos envolvidos nas reações de terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila , a utilização de PROD não acrescenta valor . Porém , do ponto de vista da exploração industrial da instalação , o uso de PROD fornece uma informação direta sobre o andamento dos reatores , mais interessante para a gestão da mesma .

Tab.20 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo para PROD.

Variáveis	Presença no modelo				
	sim	sim	sim	sim	sim
tres	sim	sim	sim	sim	sim
CANO	sim	sim	sim	sim	não
CBISO	sim	não	não	não	não
CCLOO	sim	sim	não	não	não
tres*CANO*CFEO	sim	sim	sim	não	não
$R^2$ adj.	0.974	0.970	0.960	0.934	0.721
N. variáveis no modelo	5	4	3	2	1

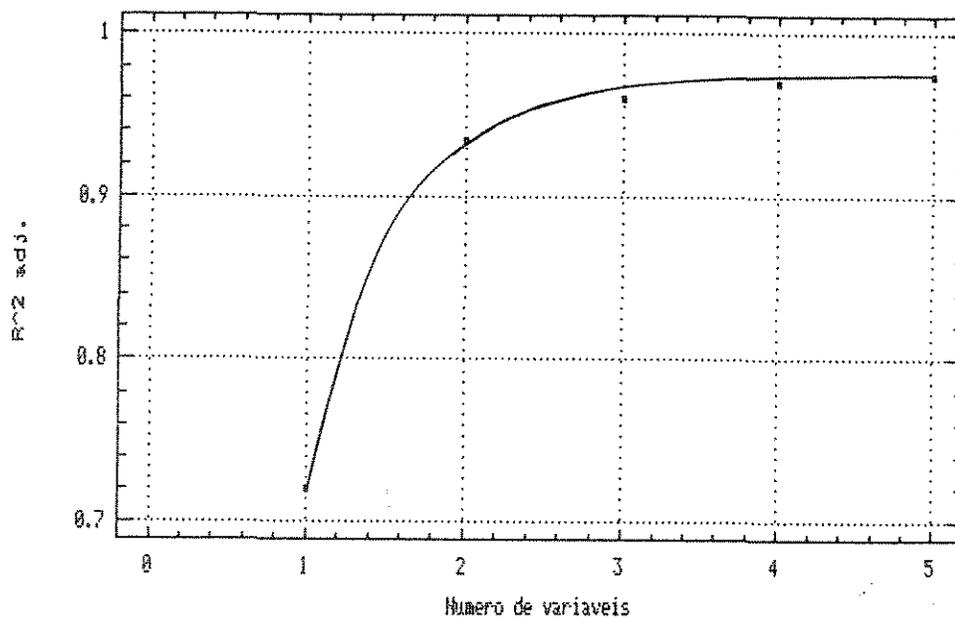


Fig. 45 - Evolução de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis incluídas no modelo de regressão de PROD.

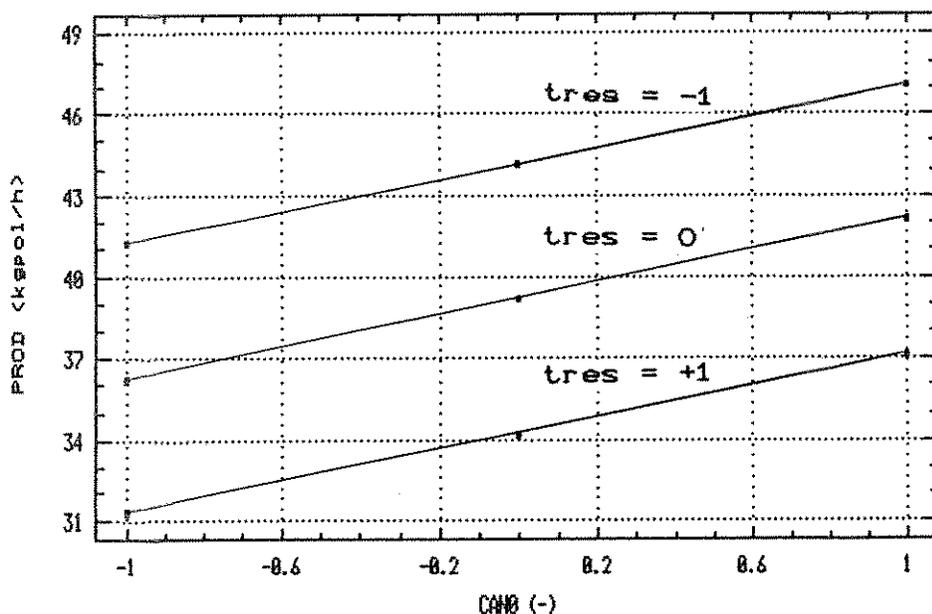


Fig. 46 - Variação de PROD em função de tres e CANO .

5.5-Modelo cinético estatístico proposto para a reação de terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila

O modelo cinético estatístico descreve de forma satisfatória a terpolimerização e a copolimerização da acrilonitrila com o acetato de vinila e com o Sal 69 , iniciado pelo sistema redox clorato / bissulfito / íon Fe , produzido no reator piloto em suspensão aquosa . A faixa de trabalho das variáveis independentes foi estabelecida de forma a abranger toda a faixa de interesse industrial destes terpolímeros e copolímeros da acrilonitrila , objetivando a produção de fibras têxteis .

O modelo cinético estatístico proposto é composto pelas equações dos modelos de regressão ajustados às variáveis de resposta , a saber :

- (a) as taxas molares de consumo da acrilonitrila ( RAN ) , do acetato de vinila ( RAVM ) e do Sal 69 ( RSAL ) ;
- (b) taxa de polimerização ( RP ) ;
- (c) a massa molecular ponderal média do terpolímero ou copolímero ( MW ) ;

(d) as composições molares da acrilonitrila ( FMOLAN ) , do acetato de vinila ( FMOLAVM ) e do Sal 69 ( FMOLSAL ) no terpolímero ou copolímero ;

(e) a produtividade do reator ( PROD ) .

O modelo de regressão da granulometria ( GRANU ) não foi considerado , por não atender de forma clara ao critério de distinção entre artefato matemático e modelo de regressão com significado físico .

As equações que compõem o modelo cinético estatístico estão todas relacionadas com os parâmetros na entrada do reator . Esta forma de apresentação é particularmente interessante para o controle do mesmo , por permitir saber a priori qual será o novo ponto de estabilização do reator para uma dada mudança na alimentação . Este enfoque está de acordo com Garcia-Rúbio et alii (4) .

O modelo cinético estatístico desenvolvido permite conhecer as condições necessárias na entrada do reator , para a obtenção de um dado terpolímero ou copolímero da acrilonitrila , com composição e massa molecular previamente estabelecidas . Esta técnica é conhecida como método da matriz dos ganhos estáticos relativos e é discutida em detalhe por Domingues (57) . Do ponto de vista mercadológico , esta informação permite responder aos anseios da clientela de forma rápida e eficaz , reduzindo o tempo de desenvolvimento de novos terpolímeros e copolímeros da acrilonitrila .

O modelo cinético estatístico , tal como desenvolvido , permite esclarecer aspectos importantes da fenomenologia da terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila em suspensão aquosa , tais como local onde as reações de iniciação , propagação e terminação estão ocorrendo , qual o tipo de terminação que ocorre preferencialmente , como se dá a incorporação dos comonomeros na cadeia polimérica , etc .

#### 5.6-Comparação entre modelo e realidade

Nas figuras 47 até 55 estão comparados os valores experimentais com os calculados pelo modelo cinético estatístico , para as variáveis adotadas de resposta .

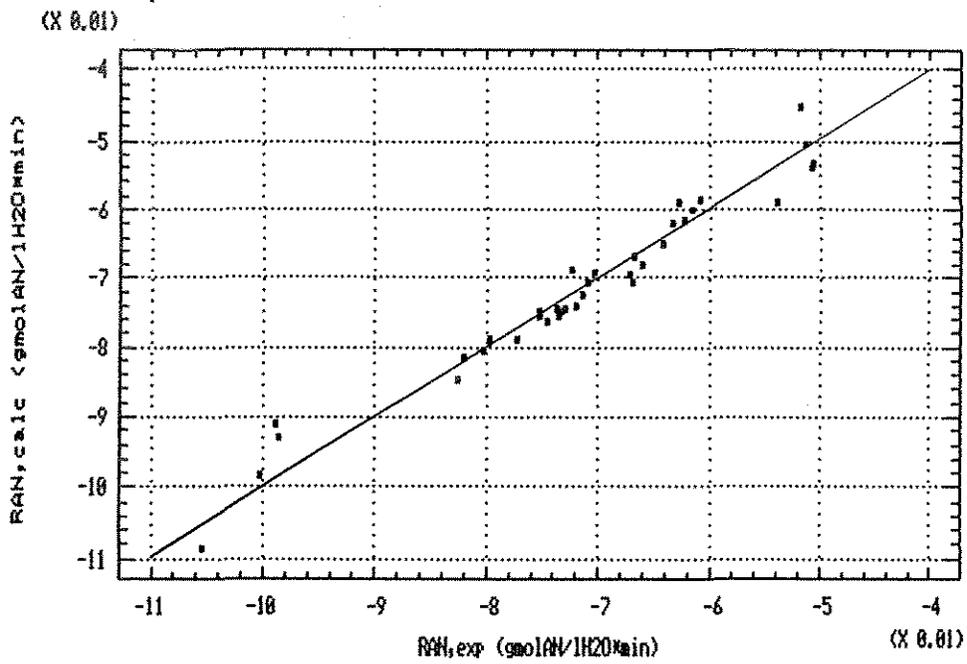


Fig. 47 - Taxa molar de consumo da acrilonitrila (CRAN)

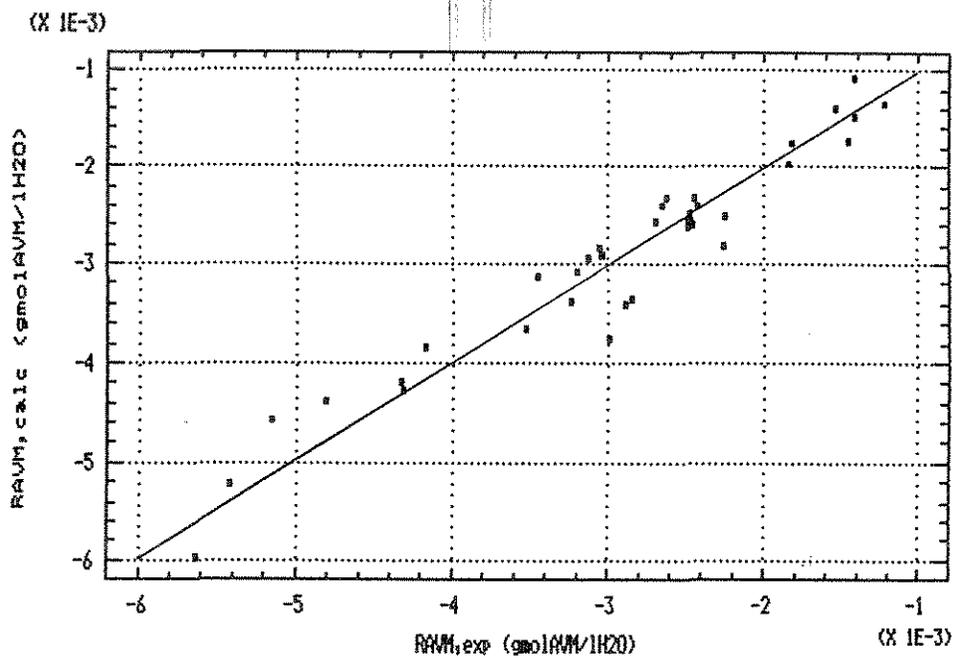


Fig. 48 - Taxa molar de consumo do acetato de vinila (CRAVM)

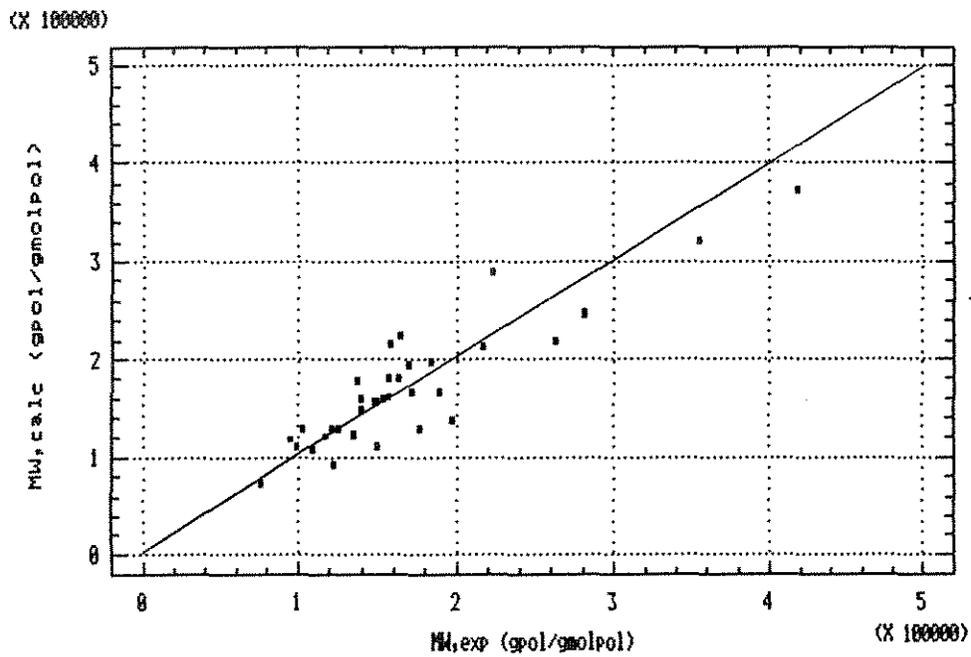


Fig. 51 - Massa molecular ponderal média (MWD)

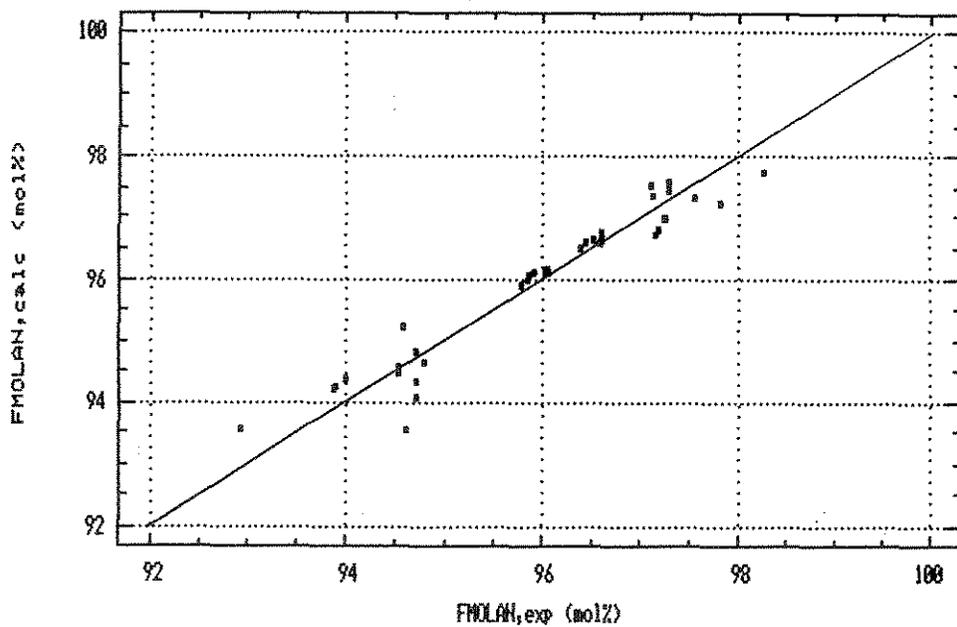


Fig. 52 - Fração molar de acrilonitrila no polímero (FMOLAN)

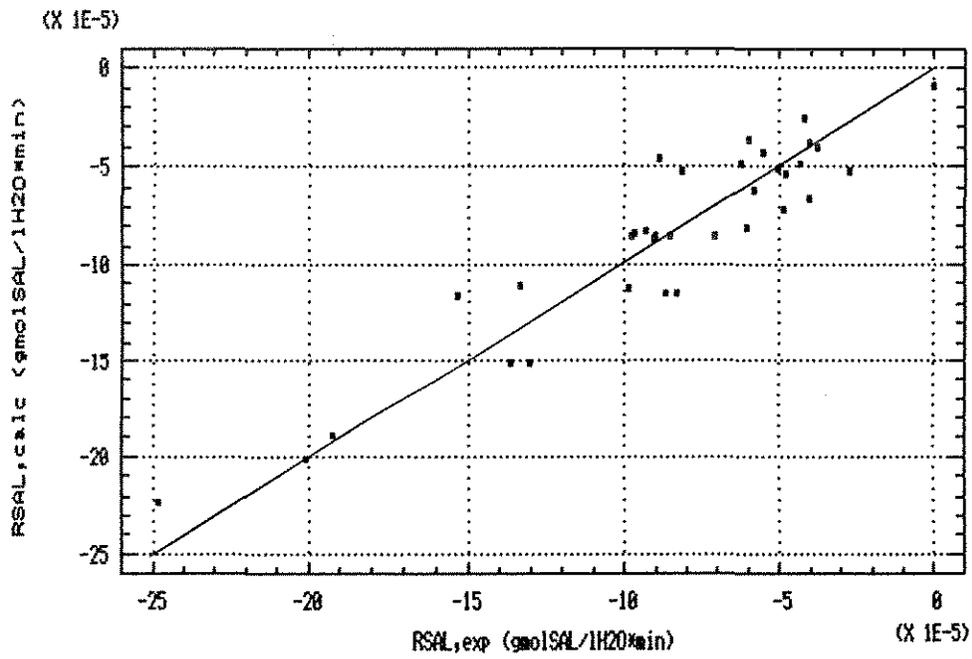


Fig. 49 - Taxa molar de consumo do Sal 69 (RSAL)

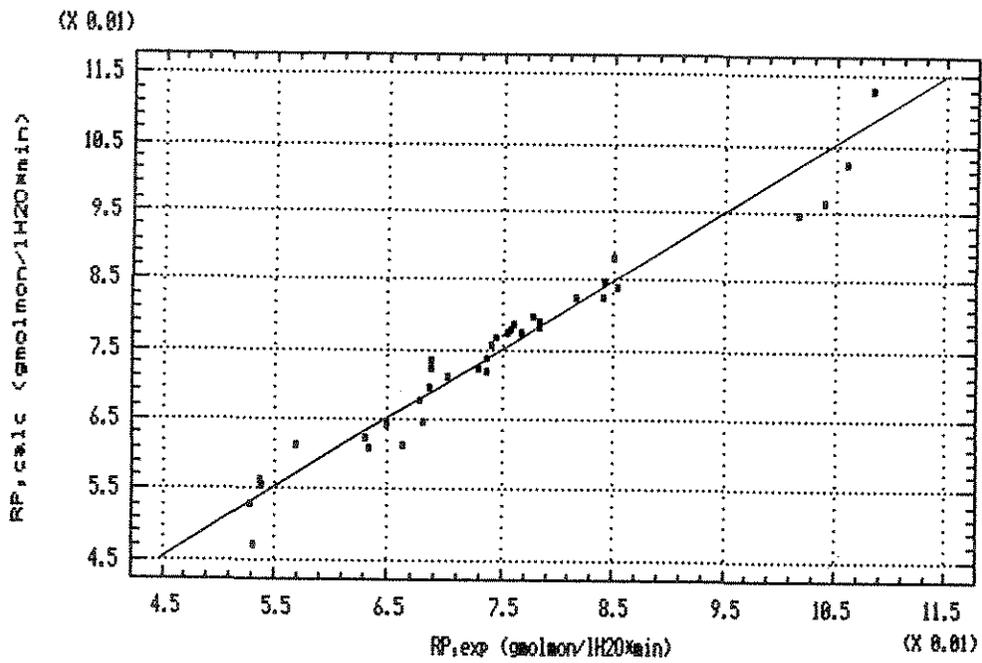


Fig. 50 - Taxa de polimerização (RP)

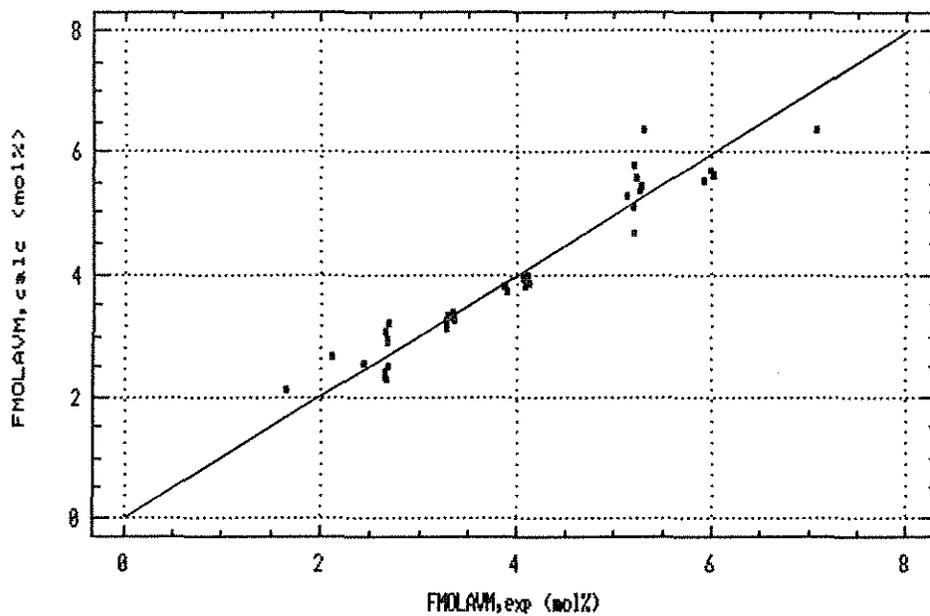


Fig. 53 - Fração molar de acetato de vinila no polímero (FMOLAVM)

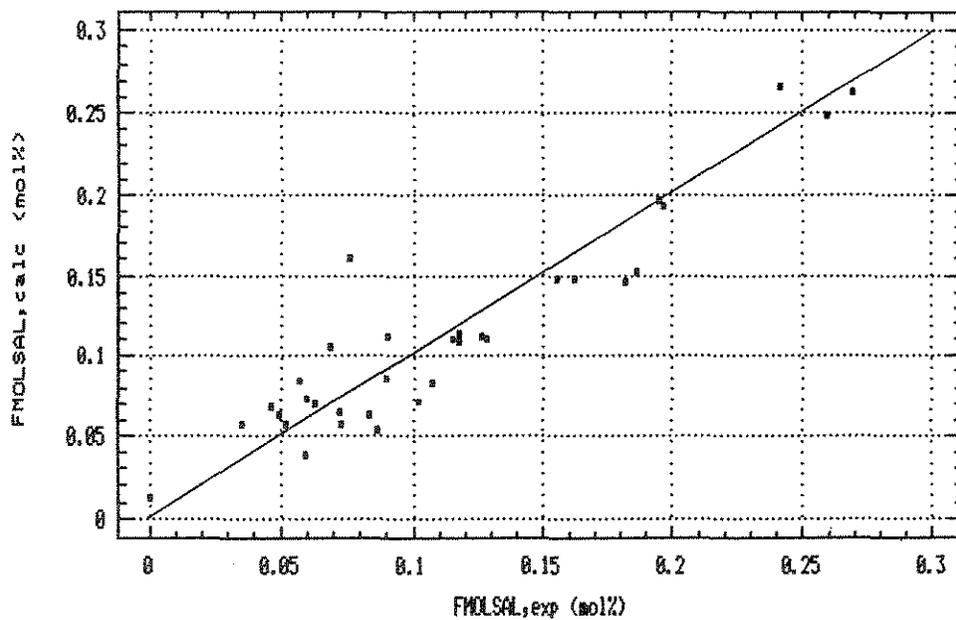


Fig. 54 - Fração molar de Sal 69 no polímero (FMOLSAL)

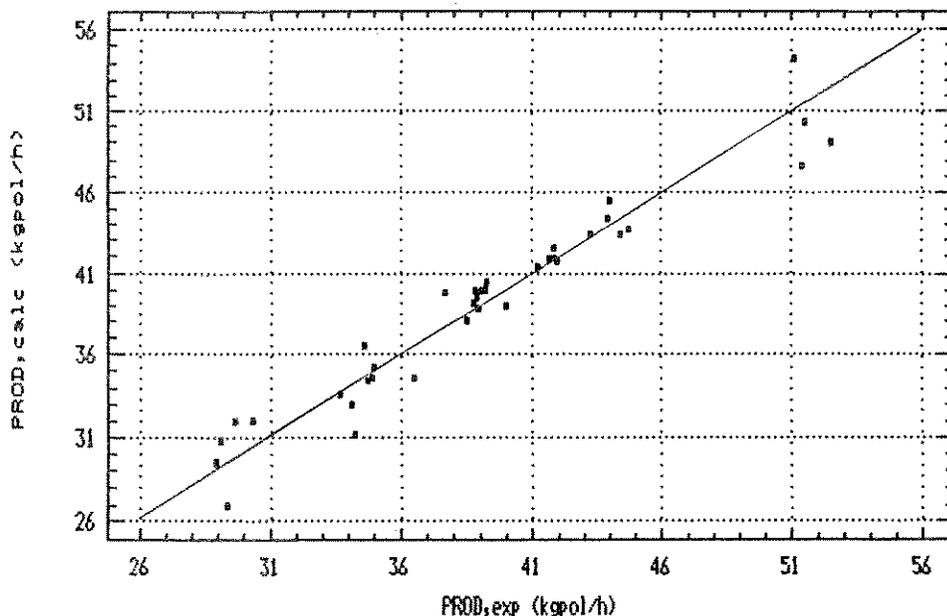


Fig. 55 - Produtividade do reator piloto (PROD)

## 6-Conclusões

Apresentam-se a seguir as conclusões do presente trabalho , válidas dentro deste contexto experimental :

a - Dentro do contexto tecnológico nacional a utilização de planejamento estatístico , para a elucidação de problemas técnicos , é de fundamental importância .

b - O presente trabalho é essencialmente experimental . Todos os ensaios foram realizados em uma instalação piloto em condições de máximo rigor possível .

c - Os ensaios foram planejados de acordo com técnicas de planejamento experimental e levaram em conta o reciclo da instalação piloto .

d - Foram ensaiadas  $2^{8-3} + 5$  pontos centrais = 37 condições experimentais . Se o ensaio tivesse sido totalmente hierarquizado teriam sido necessários  $3^8 = 6561$  condições experimentais .

e - A modelagem estatística deve vir acompanhada de algum critério que permita distinguir entre um artefato matemático e um modelo de regressão com algum significado físico .

f - A variação brusca de  $R^2$  adj. em função do número de variáveis presentes nos modelos de regressão mostrou-se eficaz e pode ser adotada como critério de distinção .

g - A ausência desta variação brusca em  $R^2$  adj. deve ser entendida como sinal de planejamento experimental deficiente , isto é , existem variáveis importantes que não foram levadas em consideração .

h - O planejamento estatístico associado ao critério de distinção permite obter modelos de regressão simples , com informações que podem ser comparadas com dados de literatura .

i - O modelo cinético estatístico apresentado neste trabalho foi obtido a partir de técnicas de planejamento estatístico associado ao critério de distinção .

j - A terpolimerização e a copolimerização da acrilonitrila estudadas neste trabalho são extremamente complexas do ponto de vista fenomenológico . Porém , o modelo cinético estatístico obtido é bastante simples .

l - O modelo cinético estatístico desenvolvido descreve de forma satisfatória a terpolimerização em suspensão aquosa da acrilonitrila com o acetato de vinila e com o metil-2 propeno-1 sulfonato de sódio e a copolimerização em suspensão aquosa da acrilonitrila com o acetato de vinila , iniciadas pelo sistema redox clorato / bissulfito / íon Fe .

m - O uso de planejamento estatístico associado ao critério de distinção permite obter grande quantidade de informação com um número reduzido de ensaios , como evidenciado na conclusão d .

n - O modelo cinético desenvolvido pode ser usado no controle de reatores tanque constantemente agitados , utilizados para a produção dos copolímeros e terpolímeros da acrilonitrila descritos neste trabalho .

o - A partir do modelo cinético estatístico é possível conhecer antecipadamente as regulagens dos parâmetros na entrada do reator necessários para a produção de terpolímeros ou copolímeros da acrilonitrila , com composição e massa molecular ponderal média fixados a priori .

## 7-Sugestões para novos trabalhos

Na literatura encontram-se principalmente modelos cinéticos fenomenológicos para homopolimerizações e copolimerizações da acrilonitrila . Ambos os enfoques , estatístico e fenomenológico , apresentam aspectos interessantes , que podem ser mesclados de forma sinérgica .

Na terpolimerização e copolimerização da acrilonitrila , estudada neste trabalho , observou-se que a iniciação , a propagação e a terminação ocorrem na fase aquosa . Também na fase aquosa se dá a autonucleação dos radicais oligoméricos , assim como a nucleação de partículas primárias . Como variáveis independentes adicionais para novos estudos têm-se : o pH do meio reacional , o nível de agitação no reator , a evolução da dimensão das partículas de polímero e o regime transiente .

Como o número de ensaios aumentaria de forma significativa , o tamanho do reator piloto passaria a ser impeditivo em nível de custo . Sugere-se a montagem de um reator-tanque constantemente agitado com volume da ordem de 1 litro de capacidade , com um bom controle de temperatura e dosadores mais precisos e exatos possível .

Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123 :

ENSAIOS N:  
 DATA.....  
 HORA.....

I  
 I  
 I  
 I

-----I  
 TEMPERATURA DA MASSA.....(C)I H26: (F2) [W13] +H183  
 TEMPO DE RESIDENCIA SEM RECICLO.....(min)I H27: (F2) [W13] 227\*60/(H103+H110+H36+H42+H48+H56)  
 CONCENT. MONOMEROS NOVOS.....(% peso)I H28: (F2) [W13] (H39+H45+H53)/(H39+H45+H50+H59+H105+H112)\*100  
 PRODUTO (Bn/Mn)\*(C/Mn).....(g/kg)<sup>2</sup>I H29: (F2) [W13] 1000000\*H115\*H108/(H39+H45+H53)<sup>2</sup>  
 RELACAO BIS. NOVO E CLOR.....(-)I H30: (F2) [W13] +H115/H108  
 PROP. MASSICA DO AVH NOVO.....(% peso)I H31: (F2) [W13] +H45/(H39+H45+H53)\*100  
 PROP. MASSICA DO SAL 69.....(% peso)I H32: (F2) [W13] +H53/(H39+H45+H53)\*100

1) MONOMEROS NOVOS NO PRE-MISTURADOR

1.1) AN

1.1.1) Vazao volumetrica de AN.....(lan/h)I H36: (F2) [W13] 40.1  
 1.1.2) Temperatura do AN.....(C)I H37: (F1) [W13] 12.4  
 1.1.3) Densidade do AN a Tan.....(kgan/lan)I H38: (F3) [W13] 0.001\*(828-1.11\*H37)  
 1.1.4) Vazao massica de AN.....(kgan/h)I H39: (F2) [W13] +H36\*H38  
 1.1.5) Vazao molar de AN.....(kgmolan/h)I H40: (F4) [W13] +H39/L8

1.2) AVH

1.2.1) Vazao volumetrica de AVH.....(lavm/h)I H42: (F2) [W13] 2.41  
 1.2.2) Temperatura do AVH.....(C)I H43: (F1) [W13] 19.4  
 1.2.3) Densidade do AVH a Tavm.....(kgavm/lavm)I H44: (F3) [W13] 0.001\*(958-1.26\*H43+0.00074\*H43\*H43-0.0000117\*H43\*H43\*H43)  
 1.2.4) Vazao massica do AVH.....(kgavm/h)I H45: (F2) [W13] +H42\*H44  
 1.2.5) Vazao molar de AVH.....(kgmolavm/h)I H46: (F4) [W13] +H45/L9

1.3) SAL 69

1.3.1) Vazao volum. de sol. de Sal 69....(lsol.sal69/h)I H48: (F2) [W13] 0  
 1.3.1.1) Densid. sol. Sal 69....(kgsol.sal69/lsol.sal69)I H49: [W13] (1+H52/1000)/1  
 1.3.1.2) Vazao mas. de sol. de Sal 69....(kgsol.sal69/h)I H50: [W13] +H48\*H49  
 1.3.2) Temperatura da sol. de Sal 69.....(C)I  
 1.3.3) Concent. da sol. de Sal 69....(gsal69/lsol.sal69)I H52: (F2) [W13] 100.02  
 1.3.4) Vazao massica de Sal 69.....(kgsal69/h)I H53: (F3) [W13] 0.001\*H48\*H52  
 1.3.5) Vazao molar de Sal 69.....(kgmol69/h)I H54: (F5) [W13] +H53/L10

1.4) H2O DESMINERALIZADA

1.4.1) Vazao volumetrica de H2O desm.....(lH20/h)I H56: (F2) [W13] 89.6  
 1.4.2) Temperatura da H2O desm.....(C)I H57: (F1) [W13] 7  
 1.4.3) Densidade da H2O desm. a TH20.....(kgH20/lH20)I H58: (F1) [W13] 1  
 1.4.4) Vazao massica de H2O desm.....(kgH20/h)I H59: (F2) [W13] +H56\*H58  
 1.4.5) Vazao molar de H2O desm.....(kgmolH20/h)I H60: (F2) [W13] +H59/L13

Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123 ( continuação ) :

2) MONOMEROS RECICLADOS NO PRE-MISTURADOR

- 2.1) Vazao volumetrica de reciclados..... (lrec/h) I H63: (F2) [W13] 35.4
- 2.1.1) Vazao massica de reciclados..... (kgrec/h) I H64: [W13] +H60\*H76+H87\*H92
- 2.2) Temperatura dos reciclados..... (C) I H65: (F1) [W13] 9.5
- 2.3) FASE ORGANICA
- 2.3.1) Proporcao volum. da fase organica.... (lfo/lrec) I H67: (F3) [W13] 0.176
- 2.3.2) Vazao volum. da fase organica..... (lfo/h) I H68: (F2) [W13] +H63\*H67
- 2.3.3) Concent. de AN na fase organica.... (kgan/kgfo) I H69: [W13] 0.779
- 2.3.4) Concent. de AVH na fase organica.... (kgavm/kgfo) I H70: [W13] 0.121
- 2.3.5) Concent. de Sal 69 na fase organ.... (kgsal69/kgfo) I H71: [W13] 0
- 2.3.6) Concent. NaHSO3 na fase organ.... (kgNaHSO3/lfo) I H72: (F5) [W13] 0.03027
- 2.3.7) Densidade do AN a Trec..... (kgan/lan) I H73: (F3) [W13] 0.001\*(828-1.11\*H65)
- 2.3.8) Densidade do AVH a Trec..... (kgavm/lavm) I H74: (F3) [W13] 0.001\*(958-1.26\*H65+0.00074\*H65\*H65-0.0000117\*H65\*H65\*H65)
- 2.3.9) Densidade da agua a Trec..... (kgH2O/lH2O) I H75: (F1) [W13] 1
- 2.3.10) Densidade da fase organica..... (kgfo/lfo) I H76: (F3) [W13] (1+H72/H75)/(1/H75-H71/H75+H69\*(1/H73-1/H75))+H70\*(1/H74-1/H75)
- 2.3.11) Vazao massica de AN na fase organica... (kgan/h) I H77: [W13] +H76\*H68\*H69
- 2.3.12) Vazao molar de AN na fase organ.... (kgmol/h) I H78: [W13] +H77/L8
- 2.3.13) Vazao massica de AVH na fase organ.... (kgavm/h) I H79: [W13] +H76\*H68\*H70
- 2.3.14) Vazao molar de AVH na fase organ.... (kgmolavm/h) I H80: [W13] +H79/L9
- 2.3.15) Vazao mass. de Sal 69 na fase organ.... (kgsal69/h) I H81: [W13] +H76\*H68\*H71
- 2.3.16) Vazao molar Sal 69 na fase organ.... (kgmol69/h) I H82: [W13] +H81/L10
- 2.3.17) Vazao mass. NaHSO3 na fase organ.... (kgNaHSO3/h) I H83: (F4) [W13] +H68\*H72
- 2.3.18) Vazao molar NaHSO3 fase organ.... (kgmolNaHSO3/h) I H84: (F6) [W13] +H83/L11
- 2.4) FASE INORGANICA
- 2.4.1) Proporcao volum. da fase inorganica... (lfi/lrec) I H86: (F3) [W13] 0.024
- 2.4.2) Vazao volum. da fase inorganica..... (lfi/h) I H87: (F2) [W13] +H63\*H86
- 2.4.3) Concent. de AN na fase inorganica.... (kgan/kgfi) I H88: [W13] 0.0492
- 2.4.4) Concent. de AVH na fase inorganica.... (kgavm/kgfi) I H89: [W13] 0.000016
- 2.4.5) Concent. de Sal 69 fase inorgan.... (kgsal69/kgfi) I H90: [W13] 0
- 2.4.6) Concent. NaHSO3 na fase inorgan.... (kgNaHSO3/lfi) I H91: (F5) [W13] 0.00918
- 2.4.7) Densidade da fase inorganica..... (kgfi/lfi) I H92: (F3) [W13] (1+H91/H75)/(1/H75-H90/H75+H88\*(1/H73-1/H75))+H89\*(1/H74-1/H75)
- 2.4.8) Vazao massica de AN na fase inorgan.... (kgan/h) I H93: [W13] +H92\*H87\*H88
- 2.4.9) Vazao molar de AN na fase inorgan.... (kgmol/h) I H94: [W13] +H93/L8
- 2.4.10) Vazao massica de AVH na fase inorgan.... (kgavm/h) I H95: [W13] +H92\*H87\*H89
- 2.4.11) Vazao molar de AVH na fase inorgan.... (kgmolavm/h) I H96: [W13] +H95/L9
- 2.4.12) Vazao mass. de Sal 69 fase inorgan.... (kgsal69/h) I H97: [W13] +H92\*H87\*H90
- 2.4.13) Vazao molar Sal 69 fase inorgan.... (kgmol69/h) I H98: [W13] +H97/L10
- 2.4.14) Vazao mass. NaHSO3 na fase inorgan.... (kgNaHSO3/h) I H99: (F4) [W13] +H87\*H91
- 2.4.15) Vazao molar NaHSO3 fase inorgan.... (kgmolNaHSO3/h) I H100: (F6) [W13] +H99/L11

3) CATALISADORES NO REATOR

- 3.1) Vazao da solucao de KC103..... (lsol.KC103/h) I H103: (F2) [W13] 3.78
- 3.1.1) Densid. sol. KC103..... (kgsol.KC103/lisol.KC103) I H104: [W13] (1+H107)/1
- 3.1.2) Vazao mas. de sol. de KC103..... (kgsol.KC103/h) I H105: [W13] +H103\*H104
- 3.2) Temperatura da solucao de KC103..... (C) I H106: (F1) [W13] 20.1
- 3.3) Concent. da solucao de KC103.... (kgKC103/lisol.KC103) I H107: (F5) [W13] 0.04118
- 3.4) Vazao massica de KC103 no reator..... (kgKC103/h) I H108: (F3) [W13] +H103\*H107
- 3.5) Vazao molar de KC103 no reator..... (kgmolKC103/h) I H109: (F5) [W13] +H108/L12
- 3.6) Vazao da solucao de NaHSO3..... (lsol.NaHSO3/h) I H110: (F2) [W13] 3.14
- 3.6.1) Densid. sol. NaHSO3.... (kgsol.NaHSO3/lisol.NaHSO3) I H111: [W13] (1+H114)/1
- 3.6.2) Vazao mas. de sol. de NaHSO3.... (kgsol.NaHSO3/h) I H112: [W13] +H110\*H111
- 3.7) Temperatura da solucao de NaHSO3..... (C) I H113: (F1) [W13] 18
- 3.8) Concent. da sol. de NaHSO3.... (kgNaHSO3/lisol.NaHSO3) I H114: (F5) [W13] 0.23519
- 3.9) Vazao massica de NaHSO3 no reator.... (kgNaHSO3/h) I H115: (F3) [W13] +H110\*H114
- 3.10) Vazao molar de NaHSO3..... (kgmolNaHSO3/h) I H116: (F5) [W13] +H115/L11

Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123 ( continuação ) :

4) SUSPENSÃO ESGOTADA

- 4.1) Vazão mássica de suspensão esgotada.....(kgse/h)I H119: (F1) [W13] 195
- 4.2) Temperatura da suspensão esgotada.....(C)I H120: (F1) [W13] 93
- 4.3) Concent. de polímero na susp. esgot.....(kgpol/lse)I H121: (F5) [W13] 0.204
- 4.4) Concentração de AN na susp. esgot.....(kgan/kgse)I H122: [W13] 0.000015
- 4.5) Vazão mássica de AN na susp. esgot.....(kgan/h)I H123: [W13] +H119\*H122
- 4.6) Vazão molar de AN na susp. esgot.....(kgmolan/h)I H124: [W13] +H123/L8
- 4.7) Concent. de AVH na susp. esgot.....(kgavm/kgse)I H125: [W13] 0.000011
- 4.8) Vazão mássica de AVH na susp. esgot.....(kgavm/h)I H126: [W13] +H119\*H125
- 4.9) Vazão molar de AVH na susp. esgot.....(kgmolavm/h)I H127: [W13] +H126/L9
- 4.10) Concent. de Sal 69 na susp. esgot.....(kgsal69/kgse)I H128: [W13] 0
- 4.11) Vazão máss. de Sal 69 na susp. esgot.....(kgsal69/h)I H129: [W13] +H119\*H128
- 4.12) Vazão molar Sal 69 na susp. esgot.....(kgmolsal69/h)I H130: [W13] +H129/L10

5) CONCENTRAÇÕES E CONVERSÕES

- 5.1) Vazão mássica total no reator.....(kgtot/h)I H133: (F2) [W13] +H39+H45+H50+H59+H64+H105+H112
- 5.1.1) Vazão máss. total monômeros no reator... (kgtot/h)I H134: [W13] +H39+H77+H93+H45+H79+H95+H53+H81+H97
- 5.1.2) Vazão volumétrica total no reator.....(ltot/h)I H135: [W13] +H36+H42+H48+H56+H63+H103+H110
- 5.1.3) Densidade na entrada do reator.....(kgtot/ltot)I H136: [W13] +H133/H135
- 5.2) AN
- 5.2.1) Concent. máss. inicial AN no reat... (kgan/kgtot)I H138: (F3) [W13] (H39+H77+H93)/H133
- 5.2.2) Concent. mol. inicial AN no reat.(kgmolan/kgtot)I H139: (F5) [W13] +H138/L8
- 5.2.3) Concent. máss. final AN no reator... (kgan/kgtot)I H140: [W13] (H77+H93+H123)/H133
- 5.2.4) Concent. mol. final AN no reat... (kgmolan/kgtot)I H141: [W13] +H140/L8
- 5.2.5) Conversão em acrilonitrila.....(-)I H142: (F3) [W13] (H138-H140)/H138
- 5.3) AVH
- 5.3.1) Concent. máss. inicial AVH no reat.(kgavm/kgtot)I H144: (F5) [W13] (H45+H79+H95)/H133
- 5.3.2) Concent. mol. inic. AVH no reat.(kgmolavm/kgtot)I H145: (F6) [W13] +H144/L9
- 5.3.3) Concent. máss. final AVH no reat... (kgavm/kgtot)I H146: [W13] (H79+H95+H126)/H133
- 5.3.4) Concent. mol. final AVH no reat.(kgmolavm/kgtot)I H147: [W13] +H146/L9
- 5.3.5) Conversão em acetato de vinila.....(-)I H148: (F3) [W13] (H144-H146)/H144
- 5.4) Sal 69
- 5.4.1) Concent. máss. inic. Sal 69 reat.(kgsal69/kgtot)I H150: (F5) [W13] (H53+H81+H97)/H133
- 5.4.2) Conc. mol. inic. Sal 69 reat..(kgmolsal69/kgtot)I H151: (F7) [W13] +H150/L10
- 5.4.3) Concent. máss. fin. Sal 69 reat..(kgsal69/kgtot)I H152: [W13] (H81+H97+H129)/H133
- 5.4.4) Conc. mol. fin. Sal 69 reat... (kgmolsal69/kgtot)I H153: [W13] +H152/L10
- 5.4.5) Conversão em Sal 69.....(-)I H154: (F3) [W13] 0IF(H150=0,0,(H150-H152)/H150)
- 5.5) FRACÇÕES MÁSSICAS E MOLARES
- 5.5.1) Vazão mássica inic. total de monômeros.(kgmon/h)I H156: (F2) [W13] +H39+H77+H93+H45+H79+H95+H53+H81+H97
- 5.5.2) Vazão molar inic. tot. de monômeros.(kgmolmon/h)I H157: (F3) [W13] +H40+H78+H94+H46+H80+H96+H54+H82+H98
- 5.5.3) Fração mássica inicial de AN.....(kgan/kgmon)I H158: (F4) [W13] (H39+H77+H93)/H156
- 5.5.4) Fração molar inicial de AN....(kgmolan/kgmolmon)I H159: (F4) [W13] (H40+H78+H94)/H157
- 5.5.5) Fração mássica inicial de AVH.....(kgavm/kgmon)I H160: (F4) [W13] (H45+H79+H95)/H156
- 5.5.6) Fração molar inicial de AVH..(kgmolavm/kgmolmon)I H161: (F4) [W13] (H46+H80+H96)/H157
- 5.5.7) Fração mássica inicial de Sal 69.(kgsal69/kgmon)I H162: (F4) [W13] 1-(H158+H160)
- 5.5.8) Fração molar inic. Sal 69..(kgmolsal69/kgmolmon)I H163: (F4) [W13] 1-(H159+H161)
- 5.5.9) Conversão ponderada mássica.....(-)I H164: (F3) [W13] +H158\*H142+H160\*H148+H162\*H154
- 5.5.10) Conversão ponderada molar.....(-)I H165: (F3) [W13] +H159\*H142+H161\*H140+H163\*H154
- 5.6) Produtividade do reator.....(kgpol/h)I H166: (F1) [W13] +H134\*H164

Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123 ( continuação ) :

6)POLIMERO

- 6.1)Viscosidade intrinseca do polimero.....(-)I H169: (F3) [W13] 1.321  
 6.2)Granulometria da suspensao  
 6.2.1)Valor medio.....(micro-m)I  
 6.2.2)Desvio padrao.....(micro-m)I  
 6.3)pH da suspensao esgotada.....(-)I H173: (F2) [W13] 2.71

7)REFRIGERACAO E TROCA TERMICA

- 7.1)Vazao massica de sol. de alcool.....(kg/h)I H176: (F0) [W13] 2250  
 7.2)Temperatura de entrada da sol. de alcool.....(C)I H177: (F1) [W13] 34  
 7.3)Temperatura de saida da sol. de alcool.....(C)I H178: (F1) [W13] 37  
 7.4)Fracao molar de alcool na sol.....(-)I H179: (F3) [W13] 0.193  
 7.5)Calor especifico da sol. de alcool.....(kcal/kg.C)I H180: (F4) [W13]  $0.894433+0.002315*((9/5*H177+9/5*H178+64)/2)-0.000021*$  2  
 7.6)Energia trocada.....(kcal/h)I H181: (F0) [W13]  $+H176*(H178-H177)*H180$   
 7.7)Energia trocada.....(kcal/kgpol)I H182: (F1) [W13]  $+H181/H166$   
 7.8)Temperatura da massa reacional no reator.....(C)I H183: (F1) [W13] 52.8

$$\zeta ((9/5*H177+9/5*H178+64)/2)^2+0.0000000636*((9/5*H177+9/5*H178)/2)^3$$

VARIAVEIS INDEPENDENTES PARA AS CORRELAOES

- TEMPERATURA DA MASSA.....(C)I H186: (F2) [W13]  $+H183$   
 TEMPO DE RESIDENCIA.....(min)I H187: (F2) [W13]  $226/(H36+H42+H48+H56+H63+H103+H110)*60$   
 CONCENTRACAO MASSICA TOTAL DE MONOMEROS.....(X peso)I H188: (F2) [W13]  $+H134/H133*100$   
 PRODUTO (B/H)\*(C/H).....(g/kg)^2I H189: (F2) [W13]  $1000000*H108*(H83+H99+H115)/(H134*H134)$   
 RELACAO DISSULFITO TOTAL E CLORATO.....(-)I H190: (F2) [W13]  $(H83+H99+H115)/H108$   
 PROP. MASSICA DO AVH TOTAL.....(X peso)I H191: (F2) [W13]  $(H45+H79+H95)/H134*100$   
 PROP. MASSICA DO SAL 69.....(X peso)I H192: (F2) [W13]  $(H53+H81+H97)/H134*100$

8)CONCENTRACOES DOS MONOMEROS E CATALISADORES NA ENTRADA E SAIDA DO REATOR

8.1)DADOS GERAIS

- 8.1.1)Vazao massica de vapor de esgotamento..(kgH2O/h)I H198: (S4) [W13]  $BIF((+H119-H64-(H39+H45+H50+H59)-(H112+H105)))/0,+H119-H64-$  5  
 8.1.2)Vazao massica de agua no reciclado....(kgH2O/h)I H199: (S4) [W13]  $+H64-(H77+H79+H81+H83)-(H93+H95+H97+H99)$   
 8.1.3)Vazao massica de agua na sol. Sal 69...(kgH2O/h)I H200: (S4) [W13]  $+H50-H53$   
 8.1.4)Vazao massica de agua na sol. KClO3....(kgH2O/h)I H201: (S4) [W13]  $+H105-H108$   
 8.1.5)Vazao massica de agua na sol. NaHSO3...(kgH2O/h)I H202: (S4) [W13]  $+H112-H115$   
 8.1.6)Vazao massica total de agua no reator...(kgH2O/h)I H203: (S4) [W13]  $+H59+H199+H200+H201+H202$   
 8.1.7)Densidade agua na temperat. reacao....(kgH2O/m3)I H204: (S4) [W13]  $1000-0.101*H186-0.00287*H186^2$   
 8.1.8)Vazao volumet. total agua reator a T....(lH2O/h)I H205: (S4) [W13]  $+H203/H204*1000$   
 8.1.9)Solub. do AN em agua na temper. reacao...(X peso)I H206: (S4) [W13]  $53.062969-0.330063*(H186+273)+0.000594*(H186+273)^2$   
 8.1.10)Solub. da agua em AN na temper. reacao...(X peso)I H207: (S4) [W13]  $79.549625-0.59075*(H186+273)+0.001125*(H186+273)^2$   
 8.1.11)Solub. AVH em agua na temper. reacao...(X peso)I H208: (S4) [W13]  $1.324+0.003333*(H186+273)$   
 8.1.12)Solub. agua em AVH na temper. reacao...(X peso)I H209: (S4) [W13]  $-0.766+0.03333*(H186+273)$   
 8.1.13)Densidade da agua a 20 C.....(kgH2O/m3)I H210: (S4) [W13]  $1000-0.101*20-0.00287*20^2$   
 8.1.14)Vazao massica de agua na susp. esgot...(kgH2O/h)I H211: (S4) [W13]  $+H203+H198-H199$   
 8.1.15)Vazao vol. agua susp. esgotada a 20 C...(lH2O/h)I H212: (S4) [W13]  $+H211/H210*1000$

Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123 ( continuação ) :

8.2) CONCENTRAÇÕES MOLARES NA ÁGUA NA ENTRADA DO REATOR  
CONSIDERADAS NA TEMPERATURA DE REAÇÃO

8.2.1) Concentração molar máxima de AN...	(g/mol AN/H <sub>2</sub> O) I	H216: (S4) [W13] +H203*H206/100*1000/53.1/H205
8.2.2) Concent. molar total calculada AN...	(g/mol AN/H <sub>2</sub> O) I	H217: (S4) [W13] (H40+H78+H94)*1000/H205
8.2.3) Concent. molar considerada de AN...	(g/mol AN/H <sub>2</sub> O) I	H218: (S4) [W13] 0IF(H217)H216,+H216,+H217)
8.2.4) Concentração molar max. de AVH...	(g/mol AVH/H <sub>2</sub> O) I	H219: (S4) [W13] +H203*H208/100*1000/86.1/H205
8.2.5) Concent. molar total calc. AVH...	(g/mol AVH/H <sub>2</sub> O) I	H220: (S4) [W13] (H46+H80+H96)*1000/H205
8.2.6) Concent. molar considerada AVH...	(g/mol AVH/H <sub>2</sub> O) I	H221: (S4) [W13] 0IF(H220)H219,+H219,+H220)
8.2.7) Concent. molar de Sal 69.....	(g/mol Sal69/H <sub>2</sub> O) I	H222: (S4) [W13] (H54+H82+H98)*1000/H205
8.2.8) Concent. molar de KClO <sub>3</sub> .....	(g/mol ClO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H223: (S4) [W13] +H109*1000/H205
8.2.9) Concent. molar de NaHSO <sub>3</sub> .....	(g/mol bis/H <sub>2</sub> O) I	H224: (S4) [W13] (H116+H84+H100)*1000/H205
8.2.10) Teor de Fe <sup>2+</sup> na sol. NaHSO <sub>3</sub> .....	(mg Fe <sup>2+</sup> /g bis) I	H225: (S4) [W13] 0.433
8.2.11) Concent. molar de Fe <sup>2+</sup> .....	(g/mol Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O) I	H226: (S4) [W13] +H115*1000*H225/1000/55.847/H205

8.3) CONCENTRAÇÕES MOLARES NA ÁGUA NA SAÍDA DO REATOR  
CONSIDERADAS NA TEMPERATURA DE REAÇÃO

8.3.1) Concent. molar total calculada AN...	(g/mol AN/H <sub>2</sub> O) I	H230: (S4) [W13] (H78+H94+H124)*1000/H205
8.3.2) Concent. molar considerada de AN...	(g/mol AN/H <sub>2</sub> O) I	H231: (S4) [W13] 0IF(H230)H216,+H216,+H230)
8.3.3) Concent. molar total calc. AVH...	(g/mol AVH/H <sub>2</sub> O) I	H232: (S4) [W13] (H88+H96+H127)*1000/H205
8.3.4) Concent. molar considerada AVH...	(g/mol AVH/H <sub>2</sub> O) I	H233: (S4) [W13] 0IF(H232)H219,+H219,+H232)
8.3.5) Concent. molar de Sal 69.....	(g/mol Sal69/H <sub>2</sub> O) I	H234: (S4) [W13] (H82+H98+H130)*1000/H205
8.3.6) Teor de Cl <sup>-1</sup> na susp. esgotada.....	(mg Cl <sup>-1</sup> /H <sub>2</sub> O) I	H235: (S4) [W13] 316
8.3.7) Vazão molar de Cl <sup>-1</sup> na col. esgot.....	(g/mol Cl <sup>-1</sup> /h) I	H236: (S4) [W13] +H212*H235/1000/35.453
8.3.8) Concent. molar de Cl <sup>-1</sup> .....	(g/mol Cl <sup>-1</sup> /H <sub>2</sub> O) I	H237: (S4) [W13] +H236/H205
8.3.9) Teor de ClO <sub>3</sub> na susp. esgotada.....	(mg ClO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H238: (S4) [W13] 0
8.3.10) Vazão molar de ClO <sub>3</sub> col. esgot.....	(g/mol ClO <sub>3</sub> /h) I	H239: (S4) [W13] +H212*H238/1000/83.453
8.3.11) Concent. molar de ClO <sub>3</sub> .....	(g/mol ClO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H240: (S4) [W13] +H239/H205
8.3.12) Teor de SO <sub>4</sub> na susp. esgotada.....	(mg SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H241: (S4) [W13] 2540
8.3.13) Vazão molar de SO <sub>4</sub> na col. esgot.....	(g/mol SO <sub>4</sub> /h) I	H242: (S4) [W13] +H212*H241/1000/96.064
8.3.14) Concent. molar de SO <sub>4</sub> .....	(g/mol SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H243: (S4) [W13] +H242/H205
8.3.15) Teor de SO <sub>3</sub> na susp. esgotada.....	(mg SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H244: (S4) [W13] 91
8.3.16) Vazão molar de SO <sub>3</sub> na col. esgot.....	(g/mol SO <sub>3</sub> /h) I	H245: (S4) [W13] +H212*H244/1000/80.064
8.3.17) Concent. molar de SO <sub>3</sub> .....	(g/mol SO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H246: (S4) [W13] +H245/H205
8.3.18) Vazão molar de NaHSO <sub>3</sub> reciclado.....	(g/mol NaHSO <sub>3</sub> /h) I	H247: (S4) [W13] (H84+H100)*1000
8.3.19) Concent. molar de NaHSO <sub>3</sub> .....	(g/mol NaHSO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O) I	H248: (S4) [W13] +H247/H205
8.3.20) Teor de Fe total na susp. esgot.....	(ppm) I	H249: (S4) [W13] 1.2
8.3.21) Vazão molar Fe total col. esgot.....	(g/mol Fetot/h) I	H250: (S4) [W13] +H211*H249/1000000*1000/55.847
8.3.22) Concent. molar de Fe total.....	(g/mol Fetot/H <sub>2</sub> O) I	H251: (S4) [W13] +H250/H205
8.3.23) Teor de Fe <sup>2+</sup> na susp. esgotada.....	(ppm) I	H252: (S4) [W13] 1.18
8.3.24) Vazão molar de Fe <sup>2+</sup> na col. esgot.....	(g/mol Fe <sup>2+</sup> /h) I	H253: (S4) [W13] +H211*H252/1000000*1000/55.847
8.3.25) Concent. molar de Fe <sup>2+</sup> .....	(g/mol Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O) I	H254: (S4) [W13] +H253/H205

Anexo 1 - Sequência de cálculos adotada nos balanços de massa e de energia , usando o aplicativo Lotus 123 ( continuação ) :

9) TAXAS DE REACAO

- 9.1) Taxa global de reacao do AN.....(gmolAN/1H2O\*min)I H257: (S4) [W13] (H230-H217)/H107
- 9.2) Taxa global de reacao do AVH....(gmolAVH/1H2O\*min)I H258: (S4) [W13] (H232-H220)/H107
- 9.3) Taxa global de reacao Sa169...(gmolSa169/1H2O\*min)I H259: (S4) [W13] (H234-H222)/H107

10) COMPOSICAO MOLAR DO COPOLIMERO OU TERPOLIMERO

- 10.1) Fracao molar de AN.....(Xmol,AN)I H262: (F2) [W13] +H257/(H257+H258+H259)\*100
- 10.2) Fracao molar de AVH.....(Xmol,AVH)I H263: (F2) [W13] +H258/(H257+H258+H259)\*100
- 10.3) Fracao molar de SAL 60.....(Xmol,SAL)I H264: (F2) [W13] +H259/(H257+H258+H259)\*100

11) COMPOSICAO MASSICA DO COPOLIMERO OU TERPOLIMERO

- 11.1) Fracao massica de AN.....(Xpeso,AN)I H267: (F2) [W13] +H257\*53.1\*100/(H257\*53.1+H258\*86.1+H259\*158.1)
- 11.2) Fracao massica de AVH.....(Xpeso,AVH)I H268: (F2) [W13] +H258\*86.1\*100/(H257\*53.1+H258\*86.1+H259\*158.1)
- 11.3) Fracao massica de SAL 69.....(Xpeso,SAL)I H269: (F2) [W13] +H259\*158.1\*100/(H257\*53.1+H258\*86.1+H259\*158.1)

Anexo 2 - Exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e de energia referentes ao ensaio 33 :

MASSAS MOLECULARES (kgmol/kg)		
AN	=	53.1
AVM	=	86.1
Sal 69	=	158.1
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	=	104.1
KClO <sub>3</sub>	=	122.6
H <sub>2</sub> O	=	18

ENSAIOS N: C10 A C13

DATA.....

HORA.....

I	BALANÇOS DE MASSA				
	C111	C112	C113	C114	C115
TEMPERATURA DA MASSA.....(C)I	52.70	52.70	52.10	52.10	51.90
TEMPO DE RESIDENCIA SEM RECICLO.....(min)I	75.06	75.08	75.09	75.13	75.14
CONCENT. MONOMEROS NOVOS.....(% peso)I	24.31	24.28	24.29	24.26	24.28
PRODUTO (Dn/Hn)*(C/Hn).....(g/kg) <sup>2</sup> I	71.06	72.03	71.53	71.01	71.31
RELACAO DIS. NOVO E CLOR.....(-)I	4.70	4.71	4.68	4.68	4.70
PROP. MASSICA DO AVH NOVO.....(% peso)I	6.07	6.10	6.07	6.11	6.12
PROP. MASSICA DO SAL 69.....(% peso)I	0.41	0.41	0.41	0.42	0.41
1) MONOMEROS NOVOS NO PRE-MISTURADOR					
1.1) AN					
1.1.1) Vazao volumetrica de AN.....(lan/h)I	48.79	48.60	48.60	48.50	48.50
1.1.2) Temperatura do AN.....(C)I	18.5	18.1	17.6	17.8	17.2
1.1.3) Densidade do AN a Tan.....(kgan/lan)I	0.807	0.808	0.808	0.808	0.809
1.1.4) Vazao massica de AN.....(kgan/h)I	39.32	39.26	39.29	39.20	39.23
1.1.5) Vazao molar de AN.....(kgmol/h)I	0.7406	0.7394	0.7400	0.7382	0.7388
1.2) AVH					
1.2.1) Vazao volumetrica de AVH.....(lavm/h)I	2.77	2.78	2.77	2.78	2.79
1.2.2) Temperatura do AVH.....(C)I	29.4	29.6	29.5	29.4	29.3
1.2.3) Densidade do AVH a Tavm.....(kgavm/lavm)I	0.921	0.921	0.921	0.921	0.921
1.2.4) Vazao massica do AVH.....(kgavm/h)I	2.55	2.56	2.55	2.56	2.57
1.2.5) Vazao molar de AVH.....(kgmolavm/h)I	0.0296	0.0297	0.0296	0.0297	0.0299
1.3) SAL 69					
1.3.1) Vazao volum. de sol. de Sal 69....(lsol.sal69/h)I	1.73	1.73	1.74	1.74	1.73
1.3.1.1) Densid. sol. Sal 69....(kg sol.sal69/lsol.sal69)I	1.10013	1.10013	1.10013	1.10013	1.10013
1.3.1.2) Vazao mas. de sol. de Sal 69....(kg sol.sal69/h)I	1.9032249	1.9032249	1.9142262	1.9142262	1.9032249
1.3.2) Temperatura da sol. de Sal 69.....(C)I	26.8	26.2	26.2	26.1	25.9
1.3.3) Concent. da sol. de Sal 69....(gsal69/lsol.sal69)I	100.13	100.13	100.13	100.13	100.13
1.3.4) Vazao massica de Sal 69.....(kgsal69/h)I	0.173	0.173	0.174	0.174	0.173
1.3.5) Vazao molar de Sal 69.....(kgmol sal69/h)I	0.00110	0.00110	0.00110	0.00110	0.00110
1.4) H <sub>2</sub> O DESMINERALIZADA					
1.4.1) Vazao volumetrica de H <sub>2</sub> O desm.....(lH <sub>2</sub> O/h)I	121.00	121.00	121.00	121.00	121.00
1.4.2) Temperatura da H <sub>2</sub> O desm.....(C)I	6.7	6.0	7.3	7.9	7.4
1.4.3) Densidade da H <sub>2</sub> O desm. a TH <sub>2</sub> O.....(kgH <sub>2</sub> O/lH <sub>2</sub> O)I	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
1.4.4) Vazao massica de H <sub>2</sub> O desm.....(kgH <sub>2</sub> O/h)I	121.00	121.00	121.00	121.00	121.00
1.4.5) Vazao molar de H <sub>2</sub> O desm.....(kgmolH <sub>2</sub> O/h)I	6.72	6.72	6.72	6.72	6.72

Anexo 2 - Exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e de energia referentes ao ensaio 33 ( continuação ) :

2) MONOMEROS RECICLADOS NO PRE-MISTURADOR

2.1)Vazao volumetrica de reciclados.....(lrec/h)I	39.92	37.66	37.39	39.04	38.76
2.1.1)Vazao massica de reciclados.....(kgrec/h)I36.447814983	36.209321743	35.942249478	37.617828641	37.294121316	
2.2)Temperatura dos reciclados.....(C)I	14.5	14.5	14.5	15.0	14.5
2.3)FASE ORGANICA					
2.3.1)Proporcao volum. da fase organica....(lfo/lrec)I	0.275	0.200	0.204	0.268	0.284
2.3.2)Vazao volum. da fase organica.....(lfo/h)I	10.98	10.54	10.62	10.46	11.01
2.3.3)Concent. de AN na fase organica.....(kgan/kgfo)I	0.796	0.823	0.811	0.804	0.806
2.3.4)Concent. de AVH na fase organica....(kgavn/kgfo)I	0.116	0.116	0.126	0.112	0.12
2.3.5)Concent. de Sal 69 na fase organ....(kgsal69/kgfo)I	0	0	0	0	0
2.3.6)Concent. NaHSO3 na fase organ....(kgNaHSO3/lfo)I	0.03747	0.03840	0.03778	0.03889	0.03903
2.3.7)Densidade do AN a Trec.....(kgan/lan)I	0.812	0.812	0.812	0.811	0.812
2.3.8)Densidade do AVH a Trec.....(kgavn/lavn)I	0.940	0.940	0.940	0.939	0.940
2.3.9)Densidade da agua a Trec.....(kgH2O/lH2O)I	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2.3.10)Densidade da fase organica.....(kgfo/lfo)I	0.870	0.867	0.868	0.869	0.870
2.3.11)Vazao massica de AN na fase organica....(kgan/h)I7.6066947123	7.5216592124	7.4728658958	7.3124506640	7.7101447365	
2.3.12)Vazao molar de AN na fase organ....(kgmolan/h)I0.1432522545	0.1416508326	0.1407319378	0.1377109353	0.145351125	
2.3.13)Vazao massica de AVH na fase organ....(kgavn/h)I1.1085132998	1.0601609583	1.1610124573	1.0186498439	1.1491034347	
2.3.14)Vazao molar de AVH na fase organ....(kgmolavn/h)I0.0128747109	0.0123131354	0.0134044652	0.0118310086	0.0133461491	
2.3.15)Vazao mass. de Sal 69 na fase organ.(kgsal69/h)I	0	0	0	0	0
2.3.16)Vazao molar Sal 69 na fase organ.(kgmolal69/h)I	0	0	0	0	0
2.3.17)Vazao mass. NaHSO3 na fase organ....(kgNaHSO3/h)I	0.4113	0.4049	0.4012	0.3985	0.4296
2.3.18)Vazao molar NaHSO3 fase organ....(kgmolNaHSO3/h)I	0.003951	0.003890	0.003854	0.003828	0.004127
2.4)FASE INORGANICA					
2.4.1)Proporcao volum. da fase inorganica....(lfi/lrec)I	0.725	0.720	0.716	0.732	0.716
2.4.2)Vazao volum. da fase inorganica.....(lfi/h)I	28.94	27.12	26.77	28.58	27.75
2.4.3)Concent. de AN na fase inorganica....(kgan/kgfi)I	0.0507	0.0522	0.052	0.0526	0.0525
2.4.4)Concent. de AVH na fase inorganica....(kgavn/kgfi)I	0.000011	0.00001	0.000011	0.000007	0.000009
2.4.5)Concent. de Sal 69 fase inorgan....(kgsal69/kgfi)I	0.000077	0.000077	0.000078	0.000079	0.000077
2.4.6)Concent. NaHSO3 na fase inorgan....(kgNaHSO3/lfi)I	0.00991	0.01033	0.01033	0.01022	0.01085
2.4.7)Densidade da fase inorganica.....(kgfi/lfi)I	0.998	0.998	0.998	0.998	0.999
2.4.8)Vazao massica de AN na fase inorgan....(kgan/h)I1.4640074585	1.4130541638	1.3898489746	1.5002961634	1.4552086164	
2.4.9)Vazao molar de AN na fase inorgan....(kgmolan/h)I0.0275858278	0.0266111895	0.0261741803	0.028254165	0.0274050587	
2.4.10)Vazao massica de AVH na fase inorgan....(kgavn/h)I0.0003178083	0.0002707	0.0002740065	0.0001996592	0.0002494643	
2.4.11)Vazao molar de AVH na fase inorgan....(kgmolavn/h)I0.0000036912	0.000003144	0.0000034147	0.0000023189	0.0000028974	
2.4.12)Vazao mass. de Sal 69 fase inorgan....(kgsal69/h)I0.0022246503	0.0020043902	0.0020047735	0.0022532965	0.002134306	
2.4.13)Vazao molar Sal 69 fase inorgan....(kgmolal69/h)I0.0000140712	0.000013184	0.0000131864	0.0000142523	0.0000134997	
2.4.14)Vazao mass. NaHSO3 na fase inorgan....(kgNaHSO3/h)I	0.2868	0.2801	0.2765	0.2921	0.3011
2.4.15)Vazao molar NaHSO3 fase inorgan....(kgmolNaHSO3/h)I	0.002755	0.002691	0.002657	0.002806	0.002893

3) CATALISADORES NO REATOR

3.1)Vazao da solucao de KC103.....(lsol.KC103/h)I	3.98	4.00	4.00	4.00	3.98
3.1.1)Densid. sol. KC103.....(kgsol.KC103/lisol.KC103)I	1.04106	1.04106	1.04106	1.04106	1.04106
3.1.2)Vazao mas. de sol. de KC103.....(kgsol.KC103/h)I	4.1434100	4.16424	4.16424	4.16424	4.1434100
3.2)Temperatura da solucao de KC103.....(C)I	27.8	27.6	27.5	27.5	27.6
3.3)Concent. da solucao de KC103....(kgKC103/lisol.KC103)I	0.04106	0.04106	0.04106	0.04106	0.04106
3.4)Vazao massica de KC103 no reator.....(kgKC103/h)I	0.163	0.164	0.164	0.164	0.163
3.5)Vazao molar de KC103 no reator.....(kgmolKC103/h)I	0.00133	0.00134	0.00134	0.00134	0.00133
3.6)Vazao da solucao de NaHSO3.....(lsol.NaHSO3/h)I	3.27	3.29	3.27	3.27	3.27
3.6.1)Densid. sol. NaHSO3....(kgsol.NaHSO3/lisol.NaHSO3)I	1.23513	1.23513	1.23513	1.23513	1.23513
3.6.2)Vazao mas. de sol. de NaHSO3....(kgsol.NaHSO3/h)I	4.0388751	4.0635777	4.0388751	4.0388751	4.0388751
3.7)Temperatura da solucao de NaHSO3.....(C)I	26.2	25.8	25.7	25.6	25.7
3.8)Concent. da sol. de NaHSO3....(kgNaHSO3/lisol.NaHSO3)I	0.23513	0.23513	0.23513	0.23513	0.23513
3.9)Vazao massica de NaHSO3 no reator....(kgNaHSO3/h)I	0.769	0.774	0.769	0.769	0.769
3.10)Vazao molar de NaHSO3.....(kgmolNaHSO3/h)I	0.00739	0.00743	0.00739	0.00739	0.00739

Anexo 2 - Exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e de energia referentes ao ensaio 33 ( continuação ) :

4) SUSPENSÃO ESGOTADA

4.1) Vazão mássica de suspensão esgotada.....(kgse/h)I	207.0	231.0	222.0	201.0	220.0
4.2) Temperatura da suspensão esgotada.....(C)I	93.0	94.0	93.0	93.0	93.5
4.3) Concent. de polímero na susp. esgot.....(kgpol/lse)I	0.20700	0.21000	0.20300	0.21100	0.21000
4.4) Concentração de AN na susp. esgot.....(kgan/kgse)I	0.001056	0.001241	0.001073	0.001069	0.001100
4.5) Vazão mássica de AN na susp. esgot.....(kgan/h)I	0.218592	0.286671	0.236206	0.214869	0.252624
4.6) Vazão molar de AN na susp. esgot.....(kgmol/h)I	0.0041166102	0.0053987006	0.0044059687	0.0040464972	0.0047575141
4.7) Concent. de AVH na susp. esgot.....(kgavm/kgse)I	0.000011	0.000009	0.000009	0.000006	0.000008
4.8) Vazão mássica de AVH na susp. esgot.....(kgavm/h)I	0.002277	0.002079	0.001776	0.001206	0.001824
4.9) Vazão molar de AVH na susp. esgot.....(kgmolavm/h)I	0.000026446	0.0000241463	0.0000206272	0.000014007	0.0000211047
4.10) Concent. de Sal 69 na susp. esgot...(kgsal69/kgse)I	0.00045	0.00046	0.000454	0.000454	0.00046
4.11) Vazão máss. de Sal 69 na susp. esgot...(kgsal69/h)I	0.09315	0.10626	0.100788	0.091254	0.10488
4.12) Vazão molar Sal 69 na susp. esgot...(kgmol69/h)I	0.0005891841	0.0006721063	0.0006374953	0.0005771917	0.000633776

5) CONCENTRAÇÕES E CONVERSÕES

5.1) Vazão mássica total no reator.....(kgtot/h)I	211.41	209.17	209.90	210.50	210.18
5.1.1) Vazão máss. total monômeros no reator...(kgtot/h)I	52.231324639	51.995347741	52.04333363	51.769022112	52.300873582
5.1.2) Vazão volumétrica total no reator.....(ltot/h)I	221.37	219.06	218.77	220.33	220.03
5.1.3) Densidade na entrada do reator.....(kgtot/ltot)I	0.9550023742	0.9548309037	0.9548959734	0.9553674771	0.9552445041
5.2) AN					
5.2.1) Concent. máss. inicial AN no reat...(kgan/kgtot)I	0.229	0.230	0.231	0.228	0.230
5.2.2) Concent. mol. inicial AN no reat...(kgmol/kgtot)I	0.00431	0.00434	0.00434	0.00430	0.00434
5.2.3) Concent. máss. final AN no reator...(kgan/kgtot)I	0.0439437282	0.0440865968	0.0435653003	0.0428873273	0.0440466436
5.2.4) Concent. mol. final AN no reator...(kgmol/kgtot)I	0.0009275655	0.0008302561	0.0008204403	0.0008076789	0.0008445696
5.2.5) Conversão em acrilonitrila.....(-)I	0.808	0.809	0.811	0.812	0.805
5.3) AVH					
5.3.1) Concent. máss. inicial AVH no reat...(kgavm/kgtot)I	0.01732	0.01731	0.01777	0.01701	0.01770
5.3.2) Concent. mol. inic. AVH no reat...(kgmolavm/kgtot)I	0.000201	0.000201	0.000206	0.000198	0.000206
5.3.3) Concent. máss. final AVH no reator...(kgavm/kgtot)I	0.0052557307	0.0050797664	0.0055675827	0.0048459508	0.0054770363
5.3.4) Concent. mol. final AVH no reator...(kgmolavm/kgtot)I	0.0000610422	0.0000589984	0.0000646641	0.0000562829	0.0000636125
5.3.5) Conversão em acetato de vinila.....(-)I	0.696	0.707	0.687	0.715	0.691
5.4) Sal 69					
5.4.1) Concent. máss. inic. Sal 69 reat...(kgsal69/kgtot)I	0.00083	0.00084	0.00084	0.00084	0.00083
5.4.2) Conc. mol. inic. Sal 69 reat...(kgmol69/kgtot)I	0.0000052	0.0000053	0.0000053	0.0000053	0.0000053
5.4.3) Concent. máss. fin. Sal 69 reat...(kgsal69/kgtot)I	0.004511384	0.0005179846	0.0004924437	0.0004442234	0.0005091496
5.4.4) Conc. mol. fin. Sal 69 reat...(kgmol69/kgtot)I	0.0000028535	0.0000032763	0.0000031140	0.0000028098	0.0000032204
5.4.5) Conversão em Sal 69.....(-)I	0.456	0.382	0.417	0.470	0.390
5.5) FRAÇÕES MÁSSICAS E MOLARES					
5.5.1) Vazão mássica inic. total de monômeros.(kgmon/h)I	52.23	52.00	52.04	51.77	52.30
5.5.2) Vazão molar inic. tot. de monômeros.(kgmolmon/h)I	0.955	0.951	0.951	0.947	0.956
5.5.3) Fração mássica inicial de AN.....(kgan/kgmon)I	0.9266	0.9270	0.9253	0.9274	0.9255
5.5.4) Fração molar inicial de AN.....(kgmol/kgmolmon)I	0.9543	0.9546	0.9535	0.9549	0.9536
5.5.5) Fração mássica inicial de AVH.....(kgavm/kgmon)I	0.0701	0.0696	0.0713	0.0692	0.0711
5.5.6) Fração molar inicial de AVH...(kgmolavm/kgmolmon)I	0.0445	0.0442	0.0453	0.0439	0.0452
5.5.7) Fração mássica inicial de Sal 69.(kgsal69/kgmon)I	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034
5.5.8) Fração molar inic. Sal 69...(kgmol69/kgmolmon)I	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
5.5.9) Conversão ponderada mássica.....(-)I	0.799	0.800	0.801	0.804	0.796
5.5.10) Conversão ponderada molar.....(-)I	0.803	0.804	0.805	0.807	0.800
5.6) Produtividade do reator.....(kgpol/h)I	41.7	41.6	41.7	41.6	41.6

6) POLÍMERO

6.1) Viscosidade intrínseca do polímero.....(-)I	1.400	1.400	1.400	1.400	1.400
6.2) Granulometria da suspensão					
6.2.1) Valor médio.....(micro-m)I					
6.2.2) Desvio padrão.....(micro-m)I					
6.3) pH da suspensão esgotada.....(-)I	2.57	2.55	2.55	2.55	2.53

Anexo 2 - Exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e de energia referentes ao ensaio 33 ( continuação ) :

7) REFRIGERACAO E TROCA TERMICA

7.1) Vazao massica de sol. de alcool.....(kg/h)I	2250	2250	2250	2250	2250
7.2) Temperatura de entrada da sol. de alcool.....(C)I	24.0	24.0	24.0	26.0	27.0
7.3) Temperatura de saida da sol. de alcool.....(C)I	28.0	28.0	28.0	29.0	31.0
7.4) Fracao molar de alcool na sol.....(-)I	0.193	0.193	0.193	0.193	0.193
7.5) Calor especifico da sol. de alcool.....(kcal/kg.C)I	0.9530	0.9530	0.9530	0.9513	0.9495
7.6) Energia trocada.....(kcal/h)I	8577	8577	8577	6421	8546
7.7) Energia trocada.....(kcal/kgpol)I	205.5	206.2	205.8	154.3	205.3
7.8) Temperatura da massa reacional no reator.....(C)I	52.7	52.7	52.1	52.1	51.9

VARIAVEIS INDEPENDENTES PARA AS CORRELACOES

TEMPERATURA DA MASSA.....(C)I	52.70	52.70	52.10	52.10	51.90
TEMPO DE RESIDENCIA.....(min)I	61.25	61.90	61.98	61.54	61.63
CONCENTRACAO MASSICA TOTAL DE MONOMEROS.....(X peso)I	24.71	24.86	24.91	24.59	24.88
PRODUTO (D/H)*(C/M).....(g/kg) <sup>2</sup> I	87.88	88.61	87.72	89.44	89.59
RELACAO DISSULFITO TOTAL E CLORATO.....(-)I	8.98	8.88	8.81	8.89	9.18
PROP. MASSICA DO AVH TOTAL.....(X peso)I	7.01	6.96	7.13	6.92	7.11
PROP. MASSICA DO SAL 69.....(X peso)I	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34

8) CONCENTRACOES DOS MONOMEROS E CATALISADORES NA ENTRADA E SAIDA DO REATOR

8.1) DADOS GERAIS

8.1.1) Vazao massica de vapor de esgotamento...(kgH2O/h)I	0.0000E+00	2.1835E+01	1.3097E+01	0.0000E+00	1.7818E+01
8.1.2) Vazao massica de agua no reciclado.....(kgH2O/h)I	2.7567E+01	2.5527E+01	2.5238E+01	2.7093E+01	2.6239E+01
8.1.3) Vazao massica de agua na sol. Sal 69...(kgH2O/h)I	1.7300E+00	1.7300E+00	1.7400E+00	1.7400E+00	1.7300E+00
8.1.4) Vazao massica de agua na sol. KClO3...(kgH2O/h)I	3.9800E+00	4.0000E+00	4.0000E+00	4.0000E+00	3.9800E+00
8.1.5) Vazao massica de agua na sol. NaHSO3...(kgH2O/h)I	3.2700E+00	3.2900E+00	3.2700E+00	3.2700E+00	3.2700E+00
8.1.6) Vazao massica total de agua no reator...(kgH2O/h)I	1.5755E+02	1.5555E+02	1.5525E+02	1.5710E+02	1.5622E+02
8.1.7) Densidade agua na temperat. reacao...(kgH2O/m3)I	9.8671E+02	9.8671E+02	9.8695E+02	9.8695E+02	9.8703E+02
8.1.8) Vazao volumet. total agua reator a T...(lH2O/h)I	1.5967E+02	1.5764E+02	1.5730E+02	1.5918E+02	1.5827E+02
8.1.9) Solub. do AH em agua na temper. reacao...(X peso)I	8.5733E+00	8.5733E+00	8.5394E+00	8.5394E+00	8.5281E+00
8.1.10) Solub. da agua em AH na temper. reacao...(X peso)I	6.4829E+00	6.4829E+00	6.3981E+00	6.3981E+00	6.3700E+00
8.1.11) Solub. AVH em agua na temper. reacao...(X peso)I	2.4096E+00	2.4096E+00	2.4076E+00	2.4076E+00	2.4069E+00
8.1.12) Solub. agua em AVH na temper. reacao...(X peso)I	2.0896E+00	2.0896E+00	2.0696E+00	2.0696E+00	2.0629E+00
8.1.13) Densidade da agua a 20 C.....(kgH2O/m3)I	9.9683E+02	9.9683E+02	9.9683E+02	9.9683E+02	9.9683E+02
8.1.14) Vazao massica de agua na susp. esgot...(kgH2O/h)I	1.2998E+02	1.5185E+02	1.4311E+02	1.3001E+02	1.4780E+02
8.1.15) Vazao vol. agua susp. esgotada a 20 C...(lH2O/h)I	1.3039E+02	1.5234E+02	1.4356E+02	1.3042E+02	1.4827E+02

8.2) CONCENTRACOES MOLARES NA AGUA NA ENTRADA DO REATOR CONSIDERADAS NA TEMPERATURA DE REACAO

8.2.1) Concentracao molar maxima de AN...(gmolAN/lH2O)I	1.5931E+00	1.5931E+00	1.5872E+00	1.5872E+00	1.5852E+00
8.2.2) Concent. molar total calculada AN...(gmolAN/lH2O)I	5.7080E+00	5.7500E+00	5.7651E+00	5.6883E+00	5.7596E+00
8.2.3) Concent. molar considerada de AN...(gmolAN/lH2O)I	1.5931E+00	1.5931E+00	1.5872E+00	1.5872E+00	1.5852E+00
8.2.4) Concentracao molar max. de AVH...(gmolAVH/lH2O)I	2.7614E-01	2.7614E-01	2.7597E-01	2.7597E-01	2.7592E-01
8.2.5) Concent. molar total calc. AVH...(gmolAVH/lH2O)I	2.6629E-01	2.6678E-01	2.7415E-01	2.6121E-01	2.7299E-01
8.2.6) Concent. molar considerada AVH...(gmolAVH/lH2O)I	2.6629E-01	2.6678E-01	2.7415E-01	2.6121E-01	2.7299E-01
8.2.7) Concent. molar de Sal 69.....(gmolSal69/lH2O)I	6.9502E-03	7.0339E-03	7.0895E-03	7.0125E-03	7.0080E-03
8.2.8) Concent. molar de KClO3.....(gmolClO3/lH2O)I	8.3481E-03	8.4980E-03	8.5164E-03	8.4158E-03	8.4219E-03
8.2.9) Concent. molar de NaHSO3.....(gmolbis/lH2O)I	8.8261E-02	8.8881E-02	8.8341E-02	8.8074E-02	9.1018E-02
8.2.10) Teor de Fe2+ na sol. NaHSO3.....(mgFe2+/gbis)I	4.5400E-01	4.5400E-01	4.5400E-01	4.5400E-01	4.5400E-01
8.2.11) Concent. molar de Fe2+.....(gmolFe2+/lH2O)I	3.9146E-05	3.9892E-05	3.9736E-05	3.9266E-05	3.9492E-05

Anexo 2 - Exemplo de planilha de cálculo com os balanços de massa e de energia referentes ao ensaio 33 ( continuação ) :

8.3) CONCENTRAÇÕES MOLARES NA ÁGUA NA SAÍDA DO REATOR  
CONSIDERADAS NA TEMPERATURA DE REACAO

8.3.1) Concent. molar total calculada AN... (gmolAN/1H2O)I	1.0957E+00	1.1016E+00	1.0096E+00	1.0600E+00	1.1216E+00
8.3.2) Concent. molar considerada de AN... (gmolAN/1H2O)I	1.0957E+00	1.1016E+00	1.0096E+00	1.0600E+00	1.1216E+00
8.3.3) Concent. molar total calc. AVH... (gmolAVH/1H2O)I	0.0822E-02	7.8281E-02	8.5876E-02	7.4427E-02	8.4476E-02
8.3.4) Concent. molar considerada AVH... (gmolAVH/1H2O)I	0.0822E-02	7.8281E-02	8.5876E-02	7.4427E-02	8.4476E-02
8.3.5) Concent. molar de Sal 69... (gmolSal69/1H2O)I	3.7781E-03	4.3471E-03	4.1365E-03	3.7155E-03	4.2767E-03
8.3.6) Teor de Cl-1 na susp. esgotada... (mgCl/1H2O)I	2.9500E+02	2.9500E+02	2.9500E+02	2.9500E+02	2.9500E+02
8.3.7) Vazao molar de Cl-1 na col. esgot... (gmolCl/h)I	1.0650E+00	1.2676E+00	1.1946E+00	1.0652E+00	1.2337E+00
8.3.8) Concent. molar de Cl-1... (gmolCl/1H2O)I	6.7952E-03	8.0408E-03	7.5941E-03	6.8176E-03	7.7949E-03
8.3.9) Teor de ClO3 na susp. esgotada... (mgClO3/1H2O)I	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
8.3.10) Vazao molar de ClO3 col. esgot... (gmolClO3/h)I	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
8.3.11) Concent. molar de ClO3... (gmolClO3/1H2O)I	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
8.3.12) Teor de SO4 na susp. esgotada... (mgSO4/1H2O)I	2.2650E+03	2.2650E+03	2.2650E+03	2.2650E+03	2.2650E+03
8.3.13) Vazao molar de SO4 na col. esgot... (gmolSO4/h)I	3.0744E+00	3.5910E+00	3.3849E+00	3.0751E+00	3.4959E+00
8.3.14) Concent. molar de SO4... (gmolSO4/1H2O)I	1.9255E-02	2.2765E-02	2.1519E-02	1.9310E-02	2.2088E-02
8.3.15) Teor de SO3 na susp. esgotada... (mgSO3/1H2O)I	9.1000E+01	9.1000E+01	9.1000E+01	9.1000E+01	9.1000E+01
8.3.16) Vazao molar de SO3 na col. esgot... (gmolSO3/h)I	1.4820E-04	1.7315E-04	1.6317E-04	1.4824E-04	1.6852E-04
8.3.17) Concent. molar de SO3... (gmolSO3/1H2O)I	9.2819E-01	1.0983E-03	1.0373E-03	9.3125E-04	1.0647E-03
8.3.18) Vazao molar de NaHSO3 reciclado... (gmolNaHSO3/h)I	6.7066E+00	6.5804E+00	6.5103E+00	6.6339E+00	7.0197E+00
8.3.19) Concent. molar de NaHSO3... (gmolNaHSO3/1H2O)I	4.2003E-02	4.1743E-02	4.1307E-02	4.1675E-02	4.4352E-02
8.3.20) Teor de Fe total na susp. esgot... (ppm)I	1.1000E+00	1.1000E+00	1.1000E+00	1.1000E+00	1.1000E+00
8.3.21) Vazao molar Fe total col. esgot... (gmolFetot/h)I	2.5602E-03	2.9910E-03	2.8107E-03	2.5600E-03	2.9111E-03
8.3.22) Concent. molar de Fe total... (gmolFetot/1H2O)I	1.6034E-05	1.8973E-05	1.7919E-05	1.6007E-05	1.8393E-05
8.3.23) Teor de Fe2+ na susp. esgotada... (ppm)I	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00	1.0000E+00
8.3.24) Vazao molar de Fe2+ na col. esgot... (gmolFe2+/h)I	2.5136E-03	2.9367E-03	2.7675E-03	2.5142E-03	2.8582E-03
8.3.25) Concent. molar de Fe2+... (gmolFe2+/1H2O)I	1.5743E-05	1.8629E-05	1.7594E-05	1.5795E-05	1.8059E-05

9) TAXAS DE REACAO

9.1) Taxa global de reacao do AN... (gmolAN/1H20*min)I	-7.5296E-02	-7.5223E-02	-7.5432E-02	-7.4942E-02	-7.5259E-02
9.2) Taxa global de reacao do AVH... (gmolAVH/1H20*min)I	-3.0270E-03	-3.0451E-03	-3.0375E-03	-3.0350E-03	-3.0589E-03
9.3) Taxa global de reacao Sal69... (gmolSal69/1H20*min)I	-5.1785E-05	-4.3406E-05	-4.7641E-05	-5.3570E-05	-4.4319E-05

10) COMPOSICAO MOLAR DO COPOLIMERO OU TERPOLIMERO

10.1) Fracao molar de AN... (Xmol, AN)I	96.07	96.06	96.07	96.04	96.04
10.2) Fracao molar de AVH... (Xmol, AVH)I	3.86	3.89	3.97	3.89	3.90
10.3) Fracao molar de SAL 60... (Xmol, SAL)I	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06

11) COMPOSICAO MASSICA DO COPOLIMERO OU TERPOLIMERO

11.1) Fracao massica de AN... (Xpeso, AN)I	93.70	93.69	93.71	93.65	93.66
11.2) Fracao massica de AVH... (Xpeso, AVH)I	6.11	6.15	6.12	6.15	6.17
11.3) Fracao massica de SAL 69... (Xpeso, SAL)I	0.19	0.16	0.18	0.20	0.16

Anexo 3 - Valores médios padronizados das variáveis independentes e das variáveis de resposta para os 37 ensaios realizados :

ENSAIO	T	tres	CAN0	CAV00	CSAL0	CCLO0	CBIS0	CFE0
1	-0.13986	0.06607	0.53160	-0.28745	-0.04147	-0.07773	-0.61087	-0.40847
2	-1.40559	-0.98187	0.08960	-0.73439	-0.90899	0.00179	-1.50941	-1.86155
3	1.34685	-1.04237	0.40939	-0.47370	0.73209	-1.59653	0.21138	-0.54691
4	-1.38462	1.54284	0.16001	1.31517	-0.91433	-1.59740	0.20487	-0.55503
5	1.31469	1.21073	-0.80564	0.80340	0.51573	-0.45525	-1.55368	-2.11800
6	0.02797	0.09168	0.42174	-0.43801	-0.04570	-0.07480	-0.55292	-0.41215
7	-1.51740	-1.02820	2.07452	2.72159	1.49565	-0.74389	1.15638	0.54882
8	1.53846	-1.38909	1.02592	1.86283	-0.75871	0.76632	-1.27739	-1.43923
9	-1.45455	1.29338	1.29037	-0.55206	1.14161	0.66374	-1.33418	-1.47788
10	1.27273	1.31308	0.86301	-0.77291	-0.77312	-1.14048	-0.19961	0.10030
11	0.03497	-0.00218	0.25814	-0.35978	-0.07709	-0.14501	-0.87972	-0.49294
12	-1.20280	-0.94314	-0.15744	1.02815	0.75829	1.64869	-1.14989	-0.96070
13	1.36364	-0.92012	-0.14791	0.95703	-0.89780	-0.45802	0.70073	0.88264
14	-1.42657	1.23304	-1.19082	-1.07646	0.44607	-1.02478	1.01604	0.19317
15	1.33566	1.65711	-1.37886	-1.34168	-0.97898	1.19165	-1.27677	-1.21232
16	-0.00699	0.18946	0.57984	-0.34357	-0.02152	0.04417	-0.45642	-0.31828
17	1.86014	-1.13937	3.22826	0.10782	-0.65968	0.64173	2.12657	2.24085
18	1.45455	-0.94408	1.29974	-0.66895	1.29863	3.02199	-0.91173	-0.20342
19	-1.46853	1.26822	0.57761	1.13387	-0.78302	2.54920	-0.98926	-0.48849
20	1.20280	1.98170	0.63479	0.84601	1.36059	0.48094	0.54682	2.05332
21	-0.01399	0.16743	-0.12364	-0.56541	-0.06599	0.42494	-0.55771	0.22975
22	-0.06993	0.02016	0.11981	-0.37592	2.66453	0.28975	-0.53946	0.17397
23	-0.13986	0.00808	-0.12382	-0.54352	2.50310	0.99266	-0.28226	0.81616
24	-0.15385	-0.81465	-0.51590	-0.37134	-0.71506	-0.89404	0.62552	0.20753
25	-1.49450	-0.77886	0.20009	1.38802	-0.15512	-0.13292	1.42636	1.61977
26	0.10881	-0.74160	-1.29465	0.67427	-0.90708	-0.43493	0.42071	1.00519
27	0.75524	-0.50699	-0.91684	-1.76979	-1.11880	0.20644	0.84621	0.87778
28	0.16783	-0.81154	-0.44614	-0.29159	-0.71534	-0.85981	0.55211	0.29017
29	-0.39860	-1.03293	-0.57855	-0.19891	-0.08704	-1.04674	0.77417	-0.26848
30	-0.06294	-0.77856	-0.53464	-0.23673	-0.03806	-0.27589	1.49089	1.09137
31	0.04196	0.86900	-0.64831	-0.35051	-1.83153	0.00574	-1.10551	-1.08790
32	-0.02797	0.70756	-0.45254	-0.30209	-1.83153	-0.05483	0.80041	0.96955
33	-0.27972	-0.75849	-0.36278	-0.25382	-0.70645	-0.79009	0.75044	0.31273
34	-1.19580	0.36357	-1.85542	0.57237	-0.48194	-0.34973	-0.21633	-0.18797
35	-0.03497	-0.86683	-1.26838	-1.50188	-1.06337	-0.78397	2.13851	0.25573
36	-0.02797	0.66263	-0.46675	1.66398	-1.83153	-0.01018	-0.50705	0.17901
37	0.02797	0.83850	-0.50241	-1.26533	-1.83153	0.01768	0.12215	-0.00968

Anexo 3 - Valores médios padronizados das variáveis independentes e das variáveis de resposta para os 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	RAN	RAVM	RSAL	RP	MW
1	-0.13079	0.40437	-0.16461	0.09484	-0.21517
2	-0.76750	0.62630	0.51178	0.68787	0.73223
3	-0.81969	0.61563	-0.87052	0.74415	-0.01133
4	1.34472	-0.04876	1.19872	-1.29526	-0.10788
5	1.58135	0.08365	-0.19255	-1.52865	3.54060
6	-0.08766	0.41764	-0.02124	0.05169	-0.26003
7	-2.15261	-2.44439	0.11664	2.26993	1.30487
8	-2.01950	-2.25006	0.00304	2.12654	2.63027
9	0.37418	0.99454	-0.92837	-0.43609	1.56810
10	0.37568	1.01315	0.94961	-0.44602	-0.52417
11	-0.01349	0.43904	-0.14978	-0.02099	-0.00615
12	-0.41626	-1.24874	-1.26129	0.50651	1.57118
13	-0.59937	-1.26413	0.88979	0.67613	-0.45582
14	1.54019	1.38082	0.04648	-1.59394	-0.89479
15	1.51523	1.38051	0.78277	-1.57262	0.17681
16	-0.10964	0.40869	-0.02858	0.07362	-0.32334
17	-2.53811	0.04074	0.94680	2.43887	0.25058
18	-2.04115	0.21690	-3.10773	1.96111	0.35570
19	0.57202	-0.53731	0.56170	-0.50936	0.64436
20	0.68604	-0.47185	-0.81315	-0.61932	-0.12340
21	0.10277	0.44262	0.07127	-0.13410	-0.52392
22	0.02960	0.42123	-2.18802	-0.05348	0.06051
23	0.06359	0.45929	-2.01889	-0.08990	-0.31432
24	-0.25921	-0.10220	0.74261	0.25580	-0.66160
25	-0.64185	-2.01095	0.55604	0.77820	-0.21929
26	0.43361	-1.11970	0.99977	-0.33095	-0.45414
27	-0.04739	1.55748	0.65776	-0.08105	-1.38014
28	-0.25828	-0.08389	0.14259	0.25567	-0.71183
29	-0.20814	-0.23463	-0.08110	0.22030	-0.33134
30	-0.14251	-0.16710	0.35210	0.15004	-0.77776
31	0.82610	0.28468	1.73241	-0.82440	-0.19262
32	0.71494	0.25661	1.73241	-0.71508	-1.09345
33	-0.26288	-0.09552	0.79356	0.25861	-0.98299
34	1.59277	-0.27265	0.58998	-1.51399	-0.49062
35	0.34697	1.34026	0.91278	-0.44447	-0.69562
36	0.64415	-1.69880	1.73241	-0.49004	-0.03739
37	0.77112	1.26510	1.73241	-0.05000	-1.04618

Anexo 3 - Valores médios padronizados das variáveis independentes e das variáveis de resposta para os 37 ensaios realizados (continuação)

ENSAIO	FMOLAN	FMOLAVH	FMOLSAL	GRANU	PROD
1	0.49468	-0.51192	0.12392	0.00000	0.01075
2	1.00660	-0.97841	-0.71387	2.62500	0.76981
3	0.95067	-0.98635	0.57794	0.06250	0.78135
4	-0.97333	1.00493	-1.12379	0.93750	-1.53703
5	-1.11070	1.03716	0.99493	0.37500	-1.62950
6	0.49680	-0.50730	-0.01324	-0.56250	-0.00243
7	-1.04650	1.05442	-0.65379	2.18750	1.99181
8	-0.97047	0.97358	-0.54271	2.18750	2.15571
9	0.90427	-0.97214	1.22571	0.06250	-0.73847
10	1.03150	-0.99098	-0.96090	0.37500	-0.67803
11	0.47918	-0.49784	0.15007	-0.81250	-0.06475
12	-1.10297	1.02631	1.05983	0.75000	0.65995
13	-0.89959	0.92927	-1.07182	-0.25000	0.84418
14	0.93199	-0.97297	0.68267	-1.00000	-1.66280
15	0.99857	-0.98377	-0.44230	-0.18750	-1.59010
16	0.49679	-0.50731	-0.01286	-0.12500	-0.02173
17	1.03221	-0.97534	-1.29390	1.43750	1.92702
18	0.88674	-0.98965	1.93662	-1.00000	1.97742
19	-0.97211	0.97265	-0.49052	0.37500	-0.69072
20	-1.06370	0.98028	1.20450	0.06250	-0.79843
21	0.43893	-0.44813	-0.04957	-0.81250	-0.10870
22	0.33348	-0.46223	2.36804	-1.06250	-0.05222
23	0.36774	-0.48859	2.21296	-1.18750	-0.04143
24	0.06274	-0.03524	-0.86191	-0.75000	0.45058
25	-1.59509	1.60419	-0.77211	0.87500	0.89732
26	-1.51237	1.53526	-1.03882	0.06250	-0.06737
27	1.78968	-1.75528	-0.70577	-1.50000	0.12413
28	0.05230	-0.05504	-0.24770	-0.37500	0.43190
29	-0.14372	0.12761	-0.00895	-0.56250	0.42654
30	-0.08750	0.09280	-0.43549	-0.50000	0.33175
31	-0.07221	0.14829	-1.87500	0.43750	-0.81633
32	-0.03506	0.11145	-1.87500	-0.87500	-0.72401
33	0.07415	-0.04398	-0.91442	-0.68750	0.39673
34	-1.60151	1.58138	-0.17754	-0.18750	-1.42688
35	1.43695	-1.39510	-0.91831	-1.18750	-0.24655
36	-2.34597	2.40286	-1.87500	1.43750	-0.43496
37	1.23732	-1.15019	-1.87500	-0.93750	-0.89432

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados :

ENSAIO	T	tres	CANO	CAVHO	CSALO	CCL00	CDIS0	CFE0
1	-0.13986	0.14310	0.60151	-0.42682	-0.02004	-0.14180	-0.58800	-0.35802
1	-0.13986	0.06941	0.56342	-0.27736	-0.03356	-0.04141	-0.57498	-0.40353
1	-0.13986	0.06941	0.49291	-0.21837	-0.04197	-0.04010	-0.61694	-0.40931
1	-0.13986	-0.00432	0.60798	-0.19384	-0.05225	-0.06949	-0.62072	-0.42779
1	-0.13986	0.05277	0.31218	-0.32086	-0.05954	-0.00787	-0.65293	-0.44367
2	-1.50350	-0.95420	-0.02292	-0.79356	-0.90949	-0.00104	-1.50769	-1.85606
2	-1.43357	-0.97183	0.07267	-0.74314	-0.90275	0.00003	-1.51367	-1.85547
2	-1.43357	-0.99579	0.10714	-0.71993	-0.91211	-0.01455	-1.50553	-1.86350
2	-1.36364	-0.99436	0.20323	-0.66254	-0.90070	0.04156	-1.50903	-1.85381
2	-1.29371	-0.99317	0.00787	-0.75279	-0.91108	-0.01704	-1.51111	-1.87894
3	1.34965	-1.02750	0.23188	-0.70293	0.72441	-1.62472	0.20357	-0.56778
3	1.36364	-1.06296	0.35750	-0.52614	0.72364	-1.59780	0.19353	-0.56990
3	1.32067	-1.04026	0.45571	-0.34200	0.74244	-1.60350	0.23501	-0.54126
3	1.32067	-1.03300	0.50078	-0.34381	0.72779	-1.58240	0.26850	-0.51408
3	1.36364	-1.04005	0.42107	-0.37361	0.74214	-1.57425	0.15626	-0.54074
4	-1.46853	1.76238	0.25237	1.29612	-0.88513	-1.49321	0.22167	-0.44408
4	-1.18881	1.34646	0.56261	1.73226	-0.92414	-1.61812	0.48110	-0.57873
4	-1.18881	1.50284	0.18136	1.31200	-0.91053	-1.58190	0.15967	-0.53682
4	-1.46853	1.55564	-0.05282	1.14942	-0.91795	-1.62278	0.07284	-0.58761
4	-1.60039	1.45687	-0.14348	1.00524	-0.93391	-1.67098	0.08910	-0.62709
5	1.43357	1.29629	-1.13491	0.55933	0.50596	-0.44637	-1.55719	-2.11698
5	1.18081	1.20095	-0.63039	0.90258	0.54990	-0.35172	-1.53858	-2.07254
5	1.36364	1.17899	-0.34238	1.16106	0.54448	-0.41516	-1.53396	-2.07798
5	1.36364	1.17852	-0.78391	0.82284	0.52210	-0.40692	-1.56115	-2.13685
5	1.22370	1.11891	-1.13663	0.57122	0.45619	-0.57608	-1.57752	-2.18566
6	-0.03497	0.04566	0.45487	-0.35850	-0.05682	-0.10505	-0.52993	-0.44114
6	0.06993	0.01571	0.38052	-0.43463	-0.07026	-0.13974	-0.55698	-0.47124
6	0.06993	0.03486	0.31881	-0.47792	-0.06855	-0.11293	-0.56305	-0.43426
6	0.03497	0.18127	0.46506	-0.46307	-0.02091	-0.00991	-0.55212	-0.35858
6	0.00000	0.18092	0.40944	-0.45592	-0.01192	-0.00639	-0.56251	-0.35553
7	-1.57343	-1.02947	1.06256	2.64677	1.47291	-0.78844	1.04952	0.53188
7	-1.53846	-1.06994	2.03384	2.64449	1.46552	-0.75652	1.12523	0.47477
7	-1.53846	-1.06622	2.16046	2.81278	1.48238	-0.77573	1.26821	0.54794
7	-1.50350	-1.03041	2.09245	2.73395	1.49562	-0.71824	1.18953	0.56799
7	-1.43357	-0.94498	2.22328	2.76995	1.56184	-0.68054	1.14939	0.62152
8	1.46853	-1.39529	1.00110	1.87723	-0.76071	0.73030	-1.27374	-1.44466
8	1.57343	-1.36226	0.84320	1.85762	-0.75926	0.75643	-1.27897	-1.44055
8	1.50350	-1.39652	1.00632	1.82163	-0.76126	0.70346	-1.30328	-1.44620
8	1.60039	-1.39590	1.25862	2.04147	-0.75108	0.81719	-1.26800	-1.41748
8	1.53846	-1.39549	1.02036	1.71618	-0.76126	0.74425	-1.26216	-1.44725
9	-1.57343	1.33733	1.22032	-0.59581	1.14624	0.68162	-1.31300	-1.45137
9	-1.57343	1.42468	1.29676	-0.58112	1.18648	0.75551	-1.31400	-1.43139
9	-1.43357	1.22680	1.44225	-0.46839	1.12645	0.64609	-1.33907	-1.49179
9	-1.36364	1.19907	1.24568	-0.54657	1.12291	0.59023	-1.36232	-1.52262
9	-1.32067	1.27904	1.24682	-0.56839	1.12599	0.64526	-1.34251	-1.49225
10	1.39860	1.31748	0.76573	-0.79081	-0.77641	-1.14395	-0.25176	0.06423
10	1.32067	1.23403	0.96759	-0.70864	-0.77836	-1.15733	-0.18749	0.04739
10	1.18881	1.32279	0.90253	-0.78176	-0.77068	-1.12585	-0.17639	0.14856
10	1.18881	1.32569	0.70273	-0.83678	-0.77769	-1.17728	-0.20796	0.05723
10	1.25874	1.36460	0.97645	-0.74659	-0.76248	-1.09797	-0.17442	0.18411

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	T	tres	CANO	CAVMO	CSALO	CCL00	CBISO	CFE0
11	-0.17483	-0.04698	0.32368	-0.34397	-0.08670	-0.15701	-0.84624	-0.50787
11	-0.17483	-0.09134	0.21355	-0.33486	-0.10470	-0.20436	-0.90372	-0.54874
11	0.17483	-0.04632	0.26535	-0.35178	-0.09023	-0.16632	-0.89390	-0.51591
11	0.20979	0.06771	0.18405	-0.40803	-0.05697	-0.14514	-0.89225	-0.47478
11	0.13986	0.10605	0.30407	-0.36027	-0.04684	-0.05221	-0.86250	-0.41742
12	-1.18081	-0.95226	-0.13714	1.15595	0.75769	1.61268	-1.14188	-0.94982
12	-1.22378	-0.96121	-0.14167	0.99195	0.75076	1.65266	-1.16166	-0.97417
12	-1.22378	-0.92620	-0.15556	0.98825	0.76565	1.69090	-1.15431	-0.95329
12	-1.15385	-0.92448	-0.17902	0.99253	0.76431	1.62093	-1.14197	-0.95510
12	-1.22378	-0.95153	-0.17383	1.01206	0.75304	1.65828	-1.14962	-0.97110
13	1.36364	-0.92718	-0.06849	1.11717	-0.90546	-0.45623	0.75164	0.89683
13	1.36364	-0.89544	-0.03296	1.16075	-0.88712	-0.42597	0.77450	0.93468
13	1.36364	-0.91443	0.01108	1.05031	-0.88838	-0.43836	0.85611	0.91920
13	1.36364	-0.96194	-0.42222	0.66930	-0.91324	-0.49097	0.51939	0.78357
13	1.36364	-0.90162	-0.22694	0.78764	-0.89480	-0.47055	0.60199	0.87893
14	-1.43357	1.30350	-1.18092	-1.11206	0.47041	-1.00097	1.01143	0.23607
14	-1.43357	1.17526	-1.33085	-1.12626	0.42076	-1.08172	0.94075	0.13462
14	-1.43357	1.24240	-1.27641	-1.12089	0.42810	-1.04265	0.92085	0.18371
14	-1.43357	1.18645	-1.05535	-0.99246	0.44739	-1.01266	1.17895	0.18904
14	-1.39860	1.25758	-1.11055	-1.03065	0.46371	-0.98593	1.02824	0.22239
15	1.36364	1.23436	-1.42746	-1.26810	-1.02471	0.86751	-1.31611	-1.39271
15	1.29371	1.24666	-1.71823	-1.39903	-1.04026	0.81605	-1.34745	-1.42090
15	1.32867	1.02919	-2.01797	-1.49182	-1.06324	0.59945	-1.38719	-1.53957
15	1.32867	3.54007	-0.24573	-1.22564	-0.74045	2.84499	-1.00481	-0.30928
15	1.36364	1.23530	-1.48489	-1.32379	-1.02625	0.83026	-1.32830	-1.39913
16	-0.13986	0.24206	0.65345	-0.29216	-0.00811	0.07467	-0.37680	-0.25223
16	0.00000	0.19681	0.56339	-0.33094	-0.02643	0.02624	-0.47251	-0.32936
16	0.03497	0.25104	0.57010	-0.44229	0.00261	0.06206	-0.48622	-0.29829
16	0.03497	0.13822	0.56294	-0.29370	-0.02677	-0.01493	-0.46952	-0.33059
16	0.03497	0.11916	0.54931	-0.35874	-0.04891	0.07282	-0.47703	-0.38092
17	1.67832	-1.12214	2.97875	-0.12998	-0.66642	0.62899	2.02678	2.20433
17	1.81818	-1.15158	3.19789	0.09240	-0.66383	0.64095	2.12102	2.21917
17	1.81818	-1.13373	3.23092	0.14870	-0.65822	0.66682	2.09891	2.25129
17	1.99301	-1.14256	3.25929	0.13887	-0.65863	0.66032	2.12861	2.24322
17	1.99301	-1.14685	3.47444	0.28911	-0.65132	0.61158	2.25753	2.28623
18	1.57343	-1.00580	1.26152	-0.61393	1.25680	2.88791	-0.92605	-0.25519
18	1.32867	-0.97784	1.30765	-0.61947	1.29700	2.97930	-0.91898	-0.22681
18	1.32867	-0.89544	1.38753	-0.65326	1.33160	3.15412	-0.89628	-0.15316
18	1.53846	-0.98828	1.40066	-0.70013	1.32412	3.05430	-0.90007	-0.16336
18	1.50350	-0.93304	1.14135	-0.75795	1.28363	3.03433	-0.91728	-0.21859
19	-1.46853	1.17852	0.52091	1.15276	-0.79698	2.46040	-0.99734	-0.54146
19	-1.57343	1.27856	0.41492	1.06479	-0.78739	2.51335	-1.00102	-0.50505
19	-1.50350	1.30302	0.70943	1.18410	-0.77351	2.60981	-0.97881	-0.45238
19	-1.43357	1.34996	0.68378	1.13850	-0.76841	2.64529	-0.97863	-0.43301
19	-1.36364	1.23105	0.55898	1.12922	-0.78884	2.51712	-0.99050	-0.51055
20	1.01399	0.85511	0.23559	0.96811	0.90513	-0.23917	0.74676	1.06447
20	1.01399	0.78319	-0.31247	0.67680	0.80085	-0.37037	0.56277	0.95895
20	1.00392	3.55925	1.37242	0.76541	2.00994	1.52838	0.34606	3.45156
20	1.46853	3.53847	1.41216	0.76181	2.04121	1.57619	0.34267	3.44211
20	1.43357	1.17247	0.46626	1.05792	1.04580	-0.09033	0.73582	1.34806

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	T	tres	CANO	CAVHO	CSALO	CCL00	CBISO	CFE0
21	0.06993	0.15216	0.08143	-0.46100	-0.05657	0.47561	-0.50521	0.22754
21	-0.03497	0.17142	-0.00326	-0.52541	-0.05032	0.53376	-0.54551	0.24542
21	0.03497	0.17705	-0.22173	-0.57648	-0.06962	0.41757	-0.58164	0.23190
21	-0.10490	0.16441	-0.36365	-0.69892	-0.09434	0.32240	-0.61027	0.19757
21	-0.03497	0.17213	-0.11098	-0.56523	-0.05912	0.37537	-0.54593	0.24634
22	-0.03497	0.02947	-0.00137	-0.50960	2.60738	0.28107	-0.54606	0.17871
22	-0.03497	0.02343	0.22069	-0.31842	2.67792	0.29646	-0.50372	0.23181
22	-0.06993	-0.00199	0.27446	-0.24697	2.73840	0.31168	-0.52792	0.15389
22	-0.13986	0.02746	0.07140	-0.38124	2.68813	0.29730	-0.55898	0.14074
22	-0.06993	0.02242	0.03389	-0.42336	2.61080	0.26223	-0.56061	0.16467
23	-0.10490	0.04701	-0.20932	-0.53400	2.51550	1.02099	-0.28362	0.84346
23	-0.17483	-0.01628	-0.06665	-0.52653	2.46449	1.00004	-0.26670	0.83427
23	-0.13986	-0.01462	-0.11731	-0.57354	2.48670	0.99119	-0.28294	0.79128
23	-0.13986	-0.01396	-0.12528	-0.53276	2.52428	0.94685	-0.28511	0.79188
23	-0.13986	0.03823	-0.10055	-0.55076	2.52454	0.99621	-0.29295	0.81992
24	-0.17483	-0.82097	-0.62750	-0.37111	-0.71790	-0.90776	0.49337	0.18051
24	-0.17483	-0.81639	-0.49640	-0.34248	-0.71228	-0.88688	0.65748	0.22001
24	-0.17483	-0.81308	-0.66879	-0.38121	-0.72258	-0.90007	0.54539	0.18013
24	-0.10490	-0.80440	-0.36590	-0.39424	-0.71197	-0.88420	0.73994	0.23266
24	-0.13986	-0.81842	-0.42091	-0.36765	-0.71056	-0.88328	0.69140	0.22437
25	-1.57343	-0.77020	0.25687	1.39179	-0.15581	-0.10372	1.49373	1.64541
25	-1.53846	-0.78259	0.20425	1.47725	-0.15568	-0.15002	1.44285	1.64063
25	-1.50350	-0.76295	0.23016	1.36095	-0.14302	-0.13715	1.39908	1.60925
25	-1.43357	-0.78671	0.13908	1.36014	-0.16199	-0.13947	1.39308	1.59832
25	-1.43357	-0.79185	0.21008	1.34997	-0.15913	-0.13421	1.40305	1.60525
26	0.20979	-0.73873	-1.30576	0.68322	-0.90445	-0.44072	0.38560	1.00159
26	0.17483	-0.75047	-1.30136	0.67652	-0.90742	-0.47031	0.42148	1.03460
26	0.20979	-0.73585	-1.29233	0.70243	-0.90669	-0.43701	0.42565	1.00630
26	0.17483	-0.74239	-1.28957	0.67371	-0.90816	-0.41347	0.44967	0.98383
26	0.17483	-0.74056	-1.28421	0.63548	-0.90867	-0.41313	0.42115	0.99961
27	0.66434	-0.45835	-0.96701	-1.77892	-1.11869	0.23341	0.81996	0.91627
27	0.66434	-0.50517	-1.03212	-1.78929	-1.11920	0.18246	0.76961	0.86118
27	0.76923	-0.51592	-0.82867	-1.75400	-1.11700	0.20836	0.90703	0.88918
27	0.80420	-0.52803	-0.95474	-1.77292	-1.12146	0.20601	0.79665	0.84001
27	0.87413	-0.52747	-0.80165	-1.75381	-1.11764	0.20198	0.93780	0.88228
28	0.10490	-0.81333	-0.44543	-0.29031	-0.71801	-0.84673	0.61158	0.29523
28	0.17483	-0.82097	-0.44741	-0.30466	-0.71282	-0.87250	0.58179	0.27316
28	0.20979	-0.80542	-0.47624	-0.30051	-0.71190	-0.86588	0.52468	0.29565
28	0.17483	-0.81231	-0.39105	-0.25591	-0.71651	-0.86830	0.52057	0.29026
28	0.17483	-0.80568	-0.46900	-0.30653	-0.71745	-0.84566	0.52193	0.29655
29	-0.41958	-1.00056	-0.46584	-0.07731	-0.05980	-1.01475	0.70700	-0.22878
29	-0.41958	-1.02239	-0.67932	-0.22438	-0.00641	-1.04146	0.70240	-0.20030
29	-0.30462	-1.04334	-0.57714	-0.14678	-0.09216	-1.05984	0.79107	-0.26716
29	-0.30462	-1.04334	-0.66116	-0.30317	-0.09799	-1.07417	0.72912	-0.29629
29	-0.30462	-1.05504	-0.50930	-0.24292	-0.09086	-1.04347	0.78126	-0.26981
30	0.03497	-0.78979	-0.40810	-0.24088	-0.03258	-0.26104	1.76887	1.09959
30	0.00000	-0.78182	-0.59136	-0.27394	-0.04068	-0.28248	1.55775	1.08763
30	-0.03497	-0.78156	-0.37876	-0.20346	-0.03428	-0.24856	1.70785	1.11509
30	-0.17483	-0.77408	-0.59260	-0.28683	-0.03809	-0.27609	1.41847	1.08090
30	-0.13986	-0.76554	-0.70237	-0.17854	-0.04467	-0.31130	1.00152	1.07365

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	T	tres	CAN0	CAVH0	CSAL0	CCLD0	CBIS0	CFE0
31	0.13986	0.76898	-0.39722	-0.19306	-1.83153	-0.02169	-1.08650	-1.10561
31	0.06993	0.81982	-0.75578	-0.38419	-1.83153	-0.03876	-1.10674	-1.12661
31	-0.03497	0.99132	-1.08141	-0.60828	-1.83153	0.01209	-1.14162	-1.09050
31	-0.03497	0.85468	-0.49271	-0.26554	-1.83153	0.01674	-1.09415	-1.06051
31	0.06993	0.91020	-0.51443	-0.30149	-1.83153	0.06030	-1.09853	-1.05628
32	-0.10490	0.73079	-0.37105	-0.25488	-1.83153	-0.02204	0.83088	1.03235
32	-0.03497	0.86838	-0.30742	-0.26396	-1.83153	0.05127	0.81284	1.11166
32	0.03497	0.69097	-0.44909	-0.31819	-1.83153	-0.06365	0.83478	0.98390
32	0.00000	0.62944	-0.59753	-0.33813	-1.83153	-0.12692	0.73709	0.85884
32	-0.03497	0.61822	-0.53761	-0.33529	-1.83153	-0.11282	0.78649	0.86100
33	-0.13986	-0.79621	-0.40044	-0.27149	-0.71745	-0.83316	0.72652	0.26914
33	-0.13986	-0.73637	-0.32857	-0.26718	-0.70402	-0.76294	0.74920	0.35940
33	-0.34965	-0.72877	-0.31837	-0.20189	-0.69512	-0.75431	0.72947	0.34046
33	-0.34965	-0.76943	-0.44033	-0.31644	-0.70747	-0.80143	0.71972	0.28368
33	-0.41958	-0.76165	-0.32618	-0.21211	-0.70818	-0.79860	0.82728	0.31098
34	-1.01399	0.34144	-1.93319	0.51890	-0.49764	-0.38199	-0.23060	-0.23123
34	-1.08392	0.31677	-1.91990	0.58100	-0.49936	-0.39417	-0.21653	-0.22687
34	-1.22378	0.37074	-1.83282	0.58693	-0.48135	-0.33462	-0.21154	-0.16357
34	-1.32867	0.36330	-1.78238	0.62015	-0.47431	-0.33012	-0.18606	-0.17556
34	-1.32867	0.42558	-1.80881	0.55488	-0.45702	-0.30776	-0.23695	-0.14265
35	-0.06993	-0.87806	-1.26205	-1.48016	-1.06542	-0.78049	2.15154	0.24880
35	-0.03497	-0.86784	-1.27976	-1.50472	-1.06420	-0.78569	2.20803	0.25367
35	-0.03497	-0.86008	-1.20930	-1.49474	-1.06082	-0.77996	2.18286	0.27162
35	-0.03497	-0.86534	-1.29347	-1.49989	-1.06315	-0.78673	2.07718	0.25243
35	0.00000	-0.86283	-1.29730	-1.52991	-1.06323	-0.78699	2.07295	0.25212
36	-0.03497	0.65320	-0.27373	1.88496	-1.83153	0.05981	-0.45374	0.22330
36	-0.03497	0.68689	-0.54025	1.63655	-1.83153	-0.01662	-0.54980	0.14187
36	-0.03497	0.71226	-0.38599	1.66094	-1.83153	0.02547	-0.49360	0.22026
36	0.00000	0.45028	-0.47340	1.78943	-1.83153	-0.15745	-0.50389	0.05846
36	-0.03497	0.81052	-0.66038	1.34801	-1.83153	0.03708	-0.53422	0.25117
37	-0.03497	0.84359	-0.60297	-1.30008	-1.83153	0.04831	0.08360	-0.01598
37	-0.03497	0.83933	-0.48698	-1.25692	-1.83153	0.06535	0.14057	-0.00016
37	0.03497	0.75108	-0.26375	-1.17483	-1.83153	-0.02857	0.26784	-0.03569
37	0.06993	0.77691	-0.59317	-1.29382	-1.83153	-0.06648	0.07736	-0.07132
37	0.10490	0.98158	-0.56515	-1.30102	-1.83153	0.06981	0.04136	0.07477

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	RAN	RAVM	RSAL	RP	HW
1	-0.12178	0.39908	-0.21490	0.08677	-0.21517
1	-0.11340	0.40208	-0.14901	0.07821	-0.21517
1	-0.10716	0.39757	-0.43716	0.07364	-0.21517
1	-0.25466	0.39590	-0.02169	0.21432	-0.21517
1	-0.05694	0.42723	-0.00028	0.02125	-0.21517
2	-0.73753	0.63628	0.53119	0.65813	0.73223
2	-0.77257	0.62910	0.48634	0.69263	0.73223
2	-0.78106	0.61651	0.47679	0.70185	0.73223
2	-0.78556	0.62024	0.50760	0.70577	0.73223
2	-0.76079	0.62938	0.55698	0.68099	0.73223
3	-0.75043	0.62030	-0.60301	0.67606	-0.01133
3	-0.83487	0.62826	-0.85492	0.75770	-0.01133
3	-0.83895	0.61887	-0.84695	0.76236	-0.01133
3	-0.83950	0.61049	-0.91738	0.76382	-0.01133
3	-0.83471	0.60024	-1.13034	0.76083	-0.01133
4	1.33961	-0.06067	1.22045	-1.28947	-0.10788
4	1.28158	-0.09520	1.18204	-1.23065	-0.10788
4	1.34054	-0.05391	1.22492	-1.29093	-0.10788
4	1.37751	-0.03078	1.21551	-1.32836	-0.10788
4	1.38433	-0.00323	1.15068	-1.33690	-0.10788
5	1.63331	0.11947	-0.16271	-1.58169	3.54060
5	1.55211	0.06687	-0.14689	-1.49931	3.54060
5	1.50982	0.03803	-0.38153	-1.45539	3.54060
5	1.57488	0.07973	-0.21895	-1.52201	3.54060
5	1.63665	0.11413	-0.05266	-1.58489	3.54060
6	-0.09900	0.40880	0.03796	0.06310	-0.26003
6	-0.08250	0.41679	0.00694	0.04668	-0.26003
6	-0.06791	0.43376	-0.00550	0.03132	-0.26003
6	-0.09459	0.41430	-0.14390	0.05909	-0.26003
6	-0.09429	0.41455	-0.00166	0.05826	-0.26003
7	-2.08255	-2.38748	-0.12996	2.19880	1.30487
7	-2.14407	-2.46758	0.09395	2.26364	1.30487
7	-2.21425	-2.44080	-0.04133	2.32961	1.30487
7	-2.12655	-2.42626	0.59966	2.24157	1.30487
7	-2.19561	-2.49983	0.06090	2.31601	1.30487
8	-2.02431	-2.25615	-0.05047	2.13186	2.63027
8	-1.97075	-2.21943	-0.18060	2.07781	2.63027
8	-2.01484	-2.25087	0.04825	2.12195	2.63027
8	-2.07437	-2.28489	0.11132	2.18179	2.63027
8	-2.01320	-2.23898	0.08669	2.11927	2.63027
9	0.38554	1.00251	-1.01582	-0.44735	1.56810
9	0.37075	0.98768	-1.07271	-0.43171	1.56810
9	0.34642	0.98992	-0.86095	-0.40923	1.56810
9	0.38419	0.99072	-0.98918	-0.44520	1.56810
9	0.38401	1.00187	-0.70317	-0.44699	1.56810
10	0.40734	1.01853	0.91938	-0.47685	-0.52417
10	0.32407	1.00906	0.97527	-0.39608	-0.52417
10	0.37077	1.01081	0.99425	-0.44128	-0.52417
10	0.41083	1.02122	0.97857	-0.48065	-0.52417
10	0.36537	1.00613	0.88057	-0.43527	-0.52417

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	RAN	RAVH	RSAL	RP	HW
11	-0.05852	0.41975	-0.19296	0.02410	-0.00615
11	0.00845	0.43760	-0.23143	-0.04171	-0.00615
11	-0.00168	0.44477	-0.15066	-0.03282	-0.00615
11	-0.00766	0.47172	-0.05650	-0.02957	-0.00615
11	-0.00804	0.42133	-0.11733	-0.02494	-0.00615
12	-0.43308	-1.24858	-1.39965	0.52322	1.57118
12	-0.43634	-1.25281	-1.23024	0.52608	1.57118
12	-0.42189	-1.24866	-1.23999	0.51185	1.57118
12	-0.38274	-1.24686	-1.29472	0.47420	1.57118
12	-0.40723	-1.24678	-1.14184	0.49722	1.57118
13	-0.61736	-1.28642	0.90134	0.69521	-0.45582
13	-0.62940	-1.29148	0.87768	0.70730	-0.45582
13	-0.64106	-1.29669	0.90144	0.71886	-0.45582
13	-0.53235	-1.18781	0.88472	0.60547	-0.45582
13	-0.57668	-1.25823	0.88378	0.65382	-0.45582
14	1.54323	1.38060	0.20966	-1.59746	-0.89479
14	1.56206	1.38731	-0.14074	-1.61483	-0.89479
14	1.53996	1.38496	0.12622	-1.59435	-0.89479
14	1.51611	1.37416	0.02699	-1.57014	-0.89479
14	1.53960	1.37706	0.01028	-1.59293	-0.89479
15	1.51501	1.38199	0.81828	-1.57265	0.17681
15	1.56727	1.39569	0.80760	-1.62405	0.17681
15	1.60768	1.40965	0.75940	-1.66392	0.17681
15	1.35703	1.33015	0.73305	-1.41599	0.17681
15	1.52918	1.38509	0.79554	-1.58647	0.17681
16	-0.12322	0.40767	0.00963	0.08663	-0.32334
16	-0.10734	0.41426	-0.05658	0.07106	-0.32334
16	-0.10479	0.40471	-0.13456	0.06965	-0.32334
16	-0.10917	0.40242	-0.05429	0.07376	-0.32334
16	-0.10369	0.41442	0.09287	0.06697	-0.32334
17	-2.48465	0.06832	0.97148	2.38506	0.25058
17	-2.53420	0.04804	0.90391	2.43467	0.25058
17	-2.51130	0.04655	0.99513	2.41239	0.25058
17	-2.55670	0.03928	0.84184	2.45728	0.25058
17	-2.60373	0.00152	1.02164	2.50494	0.25058
18	-2.03049	0.21869	-3.17775	1.95096	0.35570
18	-2.04612	0.21531	-3.06927	1.96589	0.35570
18	-2.05129	0.20970	-3.04057	1.97121	0.35570
18	-2.07401	0.21016	-3.99714	1.99366	0.35570
18	-2.00303	0.23066	-3.25391	1.92303	0.35570
19	0.50264	-0.53014	0.62034	-0.52030	0.64436
19	0.59953	-0.51805	0.56142	-0.53740	0.64436
19	0.54193	-0.54907	0.51726	-0.47920	0.64436
19	0.55700	-0.54553	0.54667	-0.49410	0.64436
19	0.57098	-0.54296	0.56202	-0.51561	0.64436
20	0.72728	-0.43957	-0.79202	-0.66171	-0.12340
20	0.83095	-0.37919	-0.76232	-0.76653	-0.12340
20	0.57805	-0.54795	-0.98643	-0.50854	-0.12340
20	0.55772	-0.55019	-0.77803	-0.48956	-0.12340
20	0.73621	-0.44235	-0.74694	-0.67027	-0.12340

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	RAN	RAVM	RSAL	RP	MW
21	0.06250	0.42518	0.07900	-0.09393	-0.52392
21	0.08482	0.43387	0.09830	-0.11621	-0.52392
21	0.12356	0.43926	-0.02952	-0.15347	-0.52392
21	0.15041	0.47382	0.14843	-0.18277	-0.52392
21	0.09257	0.44095	0.06015	-0.12409	-0.52392
22	0.06442	0.43547	-1.41672	-0.09104	0.06051
22	0.01658	0.41213	-1.85659	-0.04144	0.06051
22	-0.01371	0.40666	-2.34700	-0.01000	0.06051
22	0.02914	0.42382	-2.24279	-0.05303	0.06051
22	0.05159	0.42809	-3.07699	-0.07190	0.06051
23	0.12779	0.47811	-1.94089	-0.15355	-0.31432
23	0.04304	0.47011	-1.76420	-0.07192	-0.31432
23	0.05852	0.44321	-1.85659	-0.08433	-0.31432
23	0.05397	0.47384	-2.27826	-0.08083	-0.31432
23	0.03462	0.43117	-2.25452	-0.05886	-0.31432
24	-0.23602	-0.09241	0.71727	0.23277	-0.66160
24	-0.24878	-0.11484	0.78170	0.24662	-0.66160
24	-0.21624	-0.08917	0.70209	0.21352	-0.66160
24	-0.31547	-0.11560	0.62866	0.31149	-0.66160
24	-0.27955	-0.09901	0.88336	0.27462	-0.66160
25	-0.62548	-1.99885	0.48249	0.76173	-0.21929
25	-0.63694	-2.13806	0.68664	0.78318	-0.21929
25	-0.64630	-1.99203	0.47546	0.78127	-0.21929
25	-0.63234	-1.96025	0.52433	0.76509	-0.21929
25	-0.66820	-1.96556	0.61129	0.79973	-0.21929
26	0.43043	-1.13098	0.96800	-0.32685	-0.45414
26	0.43107	-1.11076	1.00368	-0.32923	-0.45414
26	0.43812	-1.11236	0.90388	-0.33552	-0.45414
26	0.43033	-1.11270	1.08106	-0.32865	-0.45414
26	0.43811	-1.13171	1.04224	-0.33448	-0.45414
27	-0.04517	1.55417	0.65444	-0.08292	-1.38014
27	-0.02340	1.55646	0.66943	-0.10412	-1.38014
27	-0.06631	1.55774	0.65560	-0.06284	-1.38014
27	-0.03716	1.56230	0.64653	-0.09125	-1.38014
27	-0.06490	1.55672	0.66279	-0.06415	-1.38014
28	-0.25232	-0.08348	0.16188	0.24983	-0.71183
28	-0.25844	-0.08357	0.12765	0.25586	-0.71183
28	-0.25603	-0.08142	0.11558	0.25341	-0.71183
28	-0.27132	-0.08966	0.13669	0.26872	-0.71183
28	-0.25330	-0.08132	0.17114	0.25056	-0.71183
29	-0.24059	-0.24233	-0.87620	0.25514	-0.33134
29	-0.18443	-0.22831	0.23830	0.19576	-0.33134
29	-0.21265	-0.23039	-0.83993	0.22713	-0.33134
29	-0.18440	-0.22853	0.53872	0.19462	-0.33134
29	-0.21864	-0.24360	0.53363	0.22884	-0.33134
30	-0.15691	-0.18026	0.39622	0.16481	-0.77776
30	-0.13071	-0.15517	0.27881	0.13800	-0.77776
30	-0.17349	-0.18595	0.34326	0.18143	-0.77776
30	-0.13855	-0.15578	0.22905	0.14578	-0.77776
30	-0.11289	-0.15836	0.51313	0.12021	-0.77776

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	RAN	RAVM	RSAL	RF	MW
31	0.79342	0.26260	1.73241	-0.79116	-0.19262
31	0.84638	0.29308	1.73241	-0.84462	-0.19262
31	0.88820	0.32286	1.73241	-0.88729	-0.19262
31	0.79940	0.27101	1.73241	-0.79759	-0.19262
31	0.80308	0.27387	1.73241	-0.80137	-0.19262
32	0.69845	0.24369	1.73241	-0.69815	-1.09345
32	0.68832	0.24887	1.73241	-0.68881	-1.09345
32	0.71039	0.25109	1.73241	-0.71025	-1.09345
32	0.74237	0.27273	1.73241	-0.74279	-1.09345
32	0.73519	0.26668	1.73241	-0.73539	-1.09345
33	-0.26784	-0.08369	0.72257	0.26271	-0.98299
33	-0.26232	-0.09936	0.88597	0.25804	-0.98299
33	-0.27809	-0.09245	0.80336	0.27298	-0.98299
33	-0.24110	-0.09022	0.68775	0.23760	-0.98299
33	-0.26504	-0.11190	0.86815	0.26173	-0.98299
34	1.59948	-0.26270	0.71234	-1.52171	-0.49062
34	1.61829	-0.26697	0.58567	-1.53901	-0.49062
34	1.57687	-0.27643	0.54940	-1.49822	-0.49062
34	1.58728	-0.28066	0.57370	-1.50799	-0.49062
34	1.58193	-0.27646	0.52878	-1.50302	-0.49062
35	0.33358	1.33937	0.84571	-0.43125	-0.69562
35	0.34491	1.34059	0.89292	-0.44243	-0.69562
35	0.33529	1.33765	0.94694	-0.43313	-0.69562
35	0.35664	1.34147	0.95156	-0.45403	-0.69562
35	0.36443	1.34222	0.92680	-0.46149	-0.69562
36	0.60528	-1.72166	1.73241	-0.45076	-0.03739
36	0.64889	-1.73598	1.73241	-0.49163	-0.03739
36	0.62910	-1.69851	1.73241	-0.47556	-0.03739
36	0.64489	-1.66818	1.73241	-0.49321	-0.03739
36	0.69257	-1.66969	1.73241	-0.53902	-0.03739
37	0.78540	1.27482	1.73241	-0.86462	-1.04618
37	0.75257	1.26848	1.73241	-0.83249	-1.04618
37	0.72064	1.24709	1.73241	-0.80001	-1.04618
37	0.78828	1.26334	1.73241	-0.86647	-1.04618
37	0.80869	1.27175	1.73241	-0.88681	-1.04618

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	FHOLAN	FHOLAVH	FKOLSAL	GRANU	PROD
1	0.48253	-0.50259	0.17924	0.00000	-0.00140
1	0.48525	-0.50203	0.11281	0.00000	-0.01217
1	0.46289	-0.49489	0.41916	0.00000	-0.00565
1	0.54857	-0.55602	-0.06638	0.00000	0.10540
1	0.49415	-0.50408	-0.02521	0.00000	-0.03240
2	1.00733	-0.97851	-0.72671	2.62500	0.76354
2	1.00987	-0.98280	-0.69055	2.62500	0.77943
2	0.99987	-0.97324	-0.68326	2.62500	0.78156
2	1.00645	-0.97829	-0.71325	2.62500	0.76102
2	1.00947	-0.97921	-0.75557	2.62500	0.76351
3	0.94382	-0.96842	0.35096	0.06250	0.75882
3	0.96883	-1.00341	0.55853	0.06250	0.81070
3	0.96142	-0.99560	0.54920	0.06250	0.78356
3	0.95026	-0.98776	0.61481	0.06250	0.75862
3	0.92902	-0.97658	0.81622	0.06250	0.79507
4	-0.98400	1.01707	-1.15548	0.93750	-1.54348
4	-0.98008	1.01107	-1.11233	0.93750	-1.53659
4	-0.97500	1.00844	-1.16152	0.93750	-1.53444
4	-0.97809	1.01053	-1.14166	0.93750	-1.53761
4	-0.94947	0.97755	-1.04795	0.93750	-1.53304
5	-1.10910	1.03579	0.99059	0.37500	-1.62857
5	-1.10223	1.03307	0.90713	0.37500	-1.62693
5	-1.11752	1.03289	1.21993	0.37500	-1.62447
5	-1.11167	1.03637	1.03059	0.37500	-1.62660
5	-1.11298	1.04770	0.82643	0.37500	-1.64092
6	0.49538	-0.50262	-0.07980	-0.56250	0.00070
6	0.49491	-0.50404	-0.04146	-0.56250	0.00033
6	0.50613	-0.51607	-0.02305	-0.56250	-0.00459
6	0.49013	-0.50694	0.11432	-0.56250	-0.00072
6	0.49747	-0.50683	-0.03620	-0.56250	-0.00789
7	-1.04841	1.04652	-0.45416	2.18750	1.97275
7	-1.06943	1.07626	-0.63552	2.18750	2.00077
7	-1.01741	1.02021	-0.54459	2.18750	2.02862
7	-1.02910	1.05493	-1.01562	2.18750	1.95281
7	-1.06814	1.07417	-0.61907	2.18750	2.00411
8	-0.97459	0.97571	-0.50277	2.18750	2.16720
8	-0.97876	0.97441	-0.39201	2.18750	2.15088
8	-0.97188	0.97666	-0.57705	2.18750	2.15760
8	-0.96501	0.97272	-0.63548	2.18750	2.14443
8	-0.96209	0.96839	-0.60622	2.18750	2.15842
9	0.90413	-0.97735	1.33402	0.06250	-0.73740
9	0.88940	-0.96550	1.39101	0.06250	-0.73236
9	0.91432	-0.97745	1.13094	0.06250	-0.73921
9	0.89196	-0.96369	1.30233	0.06250	-0.73955
9	0.92156	-0.97670	0.96945	0.06250	-0.74303
10	1.02351	-0.98507	-0.91976	0.37500	-0.69513
10	1.04874	-1.00617	-0.99970	0.37500	-0.64432
10	1.03321	-0.99006	-1.01391	0.37500	-0.68006
10	1.02071	-0.98685	-0.98862	0.37500	-0.68533
10	1.02336	-0.98675	-0.80250	0.37500	-0.68533

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	FMOLAN	FMOLAVH	FMOLSAL	GRANU	PROD
11	0.47684	-0.49696	0.17943	-0.81250	-0.02693
11	0.46299	-0.48650	0.24606	-0.81250	-0.08056
11	0.47992	-0.49884	0.15547	-0.81250	-0.07976
11	0.51749	-0.53105	0.05278	-0.81250	-0.05938
11	0.45867	-0.47586	0.11662	-0.81250	-0.07714
12	-1.09760	1.01475	1.18688	0.75000	0.66957
12	-1.09179	1.01719	1.01987	0.75000	0.68052
12	-1.09801	1.02255	1.03635	0.75000	0.66684
12	-1.12572	1.04646	1.10886	0.75000	0.63009
12	-1.10170	1.03059	0.94717	0.75000	0.65276
13	-0.90918	0.93944	-1.08536	-0.25000	0.83874
13	-0.90746	0.93671	-1.06448	-0.25000	0.84344
13	-0.90402	0.93448	-1.08849	-0.25000	0.85276
13	-0.86860	0.89784	-1.05760	-0.25000	0.83875
13	-0.90870	0.93788	-1.06319	-0.25000	0.84722
14	0.94191	-0.97075	0.43700	-1.00000	-1.66873
14	0.91642	-0.97222	0.98196	-1.00000	-1.66267
14	0.94445	-0.97939	0.56171	-1.00000	-1.64905
14	0.93337	-0.97500	0.69603	-1.00000	-1.65813
14	0.92380	-0.96749	0.73664	-1.00000	-1.67542
15	1.00361	-0.98614	-0.49599	-0.18750	-1.58462
15	0.99651	-0.98081	-0.46105	-0.18750	-1.59657
15	0.99328	-0.98200	-0.37162	-0.18750	-1.59318
15	1.00016	-0.98614	-0.42623	-0.18750	-1.58532
15	0.99929	-0.98378	-0.45661	-0.18750	-1.59082
16	0.50384	-0.51210	-0.05758	-0.12500	-0.02587
16	0.50039	-0.51237	0.01761	-0.12500	-0.02208
16	0.48486	-0.50104	0.10061	-0.12500	-0.01856
16	0.48845	-0.50036	0.01426	-0.12500	-0.01942
16	0.50644	-0.51067	-0.13921	-0.12500	-0.02274
17	1.04058	-0.98293	-1.30831	1.43750	1.94152
17	1.03525	-0.97992	-1.26188	1.43750	1.93047
17	1.03149	-0.97296	-1.32783	1.43750	1.89493
17	1.03208	-0.97894	-1.21783	1.43750	1.93906
17	1.02166	-0.96194	-1.35366	1.43750	1.92910
18	0.88244	-0.98834	1.99681	-1.00000	1.97480
18	0.88836	-0.98964	1.90363	-1.00000	1.97716
18	0.88638	-0.98643	1.87835	-1.00000	1.96375
18	0.89522	-0.99297	1.83295	-1.00000	1.98855
18	0.88129	-0.99085	2.07137	-1.00000	1.98283
19	-0.96880	0.97262	-0.55684	0.37500	-0.69409
19	-0.97118	0.97131	-0.48217	0.37500	-0.69199
19	-0.96548	0.96392	-0.44663	0.37500	-0.68205
19	-0.97071	0.97059	-0.47697	0.37500	-0.69226
19	-0.98438	0.98479	-0.49000	0.37500	-0.69323
20	-1.05762	0.97417	1.20594	0.06250	-0.78294
20	-1.06947	0.98434	1.23810	0.06250	-0.79637
20	-1.07544	0.98526	1.33996	0.06250	-0.79617
20	-1.04997	0.97266	1.08213	0.06250	-0.78198
20	-1.06602	0.98494	1.15635	0.06250	-0.83469

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	FHOLAN	FHOLAVH	FHOLSAL	GRANU	PROD
21	0.43928	-0.44739	-0.07175	-0.81250	-0.10642
21	0.43922	-0.44666	-0.08533	-0.81250	-0.11431
21	0.41941	-0.43476	0.06828	-0.81250	-0.10947
21	0.45512	-0.46082	-0.11824	-0.81250	-0.11305
21	0.44143	-0.45104	-0.04083	-0.81250	-0.10023
22	0.37199	-0.46064	1.55766	-1.06250	-0.07119
22	0.34693	-0.45756	2.00114	-1.06250	-0.06301
22	0.33073	-0.46623	2.50523	-1.06250	-0.03810
22	0.33374	-0.46540	2.42748	-1.06250	-0.04231
22	0.28402	-0.46131	3.34868	-1.06250	-0.04651
23	0.36089	-0.48000	2.17644	-1.18750	-0.09869
23	0.40322	-0.50953	1.92283	-1.18750	-0.03550
23	0.36071	-0.47275	2.03223	-1.18750	-0.03610
23	0.37532	-0.50962	2.48843	-1.18750	-0.03033
23	0.33857	-0.47104	2.44406	-1.18750	-0.00652
24	0.05978	-0.03380	-0.83172	-0.75000	0.44691
24	0.04602	-0.01678	-0.90032	-0.75000	0.43250
24	0.05211	-0.02713	-0.81250	-0.75000	0.43435
24	0.07230	-0.04991	-0.75620	-0.75000	0.48462
24	0.08347	-0.04859	-1.00882	-0.75000	0.45451
25	-1.59892	1.60446	-0.70015	0.87500	0.86323
25	-1.71211	1.72628	-0.89543	0.87500	0.90237
25	-1.57758	1.58316	-0.69726	0.87500	0.89853
25	-1.55578	1.56364	-0.74009	0.87500	0.89940
25	-1.53103	1.54340	-0.82763	0.87500	0.92308
26	-1.52415	1.54519	-1.00328	0.06250	-0.06133
26	-1.49971	1.52294	-1.04358	0.06250	-0.06363
26	-1.51301	1.53048	-0.92854	0.06250	-0.07439
26	-1.49718	1.52476	-1.13195	0.06250	-0.06678
26	-1.52779	1.55290	-1.08676	0.06250	-0.07071
27	1.78520	-1.75104	-0.70177	-1.50000	0.13176
27	1.78336	-1.74063	-0.71347	-1.50000	0.12205
27	1.79441	-1.75989	-0.70741	-1.50000	0.12589
27	1.79214	-1.75843	-0.69130	-1.50000	0.12083
27	1.79329	-1.75841	-0.71492	-1.50000	0.12010
28	0.05057	-0.05243	-0.26578	-0.37500	0.42377
28	0.05199	-0.05548	-0.23245	-0.37500	0.43289
28	0.05240	-0.05653	-0.21938	-0.37500	0.43707
28	0.05276	-0.05561	-0.24539	-0.37500	0.43406
28	0.05379	-0.05515	-0.27548	-0.37500	0.43171
29	-0.17245	0.11662	0.79538	-0.56250	0.44245
29	-0.13471	0.13440	-0.32937	-0.56250	0.41880
29	-0.17383	0.11917	0.77129	-0.56250	0.43812
29	-0.12022	0.13528	-0.63990	-0.56250	0.41459
29	-0.11739	0.13258	-0.64214	-0.56250	0.41875
30	-0.09134	0.09904	-0.48510	-0.50000	0.32276
30	-0.08495	0.08636	-0.35569	-0.50000	0.33246
30	-0.09082	0.09604	-0.43429	-0.50000	0.33393
30	-0.08372	0.08269	-0.30587	-0.50000	0.34153
30	-0.08664	0.09985	-0.59652	-0.50000	0.32809

Anexo 4 - Valores padronizados das variáveis independentes e de resposta dos 185 balanços de massa e de energia correspondentes aos 37 ensaios realizados ( continuação ) :

ENSAIO	FKOLAN	FKOLAVH	FKOLSAL	GRANU	PRDD
31	-0.07886	0.15488	-1.87500	0.43750	-0.82856
31	-0.07497	0.15102	-1.87500	0.43750	-0.81950
31	-0.06436	0.14050	-1.87500	0.43750	-0.80249
31	-0.07204	0.14812	-1.87500	0.43750	-0.81629
31	-0.07082	0.14691	-1.87500	0.43750	-0.81483
32	-0.04069	0.11704	-1.87500	-0.87500	-0.72166
32	-0.02769	0.10414	-1.87500	-0.87500	-0.72117
32	-0.03908	0.11544	-1.87500	-0.87500	-0.71755
32	-0.03241	0.10883	-1.87500	-0.87500	-0.72874
32	-0.03542	0.11181	-1.87500	-0.87500	-0.73091
33	0.08566	-0.05892	-0.84262	-0.68750	0.41015
33	0.07435	-0.03954	-1.00896	-0.68750	0.38885
33	0.08569	-0.05481	-0.92693	-0.68750	0.40072
33	0.06328	-0.03871	-0.80230	-0.68750	0.39285
33	0.06177	-0.02793	-0.99130	-0.68750	0.39105
34	-1.58602	1.57479	-0.35623	-0.18750	-1.42277
34	-1.62314	1.60196	-0.16003	-0.18750	-1.44641
34	-1.59147	1.56880	-0.12415	-0.18750	-1.41140
34	-1.60812	1.58687	-0.15583	-0.18750	-1.43352
34	-1.59879	1.57446	-0.09145	-0.18750	-1.42032
35	1.43645	-1.39831	-0.84271	-1.18750	-0.23326
35	1.43691	-1.39617	-0.89548	-1.18750	-0.24237
35	1.43951	-1.39558	-0.96021	-1.18750	-0.24618
35	1.43747	-1.39348	-0.96178	-1.18750	-0.25260
35	1.43443	-1.39196	-0.93140	-1.18750	-0.25832
36	-2.33124	2.38826	-1.87500	1.43750	-0.43364
36	-2.39434	2.45083	-1.87500	1.43750	-0.41884
36	-2.32955	2.38659	-1.87500	1.43750	-0.43408
36	-2.31095	2.36814	-1.87500	1.43750	-0.44453
36	-2.36375	2.42050	-1.87500	1.43750	-0.44372
37	1.24453	-1.15734	-1.87500	-0.93750	-0.89168
37	1.24911	-1.16189	-1.87500	-0.93750	-0.87615
37	1.23362	-1.14653	-1.87500	-0.93750	-0.88150
37	1.22817	-1.14112	-1.87500	-0.93750	-0.89660
37	1.23116	-1.14409	-1.87500	-0.93750	-0.92567

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes :

Model fitting results for: RAN

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.000073	0.03553	-0.0021	0.9904
tres	0.69271	0.037442	18.5007	0.0000
CAN0	-0.619138	0.036748	-16.8483	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.9545 SE= 0.216120 MAE= 0.157630 DurWat= 2.052  
 Previously: 0.0000 0.000000 0.000000 0.000

37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	35.3636	2	17.6818	378.562	.0000
Error	1.58807	34	0.0467078		
Total (Corr.)	36.9517	36			

R-squared = 0.957023

Std. error of est. = 0.21612

R-squared (Adj. for d.f.) = 0.954495

Durbin-Watson statistic = 2.05164

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
tres	22.1049033	1	22.104903	473.26	.0000
CAN0	13.2587428	1	13.258743	283.87	.0000
Model	35.3636461	2			

Flagged Observations for RAN

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
4	1.90036	0.10173	2.99149	0.63952
9	1.40491	0.14243	4.84075	0.57255
17	1.43437	0.32969	16.2424	1.00595

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 3

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.00007	0.03553	-0.07230	0.07215
tres	0.69271	0.03744	0.61660	0.76882
CAN0	-0.61914	0.03675	-0.69384	-0.54444

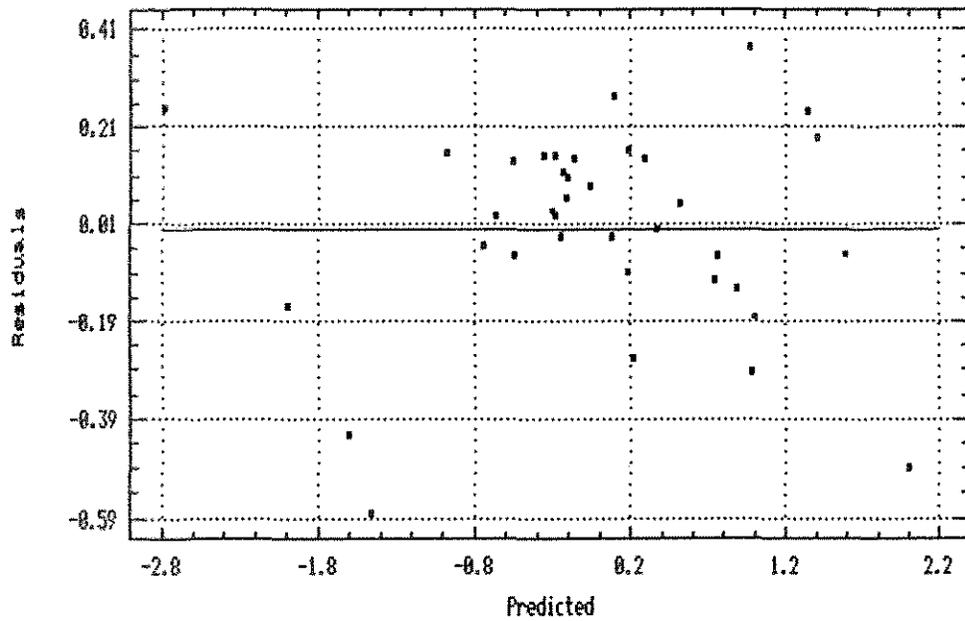
Fatores de inflação

tres = 1,034

CAN0 = 1,034

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for RPH



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: RAVM

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.000096	0.044421	-0.0022	0.9983
tres	0.288866	0.046319	6.2364	0.0000
CAVM0	-0.902344	0.044842	-20.1229	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.9289 SE= 0.270202 MAE= 0.205552 DurWat= 1.194  
 Previously: 0.9545 0.216120 0.157830 2.052  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	34.5006	2	17.2503	236.276	.0000
Error	2.48231	34	0.0730091		
Total (Corr.)	36.9829	36			

R-squared = 0.932879 Std. error of est. = 0.270202  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.928931 Durbin-Watson statistic = 1.19398

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
tres	4.9368911	1	4.936891	67.62	.0000
CAVM0	29.5636724	1	29.563672	404.93	.0000
Model	34.5005635	2			

Flagged Observations for RAVM

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
4	3.12872	0.15579	5.48644	1.34402
5	1.84580	0.09323	2.62648	0.59186
7	1.33039	0.24669	10.4894	0.76132

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 3

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.00010	0.04442	-0.09039	0.09020
tres	0.28887	0.04632	0.19471	0.38302
CAVM0	-0.90234	0.04484	-0.99349	-0.81119

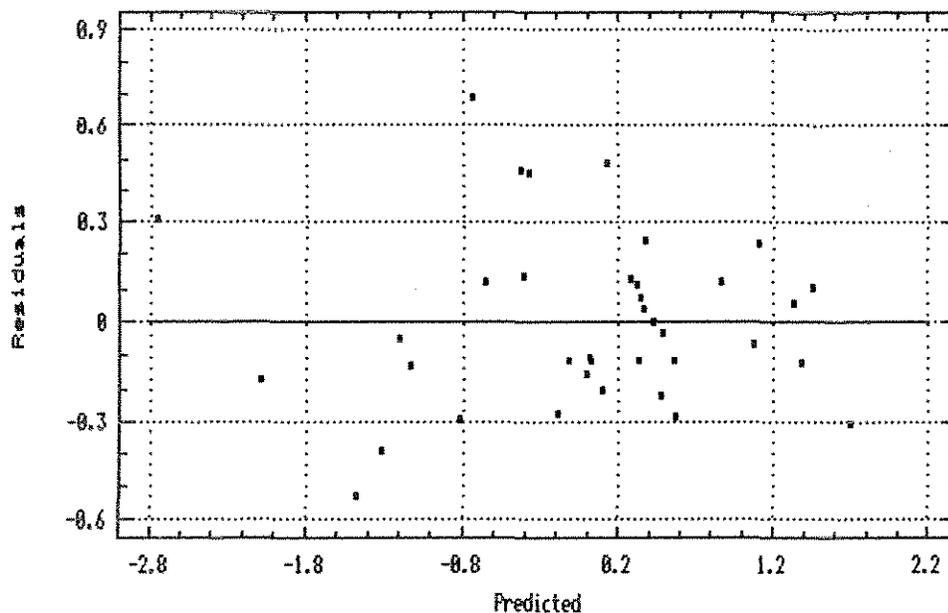
Fatores de inflação:

tres = 1,023

CAVM0 = 1,023

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for RRM



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: RSAL

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	0.030705	0.062273	0.4931	0.6251
CSAL0	-0.829109	0.056353	-14.7128	0.0000
CAN0*CSAL0*CCL00	-0.309237	0.058318	-5.3026	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.8831 SE= 0.372329 MAE= 0.288786 DurWat= 1.990  
 Previously: 0.9289 0.270202 0.205552 1.194  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	37.9673	2	18.9836	136.939	.0000
Error	4.71337	34	0.138629		
Total (Corr.)	42.6807	36			

R-squared = 0.889567 Std. error of est. = 0.372329  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.88307 Durbin-Watson statistic = 1.99033

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
CSAL0	34.0694115	1	34.069411	245.76	.0000
CAN0*CSAL0*CCL00	3.8978661	1	3.897866	28.12	.0000
Model	37.9672776	2			

Flagged Observations for RSAL

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
7	1.98452	0.25409	10.9504	1.15826
18	-2.36658	0.65693	66.0476	-3.27483

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 2

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	0.03070	0.06227	-0.09588	0.15729
CSAL0	-0.82911	0.05635	-0.94366	-0.71456
CAN0*CSAL0*CCL00	-0.30924	0.05832	-0.42778	-0.19069

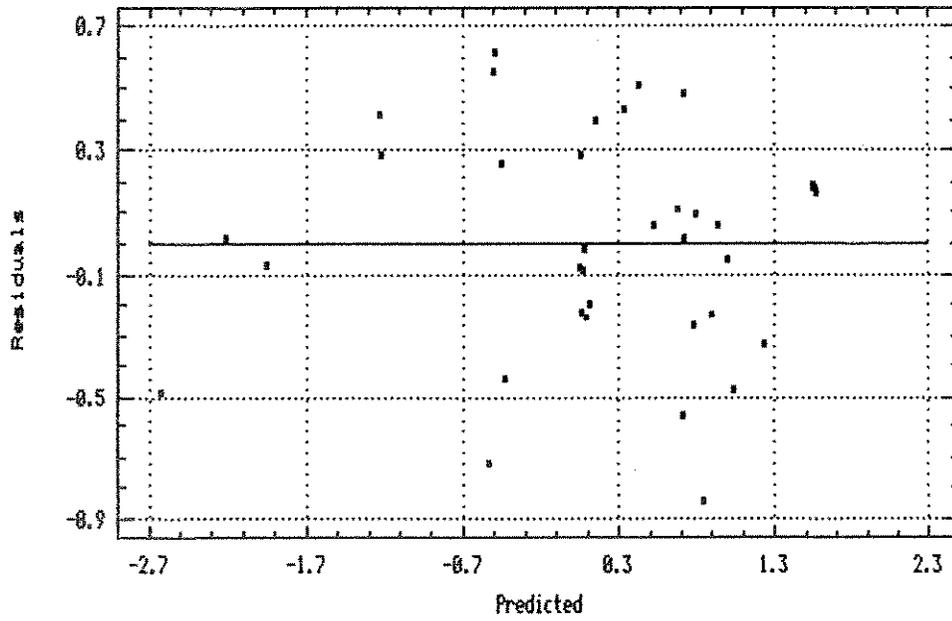
Fatores de inflação:

CSAL0 = 1,030

CAN0\*CSAL0\*CCL00 = 1,030

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for RSAL



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: RP

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	0.000047	0.037303	0.0013	0.9990
tres	-0.695427	0.039311	-17.6904	0.0000
CANØ	0.613142	0.038582	15.8921	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.9498 SE= 0.226905 MAE= 0.167171 DurbWat= 2.009  
 Previously: 0.8831 0.372329 0.288786 1.990  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	P-value
Model	35.1996	2	17.5998	341.836	.0000
Error	1.75053	34	0.0514861		
Total (Corr.)	36.9501	36			

R-squared = 0.952625 Std. error of est. = 0.226905  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.949838 Durbin-Watson statistic = 2.00922

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
tres	22.1963646	1	22.196365	431.11	.0000
CANØ	13.0032113	1	13.003211	252.56	.0000
Model	35.1995758	2			

Flagged Observations for RP

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
7	1.37922	0.16138	5.76280	0.60502
8	2.60623	0.10081	2.95162	0.89942
15	2.12359	0.14105	4.77519	0.84054
17	-1.85527	0.32969	16.2424	-1.30113
18	2.52349	0.09008	2.49256	0.79397
20	1.84949	0.16940	6.16593	0.83524

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 6

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

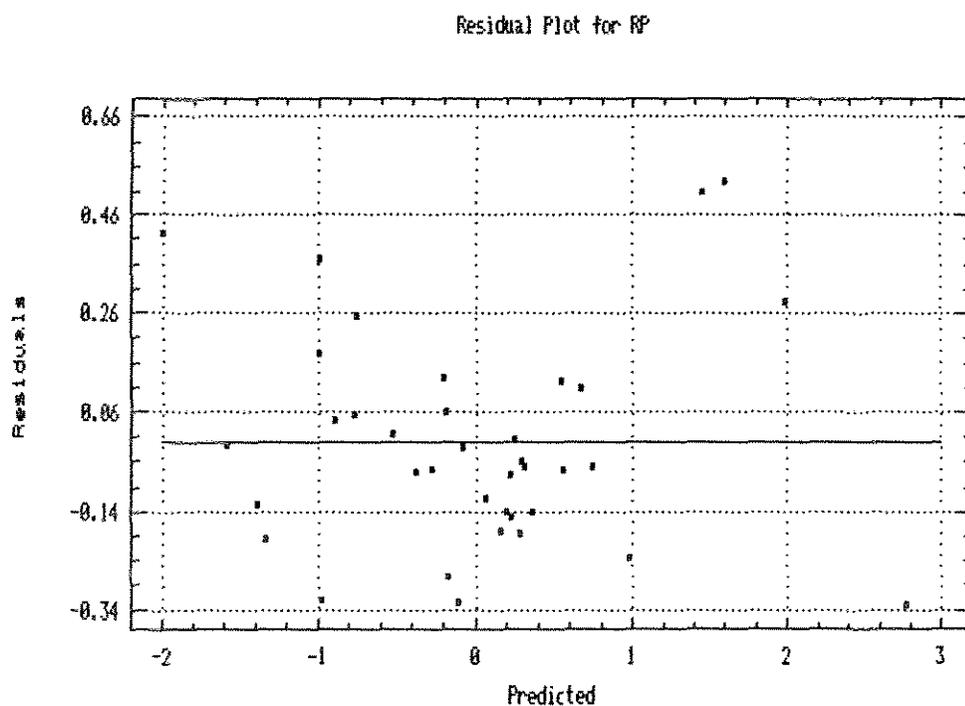
	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	0.00005	0.03730	-0.07578	0.07588
tres	-0.69543	0.03931	-0.77534	-0.61552
CANØ	0.61314	0.03858	0.53472	0.69157

Fatores de inflação:

tres = 1,034

CANØ = 1,034

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: MW

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.316536	0.091743	-3.4502	0.0016
CAVM0	0.45384	0.076244	5.9525	0.0000
CFE0	-0.649222	0.076052	-8.5365	0.0000
CFE0^2	0.330543	0.056354	5.8655	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.8018 SE= 0.451305 MAE= 0.332938 DurWat= 1.729  
 Previously: 0.9498 0.226905 0.167171 2.009  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	30.2783	3	10.0928	49.5530	.0000
Error	6.72132	33	0.203676		
Total (Corr.)	36.9996	36			

R-squared = 0.810341 Std. error of est. = 0.451305  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.801827 Durbin-Watson statistic = 1.72872

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
CAVM0	9.2597493	1	9.259749	45.46	.0000
CFE0	14.0112818	1	14.011282	68.79	.0000
CFE0^2	7.0072959	1	7.007296	34.40	.0000
Model	30.2783271	3			

Flagged Observations for MW

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
5	1.82115	0.36183	18.8723	1.37130
7	1.70914	0.26469	11.6267	1.02545
17	0.89833	0.40667	23.0167	0.74372

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 3

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

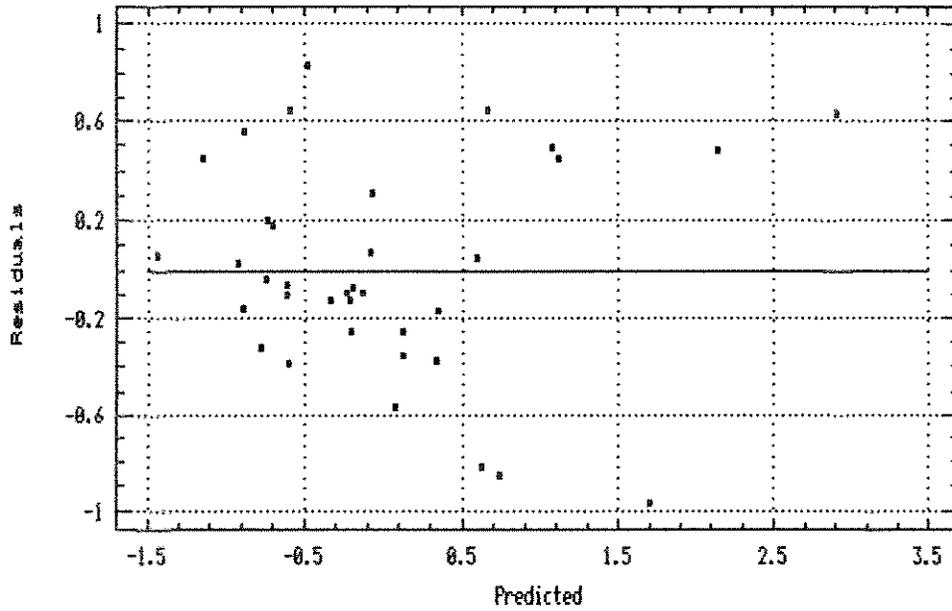
	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.31654	0.09174	-0.50323	-0.12984
CAVM0	0.45384	0.07624	0.29868	0.60900
CFE0	-0.64922	0.07605	-0.80399	-0.49446
CFE0^2	0.33054	0.05635	0.21586	0.44522

Fatores de inflação:

CAVM0 = 1,299  
 CFE0 = 1,131  
 CFE0^2 = 1,194

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for MN



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: FMOLAN

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.000843	0.046621	-0.0181	0.9857
CAVM0	-1.011008	0.049267	-20.5212	0.0000
CAN0	0.421867	0.049946	8.4465	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.9217 SE= 0.283587 MAE= 0.210696 DurWat= 1.738  
 Previously: 0.8018 0.451305 0.332938 1.729  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	34.2548	2	17.1274	212.971	.0000
Error	2.73433	34	0.0804213		
Total (Corr.)	36.9891	36			

R-squared = 0.926078 Std. error of est. = 0.283587  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.921729 Durbin-Watson statistic = 1.73781

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
CAVM0	28.5172764	1	28.517276	354.60	.0000
CAN0	5.7374933	1	5.737493	71.34	.0000
Model	34.2547697	2			

Flagged Observations for FMOLAN

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
7	4.20693	0.27702	12.4385	2.60409
8	1.88294	0.12817	4.17329	0.72197
17	-0.95591	0.34404	17.3847	-0.69228
35	1.74824	0.10889	3.30446	0.61111

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 4

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.00084	0.04662	-0.09561	0.09393
CAVM0	-1.01101	0.04927	-1.11115	-0.91086
CAN0	0.42187	0.04995	0.32034	0.52339

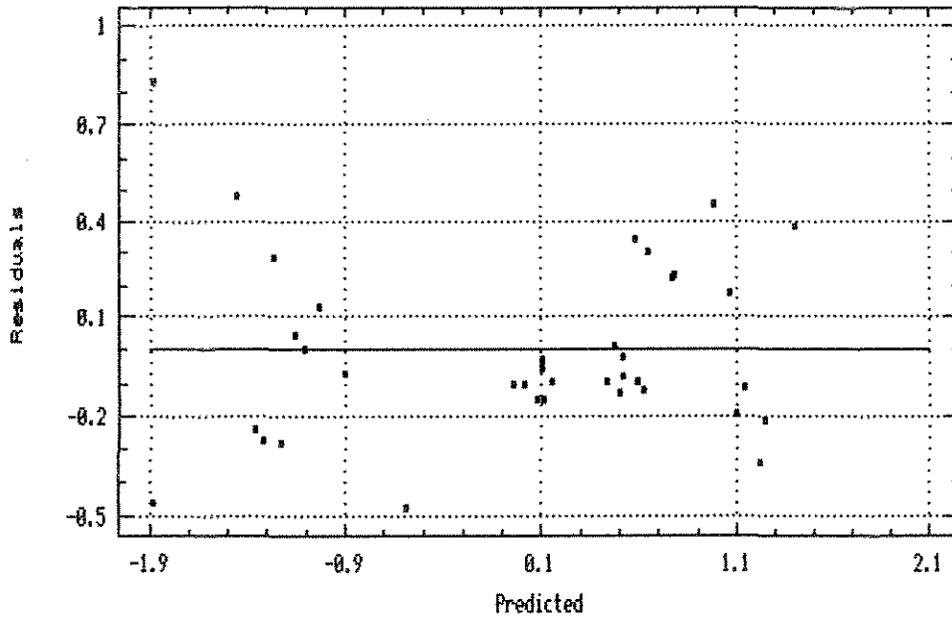
Futuros de inflação:

CAVM0 = 1,031

CAN0 = 1,031

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for FMOLAN



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: FMOLAVM

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.003341	0.04586	-0.0729	0.9423
CAVM0	1.011341	0.048462	20.8689	0.0000
CAN0	-0.428083	0.04913	-8.7133	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.9242 SE= 0.278954 MAE= 0.208011 DurWat= 1.655  
 Previously: 0.9217 0.283587 0.210696 1.738  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	P-value
Model	34.3239	2	17.1619	220.547	.0000
Error	2.64572	34	0.0778154		
Total (Corr.)	36.9696	36			

R-squared = 0.928435 Std. error of est. = 0.278954  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.924226 Durbin-Watson statistic = 1.65487

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
CAVM0	28.4160773	1	28.416077	365.17	.0000
CAN0	5.9078203	1	5.907820	75.92	.0000
Model	34.3238975	2			

Flagged Observations for FMOLAVM

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
7	-4.12453	0.27702	12.4385	-2.55309
17	1.34784	0.34404	17.3847	0.97612
36	2.11498	0.13208	4.35419	0.02507

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 3

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.00334	0.04586	-0.09656	0.08988
CAVM0	1.01134	0.04846	0.91283	1.10985
CAN0	-0.42808	0.04913	-0.52795	-0.32822

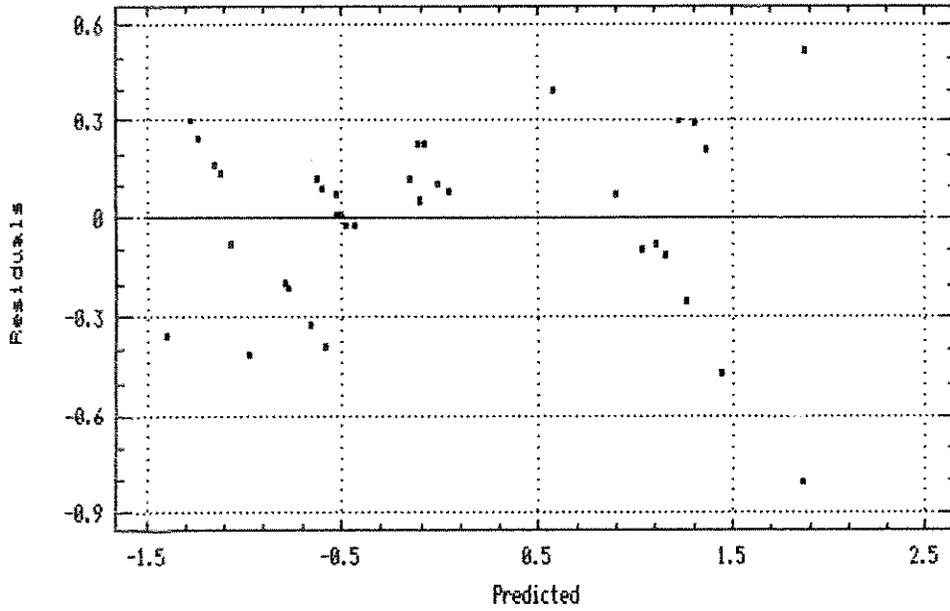
Fatores de inflação:

CAVM0 = 1,031

CAN0 = 1,031

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for FMOAVM



Anexo B - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: FMOLSAL

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.061534	0.063258	-0.9727	0.3376
CSAL0	0.868393	0.057245	15.1699	0.0000
CAN0*CSAL0*CCLO0	0.248272	0.059241	4.1909	0.0002

R-SQ. (ADJ.) = 0.8826 SE= 0.378220 MAE= 0.279008 DurWat= 2.173  
 Previously: 0.9242 0.278954 0.206011 1.655  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	39.0035	2	19.5018	136.328	.0000
Error	4.86371	34	0.143050		
Total (Corr.)	43.8673	36			

R-squared = 0.889127 Std. error of est. = 0.37822  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.882605 Durbin-Watson statistic = 2.17275

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
CSAL0	36.4910839	1	36.491084	255.09	.0000
CAN0*CSAL0*CCLO0	2.5124573	1	2.512457	17.56	.0002
Model	39.0035413	2			

Flagged Observations for FMOLSAL

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
7	-5.50650	0.25409	10.9504	-3.21387
18	-1.84987	0.65693	66.0476	-2.55982

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 2

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.06153	0.06326	-0.19012	0.06705
CSAL0	0.86839	0.05724	0.75203	0.98476
CAN0*CSAL0*CCLO0	0.24827	0.05924	0.12785	0.36869

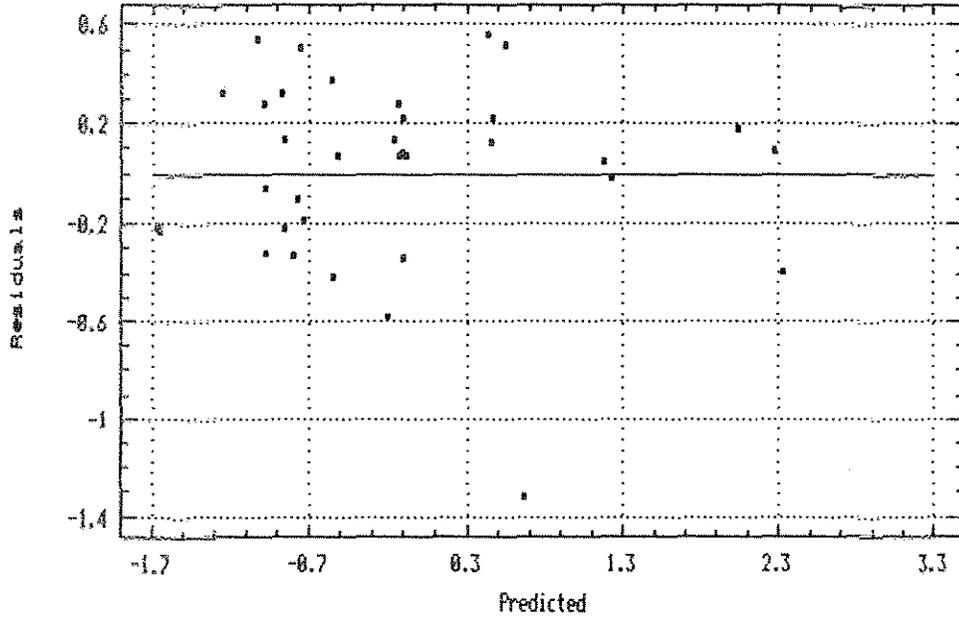
Features de inflação:

CSAL0 = 1,030

CAN0\*CSAL0\*CCLO0 = 1,030

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for FMOLBAL



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: GRANU

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.27572	0.107123	-2.5739	0.0147
CAVM0	0.479638	0.093341	5.1386	0.0000
CSAL0*CBIS0	0.411723	0.098452	4.1819	0.0002
CRIS0*CFE0	0.413596	0.080742	5.1224	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.7285 SE= 0.526819 MAE= 0.394902 DurWat= 1.424  
 Previously: 0.8826 0.378220 0.279008 2.173  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	F-value
Model	27.6394	3	9.21312	33.1958	.0000
Error	9.15878	33	0.277539		
Total (Corr.)	36.7981	36			

R-squared = 0.751108 Std. error of est. = 0.526819  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.728481 Durbin-Watson statistic = 1.42353

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	F-value
CAVM0	16.5080433	1	16.508043	59.48	.0000
CSAL0*CBIS0	3.8488680	1	3.848868	13.87	.0007
CRIS0*CFE0	7.2824528	1	7.282453	26.24	.0000
Model	27.6393641	3			

Flagged Observations for GRANU

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
2	4.15371	0.27424	12.2533	2.55334
17	0.66817	0.42928	25.3542	0.57949

Number of Flagged observations (high leverage or DFITS) = 2

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.27572	0.10712	-0.49371	-0.05773
CAVM0	0.47964	0.09334	0.28969	0.66959
CSAL0*CBIS0	0.41172	0.09845	0.21137	0.61207
CRIS0*CFE0	0.41360	0.08074	0.24929	0.57790

Futuros de inflação:

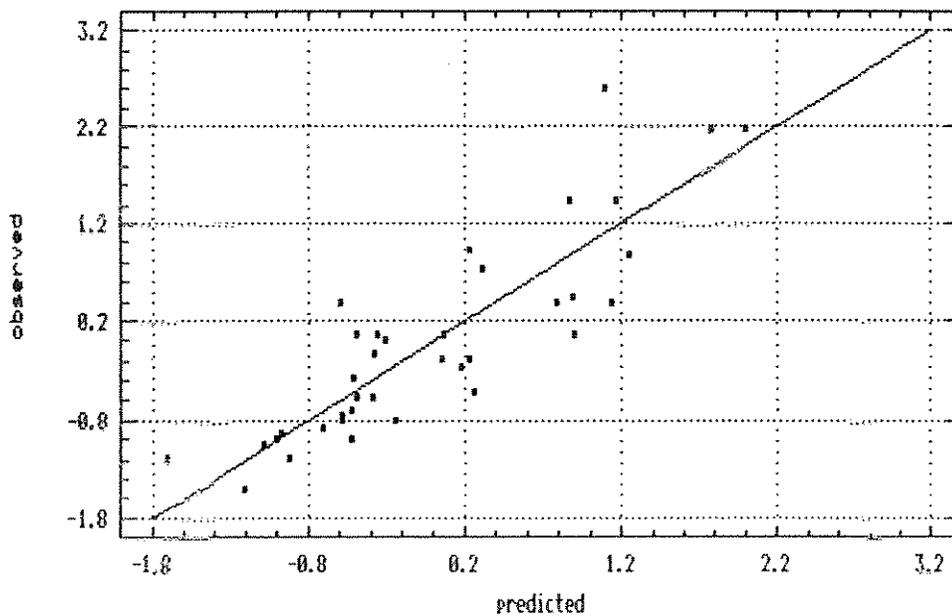
CAVM0 = 1,181

CSAL0\*CBIS0 = 1,034

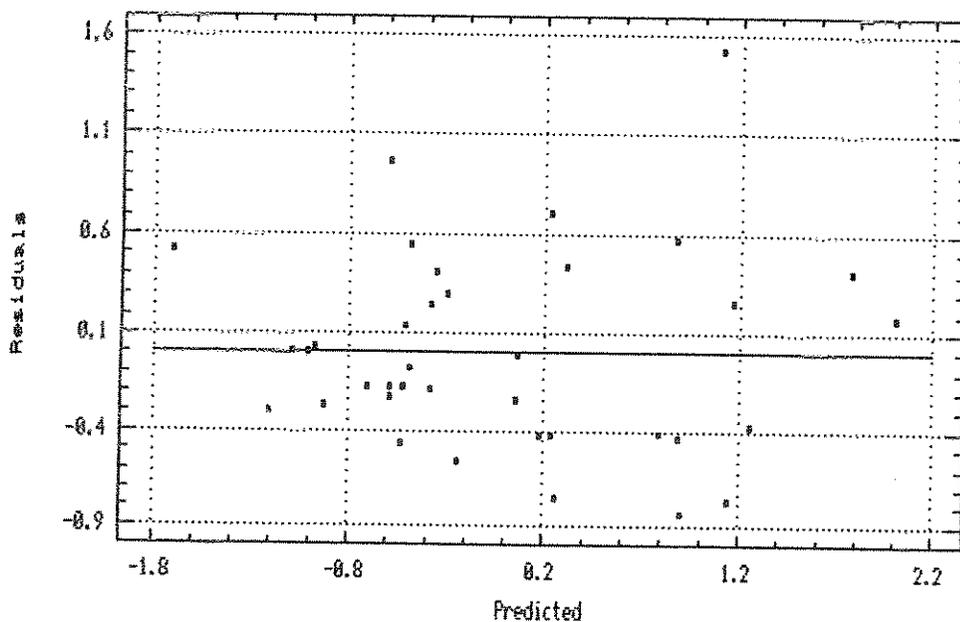
CRIS0\*CFE0 = 1,132

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Plot of GRANU



Residual Plot for GRANU



Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Model fitting results for: PROD

Independent variable	coefficient	std. error	t-value	sig.level
CONSTANT	-0.001284	0.042944	-0.0299	0.9763
tres	-0.002194	0.045255	-17.7259	0.0000
CAN0	0.472265	0.044416	10.6328	0.0000

R-SQ. (ADJ.) = 0.9336 SE= 0.261217 MAE= 0.190949 DurWat= 2.062  
 Previously: 0.7205 0.526819 0.394902 1.424  
 37 observations fitted, forecast(s) computed for 0 missing val. of dep. var.

Analysis of Variance for the Full Regression

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	P-value
Model	34.6615	2	17.3307	253.988	.0000
Error	2.31997	34	0.0682344		
Total (Corr.)	36.9814	36			

R-squared = 0.937267 Std. error of est. = 0.261217  
 R-squared (Adj. for d.f.) = 0.933576 Durbin-Watson statistic = 2.06205

Further ANOVA for Variables in the Order Fitted

Source	Sum of Squares	DF	Mean Sq.	F-Ratio	P-value
tres	26.9471176	1	26.947118	394.92	.0000
CAN0	7.7143337	1	7.714334	113.06	.0000
Model	34.6614513	2			

Flagged Observations for PROD

Obs. Number	Std. Residual	Leverage	Mahalanobis Dist.	DFITS
8	2.40701	0.10081	2.95162	0.80593
15	1.65913	0.14105	4.77519	0.67233
17	-2.57621	0.32969	16.2424	-1.80674
18	2.64442	0.09008	2.49256	0.83202
20	2.18138	0.16940	6.16593	0.98509

Number of flagged observations (high leverage or DFITS) = 5

95 percent confidence intervals for coefficient estimates

	Estimate	Standard error	Lower Limit	Upper Limit
CONSTANT	-0.00129	0.04294	-0.08859	0.08601
tres	-0.00219	0.04526	-0.89419	-0.71020
CAN0	0.47226	0.04442	0.38198	0.56255

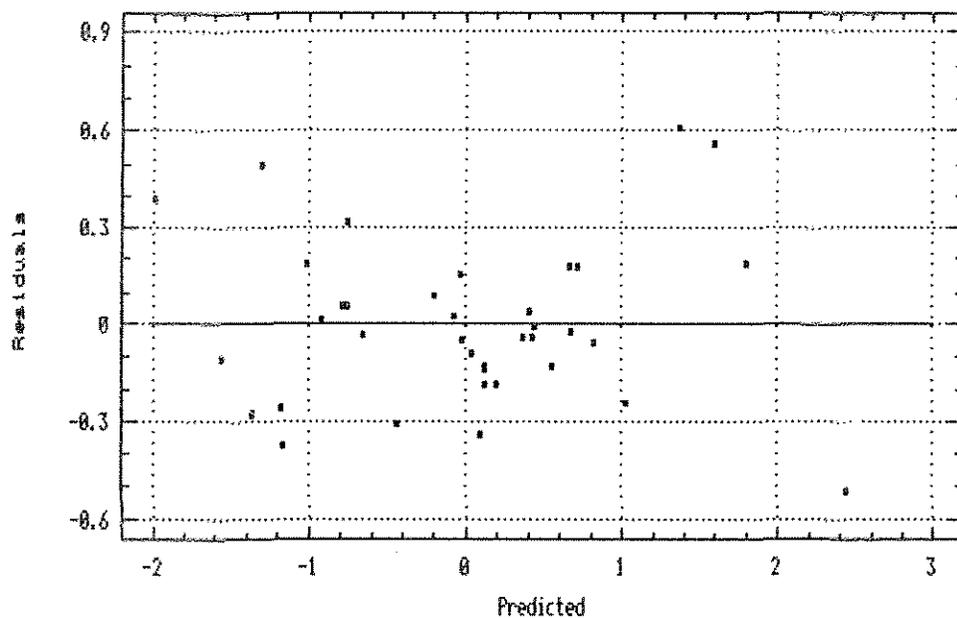
Fatores de inflação:

tres = 1,034

CAN0 = 1,034

Anexo 5 - Análises de regressão para as variáveis de resposta em função das variáveis independentes ( continuação ) :

Residual Plot for PROD



Referências bibliográficas.

1 - HOBSON , P. H. , MCPETERS , A. L. Acrylic and modacrylic fibers . In : ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY . Editado por KIRK e OTHMER . Londres : John Wiley and Sons . p. 355 - 386 , 1985 .

2 - UGBOLUE , S. C. O. Structure / property relationships in textile fibers . *Textile Progress* . Editado por HARRISON , P. W. , Southampton , v. 20 , n. 4 , p. 27 - 30 , 1990 .

3 - FRUSHOUR , B. G. , KNORR , R. S. Acrylic fibers . In : HANDBOOK OF FIBER SCIENCE AND TECHNOLOGY . Editado por LEWIN e PEARCE . Marcel Dekker Inc , v. IV , p. 171 - 370 , 1985 .

4 - GARCIA-RUBIO , Luis H. , MACGREGOR , A. E. , HAMIELEC , A. E. Modelling and control of copolymerization reactors . *Computer Applications in Applied Polymer Science* , American Chemical Society . Cap. 6 , p. 87 - 116 , 1982 .

5 - DAVIS , C. V. , SHAPIRO , P. Acrylic fibers . In : ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY . Editado por MARK et al. , Londres : John Wiley and Sons . p. 342 - 373 , 1964 .

6 - WITTORF , E. New concepts for acrylic fiber after - treatment lines for large tow deniers . *Man Made Fiber Year Book ( CTI )* . p. 62 - 64 ; 1989 .

7 - RODRIGUEZ , Ferdinand . Principles of polymer systems . *Hemisphere Publishing Corporation* : 3.ed , 1989 .

8 - BILLMEYER , Fred . *Textbook of polymer science* . New York : John Wiley and Sons , 1984 .

9 - CLELAND , Robert L. , STOCKMAYER , Walter H. An intrinsic viscosity - molecular weight relation for polyacrylonitrile . *Journal of Polymer Science* , v. 17 , p. 473 - 477 , 1955 .

10 - SIMIONESCU , Bogdan C. , IOAN , Silvia , BERCEA , Maria , SIMIONESCU , Cristofor I. Unperturbed dimensions of high molecular weight polyacrylonitrile . *European Polymer Journal* , v. 27 , n. 7 , p. 589 - 591 , 1991 .

11 - FRITZSCHE , Peter , DAUTZENBERG , Herbert , NÖTZEL , Petra , ROTHER , Gudrun . Synthese und Koagulationsverhalten von hydrophilen Copolymeren des Acrylnitrils . *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* , v. 195 , p. 171 - 190 , 1992 .

12 - DAYAL , Umendra . Determination of Mark - Houwink constants for polystyrene and polyacrylonitrile terpolymers . *Journal of Applied Polymer Science* , v. 45 , p. 119 - 123 , 1992 .

13 - BOHN , C. R. , SCHAEFGEN , J. R. , STATTON , W. O. Laterally ordered polymers : polyacrylonitrile and poly ( vinyl trifluoroacetate ) . *Journal of Polymer Science* , v. 55 , p. 531 - 549 , 1961 .

14 - COLVIN , B. G. , STORR , P. The crystal structure of polyacrylonitrile . *European Polymer Journal* , v. 10 , p. 337 - 340 , 1974 .

15 - BRAR , A. S. , DUBEY , S. K. . Determination of microstructure of acrylonitrile - ethyl methacrylate copolymers by carbon - 13 NMR spectroscopy . *Indian Journal of Chemistry* , v. 28 A , p. 570 - 573 , julho , 1989 .

16 - BRAR , A. S. , KAPUR , G. S. , SEKHAR , M. S. . Microstructure determination of styrene - acrylonitrile copolymers by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy . *Indian Journal of Chemistry* , v. 29 A , p. 425 - 430 , maio , 1990 .

17 - BRAR , A. S. , SUNITA . Sequence determination of acrylonitrile - vinyl acetate copolymers prepared by emulsion polymerization using  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy . *Indian Institute of Technology* . Nova Delhi , v. 2 , p. 582 - 587 , 1991 .

18 - KRIGBAUM , W. R. , TOKITA , Noboru . Melting point depression study of polyacrylonitrile . *Journal of Polymer Science* , v. XLIII , p. 467 - 488 , 1960 .

19 - GUPTA , D. C. , AGRAWAL , J. P. Effect of comonomers on thermal degradation of polyacrylonitrile . *Journal of Applied Polymer Science* , v. 38 , p. 265 - 270 , 1989 .

20 - ROMANKO , O. I. , ZAKHAROVA , N. N. , ANDREEVA , I. N. , VOLKOV , L. A. , KALASHNIK , A. T. , ZVEREV , M. P. Effect of the acrylonitrile - sodium methallsulfonate ratio on the glass temperature of the copolymer . *Khimicheskie Volokna* , n. 3 , p. 17 - 19 , 1982 , Plenum Publishing Corporation , 1983 .

21 - ALFREY , Turner , BOHRER , John J. , MARK , H. Copolymerisation . In : HIGH POLYMERS . Editado por MARK , MARVEL , MELVILLE e WHITBY . Londres : Interscience Publishers , v. VIII , 1952 .

22 - ODIAN , George . *Principles of polymerization* . Nova Iorque : McGraw-Hill Book Company , 1970 .

23 - FLORY , Paul J. *Principles of polymer chemistry* . Nova Iorque : Cornell University Press , 1953 .

24 - MAYO , Frank R. , WALLING , Cheves . Copolymerization . *Chemical Reviews* , v. 46 , p. 191 - 287 , 1950 .

25 - KELEN , T. , TUDOS , F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios , I - A new improved linear graphic method . *J. Macromol. Sci.* , v. A9 , n. 1 , p. 1 - 27 , 1975 .

26 - KELEN , Tibor , TUDOS , Ferenc , BRAUN , Dietrich et al. Analysis of the linear methods of determining copolymerization reactivity ratios , 9<sup>a</sup>) Penultimate systems with  $r_2 = 0$  . *Makromol. Chem* , n. 191 , p. 1853 - 1861 , 1990 .

27 - DUBE , M. , SANAYEI , R. A. , PENDILIS , A. et al. A microcomputer program for estimation of copolymerization reactivity ratios . *J. Polymer Science* , parte A , v. 29 , n. 5 , p. 703 - 708 , 1991 .

28 - ALFREY , Turner Jr. , PRICE , Charles C. Relative reactivities in vinyl copolymerization . *Journal of Polymer Science* , v. 2 , n. 1 , p. 101 - 106 , 1947 .

29 - O'DRISCOLL , Kenneth . Modelling copolymerization kinetics . *Macromol. Chem.* In : MACROMOL. SYMP. , v. 53 , p. 53 - 62 , 1992 .

30 - BROOKS , B. W. . Basic aspects and recent developments in suspension polymerization . *Makromol. Chem.* In : MACROMOL. SYMP. , v. 35 / 36 , p. 121 - 140 , 1990 .

31 - BAMFORD , C. H. , JENKINS , A. D. . Studies in polymerization VI. Acrylonitrile : the behaviour of free radicals in heterogeneous systems . *Proc. Roy. Soc* , Londres : v. A216 , p. 515-539 , 1953 .

32 - BARD , Allen J. . Chemical Equilibrium . *Harper International Edition* : 1966 .

33 - THOMAS , W. M. , GLEASON , E. H. , MINO , G. Acrylonitrile polymerization in aqueous suspension . *Journal of Polymer Science* , v. 24 , p. 43 - 56 , 1957 .

34 - DAINTON , F. S. , SEAMAN , P. H. , JAMES , D. G. L. et al . The polymerization of acrylonitrile in aqueous solution . *Journal of Polymer Science* , v. 34 , p. 209 - 228 , 1959 .

35 - PEEBLES , L .H. , THOMPSON , R. B. , KIRBY , J. R. et al . Basic dyeability and acid content of high - conversion polyacrylonitrile . *Journal of Applied Polymer Science* , v. 16 , p. 3341 - 3351 , 1972 .

36 - PEEBLES , L. H. . A kinetic model of persulfate - bisulfite - initiated acrylonitrile polymerization . *Journal of Applied Polymer Science* , v. 17 , p. 113 - 128 , 1973 .

37 - LENKA , Subasini , DHAL , Akshaya K. . Polymerization of acrylonitrile initiated by  $K_2S_2O_8$  - Fe(II) redox system . *Polymer Chemistry Edition* , In : JOURNAL OF POLYMER SCIENCE , v: 19 , p. 2115 - 2118 , 1981 .

38 - SAMAL , Rajani K. , DAS , R. R. , NAYAK , M. C. et al . Acidic peroxy salts . A new class of initiators for vinyl polymerization . I. Kinetics of polymerization of acrylonitrile initiated by potassium monopersulfate catalyzed by Ag (I) . *Polymer Chemistry Edition* , In : JOURNAL OF POLYMER SCIENCE , v. 19 , p. 2751 - 2758 , 1981 .

39 - SAMAL , R. K. , NAYAK , M. C. , SURYANARAYAN , G. V. et al . Kinetics of polymerization of acrylonitrile initiated by acidic permanganate / thioacetamide redox system . *Polymer Chemistry Edition* , In : JOURNAL OF POLYMER SCIENCE , v. 19 , p. 2759 - 2764 , 1981 .

40 - SAMAL , R. K. , NAYAK , M. C. , DAS , D. et al . Polymerization of acrylonitrile - kinetics of the reaction initiated by vanadium (V) - thioglycolic acid redox system . *European Polymer Journal* , v. 17 , p. 1005 - 1009 , 1981 .

41 - SAMAL , R. K. , NAYAK , M. C. , DAS , D. P. . Acidic peroxy salts : a new class of initiators for vinyl polymerization - II - Kinetics of polymerization of acrylonitrile initiated by potassium monopersulfate catalysed by Mn (II) . *European Polymer Journal* , v. 18 , p. 313 - 317 , 1982 .

42 - LENKA , S. , DHAL , A. K. . Vinyl polymerization initiated by peroxydiphosphate - VI - Polymerization of acrylonitrile initiated by peroxydiphosphate - Mn (II) and peroxydiphosphate - Fe (II) redox systems . *European Polymer*

*Journal* , v. 18 , p. 347 - 349 , 1982 .

43 - JAYAKRISHNAN , Athipettah , HARAGOPAL , Mahadevan , MAHADEVAN , Venkatanarayana . Redox polymerization : kinetics of polymerization of acrylonitrile initiated by the system 2,2'-thiodiethanol / trichloroquo bipyridylmanganese III in dilute sulfuric acid . *Journal of Applied Polymer Science* . John Wiley and Sons : v. 27 , p. 2229 - 2237 , 1982 .

44 - PATEL , N. , MOHAMMED , I. , DAS ,B. N. et al . Effect of sodium lauryl sulfate on the polymerization of acrylonitrile . *Journal of Applied Polymer Science* . John Wiley and Sons : v. 27 , p. 3859 - 3866 , 1982 .

45 - MOHANTY , Baijayantimala , PALIT , Sunanda K. , BISWAS , Mukul . The redox aqueous polymerization of acrylonitrile under pressure . *Journal of Applied Polymer Science* . John Wiley and Sons : v. 32 , p. 2969 - 2978 , 1986 .

46 - CHAOXIONG , Yang , JINYUN , Wu , ZHENMING , Liang et al . Study on the polymerization of acrylonitrile initiated by the redox system poliimidediacetate vanadyl based polypropilene / tiourea . *Chinese Journal of Polymer Science* , v.7 , n. 3 ,p. 245 - 251 , 1989 .

47 - GÖÇMEN , A. , BAŞARAN , B. . Polymerization of acrylonitrile initiated with citric acid - ceric ion redox system . *Acta Polymerica* , v. 42 , n. 12 , p. 675 - 677 , 1991 .

48 - BERO , Maciej , LACSKOWSKI , Marcell , PSTROCKI , Henrik . Investigations on the continuous copolymerization of acrylonitrile with methyl methacrylate in a heterogeneous system . *Journal of Polymer Science : parte A* , v. 2 , p. 5057 - 5074 , 1964 .

49 - ITO , Seiichi . Studies on continuous polymerization of acrylonitrile in aqueous medium under the condition of low water to monomer ratio III A kinetic model of the continuous

copolymerization of acrylonitrile with vinyl acetate at a low ratio of water to monomer and high conversion . *Kobunshi Ronbunshu* , v. 42 , n. 12 , p. 865 - 874 ; 1985 .

50 - ITO , Seiichi , PLANT , Otake . On loci of acrylonitrile polymerization with bisulfite - persulfate initiators under the conditions of low water / monomer ratio . *Journal of Applied Polymer Science* , v. 31 , p. 849 - 859 , 1986 .

51 - GUPTA , D. C. . Effect of suspension stabilizers on the kinetics of copolymerization of acrylonitrile and vinyl acetate . *Journal of Applied Polymer Science* . John Wiley and Sons : v. 30 , p. 4187 - 4191 , 1985 .

52 - BURLIUK, Z. I. , BEBER , N. N. , KRUPISOV , B. K. . Effect of initiating components and temperature on copolymerization kinetics of acrylonitrile , vinyl acetate and stilbenesulfonic acid derivative . *Ref. Zh. Khim.* , 1969 .

53 - BURLIUK, Z. I. , BEBER , N. N. , KRUPISOV , B. K. . Effect of monomer mixture composition and their concentrations on copolymerization kinetics of acrylonitrile , vinyl acetate and stilbenesulfonic acid derivative . *Ref. Zh. Khim.* , 1969 .

54 - CHEETHAM , Paul F. , TABNER , Brian J. . A spin-trap study of the aqueous heterogeneous copolymerization of acrylonitrile and vinyl acetate . *European Polymer Journal* , v. 29 , n. 2/3 , p. 451 - 454 , 1993 .

55 - FRANKS , Roger G. E. . Modeling and simulation in chemical engineering . *John Wiley and Sons* , 1972 .

55A - PLATZER , B. . Verfahrenstechnische Modelle für die Herausbildung morphologischer Strukturen bei Masse- und Suspensionspolymerisationsverfahren . *Plaste und Kautschuk* , v. 38 , n. 5 , p. 153 - 156 , 1991 .

56 - CHIEN , D. C. H. , PENDILIS , A. . On - line sensors for polymerization reactors . *JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys.* , v. C 30 , n. 1 , p. 1 - 42 , 1990 .

57 - DOMINGUES , Aimar . Modelagem e simulação do processo de oxidação do etanol a acetaldeído . *Tese de Mestrado* . Universidade Estadual de Campinas , Faculdade de Engenharia Química , Departamento de Processos Químicos , 09/junho/1992 .

58 - ACHILIAS , D. S. , KIPARISSIDES , C. . Toward the development of a general framework for modeling molecular weight and compositional changes in free - radical copolymerization reactions . *J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* , v. C 32 , n. 2 , p. 183 - 234 , 1992 .

59 - HAMIELEC , A. E. , MACGREGOR , J. F. . Modelling copolymerizations - control of composition , chain microstructure , molecular weight distribution , long chain branching and crosslinking . MCMaster INSTITUTE FOR POLYMER PRODUCTION TECHNOLOGY , McMaster University , Canada : p. 21 - 71 .

60 - DOMENECH , Carlos Hugo . Planejamento estatístico avançado (PEA1) apresentação do modelo linear . RHODIA S/A , Relatório interno .

61 - CORDEIRO , G. M. , PAULA , G. A. . Modelos de regressão para análise de dados univariados . In : 17<sup>o</sup> Colóquio Brasileiro de Matemática , IMPA : Rio de Janeiro , 1989 .

62 - JOHNSON , R. A. , WICHERN , D. W. . Applied multivariate statistical analysis . NOVA JERSEY : Prentice - Hall , Inc. , 1982 .

63 - BOX , George E. , HUNTER , William G. , HUNTER , J. Stuart . Statistics for experimenters - an introduction to design , data analysis and model building . *John Wiley and Sons* : 1978 .

64 - HINES , William W. , MONTGOMERY , Douglas C. .  
Probability and statistics in engineering and management science .  
*John Wiley and Sons* : 3.ed. , 1990 .

65 - MONTGOMERY , Douglas C. . Design and analysis of  
experiments . *John Wiley and Sons* : 2.ed. , 1984 .

66 - RICKMERS , A. D. , TODD , H. N. . Introducción a la  
estadística . *Compañía Editorial Continental* : 1971 .

67 - FRITSCHE , Peter , ULBRICHT , Joachim . Das Redoxsystem  
Peroxydisulfat - Hydrogensulfit - Metallionen als Initiator der  
Acrylnitrilpolymerisation - Teil II : Der Mechanismus des  
Redoxsystems Peroxydisulfat - Hydrogensulfit - Eisen II Ionen .  
*Faserforschung und Textiltechnik* , v. 14 , n. 12 , p. 517 - 521 ,  
1963 .

68 - FRITSCHE , Peter , ULBRICHT , Joachim . Das Redoxsystem  
Peroxydisulfat - Hydrogensulfit - Metallionen als Initiator der  
Acrylnitrilpolymerisation - Teil III : Die Kinetic des  
Redoxsystems Peroxydisulfat - Hydrogensulfit - Eisen II Ionen .  
*Faserforschung und Textiltechnik* , v. 15 , n. 3 , p. 93 - 100 ,  
1964 .

69 - LEVENSPIEL , Octave . Chemical reaction engineering -  
an introduction to the design of chemical reactors . *John Wiley  
and Sons* : New York , 1962 .