

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS  
LABORATÓRIO DE OTIMIZAÇÃO PROJETO E CONTROLE AVANÇADO -  
LOPCA

**DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE E ANÁLISE DE REATORES DE  
POLIMERIZAÇÃO DE ETENO EM SOLUÇÃO**

Juliana Cristina do Nascimento

Orientador: Rubens Maciel Filho

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

Campinas - São Paulo  
Maio - 2008

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

|      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N17d | <p>Nascimento, Juliana Cristina do</p> <p>Desenvolvimento de software e análise de reatores de polimerização de eteno em solução / Juliana Cristina do Nascimento.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.</p> <p>Orientador: Rubens Maciel Filho</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Reatores químicos. 2. Polimerização. 3. Modelos matemáticos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p> |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Dissertação de Mestrado defendida por Juliana Cristina do Nascimento e aprovada em 29/05/2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



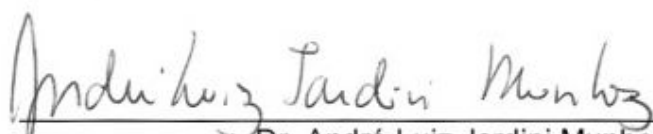
---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador



---

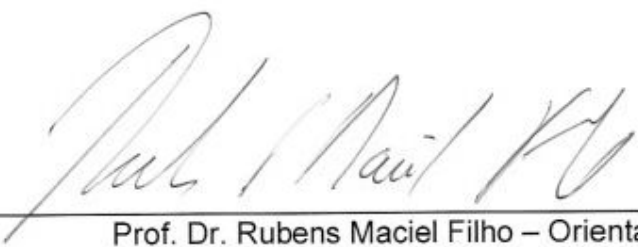
Dra. Suzimara Rossilho de Andrade Ducatti



---

Dr. André Luiz Jardini Munhoz

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química por Juliana Cristina do Nascimento e aprovada em 29/05/2008.



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador

r

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Angelo e Maria José pela incondicionalidade do apoio sempre. Ao Alex pela companhia e dedicação. À minha sobrinha Laura.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela Vida e Família que tenho.

Aos meus pais pelo exemplo de superação e coragem. Aos meus irmãos Graciela, Rodrigo e Vanessa por serem meus amigos acima de tudo: "Para estar junto não é preciso estar perto, e sim do lado de dentro." (Leonardo da Vinci).

Ao Alex pela companhia, pelo carinho, pelas palavras, às vezes duras, que me fazem refletir e crescer, de uma forma ou de outra: "Planos não são nada; planejamento é tudo." (Dwight D. Eisenhower).

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, meu orientador, pelo apoio, incentivo, paciência e orientação: "Eu aprendi que a maneira mais fácil para eu crescer como pessoa é me cercar de gente mais inteligente do que eu." (William Shakespeare).

Às pessoas do LOPCA e à Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel que se dispôs a me ajudar quando precisei.

Aos amigos Alessandra, André, Fernanda Almeida, Fernanda Olegário, Fernanda Pazini, João Paulo, Maria Sílvia, Paulo, Priscila, Rafael, Tatiana e Tatiane.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

À Politecn SA pela disponibilização de dados técnicos importantes para o desenvolvimento do projeto.

A vida é para nós o que concebemos dela. Para o rústico cujo campo lhe é tudo, esse campo é um império. Para o César cujo império lhe ainda é pouco, esse império é um campo. O pobre possui um império; o grande possui um campo. Na verdade, não possuímos mais que as nossas próprias sensações; nelas, pois, que não no que elas vêem, temos que fundamentar a realidade da nossa vida.

Fernando Pessoa

## RESUMO

Os processos de polimerização são de grande importância, pois através destes, são produzidos uma grande diversidade de produtos de utilidade no mercado mundial, entre os quais plásticos, borrachas, tintas, etc. A simulação, a análise e o controle adequado dos processos são fundamentais para a operação e o desenvolvimento seguro de uma planta, garantindo e atendendo à demanda de competitividade atual com a fabricação de produtos de alta qualidade.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um modelo matemático determinístico detalhado e a elaboração de um software através da solução numérica do sistema de equações utilizando o Método dos Volumes Finitos. O caso de estudo considerado é a polimerização de eteno em solução em um reator tubular com catálise de Ziegler-Natta com e sem micromistura.

Neste estudo é desenvolvido um modelo que simula o processo de polimerização de eteno em solução com catalisador Ziegler-Natta em uma sequência de reatores PFR (*Plug Flow Reactor* – Reator de Fluxo Empistonado) e CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor* – Reator Tanque de Agitação Contínua), concentrando-se principalmente nos resultados do PFR.

Os parâmetros desconhecidos necessários para a obtenção dos resultados quantitativos do modelo, como constantes cinéticas, foram estimados a partir de dados do processo industrial da Politen SA.

A partir das simulações deste modelo foram avaliados os efeitos das principais variáveis de entrada do processo no desempenho do reator e nas propriedades do polímero. Os resultados obtidos demonstram convergência para o processo sem micromistura.

Palavras-chave: modelagem, polimerização de eteno, micromistura.

## ABSTRACT

Polymerization process are important because of their large applications in the world market, for example, rubber, ink, plastic, etc. Appropriate simulation, analysis and control of a floor plan are fundamental for it safety operation and developing, providing the actual competitiveness with high quality production.

This work intend to developing a detailed and deterministic mathematical model and elaborating of software using the numerical solution of a equations system obtained by Finite Volumes Method. Study case considered is the ethane polymerization in solution in a tubular reactor with catalysis Ziegler-Natta with and without micromixing.

In this study were developed a model that simulates the ethene polymerization process in solution with catalysis Ziegler-Natta in a sequence of reactors PFR (*Plug Flow Reactor*) and CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*), emphasizing the PFR results.

The necessary parameters for model quantitative results, like kinetics constants, were calculated with Politeo SA industrial process data.

The effect of the most important entrance variables in the reactor performance and in the polymer final properties were evaluated by simulations. The results show convergence for the process without micromixing.

Keywords: modeling, ethene polymerization, micromixing.

## SUMÁRIO

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| I. Introdução e Objetivos                                       | 1  |
| I.1 Introdução                                                  | 1  |
| I.2 Objetivos                                                   | 2  |
| I.3 Organização do Trabalho                                     | 2  |
| II. Revisão da literatura e conceitos fundamentais              | 4  |
| II.1 Introdução                                                 | 4  |
| II.2 Técnicas de polimerização e categorias segundo a densidade | 4  |
| II.3 Tipos de catalisadores                                     | 8  |
| II.3.1 Catalisador Ziegler-Natta                                | 9  |
| II.3.2 Catalisador Metalocênico                                 | 10 |
| II.3.3 Catalisador híbrido – Ziegler-Natta e Metalocênico       | 11 |
| II.4 Tipos de Reatores                                          | 12 |
| II.5 Métodos matemáticos                                        | 14 |
| II.5.1 Método dos Volumes Finitos                               | 14 |
| II.6 Conclusão                                                  | 16 |
| III. Modelo Cinético                                            | 17 |
| III.1 Introdução                                                | 17 |
| III.2 Formação do sítio ativo (sítio de iniciação)              | 17 |
| III.3 Envenenamento por impureza                                | 18 |
| III.4 Iniciação da cadeia (sítio de propagação)                 | 19 |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| III.5 Propagação da cadeia                                             | 19 |
| III.6 Transferência                                                    | 20 |
| III.7 Desativação catalítica espontânea                                | 22 |
| III.8 Terminação                                                       | 22 |
| III.9 Conclusão                                                        | 24 |
| IV. Descrição e modelos do sistema reacional                           | 25 |
| IV.1 Introdução                                                        | 25 |
| IV.2 Descrição e modelo físico do sistema de reação do processo        | 25 |
| IV.3 Modelo do CSTR                                                    | 27 |
| IV.4 Modelo do PFR                                                     | 38 |
| IV.5 Modelo do misturador                                              | 41 |
| IV.6 Taxas de reação                                                   | 43 |
| IV.6.1 Espécie Ativa ( $EA_n$ )                                        | 43 |
| IV.6.2 Espécie catalítica desativada ( $CD_n$ )                        | 44 |
| IV.6.3 Monômero tipo 1 ( $M_1$ ) e monômero tipo 2 (comonômero $M_2$ ) | 45 |
| IV.6.4 Agente de transferência de cadeia ( $H_2$ )                     | 47 |
| IV.6.5 Organometálico, alquil alumínio ( $CC$ )                        | 47 |
| IV.6.6 Solvente ( $S$ )                                                | 48 |
| IV.6.7 Catalisador ativo ( $C_n^*$ )                                   | 48 |
| IV.6.8 Polímero morto                                                  | 48 |
| IV.6.9 Polímero vivo                                                   | 51 |

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| IV.6.10 Momentos                          | 55  |
| IV.7 Conclusão                            | 73  |
| V. Estimação de parâmetros                | 74  |
| V.1 Introdução                            | 74  |
| V.2 Propriedades Físicas                  | 75  |
| V.3 Formulação do Problema                | 78  |
| V.3.1 Erros Relativos                     | 81  |
| V.4 Variáveis de Saída e Função Objetivo  | 82  |
| V.4.1 Sincronia dos Dados                 | 84  |
| V.5 Parâmetros Estimados                  | 85  |
| V.6 Normalização das Variáveis de Decisão | 86  |
| V.7 Restrições do modelo de Otimização    | 86  |
| V.8 Valores para os parâmetros estimados  | 89  |
| V.9 Conclusão                             | 90  |
| VI. Validação do Modelo                   | 91  |
| VI.1 Introdução                           | 91  |
| VI.2 Validação                            | 91  |
| VI.3 Conclusão                            | 100 |
| VII. Modelo com micromistura              | 101 |
| VII.1 Introdução                          | 101 |
| VII.2 Modelo com micromistura             | 101 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| VII. 3 Conclusão           | 113 |
| VIII. Considerações Finais | 114 |
| IX. Bibliografia           | 116 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura II.1: Evolução da estrutura do polietileno                                           | 9  |
| Figura II.2: Sistema de reação do processo em estudo                                        | 13 |
| Figura IV.1: Sistema de reação do processo em estudo                                        | 26 |
| Figura IV.2: Modelo físico do sistema                                                       | 26 |
| Figura IV.3: Reator tubular (PFR)                                                           | 39 |
| Figura IV.4: Misturador das correntes                                                       | 41 |
| Figura V.1: Representação esquemática de ambientes ao longo de um reator tubular para LPDE. | 76 |
| Figura V.2: Estrutura do problema de estimação                                              | 79 |
| Figura V.3: Esquema do processo de reação                                                   | 83 |
| Figura VI.1: Temperatura da base do CSTR                                                    | 92 |
| Figura VI.2: Temperatura do topo do CSTR                                                    | 92 |
| Figura VI.3: Temperatura de saída do CSTR                                                   | 93 |
| Figura VI.4: Conversão no final do reator tubular posterior                                 | 93 |
| Figura VI.5: Taxa de produção no final do reator tubular posterior                          | 94 |
| Figura VI.6: MI                                                                             | 95 |

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura VI.7: SE                                                                               | 95  |
| Figura VI.8: Densidade                                                                        | 96  |
| Figura VI.9: Temperatura da base do CSTR                                                      | 96  |
| Figura VI.10: Temperatura do topo do CSTR                                                     | 97  |
| Figura VI.11: Temperatura de saída do CSTR                                                    | 97  |
| Figura VI.12: Conversão no final do reator tubular posterior                                  | 98  |
| Figura VI.13: Taxa de produção no final do reator tubular posterior                           | 98  |
| Figura VI.14: MI                                                                              | 99  |
| Figura VI.15: SE                                                                              | 99  |
| Figura VI.16: Densidade                                                                       | 100 |
| Figura VII.1: Representação esquemática de ambientes ao longo de um reator tubular para LPDE. | 103 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela II.1. Processos de Polimerização de Etileno                     | 7  |
| Tabela II.2: Termos utilizados na Tabela II.1                          | 8  |
| Tabela II.3: Termos da Equação Geral do Método dos Volumes Finitos     | 15 |
| Tabela III.1. Espécies envolvidas no processo considerado              | 18 |
| Tabela V.1: Variáveis de Decisão                                       | 85 |
| Tabela V.2: Variáveis de Decisão após as restrições de igualdade       | 88 |
| Tabela V.3: Parâmetros estimados                                       | 88 |
| Tabela V.4: Resultado da estimação de parâmetros: constantes cinéticas | 89 |

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela V.5: Resultado da estimação de parâmetros: constantes físicas | 90  |
| Tabela VI.1: Legendas para os gráficos                               | 91  |
| Tabela VII.1: Parâmetros adimensionais                               | 104 |

## NOMENCLATURAS

### Lista de Símbolos

|     |                                             |
|-----|---------------------------------------------|
| *   | Catalisador ou espécie ativa                |
| a   | Constante empírica para a viscosidade       |
| A   | Fator de frequência, constante de Arrhenius |
| b   | Constante empírica                          |
| c   | Função genérica                             |
| C   | Catalisador                                 |
| CC  | Co-catalisador                              |
| CC  | Composição de copolímero                    |
| CCD | Co-catalisador desativado                   |
| CD  | Catalisador desativado                      |
| CL  | Comprimento de cadeia                       |
| C   | Calor Específico                            |
| C   | Parâmetro de mistura turbulenta             |
| D   | Coeficientes constantes de mistura          |
| E   | Energia de ativação                         |
| EA  | Espécie Ativa                               |
| f   | Eficiência do iniciador                     |
| f   | Fração molar do monômero na mistura         |
| f   | Função genérica                             |
| f   | Transferência                               |
| F   | Taxa de fluxo iniciador-mônômero            |
| F   | Transformada z                              |
| G   | Função de micromistura por fração de volume |
| G   | Função geratriz                             |

|    |                                                        |
|----|--------------------------------------------------------|
| H  | Hidrogênio                                             |
| I  | Concentração do polímero vivo                          |
| I  | Impureza                                               |
| i  | Tamanho da cadeia polimérica                           |
| i  | Taxas de formação de cadeias de polímero vivo          |
| k  | Constante cinética                                     |
| k  | Ordem da concentração acumulada                        |
| l  | Comprimento da cadeia                                  |
| L  | Escala de comprimento integral                         |
| m  | Comprimento de cadeia limite para a espécie acumulada  |
| m  | Média da distribuição de Gauss                         |
| M  | Função de micromistura para espécies químicas          |
| M  | Monômero                                               |
| MI | <i>Melt Index</i> (Índice de Fluidez)                  |
| o  | Ordem de reação                                        |
| p  | Fração de volume em um ambiente                        |
| p  | Número de monômeros tipo 1                             |
| P  | Pressão dentro do PFR                                  |
| P  | Polímero vivo terminado pelo monômero tipo 1           |
| P  | Polímero vivo                                          |
| P  | Fração molar do monômero tipo 1 no copolímero          |
| PA | Polímero vivo acumulado terminado pelo monômero tipo 1 |
| PA | Polímero vivo acumulado                                |
| PD | Polidispersão                                          |
| PM | Peso Molecular                                         |
| q  | Número de monômeros tipo 2                             |
| Q  | Polímero Morto                                         |

|     |                                                                   |
|-----|-------------------------------------------------------------------|
| Q   | Polímero vivo terminado pelo monômero tipo 2                      |
| Q   | Fração molar do monômero tipo 2 no copolímero                     |
| QA  | Polímero vivo acumulado terminado pelo monômero tipo 2            |
| r   | Reatividade relativa entre dois tipos de monômero                 |
| r   | Taxa de reação                                                    |
| R   | Constante gás ideal                                               |
| R   | Radical livre                                                     |
| s   | variável da função geratriz                                       |
| s   | Volume escalar                                                    |
| S   | Solvente                                                          |
| SE  | <i>Stress Exponent</i> (Expoente de Tensão)                       |
| t   | Tempo                                                             |
| t   | Terminação                                                        |
| T   | Temperature da reação química                                     |
| u   | Intensidade de turbulência                                        |
| <u> | Velocidade média                                                  |
| U   | Polímero Morto                                                    |
| UA  | Polímero morto acumulado                                          |
| UI  | Polímero morto acumulado em um intervalo de comprimento de cadeia |
| V   | Fator de correção                                                 |
| V   | Volume de ativação para equação generalizada de Arrhenius         |
| W   | Função de distribuição                                            |
| w   | Peso Molecular do monômero                                        |
| y   | Desvio da composição global instantânea                           |
| z   | Tamanho do PFR                                                    |
| z   | Variável da transformação z                                       |

$z$  Variável da distribuição  $W$

### Lista de Símbolos Gregos

|               |                                                    |
|---------------|----------------------------------------------------|
| $\alpha$      | Constante empírica para o SE e a densidade         |
| $\alpha$      | Função genérica                                    |
| $\beta$       | Constante empírica para o SE e a densidade         |
| $\gamma$      | Constante empírica para o SE e a densidade         |
| $\gamma$      | Função genérica                                    |
| $\gamma$      | Parâmetro de taxa na definição do fluxo provável   |
| $\delta$      | Delta de Kronecker                                 |
| $\kappa$      | Parâmetro da distribuição de Stockmayer            |
| $\lambda$     | Momentos do polímero morto                         |
| $\lambda$     | Comprimento médio numérico (grau de polimerização) |
| $\mu$         | Momentos do polímero vivo                          |
| $\sigma$      | Variância                                          |
| $\tau$        | Função temporal                                    |
| $\tau$        | Taxa de consumo das cadeias de polímero vivo       |
| $\Gamma$      | Difusividade turbulenta                            |
| $\Delta H$    | Calor de decomposição de etileno                   |
| $\Delta H$    | Calor de polimerização                             |
| $\varepsilon$ | Taxa de dissipação de turbulência                  |
| $\rho$        | Densidade da reação de mistura                     |
| $\phi$        | Escalar                                            |

### Lista de Subscritos

0 Condição inicial

|    |                                              |
|----|----------------------------------------------|
| 0  | Ordem do momento                             |
| 0  | Termo independente da agitação               |
| 1  | Comprimento de cadeia                        |
| 1  | Tipo do monômero                             |
| 2  | Tipo do monômero                             |
| a  | Comprimento de cadeia                        |
| a  | Monômero tipo 1                              |
| A  | Iniciador do radical livre                   |
| B  | Comprimento de cadeia                        |
| B  | Monômero tipo 2                              |
| C  | Catalisador                                  |
| C  | Consumo                                      |
| CC | Co-catalisador                               |
| D  | Desativação                                  |
| F  | Transferência                                |
| H  | Hidrogênio                                   |
| I  | Iniciação                                    |
| I  | Linha da matriz de concentrações acumuladas  |
| I  | Número de monômeros                          |
| I  | Tipo de monômero                             |
| I  | Iniciador                                    |
| J  | Número de monômeros do tipo 1                |
| J  | Coluna da matriz de concentrações acumuladas |
| K  | Número de monômeros do tipo 2                |
| K  | Ordem da concentração acumulada              |
| K  | Ordem do momento                             |
| K  | Unidades de meros do tipo 2 no polímero      |

|     |                                                |
|-----|------------------------------------------------|
| L   | Comprimento                                    |
| M   | Mássico                                        |
| M   | Monômero                                       |
| M   | Número de monômeros tipo 2                     |
| M   | Ordem do momento em relação ao monômero tipo 1 |
| M   | Monômero                                       |
| N   | Ambiente n                                     |
| N   | Comprimento da cadeia                          |
| N   | Numérico                                       |
| N   | Número de monômeros tipo 1                     |
| N   | Número de sítio ativo                          |
| N   | Ordem do momento em relação ao monômero tipo 2 |
| N   | Tipo de sítio ativo                            |
| P   | Comprimento de cadeia                          |
| P   | Número de monômeros do tipo 1                  |
| P   | Polímero vivo terminado pelo monômero tipo 1   |
| P   | Propagação                                     |
| Q   | Número de monômeros do tipo 2                  |
| Q   | Polímero vivo terminado pelo monômero tipo 2   |
| R   | Radical livre total                            |
| Rot | Dependência com a rotação do agitador          |
| Sf  | <i>Side feed</i> (vazão lateral)               |
| T   | Terminação                                     |

### **Lista de Sobrescritos**

|   |                              |
|---|------------------------------|
| - | Média                        |
| * | Catalisador ou espécie ativa |

|           |                                                            |
|-----------|------------------------------------------------------------|
| *         | Parâmetros adimensionais                                   |
| CC        | Co-catalisador                                             |
| F         | Transferência                                              |
| H         | Hidrogênio                                                 |
| K         | Ordem da concentração acumulada                            |
| L         | Ordem do momento do polímero em relação ao monômero tipo 1 |
| M         | Comprimento de cadeia limite para a espécie acumulada      |
| M         | Ordem do momento do polímero em relação ao monômero tipo 2 |
| O         | Ordem de reação                                            |
| Q         | Número de monômeros tipo 2                                 |
| T         | Terminação                                                 |
| $\alpha$  | Espécies químicas                                          |
| $\lambda$ | n-ésimo momento do polímero morto                          |

### Abreviaturas

|      |                                                                                      |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| AP   | Alta Pressão                                                                         |
| BP   | Baixa Pressão                                                                        |
| BP   | British Petroleum                                                                    |
| CCD  | <i>Copolymer Composition Distribution</i> (Distribuição de Composição de Copolímero) |
| CFBR | <i>Continuous Fluidized Bed Reactor</i> (reator contínuo em leito fluidizado)        |
| Comp | Distribuição de Composição                                                           |
| CSAR | <i>Continuous Stirred Autoclave Reactor</i> (reator contínuo tipo autoclave agitado) |
| CSTR | <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> (Reator tanque de agitação contínua)          |
| DCC  | Distribuição de Composição de Copolímero                                             |

|       |                                                                                  |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|
| DPM   | Distribuição de Peso Molecular                                                   |
| EDO   | Equação Diferencial Ordinária                                                    |
| EDP   | Equação Diferencial Parcial                                                      |
| Eq.   | Equação                                                                          |
| EVA   | <i>Ethylene Vinyl Acetate</i> (etileno e acetato de vinila)                      |
| GPC   | Gel Permeation Chromatography                                                    |
| HDPE  | <i>High Density PolyEthylene</i> (polietileno de alta densidade)                 |
| HTC   | <i>Heat Treated Catalyst</i> (Catalisador tratado termicamente)                  |
| ICI   | Imperial Chemical Industries                                                     |
| LDPE  | Low Density Polyethylene (Polietileno de Baixa Densidade)                        |
| LLDPE | Linear Low Density Polyethylene (Polietileno Linear de Baixa Densidade)          |
| LPE   | <i>Linear PolyEthylene</i> (polietileno linear)                                  |
| MDPE  | Médium Density Polyethylene (Polietileno de Média Densidade)                     |
| MP    | Média Pressão                                                                    |
| MWD   | <i>Molecular Weight Distribution</i> – Distribuição de Peso Molecular            |
| NAG   | <i>Numerical Algorithms Group</i> (Grupo de Algoritmos Numéricos)                |
| NCLD  | Distribuição de Comprimento de Cadeia Numérica                                   |
| NMWD  | Distribuição de Peso Molecular Numérico                                          |
| NSIT  | Número de tipos sítios ativos                                                    |
| PE    | Polietileno                                                                      |
| PFR   | <i>Plug Flow Reactor</i> (Reator de Fluxo Pistonado)                             |
| PVC   | Poli Vinyl Chloride                                                              |
| QSSA  | <i>Quasi-Steady State Assumption</i> (consideração do estado quase estacionário) |
| RCL   | Ramificação de Cadeia Longa                                                      |
| SQP   | <i>Successive Quadratic Programming</i> (Programação Quadrática Sucessiva)       |

|        |                                                                          |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|
| STD    | <i>Standard</i> (padrão)                                                 |
| UHMW   | Ultra High Molecular Weight (Peso Molecular Ultra Alto)                  |
| VLDPE  | Very Low Density Polyethylene (Polietileno de Muito Baixa Densidade)     |
| WCLCCD | Distribuição Mássica de Composição de Copolímero e Comprimento de Cadeia |
| WCLD   | Distribuição Mássica de Comprimento de Cadeia                            |
| WMWD   | Distribuição Mássica de Peso Molecular                                   |
| ZN     | Ziegler-Natta                                                            |

## **Capítulo I – Introdução, objetivos e organização do trabalho**

### **I.1 Introdução**

Os processos de polimerização são de grande importância, pois através destes, são produzidos uma grande diversidade de produtos de utilidade no mercado mundial, entre os quais plásticos, borrachas, tintas e ultimamente aplicações mais específicas que requerem um controle preciso das condições operacionais, como no caso da prototipagem rápida (Jardini, 2000).

Os tipos de polímeros mais consumidos atualmente são os polietilenos (PE), polipropilenos, poliestirenos, poliésteres e poliuretanos (Fernandes e Lona, 2002), sendo o polietileno o de maior produção mundial, o que evidencia a sua grande importância comercial. As principais aplicações deste polímero, cujo monômero é o eteno, estão na produção de embalagens, filmes, utensílios e peças diversas.

A engenharia de reação de polimerização é uma importante área de pesquisa, pois engloba estudos dos aspectos de projeto, modelagem, operação, otimização e controle de reatores de polimerização, assim como problemas relacionados com a caracterização do polímero, correlações entre propriedades microscópicas e de uso final, etc (Eliçabe e Meira, 1988). Portanto, deve além de atender as especificações de rendimento e pureza, obter produtos com características e propriedades finais que meçam a performance do reator.

A simulação, a análise e o controle adequado dos processos são fundamentais para a operação e o desenvolvimento seguro de uma planta, garantindo e atendendo à demanda de competitividade atual com a fabricação de produtos de alta qualidade. Bons simuladores, robustos e precisos, são capazes de prever os principais fenômenos que ocorrem no processo e os efeitos das variáveis operacionais e no desempenho do projeto, permitindo uma boa estratégia de controle, otimização e desenvolvimento do produto.

## **I.2 Objetivos**

Diante deste contexto, o objetivo deste projeto de pesquisa é o desenvolvimento de um modelo matemático determinístico e detalhado, e a elaboração de um software através da solução numérica do sistema de equações, que possibilite a simulação do comportamento do reator considerando a micromistura, isto é, a escala responsável pelo fluxo de massa no reator.

O reator tubular produzindo PE é muito sensível às condições de mistura local. Uma mistura pouco homogênea cria ambientes distintos de reação, com diferentes concentrações, o que gera taxas de reação de polimerização completamente diferentes, originado sítios super aquecidos e afetando a produtividade do reator e a qualidade do produto final.

A micromistura ocorre nas pequenas ondas de movimento onde a turbulência tende a ser uniforme e determina a distribuição do peso molecular, sendo portanto, muito importante na análise da qualidade do produto final.

O caso de estudo considerado é a polimerização de eteno, em solução com alfa-olefina em um reator tubular com catálise de Ziegler-Natta à baixa pressão. Dados e informações do processo industrial, que servirão para o desenvolvimento e validação do modelo e do software, foram disponibilizados pela Politenó Indústria e Comércio S.A.

O modelo deve levar em consideração as variações axiais e radiais que ocorrem em um reator tubular além do tempo, sendo portanto, um sistema de equações diferenciais parciais. O método de solução proposto é o método de colocação ortogonal e volumes finitos com integração em relação ao tempo, através de um integrador de sistema de equações para sistemas rígidos (stiff).

## **I.3 Organização do Trabalho**

O presente trabalho realiza uma revisão sobre conceitos fundamentais e processos de polimerização, e mais especificamente, de polimerização de eteno, e

uma revisão sobre a cinética de polimerização de eteno com metais de transição e do comportamento de mistura em reatores tubulares não ideais no Capítulo II.

Ainda neste capítulo é apresentada uma pequena revisão sobre o método de solução matemática utilizado na solução do problema (colocação ortogonal e volumes finitos).

O modelo cinético é apresentado no Capítulo III. São apresentadas as reações, e suas respectivas equações envolvidas na polimerização do etileno.

No Capítulo IV, é apresentada a descrição do reator juntamente com seu modelo matemático da polimerização de eteno, com metais de transição em solução nos reatores agitados e tubulares.

O Capítulo V traz a estimação de parâmetros, etapa importante do processo, utiliza-se de dados industriais fornecidos pela Politen SA.

A validação do modelo, a observação e a conclusão sobre os resultados obtidos são tratados no Capítulo VI.

Finalizando o trabalho, o Capítulo VIII traz uma conclusão geral do projeto de pesquisa e sugestões para projetos futuros.

## **Capítulo II Revisão da literatura e conceitos fundamentais**

### **II.1 Introdução**

O caso de estudo deste projeto é um processo de polimerização de eteno em solução de alfa-olefina, usando catalisador Ziegler-Natta em reator tubular.

Na seção II.2 realiza-se uma revisão sobre as técnicas de polimerização de eteno e como esse polímero pode ser classificado segundo a sua densidade. Além disso, faz-se uma breve comparação entre as quatro técnicas básicas (em massa, em fase gasosa, em solução ou em suspensão) utilizadas atualmente.

Tipos de catalisadores são mostrados na seção II.3, dando uma atenção especial ao catalisador de interesse para o processo em estudo, Ziegler-Natta.

Os modelos de reatores de interesse do projeto são os reatores tipo PFR (*Plug Flow Reactor* – reator tubular) e tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor* - reator tanque contínuo agitado). Suas características são trazidas no tópico II.4.

Na seção II.5 é apresentado um pequeno resumo sobre o método matemático empregado, o método dos volumes finitos. São mostradas as equações gerais para o método e algumas de suas aplicações.

### **II.2 Técnicas de polimerização e categorias segundo a densidade**

As quatro técnicas básicas de polimerização usadas atualmente para a polimerização de etileno são:

- 1 – Polimerização em massa;
- 2 – Polimerização em fase gasosa;
- 3 – Polimerização em solução;
- 4 – Polimerização em suspensão ou em leito de lama;

sendo a técnica 1 a alta pressão, e as demais a baixa pressão.

Os polímeros de etileno podem ser divididos em categorias, de acordo com a faixa de densidade:

- 1 – HDPE (*High Density PolyEthylene*, polietileno de alta densidade);
- 2 – MDPE (*Medium Density PolyEthylene*, polietileno de média densidade);
- 3 – LDPE (*Low Density PolyEthylene*, polietileno de baixa densidade);
- 4 – VLDPE (*Very Low Density PolyEthylene*, polietileno de muito baixa densidade).

Estes polímeros apresentam propriedades marcadamente diferentes, com cada um encontrando suas próprias aplicações de uso final. O HDPE, por exemplo, encontra aplicações em moldagem por sopro, moldagem por injeção, tubos e conexões (Choi e Ray, 1985). O LDPE é útil para sacos de lixo, toucas, saco de dormir, sacos para embalagem de alimentos, carcaça de telefone, artigos de uso doméstico, moldagem rotacional (Karol, 1983).

Os processos de produção de HDPE utilizam catálise de metal de transição a baixa pressão. A Hoescht foi a primeira companhia a usar catálise ZN para produzir HDPE em 1955 num CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*, reator tanque contínuo agitado), em suspensão. O processo em suspensão da Phillips, utilizando reator *loop* (circular), respondia em 1985 por cerca de 30% da capacidade mundial para fazer HDPE. A primeira planta comercial para produzir HDPE em fase gasosa, usando um CFBR (*Continuous Fluidized Bed Reactor*, reator contínuo de leito fluidizado), foi construída pela Union Carbide em 1968 (Choi e Ray, 1985).

Polietileno com densidade variando entre 0.91 e 0.94 g/cm<sup>3</sup> é classificado de maneira geral como LDPE, e esse polímero pode ser produzido por ambos processos a alta e baixa pressão (Choi e Ray, 1985).

Já na década de 30, pesquisadores na ICI (*Imperial Chemical Industry*) dominavam um processo para a conversão de etileno, via radical livre, em polímeros sólidos, submetendo o monômero a uma pressão de pelo menos 1200

atm (podendo chegar a 3500 atm) a 100-300<sup>0</sup>C (Karol, 1983). Este processo se estabeleceu como um processo clássico de produção de LDPE em reatores tubular e CSAR (*Continuous Stirred Autoclave Reactor*, reator autoclave agitado contínuo), a despeito das revolucionárias descobertas de Ziegler e Natta nos anos 50, que tornaram possível polimerizar etileno em pressão atmosférica e temperatura ambiente. A dificuldade é que estes catalisadores produziam polímeros de estrutura linear, e conseqüentemente alta densidade, e a incorporação de comonômeros, que poderiam ser utilizados para regular a densidade, era difícil, devido à baixa taxa de polimerização destes monômeros. Com o aparecimento de uma nova família de catalisadores, capazes de copolimerizar o etileno, foi possível o desenvolvimento de uma nova tecnologia de produção de LDPE. Em meados dos anos 70, a Union Carbide lançou o primeiro processo de LDPE a baixa pressão em fase gasosa, utilizando catálise de metal de transição. Esta nova tecnologia era capaz de operar em menos do que 20 atm e perto de 100<sup>0</sup>C, estabelecendo-se rapidamente como uma rota de baixo custo, tendo muitas vantagens em termos do processo e das propriedades do polietileno em relação ao processo convencional de LDPE a alta pressão (Karol, 1983; Choi e Ray, 1985). Devido à característica mais linear da cadeia polimérica, em relação ao processo convencional, este novo produto foi batizado como LLDPE (*Linear Low Density PolyEthylene*, polietileno linear de baixa densidade).

A redução dos custos de capital e de operação (pode reduzir o custo de capital em 50% e o consumo de energia em 25%, Ray, 1983b), além do aumento da segurança e do controle ambiental, fez com que a tecnologia a baixa pressão para produção de LDPE tenha se desenvolvido bastante nos últimos anos. Têm surgido vários processos, apresentados na Tabela II.1, operando a baixas pressões (20-80 atm), já existindo inclusive processos capazes de produzir tanto LDPE quanto HDPE, dependendo apenas da composição e da concentração do catalisador (processo Unipol da Union Carbide, Karol, 1983).

Processos em solução têm algumas vantagens sobre processos em suspensão, porque a distribuição de peso molecular (MWD - *Molecular Weight Distribution*) e as variáveis de processo são mais facilmente controladas, devido à

polimerização ocorrer em fase homogênea. A alta temperatura de polimerização também provoca altas taxas de reação e alta produção de polímero no reator. Contudo, pesos moleculares muito altos não podem ser produzidos facilmente nestas altas temperaturas, e, já que o conteúdo de sólido é relativamente pequeno comparado com o processo em suspensão, uma maior recuperação de solvente é necessária (o processo em solução também tem desvantagens do ponto de vista ambiental). Por causa do pequeno tempo de residência e altas concentrações de polímero, reatores pequenos podem ser usados, o que permite fazer uma grande quantidade de diferentes produtos sem um transiente grande, e conseqüentemente pouco produto fora de especificação (Choi e Ray, 1985).

**Tabela II.1. Processos de Polimerização de Etileno**

| Companhia       | Produto            | Processo             | Reator               | Plantas em operação | Nº de licenças | Última licença |
|-----------------|--------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------|----------------|
| “Exxon”         | <b>LDPE/EVA</b>    | <b>AP</b> /massa     | Tubular              | 15                  |                |                |
| “Mitsui”        | <b>HDPE/MDPE</b>   | <b>BP</b> /suspensão | <b>CSTR</b>          | 20                  | 21             | 1991           |
| “Phillips”      | <b>LLDPE/LPE</b>   | <b>BP</b> /suspensão | circular             | 77                  | 19             | 1991           |
| “Union Carbide” | <b>LLDPE/HDPE</b>  | <b>BP</b> /gás       | <b>CFBR</b>          | 24                  | 14             | 1992           |
| “Enichem”       | <b>LDPE/EVA</b>    | <b>AP</b> /massa     | <b>CSAR</b> /tubular | 24                  | 14             | 1992           |
| “Du Pont”       | <b>PE</b>          | <b>MP</b> /solução   |                      |                     | 9              | 1993           |
| “Mitsubishi”    | <b>PE/EVA</b>      |                      |                      |                     | 4              | 1992           |
| “Enichem”       | <b>LDPE/VLDPE</b>  |                      |                      |                     | 1              | 1987           |
| “Enichem”       | <b>VLDPE/LLDPE</b> |                      |                      |                     | 3              | 1987           |
| “Sumitomo”      | <b>LDPE</b>        |                      |                      |                     | 7              | 1987           |

Em relação aos processos em fase gasosa, o processo em solução tem a vantagem de um melhor controle de temperatura, embora tenha a desvantagem da necessidade de recuperação do solvente. De fato a presença do solvente também pode ser utilizada na formulação de estratégias operacionais que leve o sistema a altos desempenhos operacionais se políticas operacionais e projetos adequados forem utilizados (Toledo et al. 2000).

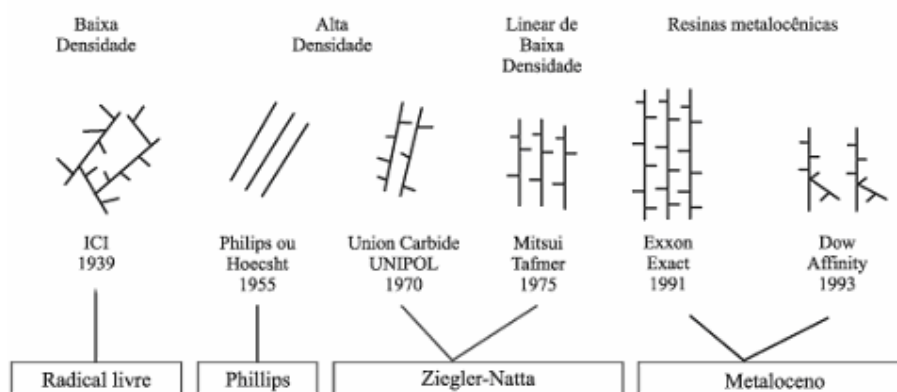
**Tabela II.2: Termos utilizados na tabela II.1**

|              |                                                                                      |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AP</b>    | <b>Alta Pressão</b>                                                                  |
| <b>BP</b>    | <b>Baixa Pressão</b>                                                                 |
| <b>CFBR</b>  | <i>Continuous Fluidized Bed Reactor</i> (reator contínuo em leito fluidizado)        |
| <b>CSAR</b>  | <i>Continuous Stirred Autoclave Reactor</i> (reator contínuo tipo autoclave agitado) |
| <b>CSTR</b>  | <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> (reator contínuo tipo tanque agitado)         |
| <b>EVA</b>   | <i>Ethylene Vinyl Acetate</i> (etileno e acetato de vinila)                          |
| <b>HDPE</b>  | <i>High Density PolyEthylene</i> (polietileno de alta densidade)                     |
| <b>LDPE</b>  | <i>Low Density PolyEthylene</i> (polietileno de baixa densidade)                     |
| <b>LLDPE</b> | <i>Linear Low Density PolyEthylene</i> (polietileno linear de baixa densidade)       |
| <b>LPE</b>   | <i>Linear PolyEthylene</i> (polietileno linear)                                      |
| <b>MDPE</b>  | <i>Medium Density PolyEthylene</i> (polietileno de média densidade)                  |
| <b>MP</b>    | <b>Média Pressão</b>                                                                 |
| <b>PE</b>    | <b>PoliEtileno</b>                                                                   |
| <b>VLDPE</b> | <i>Very Low Density PolyEthylene</i> (polietileno de muito baixa densidade)          |

### II.3 Tipos de catalisadores

O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam

diretamente a densidade, a cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações desses polímeros (Coutinho et al, 2003). Neste tópico, faremos um resumo sobre algumas diferenças e características de catalisadores tipo Ziegler-Natta (ZN) e tipo metalloceno, catalisadores de interesse do presente projeto. A fig. II.1 apresenta um resumo na evolução dos polímeros segundo a catálise empregada no processo.



**Figura II.1:** Evolução da estrutura do polietileno  
 Fonte: Coutinho, Mello, Santamaría, 2003, p.24

### II.3.1 Catalisador Ziegler-Natta

A produção inicial de polietileno se dava via radical livre. Este processo necessitava de altas pressões e produzia um polímero altamente ramificado, caro e conseqüentemente, pouco disponível comercialmente.

O catalisador Ziegler-Natta é um catalisador heterogêneo formado pela adição de um composto organometálico do grupo III a um sal formado por um metal de transição (grupo IV-VIII). Com o início do uso deste catalisador, a produção do polietileno necessitou de menores pressões e o polímero apresentou menos ramificações. Com a diminuição do ponto de fusão resultante das pressões mais baixas, o polietileno se tornou mais usado comercialmente.

Apesar de os sistemas ZN serem utilizados com grande sucesso para produção de poliolefinas em escala comercial, alguns problemas e questões fundamentais não foram ainda solucionados. Por exemplo, na polimerização por

essa via ocorre uma larga distribuição de peso molecular e uma não homogeneidade da composição de copolímero, mesmo com uma concentração constante do monômero. Existem duas hipóteses que podem explicar essa ocorrência: a multiplicidade dos sítios ativos e a limitação difusional dos reagentes.

Algumas evidências importantes são apontadas por Kissin e Usami (segundo Carvalho et al, 1989). Mesmo para baixas conversões do monômero, quando a limitação difusional deveria ser minimizada, e ainda mantendo-se a concentração do monômero constante, a concentração do copolímero apresentava-se não-homogênea. Kissin obteve uma distribuição de cadeias com base na estereoregularidade (cadeias atáticas e isotáticas), atribuindo-a a multiplicidade de sítios ativos, já que esta distribuição não poderia ser explicada pelas limitações difusionais. Usami evidenciou diferentes tipos de sítios.

Por motivo de simplificações, embora concordando com a hipótese da multiplicidade de sítios ativos, os modelos encontrados na literatura consideram de um a três tipos sítios ativos, pois quanto maior a quantidade de tipos de sítios, maior a complexidade do modelo. Para manter a característica determinística do modelo, deve-se estimar o menor número de parâmetros possíveis, já que uma quantidade muito grande destes pode torná-lo limitativo, representando apenas a região na qual os dados foram extraídos.

No caso em estudo, quando os catalisadores são misturados, eles formam lamas, podendo caracterizar uma certa não homogeneidade do catalisador. Neste estudo, considera-se uma reação homogênea, pois os catalisadores e co-catalisadores são solúveis no solvente. Além disso, o nível de turbulência utilizado na operação é projetado para homogeneizar adequadamente a mistura, reforçando a hipótese da catálise homogênea. O tratamento clássico da catálise heterogênea envolve as etapas de difusão e adsorção, que podem ser englobadas nas constantes cinéticas da reação (Embiruçu et al., 2000).

### **II.3.2 Catalisador Metalocênico**

Ao contrário do catalisador tipo Ziegler-Natta, o catalisador tipo metalloceno é um sistema homogêneo, uma característica simplificadora para modelagem de sistemas. Embora este não possua uma estrutura mais simples ou melhor caracterizada que a de um catalisador heterogêneo e ainda que os processos de polimerização de última geração utilizem catalisadores heterogêneos, o catalisador metallocênico oferece vantagens significativas para processos em solução.

Catalisadores metallocênicos apresentam um único tipo de sítio ativo, resultando alta atividade, diminuição de distribuição de peso molecular e estreitamento da distribuição de composição de copolímero (CCD – Copolymer Composition Distribution).

O metalloceno, em termos de atividade, é dez vezes mais reativo que o ZN. Esta atividade decresce linearmente com a temperatura devido à desativação do catalisador, de modo que é necessário um catalisador mais estável para operar a mais altas temperaturas, garantindo a alta atividade (Charpentier et al., 1997).

### **II.3.3 Catalisador híbrido – Ziegler-Natta e Metallocênico**

Uma distribuição de peso molecular mais larga – oferecida por ZN - propicia um aumento na tenacidade e um aumento na resistência ao impacto, contudo, as copolimerizações com sistemas metallocênicos apresentam maior velocidade de propagação. Partindo-se do fato desses catalisadores apresentarem características diferentes, porém importantes num processo de polimerização de eteno, é que surge a idéia de desenvolvimento de um catalisador híbrido.

Catalisadores híbridos preparados a partir de um catalisador do tipo Ziegler-Natta heterogêneo ( $\text{MgCl}_2\cdot\text{TiCl}_4$ ) e de um metallocênico ( $\text{CpTiCl}_3$ ), afim de se obter catalisadores com diferentes tipos de centros ativos foram estudados por Cunha et al (2003), que concluíram que pela análise dos catalisadores Ziegler-Natta mistos, o composto de metalloceno está presente no catalisador final. Cunha et al (2000), usando a técnica de planejamento fatorial mostraram que uma maior

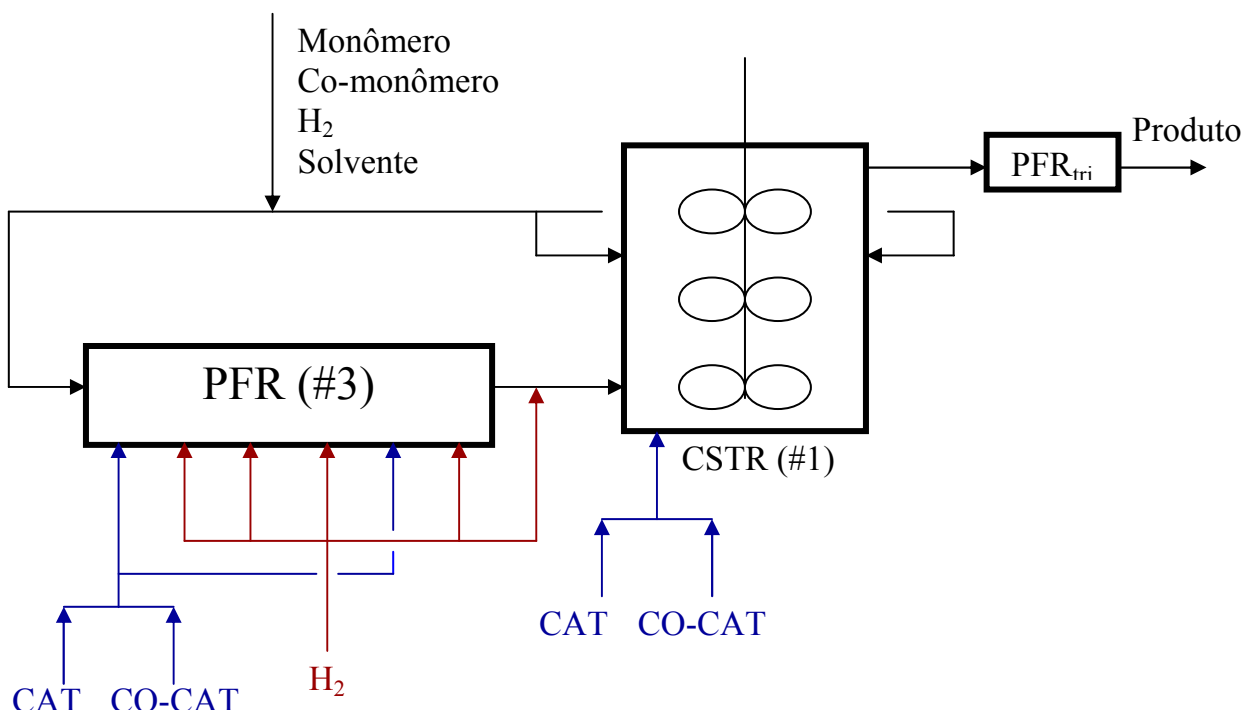
quantidade de metaloceno no catalisador híbrido e um maior teor Al/Ti favorecem a atividade do catalisador e aumentam o MI (*Melt Index* – índice de fluidez), sendo que a concentração do comonômero não apresentou efeito relevante. Como o sítio do metaloceno está mais acessível à olefina, este vem a favorecer a incorporação do monômero.

## II.4 Tipos de Reatores

O projeto em estudo leva em consideração o processo proposto por Embiruçu et al(2000), como mostra a figura II.2, que é baseado no processo fornecido pela Politen SA. Nesta seção são apresentadas as principais características e diferenças entre os reatores PFR (*Plug Flow Reactor* – reator fluxo pistonado, tubular) e CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor* - reator contínuo tipo tanque agitado).

O reator tubular é constituído por um tubo longo no qual o fluido escoar numa dada direção e em que não existe agitação ou mistura do mesmo. A mistura escoar no interior do reator como um êmbolo que se desloca no interior de um cilindro, podendo-se admitir que não há interação entre as espécies reacionais ao longo do percurso, ou seja, não há mistura axial. Pode-se considerar também que a mistura radial seja perfeita, já que o escoamento deve estar em regime turbulento para atingir as condições de fluxo pistonado. Sendo assim, considera-se em uma dada seção reta transversal ao fluxo que a velocidade de escoamento, a conversão e a temperatura são constantes.

O reator PFR é cineticamente idêntico a um reator batelada sendo a distância  $z$  percorrida pelos reagentes no primeiro correspondente ao tempo  $t$  de permanência dos mesmos no segundo corrigido por um fator que corresponde à velocidade  $v$  de escoamento do fluido ( $z = vt$ ).



**Figura II.2:** Sistema de reação do processo em estudo

Fonte: Embiruçu et al., 2000, p. 1576

Conforme os reagentes vão escoando pelo reator tubular, estão sendo continuamente consumidos, assim, assume-se que a concentração do monômero varia continuamente na direção axial através do reator.

Conseqüentemente, a taxa de reação, que é função da concentração, também irá variar axialmente.

Reatores do tipo CSTR são basicamente como um tanque provido de agitação mecânica. No reator de mistura considera-se que as espécies dentro do reator estão em perfeita mistura, e, sendo assim, este reator não apresenta gradientes de concentração e temperatura em seu interior. Portanto, cada elemento que sai foi submetido às mesmas condições reacionais durante seu tempo de residência, que não é o mesmo para todos os elementos, já que todos têm as chances iguais na corrente de saída.

A concentração e a temperatura da corrente de saída são as mesmas da mistura reacional no reator, o que permite o cálculo da taxa de reação num dado instante em função das concentrações medidas na corrente de saída.

Essas diferenças entre os tipos de reatores PFR e CSTR influenciam diretamente na estrutura do polímero, tais como DPM, MI e ainda, no grau de comportamento não-Newtoniano (SE, *Stress Exponent*).

## **II.5 Métodos matemáticos**

A escolha do método matemático é um importante passo para a resolução do problema uma vez que se escolhido um método que não seja suficientemente robusto e preciso, pode-se chegar a resultados completamente diferentes dos experimentais.

O sistema em questão leva em consideração as variações axiais e radiais que ocorrem em um reator tubular, além do tempo, sendo, portanto um sistema de equações diferenciais parciais. O método de solução proposto é o método de colocação ortogonal e volumes finitos com integração com relação ao tempo.

Nos tópicos seguintes, é realizada uma pequena revisão sobre como estes métodos são aplicados.

### **II.5.1 Método dos Volumes Finitos**

O método dos volumes finitos consiste em dividir uma região de interesse em volumes de controle e integrar as equações diferenciais parciais em cada um desses elementos de volume. É uma forma de discretizar uma equação diferencial.

O desenvolvimento do método dos volumes finitos está ligado ao conceito de fluxo entre regiões, ou volumes adjacentes e a aplicação desta técnica permite escrever equações de diferenças que exprimem as relações de conservação de massa e energia.

As vantagens de utilização dessa técnica são a interpretação física direta e a possibilidade de aplicá-lo diretamente sobre malhas com espaçamentos não uniformes.

A equação geral para o método dos volumes finitos é expressa em uma base de volume ( $\Delta V \rightarrow 0$ ) é dada na forma:

|                                                                                                    |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| $\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla(\rho\phi V) = \nabla(\Gamma \nabla \phi) + S_\phi$ | II.1 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|

Sendo cada termo expresso na tabela a seguir:

**Tabela II.3: Termos da Equação Geral do Método dos Volumes Finitos**

|                                         |                    |                                                   |
|-----------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------|
| $\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}$ | Termo transiente   | Taxa de variação de $\phi$ do elemento de fluido. |
| $\nabla(\rho\phi V)$                    | Termo de convecção | Fluxo total de $\phi$ no elemento de fluido.      |
| $\nabla(\Gamma \nabla \phi)$            | Termo de difusão   | Taxa de variação de $\phi$ devido à difusão.      |
| $S_\phi$                                | Termo de geração   | Taxa de aumento de $\phi$ devido às fontes.       |

Numericamente, o método dos volumes finitos é um caso particular do método dos resíduos ponderados, que não será tratado aqui, mas que considera diferentes pesos para os elementos de controle. No caso do método dos volumes finitos, o peso é igual a um para o elemento de volume que está sendo integrado e zero para os demais.

O domínio de cálculo é dividido num número finito de volumes de controle, que define fronteiras de volume de controle. Para cada um desses volumes de controle é selecionado um nó computacional representativo, geralmente no centro

do volume de controle. As fronteiras do sistema devem possuir volume de controle com espessura nula.

Quando realizada a divisão do domínio de cálculo, é iniciada a integração. Após a integração, o resultado é um sistema de equações diferenciais ordinárias nas variáveis  $\phi_j$ . Esse sistema de equações pode ser resolvido por qualquer método numérico, como, por exemplo, Runge-Kutta-Gill, que integra as equações na dimensão do tempo.

## **II.6 Conclusão**

Este capítulo apresentou breve revisão sobre conceitos importantes que serão utilizados neste trabalho como as técnicas de polimerização, e suas propriedades de uso final conforme a densidade do polímero; os tipos catalisadores, especialmente Ziegler-Natta; os tipos de reatores para produção de polímeros do processo estudado: tipo tubular e tipo tanque agitado; e o método matemático dos volumes finitos.

No próximo capítulo é apresentado o modelo cinético baseado na planta da Políteno SA, que forneceu os dados técnicos para que esse trabalho pudesse ser realizado.

## Capítulo III Modelo Cinético

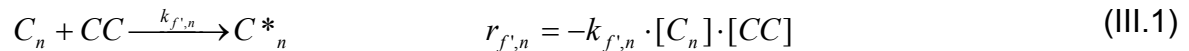
### III.1 Introdução

O modelo cinético bem desenvolvido é muito importante num problema de simulação porque a partir dos dados cinéticos é possível determinar as leis das taxas, energias de ativação, número de centros de polimerização e outros dados, os quais são todos importantes na formulação de modelos matemáticos ou mecanismos para as reações.

Neste capítulo, são apresentadas as reações, e suas respectivas equações envolvidas na copolimerização do etileno, como as reações de formação de sítio ativo, envenenamento por impureza, iniciação e propagação da cadeia, transferência e desativação catalítica espontânea e terminação.

### III.2 Formação do sítio ativo (sítio de iniciação)

Uma maneira simplificada de escrever a complexa seqüência de reações gerada na formação de sítio ativo é a seguinte:



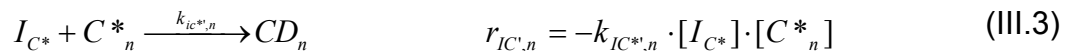
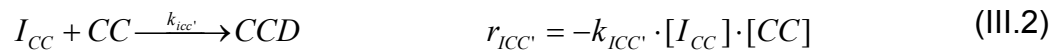
sendo  $C_n$  o catalisador tipo  $n$ ,  $CC$ , o co-catalisador e  $C_n^*$  a espécie catalítica ativa de tipo  $n$ .

**Tabela III.1.** Espécies envolvidas no processo considerado.

| Sigla     | Espécie                                                                                        |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $C^*$     | Espécie catalítica ativa                                                                       |
| $C$       | Catalisador                                                                                    |
| $CC$      | Co-catalisador                                                                                 |
| $I_c$     | Impurezas que atacam todo o catalisador                                                        |
| $I_{cc}$  | Impurezas que atacam o co-catalisador                                                          |
| $CCD$     | Co-catalisador desativado por impurezas                                                        |
| $CD$      | Espécie catalítica desativada                                                                  |
| $M_1$     | Monômero do tipo 1 (o monômero)                                                                |
| $M_2$     | Monômero do tipo 2 (o comonômero)                                                              |
| $P_{j,k}$ | Polímero vivo com o mero 1 como molécula ativa, de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2 |
| $Q_{j,k}$ | Polímero vivo com o mero 2 como molécula ativa, de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2 |
| $U_{j,k}$ | Polímero morto de j unidades do mero 1 e k unidades do mero 2                                  |

### III.3 Envenenamento por impureza

O envenenamento por impurezas se deve, principalmente, a dois tipos de impurezas: aquelas que atacam preferencialmente o co-catalisador, e aquelas que atacam o sítio ativo como um todo:



Valendo as mesmas variáveis anteriores e  $I_{CC}$  e  $I_{C^*}$ , as impurezas que atacam o co-catalisador e a espécie ativa,  $CCD$ , o co-catalisador desativado e  $CD_n$  a espécie ativa desativada.

### III.4 Iniciação da cadeia (sítio de propagação)

A iniciação de cadeia ocorre quando o sítio ativo reage pela primeira vez com o monômero:

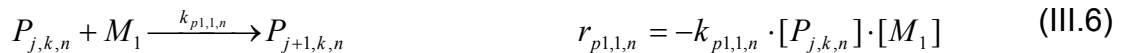


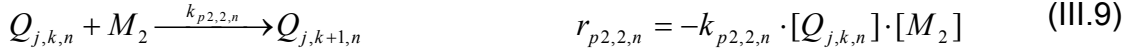
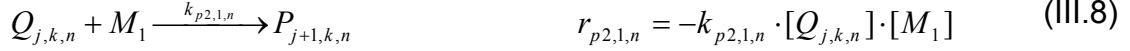
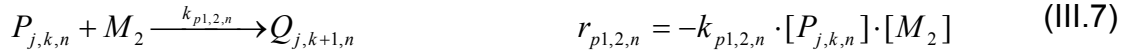
com  $M_1$  e  $M_2$ , moléculas dos monômeros tipo 1 e 2, respectivamente;  $P_{j,k}$  o polímero vivo com mero 1 como molécula ativa, de  $j$  unidades do mero 1 e  $k$  unidades do mero 2;  $Q_{j,k}$  o polímero vivo com mero 2 como molécula ativa, de  $j$  unidades do mero 1 e  $k$  unidades do mero 2.

### III.5 Propagação da cadeia

Na copolimerização a reação de propagação com o comonômero forma uma ramificação curta com o buteno-1, com dois carbonos.

Assumindo um modelo tipo-terminal, as constantes da taxa de propagação não são funções do penúltimo tipo de monômero, mas são funções apenas do tipo de sítio e da temperatura.





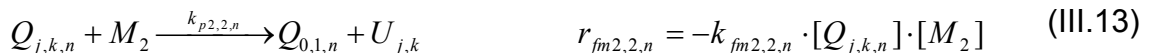
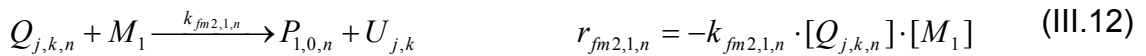
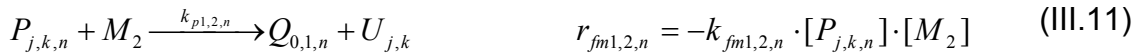
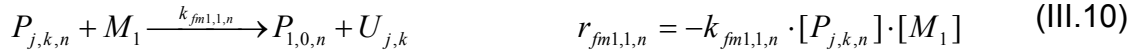
As variáveis consideradas são as mesmas das equações anteriores.

### III.6 Transferência

Nestas reações, são formadas cadeias de polímero morto e o sítio ativo pode passar novamente por reações de propagação ou de iniciação para produzir sítios de propagação. Portanto, um único sítio pode produzir mais de uma cadeia durante a polimerização.

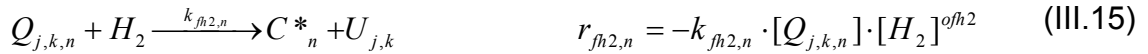
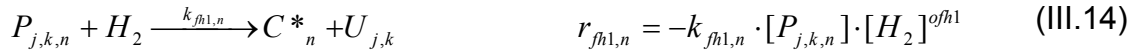
#### *Transferência para o monômero*

$U_{j,k}$ , o polímero morto de  $j$  unidades do mero 1 e  $k$  unidades do mero 2, termina com uma dupla ligação.



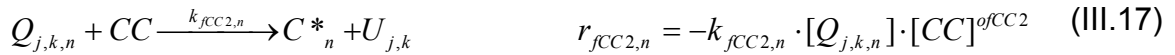
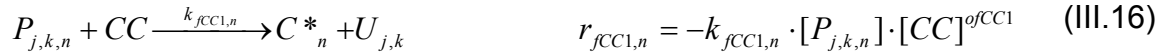
### Transferência para hidrogênio

A transferência para o hidrogênio pode ser representada pelo seguinte par de equações:



### Transferência para o organometálico (alquil-alumínio)

O polímero morto terá um grupo terminal do tipo  $CC$ . Esta reação ocorre com o organometálico que sobra da reação de formação do catalisador. Villermaux et al. (1989) despreza a reação de transferência para o organometálico, especialmente para baixas relações Al/Ti usadas a altas pressões e temperaturas.



### Transferência espontânea

As equações para a transferência espontânea são:



### III.7 Desativação catalítica espontânea

Foi mostrado que para algumas polimerizações a taxa de reação decresce com o tempo, o que sugere uma reação de desativação de centros instáveis (Carvalho et al., 1989). Para um modelo com dois tipos de sítio ativo, uma reação de primeira ordem é uma boa aproximação para a complexa série de reações envolvidas na desativação. Se apenas um tipo de sítio for considerado, uma reação de segunda ordem deve ser utilizada.

Esta reação forma um sítio desativado, não ocorrendo em todos os sítios ativos, pois o tempo de residência no reator é muito pequeno para tanto. Isto sugere uma diferença de estabilidade para os diferentes tipos de sítios, sendo que para alguns deles,  $k_d$  é nula.

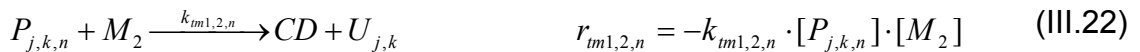
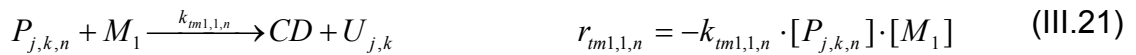


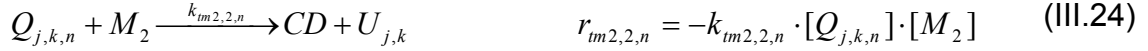
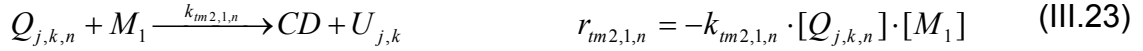
### III.8 Terminação

Nestas reações, são formados um sítio desativado e uma cadeia de polímero morto.

#### *Terminação com o monômero*

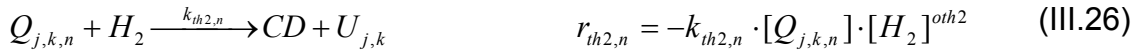
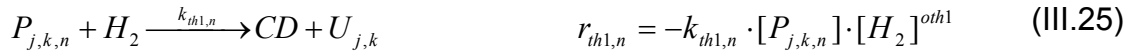
As quatro reações abaixo representam a terminação causada pelos monômeros na copolimerização.





### *Terminação com hidrogênio*

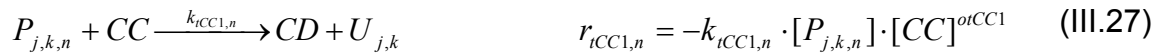
A terminação com hidrogênio, em polimerizações de eteno, em geral, não é importante, mas pode ocorrer em alguns sistemas:

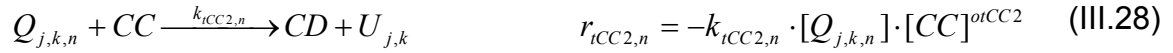


Sendo *oth1* e *oth2* são as ordens de reação em relação ao hidrogênio – de valor igual a 0.5, o mesmo por Embiruçu (1998).

### *Terminação com o organometálico (alquil-alumínio)*

A terminação com organometálicos pode ser importante em altas concentrações deste componente.





Com  $otCC1$  e  $otCC2$  são as ordens de reação em relação ao hidrogênio – de valor igual a 0.5, o mesmo por Embiruçu (1998).

### *Terminação espontânea*

A terminação espontânea é similar à desativação catalítica espontânea, mas ocorrendo com as cadeias de polímero vivo.



## **III.9 Conclusão**

Escritas e esquematizadas todas as equações envolvidas na cinética da reação de polimerização de eteno, finaliza-se este capítulo.

No próximo capítulo, é apresentado o modelo matemático e a descrição do sistema reacional em estudo.

## **Capítulo IV Descrição e modelos do sistema reacional**

### **IV.1 Introdução**

Neste capítulo é realizada a descrição do sistema de reação do processo que é tema do estudo, assim como a modelagem matemática dos reatores do sistema e os procedimentos numéricos para a solução.

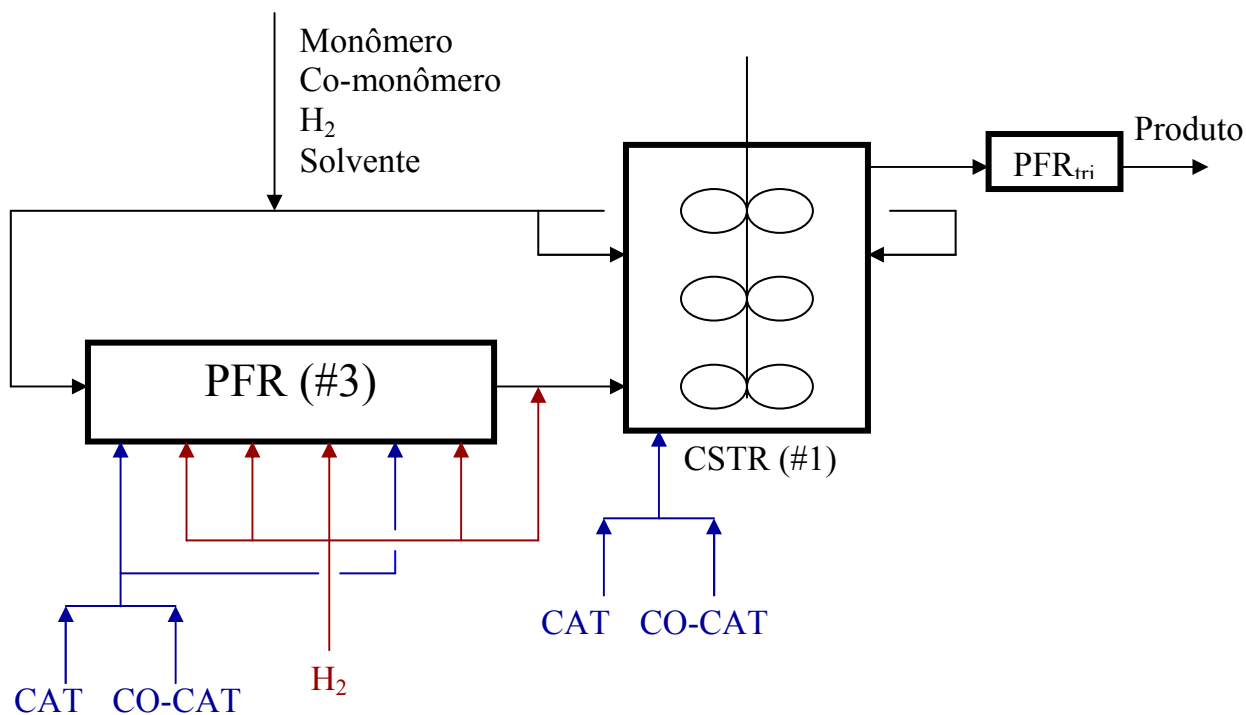
Para uma modelagem matemática coerente, o primeiro passo é a determinação do mecanismo cinético que governa o conjunto de equações da polimerização. Como mencionado no capítulo III, a aproximação utilizada na modelagem do sistema em questão, é a determinística, e se baseia nas equações de balanço de massa e na cinética das reações. Para a solução do sistema de equações gerado, são necessárias algumas técnicas matemáticas que serão apresentadas também neste capítulo.

### **IV.2 Descrição e modelo físico do sistema de reação do processo**

O sistema de reação para o processo fornecido pela Politen, está esquematizado na figura IV.1.

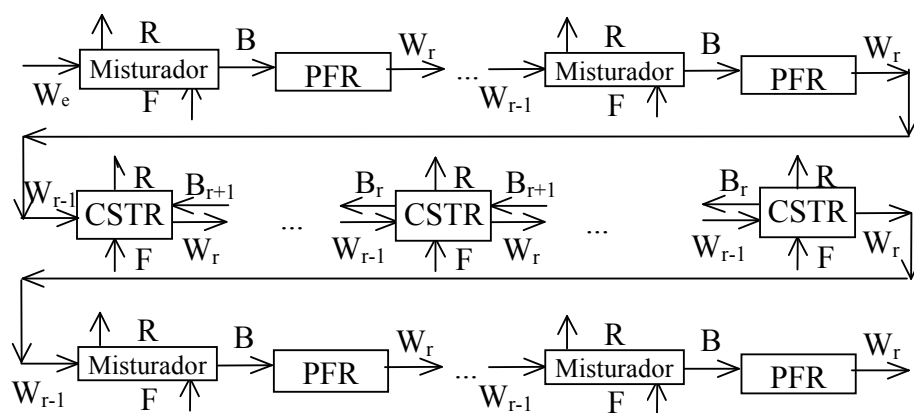
No esquema de reação completo (com os três reatores) o agitador do CSTR fica desligado, desse modo, este funciona como um reator tipo PFR também de diâmetro largo. Neste caso portanto, têm-se três reatores PRF em série.

No primeiro reator, a mistura catalisador e co-catalisador, e o agente de transferência de cadeia ( $H_2$ ) pode ser adicionada em diversos pontos ao longo do seu comprimento.



**Figura IV.1:** Sistema de reação do processo em estudo

Embiruçu et al (2000) apresenta o modelo físico para o sistema de reação descrito acima conforme a figura IV.2.



**Figura IV.2:** Modelo físico do sistema.

Fonte: Embiruçu et al., 2000, p. 1578

Os PFRs em série e os misturadores entre eles conseguem representar os vários pontos de injeção da mistura catalisador/co-catalisador e do hidrogênio existentes no reator #1.

O reator tipo CSTR, sendo não-ideal, está representado por uma seqüência de vários CSTRs em série com reciclo entre eles, cada um sendo uma zona de agitação. A alimentação lateral pode ser representada pela corrente F. A configuração do reator 3→1, na qual o agitador do CSTR fica desligado, pode ser modelada alterando-se o grau de agitação, de modo a poder representar o PFR não-ideal (existe mistura axial dada pelos reciclos).

Os tópicos a seguir apresentam a modelagem dos dois tipos de reatores do processo, assim como para o misturador, mostrando o balanço de massa global e por componente e o balanço de energia.

### **IV.3 Modelo do CSTR**

A não-idealidade deste tipo de reator é modelada pelo reciclo entre as suas várias zonas. Embiruçu et al.(2000) sugerem um modelo de agitação que foi aqui também admitido.

Na configuração de reação 3→1, foi detectado que existe dispersão axial, ou seja, um certo grau de mistura de modo que o reator #3 se comporta como PFR não-ideal. Portanto, para a modelagem do reator #3 nesta configuração, o sistema de CSTRs em série também é válido, desde que seja usado um grau de mistura apropriado (Embiruçu et al., 2000).

#### *Balanço de Massa Global*

O balanço global para cada zona  $r$  do CSTR é dado por:

$$\frac{dM_r}{dt} = W_{r-1} + F_r + B_{r+1} - R_r - B_r - W_r + G_r, \quad (\text{IV.1})$$

Sendo  $M$  a massa,  $W$  fluxo de alimentação,  $F$  vazão de entrada lateral,  $B$  é o fluxo de reciclo,  $R$  vazão de saída e  $G$  a geração líquida de massa (Kg/s) e  $t$  o tempo.

Não existindo geração líquida de massa,  $G_r=0$ , considerando-se volume constante, e sabendo-se que

$$M_r = \rho_r \cdot V_r, \quad (\text{IV.2})$$

em que  $\rho$  representa a densidade e  $V$  o volume; a equação (IV.1) pode ser reduzida para

$$W_r = W_{r-1} + F_r + B_{r+1} - R_r - B_r - V_r \cdot \frac{d\rho_r}{dt}. \quad (\text{IV.3})$$

Como não existe reciclo saindo da primeira zona nem reciclo entrando na última zona temos as seguintes condições definidas matematicamente:

$$r = 1 \Rightarrow B_r = 0, \quad (\text{IV.4})$$

$$r = Nr \Rightarrow B_{r+1} = 0, \quad (\text{IV.5})$$

com  $Nr$  o número de zonas no reator.

### *Modelo de Mistura*

A combinação de vários elementos ideais é uma abordagem bastante empregada para o modelo de mistura. As correntes de reciclo entre esses elementos consegue representar a não-idealidade de um CSTR e a dispersão axial em um reator tubular através de um modelo de grau de mistura.

Um modelo de grau de mistura proposto por Embiruçu et al. (2000) se mostra representado pela expressão abaixo:

$$\text{Grau de mistura} = \text{Dispersão Inerente} + \text{Efeito do agitador} + \text{Efeito da Vazão Lateral} \cdot \quad (\text{IV.6})$$

A expressão considera que a mistura seja provocada por uma dispersão inerente e pela presença de um agitador mecânico, obviamente. O termo Efeito de Vazão Lateral deve também ser inserido nesta, pois a partir de observações experimentais, sabe-se que a vazão de alimentação lateral também influencia na mistura. O reciclo é dado pela equação abaixo (Embiruçu et al., 2000):

$$B_r = \frac{\rho_r \cdot V_r}{\mu_r} \cdot \left( D_{0,r} + D_{Rot,r} \cdot Rot + D_{F,r} \cdot \frac{F_r}{\sum_{r=1}^{Nr} F_r + W_1} \right). \quad (\text{IV.7})$$

Valendo para a equação (IV.7) as condições (IV.4) e (IV.5). Em que  $\mu$  é a viscosidade,  $D_0$ ,  $D_{Rot}$  e  $D_F$  são coeficientes constantes (difusividades, estimadas empiricamente) e  $Rot$  é a rotação do agitador. Considera-se que os parâmetros de cada zona individual são iguais entre si, minimizando o número de parâmetros a serem estimados.

O efeito da vazão lateral é considerado proporcional à fração desta vazão em relação à vazão total de alimentação da zona. Entretanto, a vazão lateral de entrada em uma zona deve também influenciar o grau de mistura de uma outra zona no reator, embora com menor efeito. Considerando esta influência, uma nova expressão para o efeito da vazão lateral no reciclo é proposta:

$$B_r \propto \frac{\sum_{r=1}^{Nr} a_r \cdot F_r}{\sum_{r=1}^{Nr} F_r + W_1}, \quad (\text{IV.8})$$

em que  $a_r$  é a ponderação da alimentação lateral em cada zona. O peso  $a_r$  será maior, quanto mais próxima a vazão lateral de alimentação estiver da zona onde se calcula o reciclo.

### *Balanço de Massa por Componente*

Para uma zona  $r$  e para um componente genérico  $c$ , aplica-se a seguinte equação para o balanço molar:

$$\frac{d[C]_r}{dt} = \frac{W_{r-1} \cdot [C]_{r-1}}{V_r \cdot \rho_{r-1}} + \frac{F_r \cdot [C]_{Fr}}{V_r \cdot \rho_{Fr}} + \frac{B_{r+1} \cdot [C]_{r+1}}{V_r \cdot \rho_{r+1}} - \frac{(R_r + B_r + W_r) \cdot [C]_r}{V_r \cdot \rho_r} + r_{c,r}, \quad (\text{IV.9})$$

com as condições (IV.4) e (IV.5) e com  $C = \lambda_{00}, \lambda_{10}, \lambda_{01}, \lambda_{11}, \lambda_{02}, \lambda_{20}, EA_n, CD, M_1, M_2, H_2, CC, S, C_n^*$ .

### *Balanço de Energia*

O balanço de energia, para um dado volume de controle (VC), na sua forma genérica, pode ser escrito da seguinte forma (Sandler, 1989):

$$\frac{d \left\{ U + M \cdot \left( \frac{v^2}{2} + \psi \right) \right\}}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} W_e \cdot \left( \hat{H}_e + \frac{v_e^2}{2} + \psi_e \right) - \sum_{s=1}^{ns} W_s \cdot \left( \hat{H}_s + \frac{v_s^2}{2} + \psi_s \right) + \dot{Q} + \dot{W} \quad (\text{IV.10})$$

em que  $U$  é a energia interna total em J no VC,  $\frac{v^2}{2}$  é a energia cinética por unidade de massa (J/massa), sendo  $v$  a velocidade do centro de massa,  $\psi$  é a energia potencial por unidade de massa (J/massa),  $\hat{H}$  é a entalpia por unidade de massa (J/massa),  $r$  é a taxa de reação (mol/volume.tempo),  $\dot{Q}$  é a taxa de calor adicionado (J/tempo),  $\dot{W}$  é o trabalho feito sobre o sistema (J/tempo), os índices  $ns$  e  $ne$  são o total de entrada e saída, respectivamente.

Em base molar, a equação do balanço de energia pode ser escrita:

$$\frac{d\left\{U + N \cdot MW \cdot \left(\frac{v^2}{2} + \psi\right)\right\}}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} WN_e \cdot \left\{\bar{H}_e + MW \cdot \left(\frac{v_e^2}{2} + \psi_e\right)\right\} \quad (\text{IV.11})$$

$$- \sum_{s=1}^{ns} WN_s \cdot \left\{\bar{H}_s + MW \cdot \left(\frac{v_s^2}{2} + \psi_s\right)\right\} + \dot{Q} + \dot{W} ,$$

em que  $MW$  é o peso molecular e  $\bar{H}$  é a entalpia por unidade molar.

A não ser que a velocidade do fluido esteja próxima da velocidade do som, que a mudança na altura seja muito grande, ou que a temperatura do sistema seja aproximadamente constante, as mudanças associadas aos termos da energia cinética e da energia potencial são muito pequenas quando comparadas ao termo da energia térmica (interna).

Sendo assim, para o caso em estudo, as energias cinética e potencial podem ser desprezadas. O trabalho externo do agitador também foi desprezado e como o sistema é adiabático  $\dot{Q}$  também é desprezado. Considerando:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} WN_e \cdot \bar{H}_e - \sum_{s=1}^{ns} WN_s \cdot \bar{H}_s . \quad (\text{IV.12})$$

Da definição de entalpia temos:

$$H = U + PV . \quad (\text{IV.13})$$

Assim, para  $d\bar{H}$ :

$$d\bar{H} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_{P, N_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P}\right)_{T, N_i} \cdot dP , \quad (\text{IV.14})$$

$$e \frac{dH}{dt} : \frac{dH}{dt} = \frac{d(N \cdot \bar{H})}{dt} = N \cdot \frac{d\bar{H}}{dt} + \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot \frac{dN_i}{dt}, \quad (\text{IV.15})$$

que desenvolvendo fica

$$\frac{dH}{dt} = N \cdot \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_{P, N_i} \cdot \frac{dT}{dt} + N \cdot \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_{T, N_i} \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot \frac{dN_i}{dt}. \quad (\text{IV.16})$$

Usando o mesmo procedimento para  $\frac{dU}{dt}$ ,

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d(H-PV)}{dt} = N \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} + N \cdot \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_{T, N_i} \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot \frac{dN_i}{dt} - P \cdot \frac{dV}{dt} - V \cdot \frac{dP}{dt} \quad (\text{IV.17})$$

Ainda, da definição de capacidade calorífica temos:

$$C_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad (\text{IV.18})$$

com  $C_p$  o calor específico molar da mistura (J/mol.K).

Das equações (IV.13), (IV.16), (IV.17) e (IV.18), o balanço de energia molar pode, então ser reescrito,

$$\begin{aligned} N \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} + N \cdot \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_{T, N_i} \cdot \frac{dP}{dt} + \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot \frac{dN_i}{dt} - P \cdot \frac{dV}{dt} - V \cdot \frac{dP}{dt} = \\ = \sum_{e=1}^{ne} W N_e \cdot \bar{H}_e - \sum_{s=1}^{ns} W N_s \cdot \bar{H}_s. \end{aligned} \quad (\text{IV.19})$$

Considerando as variações de pressões instantâneas e o volume constante, a equação acima se reduz,

$$N \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} W N_e \cdot \bar{H}_e - \sum_{s=1}^{ns} W N_s \cdot \bar{H}_s - \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot \frac{dN_i}{dt}. \quad (\text{IV.20})$$

O balanço de massa por componente - equação (IV.10) - pode ser escrito também da seguinte forma:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} MN_{e,i} - \sum_{s=1}^{ns} MN_{s,i} + \sum_{j=1}^{nr} v_{i,j} \cdot \frac{dX_j}{dt}, \quad (\text{IV.21})$$

em que  $v_{i,j}$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $i$  na reação  $j$ , negativo para reagentes e positivo para produtos (mol de  $i$  por mol do componente base),  $X_j$  é a extensão molar da reação química  $j$  (mol do componente base) e  $nr$  é o número de reações.

Substituindo a equação (IV.21) na equação (IV.20), temos:

$$\begin{aligned} N \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} = & \sum_{e=1}^{ne} WN_e \cdot \bar{H}_e - \sum_{s=1}^{ns} WN_s \cdot \bar{H}_s \\ & - \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot \left( \sum_{e=1}^{ne} WN_{e,i} - \sum_{s=1}^{ns} WN_{s,i} + \sum_{j=1}^{nr} v_{i,j} \cdot \frac{dX_j}{dt} \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.22})$$

Que desenvolvendo os parênteses e colocando os termos comuns em evidência fica,

$$\begin{aligned} N \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} = & \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} WN_{e,i} \cdot (\bar{H}_{e,i} - \bar{H}_i) - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} WN_{s,i} \cdot (\bar{H}_{s,i} - \bar{H}_i) \\ & - \sum_{j=1}^{nr} \sum_{i=1}^{nc} \bar{H}_i \cdot v_{i,j} \cdot \frac{dX_j}{dt} \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

As definições de taxa de reação ( $r$ ) e de calor de reação ( $\Delta \bar{H}$ ) são:

$$r_j = \frac{1}{V} \cdot \frac{dX_j}{dt}, \quad (\text{IV.24})$$

$$\Delta \bar{H}_j = \sum_{i=1}^{nc} v_{i,j} \cdot \bar{H}_i. \quad (\text{IV.25})$$

Substituindo (IV.24) e (IV.25) no último termo de (IV.23)

$$N \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} W N_{e,i} \cdot (\bar{H}_{e,i} - \bar{H}_i) - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} W N_{s,i} \cdot (\bar{H}_{s,i} - \bar{H}_i) - V \cdot \sum_{j=1}^{nr} \Delta \bar{H}_j \cdot r_j . \quad (IV.26)$$

Tem-se a definição de  $C_p$ , o calor específico da mistura, dada por

$$C_p = \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \bar{C}_{p_i} . \quad (IV.27)$$

$\bar{C}_{p_i}$  é o calor específico parcial molar do componente  $i$  na mistura e  $x$  é a fração molar. A partir de (IV.27):

$$\bar{H}_{e,i} - \bar{H}_i = \int_r^e \bar{C}_{p_i} dT , \quad (IV.28)$$

$$\bar{H}_{s,i} - \bar{H}_i = \int_r^s \bar{C}_{p_i} dT . \quad (IV.29)$$

em que  $r$  representa o estado de reação no VC,.

O calor de reação é conhecido a uma dada temperatura de referência (denotada por  $o$ ) e é dado por

$$\Delta \bar{H}_j^o = \sum_{i=1}^{nc} \nu_{ij} \cdot \bar{H}_i^o . \quad (IV.30)$$

Subtraindo a equação (IV.25) da equação (IV.30), temos:

$$\Delta \bar{H}_j - \Delta \bar{H}_j^o = \sum_{i=1}^{nc} \nu_{ij} \cdot \bar{H}_i - \sum_{i=1}^{nc} \nu_{ij} \cdot \bar{H}_i^o = \sum_{i=1}^{nc} \nu_{ij} \cdot (\bar{H}_i - \bar{H}_i^o) . \quad (IV.31)$$

e isolando  $\Delta \bar{H}_j$ :

$$\Delta \bar{H}_j = \Delta \bar{H}_j^o + \sum_{i=1}^{nc} v_{ij} \cdot \int_o^r \bar{C}_{p_i} dT. \quad (IV.32)$$

Logo, substituindo (IV.27), (IV.28), (IV.29) e (IV.32) em (IV.26), obtém-se

$$\begin{aligned} N \cdot \sum_{i=1}^{nc} x_i \cdot \bar{C}_{p_i} \cdot \frac{dT}{dt} = & \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} W N_{e,i} \cdot \int_r^e \bar{C}_{p_i} dT - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} W N_{s,i} \cdot \int_r^s \bar{C}_{p_i} dT \\ & - V \cdot \sum_{j=1}^{nr} r_j \cdot \left( \Delta \bar{H}_j^o + \sum_{i=1}^{nc} v_{ij} \cdot \int_o^r \bar{C}_{p_i} dT \right). \end{aligned} \quad (IV.33)$$

Multiplicando e dividindo os três primeiros termos da equação acima por  $MW_i$ , pode-se expressá-la em base mássica:

$$\begin{aligned} M \cdot \sum_{i=1}^{nc} w_i \cdot \hat{C}_{p_i} \cdot \frac{dT}{dt} = & \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} W_{e,i} \cdot \int_r^e \hat{C}_{p_i} dT - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} W_{s,i} \cdot \int_r^s \hat{C}_{p_i} dT \\ & - V \cdot \sum_{j=1}^{nr} r_j \cdot \left( \Delta \bar{H}_j^o + \sum_{i=1}^{nc} MW_i \cdot v_{ij} \cdot \int_o^r \hat{C}_{p_i} dT \right), \end{aligned} \quad (IV.34)$$

em que  $w_i$  é a fração mássica do componente  $i$  na mistura.

Considerando apenas a reação de propagação (devido à ausência de dados de calor de reação para cada reação específica),

$$(IV.35)$$

$$\begin{aligned}
M \cdot \sum_{i=1}^{nc} w_i \cdot \hat{C}p_i \cdot \frac{dT}{dt} &= \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} W_{e,i} \cdot \int_r^e \hat{C}p_i dT - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} W_{s,i} \cdot \int_r^s \hat{C}p_i dT - V \cdot r_p \cdot \\
&(\Delta \bar{H}_{p1,1}^o + MW_{P_{j+1,k}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{P_{j+1,k}} dT - MW_{P_{j,k}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{P_{j,k}} dT - MW_{M_1} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{M_1} dT + \\
&\Delta \bar{H}_{p1,2}^o + MW_{Q_{j,k+1}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{Q_{j,k+1}} dT - MW_{P_{j,k}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{P_{j,k}} dT - MW_{M_2} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{M_2} dT + \\
&\Delta \bar{H}_{p2,1}^o + MW_{P_{j+1,k}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{P_{j+1,k}} dT - MW_{Q_{j,k}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{Q_{j,k}} dT - MW_{M_1} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{M_1} dT + \\
&\Delta \bar{H}_{p2,2}^o + MW_{Q_{j,k+1}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{Q_{j,k+1}} dT - MW_{Q_{j,k}} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{Q_{j,k}} dT - MW_{M_2} \cdot \int_0^r \hat{C}p_{M_2} dT)
\end{aligned}$$

Considerando que o  $C_p$  do polímero independe do comprimento da cadeia e observando que a diferença entre o peso molecular de duas cadeias consecutivas é o peso molecular do monômero,

$$\begin{aligned}
M \cdot \sum_{i=1}^{nc} w_i \cdot \hat{C}p_i \cdot \frac{dT}{dt} &= \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} W_{e,i} \cdot \int_r^e \hat{C}p_i dT - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} W_{s,i} \cdot \int_r^s \hat{C}p_i dT - V \cdot r_p \cdot \\
&(\Delta \bar{H}_{p1,1}^o + MW_{M_1} \cdot \int_0^r (\hat{C}p_P - \hat{C}p_{M_1}) dT + \\
&\Delta \bar{H}_{p1,2}^o + MW_{M_2} \cdot \int_0^r (\hat{C}p_Q - \hat{C}p_{M_2}) dT \\
&\Delta \bar{H}_{p2,1}^o + MW_{M_1} \cdot \int_0^r (\hat{C}p_P - \hat{C}p_{M_1}) dT + \\
&\Delta \bar{H}_{p2,2}^o + MW_{M_2} \cdot \int_0^r (\hat{C}p_Q - \hat{C}p_{M_2}) dT)
\end{aligned} \tag{IV.43}$$

Que somando os termos equivalentes fica:

$$M \cdot \sum_{i=1}^{nc} w_i \cdot \hat{C}p_i \cdot \frac{dT}{dt} = \sum_{e=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nc} W_{e,i} \cdot \int_r^e \hat{C}p_i dT - \sum_{s=1}^{ns} \sum_{i=1}^{nc} W_{s,i} \cdot \int_r^s \hat{C}p_i dT \tag{IV.44}$$

$$- V \cdot r_p \cdot \left( \Delta \bar{H}_p^o + 2 \cdot PM_{M_1} \cdot \int_0^r (\hat{C}p_P - \hat{C}p_{M_1}) dT + 2 \cdot PM_{M_2} \cdot \int_0^r (\hat{C}p_Q - \hat{C}p_{M_2}) dT \right).$$

Como no caso em estudo, trata-se de um CSTR de mistura perfeita, a condição de saída é a mesma condição de reação, logo o segundo termo integral, de  $r$  a  $s$ , é nulo. Isolando  $\frac{dT}{dt}$ , a equação (IV.44) torna-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_{e=1}^{ne} W_e \sum_{i=1}^{nc} w_{e,i} \cdot \int_r^e \hat{C}_{p_i} dT}{MT \cdot \sum_{i=1}^{nc} w_i \cdot \hat{C}_{p_i}} \quad (IV.45)$$

$$- \frac{V \cdot r_p \cdot \left( \Delta \bar{H}_p^o + 2 \cdot PM_{M_1} \cdot \int_0^r (\hat{C}_{p_P} - \hat{C}_{p_{M_1}}) dT + 2 \cdot PM_{M_2} \cdot \int_0^r (\hat{C}_{p_Q} - \hat{C}_{p_{M_2}}) dT \right)}{MT \cdot \sum_{i=1}^{nc} w_i \cdot \hat{C}_{p_i}}.$$

Reescrevendo a equação (IV.45) usando a definição do  $C_p$  da mistura a equação fica:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\sum_{e=1}^{ne} W_e \int_r^e C_{p_e} dT}{V \cdot \rho \cdot C_p} - \frac{V \cdot r_p \cdot \left( \Delta \bar{H}_p^o + 2 \cdot PM_{M_1} \cdot \int_0^r (\hat{C}_{p_P} - \hat{C}_{p_{M_1}}) dT + 2 \cdot PM_{M_2} \cdot \int_0^r (\hat{C}_{p_Q} - \hat{C}_{p_{M_2}}) dT \right)}{V \cdot \rho \cdot C_p} \quad (IV.46)$$

com  $e = F_r, W_{r-1} B_{r+1}$  e novamente valendo as condições (IV.4) e (IV.5):

$$r = 1 \Rightarrow B_r = 0 \quad (IV.4)$$

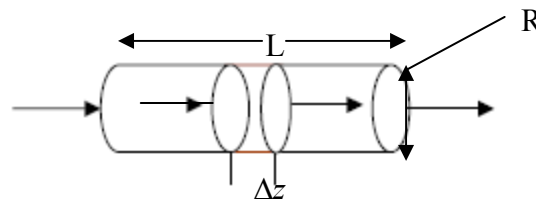
$$r = Nr \Rightarrow B_{r+1} = 0 \quad (IV.5)$$

#### IV.4 Modelo do PFR

Em um reator tubular o escoamento deve estar em regime turbulento para atingir as condições de fluxo pistonado, por isso, pode-se considerar que não há mistura axial e que a mistura radial é perfeita.

Os balanços de massa e de energia podem ser desenvolvidos de modo similar ao que já foi desenvolvido para o CSTR, neste caso, porém, para um elemento infinitesimal de volume, tomando o limite quando este elemento tende a zero. No PFR, vale ressaltar, ao contrário do CSTR, existe uma única entrada e uma única saída.

A figura IV.3 mostra um reator tubular, em que  $L$  é comprimento,  $R$  é o raio e  $\Delta z$  é o elemento infinitesimal de volume do reator.



**Figura IV.3:** Reator tubular (PFR)

##### *Balanço de Massa Global*

Como equação geral do balanço temos:

$$\frac{dM}{dt} = W|_z - W|_{z+\Delta z}, \quad (\text{IV.47})$$

em que  $W$  e  $M$  são vazões mássicas,  $z$  é coordenada axial. Substituindo  $M$  de acordo com (IV.2), tem-se:

$$\frac{d(\rho \cdot V)}{dt} = A \cdot \Delta z \frac{d\rho}{dt} = A \cdot \rho \cdot v \Big|_z - A \cdot \rho \cdot v \Big|_{z+\Delta z}, \quad (\text{IV.48})$$

sendo  $A$  a área transversal à coordenada  $z$  e  $v$  a velocidade. Dividindo por  $A \cdot \Delta z$  e tomando o limite quando  $\Delta z$  tende a zero,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial z} \Leftrightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial \left( \rho \cdot \frac{W}{\rho \cdot A} \right)}{\partial z} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{1}{A} \frac{\partial W}{\partial z} \quad (\text{IV.49})$$

#### *Balanço de Massa por Componente*

Tomando a equação geral para balanço de massa por componente:

$$\frac{dN_c}{dt} = WN_c \Big|_z - WN_c \Big|_{z+\Delta z} + GN_c, \quad (\text{IV.50})$$

em que  $N$  é a composição,  $c$  é um componente genérico e  $G$  é a geração líquida de massa. Substituindo  $N_c = V \cdot [C]$  = volume concentração da espécie:

$$\frac{d(V \cdot [C])}{dt} = WQ \cdot [C] \Big|_z - WQ \cdot [C] \Big|_{z+\Delta z} + V \cdot r_c. \quad (\text{IV.51})$$

Sendo  $V = A \cdot \Delta z$ :

$$A \cdot \Delta z \cdot \frac{d[C]}{dt} = A \cdot v \cdot [C] \Big|_z - A \cdot v \cdot [C] \Big|_{z+\Delta z} + A \cdot \Delta z \cdot r_c. \quad (\text{IV.52})$$

Dividindo por  $A \cdot \Delta z$  e tomando o limite quando  $\Delta z \rightarrow 0$ , a equação do balanço de massa por componente tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial [C]}{\partial t} + \frac{\partial v \cdot [C]}{\partial z} = r_c, \quad (\text{IV.53})$$

com  $C = \lambda_{00}, \lambda_{10}, \lambda_{01}, \lambda_{11}, \lambda_{02}, \lambda_{20}, EA_n, CD, M_1, M_2, H_2, CC, S, C_n^*$

### *Balanço de Energia*

Para o balanço de energia do PFR, as mesmas hipóteses consideradas para o CSTR são válidas: as energias cinética e potencial, os efeitos de variação de pressão e a não-idealidade dos efeitos de mistura são desprezados; a polimerização é adiabática; não existe agitador, logo o trabalho de eixo é nulo; são utilizadas as definições de taxa de geração de calor através da reação química e do  $C_p$  da mistura.

Para o elemento infinitesimal de volume  $\Delta z$ , o balanço de energia terá, então, a seguinte expressão (Pinto, J. C. e Lage, P. L. C., 1997, p. 17):

$$\rho \cdot V \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = W \cdot C_p \cdot T \Big|_z - W \cdot C_p \cdot T \Big|_{z+\Delta z} + V \cdot r_p \cdot \Delta H_p^o. \quad (\text{IV.54})$$

Substituindo  $V$  e  $W$ ,

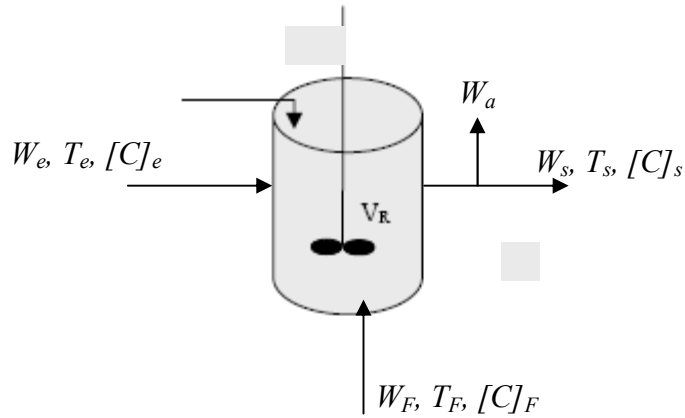
$$\rho \cdot A \cdot \Delta z \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = v \cdot A \cdot \rho \cdot C_p \cdot T \Big|_z - v \cdot A \cdot \rho \cdot C_p \cdot T \Big|_{z+\Delta z} + A \cdot \Delta z \cdot r_p \cdot \Delta H_p^o, \quad (\text{IV.55})$$

e dividindo por  $\rho \cdot C_p \cdot \Delta z \cdot A$ , tomando o limite quando  $\Delta z \rightarrow 0$ ,

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{r_p \cdot \Delta H_p^o}{\rho \cdot C_p}. \quad (\text{IV.56})$$

## IV.5 Modelo do misturador

Como pode ser visto na figura IV.2, antes de cada PFR há um misturador de correntes. Existem duas correntes alimentando este misturador, e duas saindo, conforme a figura IV.4. Como não existe acúmulo, o objetivo é calcular a vazão, as concentrações e a temperatura de saída através dos balanços de massa global e por componente e do balanço de energia.



**Figura IV.4:** Misturador das correntes.

### *Balanço de Massa Global*

Considera-se a equação geral:

$$W_s = W_e + W_F - W_a, \quad (\text{IV.57})$$

em que  $W$  representa as vazões e os índices  $s$ ,  $e$ ,  $F$  e  $a$ , são respectivamente, saída, entrada (1), entrada (2) e acúmulo.

#### *Balanço de Massa por Componente*

$$W_s \cdot [C]_s = W_e \cdot [C]_e + W_F \cdot [C]_F - W_a \cdot [C]_a, \quad (\text{IV.58})$$

sendo  $[C]$  a concentração da espécie  $C$  (mol/volume). Isolando  $[C]_s$

$$[C]_s = \frac{\frac{W_e \cdot [C]_e}{\rho_e} + \frac{W_F \cdot [C]_F}{\rho_F} - \frac{W_a \cdot [C]_a}{\rho_a}}{WQ_s}. \quad (\text{IV.59})$$

com  $C = \lambda_{00}, \lambda_{10}, \lambda_{01}, \lambda_{11}, \lambda_{02}, \lambda_{20}, EA_n, CD, M_1, M_2, H_2, CC, S, C_n^*$ .

#### *Balanço de Energia*

A partir do balanço de energia desenvolvido para o CSTR e não havendo acúmulo de energia nem reação no misturador, a expressão para o balanço de energia para o misturador é dada abaixo.

$$\frac{dT}{dt} = 0 = \frac{\sum_{e=1}^{ne} W_e \int_s^e C p_e dT}{V \cdot \rho \cdot Cp}, \quad (\text{IV.60})$$

sendo  $e = W_e, W_F$ .

Para simplificar o cálculo e assim evitar problemas numéricos neste estágio do modelo, é feita a seguinte aproximação: o  $C_p$  é considerado constante em relação à temperatura e também é considerado igual para as misturas das duas entradas. Deste modo, o balanço de energia pode ser simplificado:

$$0 = \frac{W_e \cdot (T_e - T_s)}{V \cdot \rho} + \frac{W_F \cdot (T_F - T_s)}{V \cdot \rho}, \quad (\text{IV.61})$$

e a temperatura de saída ( $T_s$ ) é calculada

$$T_s = \frac{W_e \cdot T_e + W_F \cdot T_F}{W_e + W_F}. \quad (\text{IV.62})$$

## IV.6 Taxas de reação

Nesta seção, são apresentadas as taxas de reação  $r$ , utilizadas nas equações de balanços nas seções anteriores, para cada espécie química envolvida no processo.

### IV.6.1 Espécie Ativa ( $EA_n$ )

A espécie ativa engloba o catalisador ativo e o polímero vivo, sua taxa de reação é dada por

$$r_{EA_n} = -\mu_{0,n} \cdot (k_{fH,n} \cdot [H_2]^{ofH} + k_{f,n} + k_{fCC,n} \cdot [CC]^{ofCC}) - k_{d,n} \cdot [C_n^*], \quad (\text{IV.63})$$

em que  $r$  é a taxa,  $n$  é o tipo de espécie catalítica ativa,  $k$  é a constante cinética.

Levando em consideração os dois polímeros vivos,  $P$  e  $Q$ , tem-se no lugar de (IV.63)

$$r_{EAn} = -\mu_{P,0,0,n} \cdot (k_{fH1,n} \cdot [H_2]^{ofH1} + k_{f1,1,n} \cdot [M_1] + k_{f1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1}) \quad (IV.64)$$

$$- \mu_{Q,0,0,n} \cdot (k_{fH2,n} \cdot [H_2]^{ofH2} + k_{f2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2})$$

$$- k_{d,n} \cdot [C_n^*]$$

É importante observar que as reações de iniciação, propagação e transferência geram um polímero vivo, portanto, não consomem espécies ativas.

Se a reação de formação do sítio ativo não for instantânea, a expressão para a taxa do catalisador ativo se torna:

$$r_{EAn} = -\mu_{P,0,0,n} \cdot (k_{fH1,n} \cdot [H_2]^{ofH1} + k_{f1,1,n} \cdot [M_1] + k_{f1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1}) \quad (IV.65)$$

$$- \mu_{Q,0,0,n} \cdot (k_{fH2,n} \cdot [H_2]^{ofH2} + k_{f2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2})$$

$$- k_{d,n} \cdot [C_n^*] + k_{f'} \cdot [C_n] \cdot [CC] - k_{IC^*} \cdot [I_{C^*}] \cdot [C_n^*]$$

#### IV.6.2 Espécie catalítica desativada ( $CD_n$ )

A equação para taxa de reação é dada por:

$$r_{CDn} = \mu_{0,n} \cdot (k_{tH,n} \cdot [H_2]^{otH} + k_{tE,n} \cdot [M] + k_{t,n}) + k_{d,n} \cdot [C_n^*] \Leftrightarrow r_{CDn} = -r_{EAn} \quad (IV.66)$$

Sendo assim, da mesma forma que para  $r_{EAn}$ , considerando  $P$  e  $Q$ ,

$$\begin{aligned}
r_{CDn} = & \mu_{P,0,0,n} \cdot \left( k_{tH1,n} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{t1,1,n} \cdot [M_1] + k_{t1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t,n} \right) \\
& + \mu_{Q,0,0,n} \cdot \left( k_{tH1,n} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{t2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,2,n} \cdot [M_2] + k_{t,n} \right) \\
& + k_{d,n} \cdot [C_n^*]
\end{aligned} \tag{IV.67}$$

E, novamente, se a reação de formação do sítio ativo não for instantânea, a expressão para a taxa do catalisador ativo se torna:

$$\begin{aligned}
r_{CDn} = & \mu_{P,0,0,n} \cdot \left( k_{tH1,n} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{t1,1,n} \cdot [M_1] + k_{t1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t,n} \right) \\
& + \mu_{Q,0,0,n} \cdot \left( k_{tH1,n} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{t2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,2,n} \cdot [M_2] + k_{t,n} \right) \\
& + k_{d,n} \cdot [C_n^*] + k_{IC^*,n} \cdot [I_{C^*}] \cdot [C_n^*]
\end{aligned} \tag{IV.68}$$

de modo que,

$$r_{CDn} \neq -r_{EAn} \tag{IV.69}$$

### IV.6.3 Monômero tipo 1 ( $M_1$ ) e monômero tipo 2 (comonômero $M_2$ )

A taxa de reação é dada pela equação:

$$\begin{aligned}
r_M = [M] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} & \\
& \left( -k_{i,n} \cdot [C_n^*] - k_{p,n} \cdot \mu_{0,n} - k_{fE,n} \cdot (\mu_{0,n} - [P_{l,n}]) - k_{tE,n} \cdot (\mu_{0,n} - [P_{l,n}]) \right)
\end{aligned} \tag{IV.70}$$

Mais uma vez, considerando  $P$  e  $Q$ , e ainda  $M_1$  e  $M_2$ , obtém-se as taxas:

$$r_{M1} = [M_1] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \left( \begin{aligned} & -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] - k_{p1,1,n} \cdot \mu_{P,0,0,n} - k_{p1,2,n} \cdot \mu_{Q,0,0,n} \\ & - k_{fE1,1,n} \cdot (\mu_{P,0,0,n} - [P_{l,0,n}]) - k_{fE1,2,n} \cdot (\mu_{Q,0,0,n} - [P_{l,0,n}]) \\ & - k_{tE1,1,n} \cdot (\mu_{P,0,0,n} - [P_{l,0,n}]) - k_{tE1,2,n} \cdot (\mu_{Q,0,0,n} - [P_{l,0,n}]) \end{aligned} \right) \quad (IV.71)$$

$$+ [M_2] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} (k_{fm1,2,n} \cdot [P_{l,0,n}] + k_{tm1,2,n} \cdot [P_{l,0,n}]),$$

$$r_{M2} = [M_2] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \left( \begin{aligned} & -k_{i2,n} \cdot [C_n^*] - k_{p2,1,n} \cdot \mu_{P,0,0,n} - k_{p2,2,n} \cdot \mu_{Q,0,0,n} \\ & - k_{fE2,1,n} \cdot (\mu_{P,0,0,n} - [Q_{l,0,n}]) - k_{fE2,2,n} \cdot (\mu_{Q,0,0,n} - [Q_{l,0,n}]) \\ & - k_{tE2,1,n} \cdot (\mu_{P,0,0,n} - [Q_{l,0,n}]) - k_{tE2,2,n} \cdot (\mu_{Q,0,0,n} - [Q_{l,0,n}]) \end{aligned} \right) \quad (IV.72)$$

$$+ [M_1] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} (k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{l,0,n}] + k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{l,0,n}]).$$

Como

$$\mu_{P,0,0,n} \gg [P_{l,0,n}], \quad (IV.73)$$

$$\mu_{Q,0,0,n} \gg [Q_{l,0,n}], \quad (IV.74)$$

as expressões acima podem ser simplificadas para

$$r_{M1} = [M_1] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] - k_{p1,1,n} \cdot \mu_{P,0,0,n} - k_{p2,1,n} \cdot \mu_{Q,0,0,n} - \right. \quad (IV.75)$$

$$\left. k_{fm1,1,n} \cdot \mu_{P,0,0,n} - k_{fm2,1,n} \cdot \mu_{Q,0,0,n} - k_{tm1,1,n} \cdot \mu_{P,0,0,n} - k_{tm2,1,n} \cdot \mu_{Q,0,0,n} \right)$$

$$r_{M_2} = [M_2] \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{i2,n} \cdot [C_n^*] - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{tm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - k_{tm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right). \quad (IV.76)$$

Assumindo-se a aproximação da cadeia longa, pode-se desprezar o consumo de monômero nestas duas últimas reações.

#### IV.6.4 Agente de transferência de cadeia ( $H_2$ )

A taxa de reação é dada por:

$$r_{H_2} = [H_2]^{ofH} \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \mu_{0,n} \cdot (-k_{fH,n}) + [H_2]^{otH} \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} \mu_{0,n} \cdot (-k_{tH,n}) \quad (IV.77)$$

E, colocando os momentos de  $P$  e  $Q$ ,

$$r_{H_2} = \sum_{n=1}^{NSIT} -k_{fH1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [H_2]^{ofH1} - k_{fH2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [H_2]^{ofH2} - k_{tH1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [H_2]^{otH1} - k_{tH2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [H_2]^{otH2}. \quad (IV.78)$$

#### IV.6.5 Organometálico, alquil alumínio ( $CC$ )

Para a taxa de reação tem-se:

$$r_{CC} = -[CC]^{ofCC1} \cdot \sum_{n=1}^{NSIT} k_{fCC1,n} \cdot \mu_{0,n}, \quad (IV.79)$$

e novamente utilizando os momentos:

$$r_{CC} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( -k_{fCC1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{fCC2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [CC]^{ofCC2} \right). \quad (IV.80)$$

#### IV.6.6 Solvente (S)

O solvente não é consumido pela reação, logo a taxa de reação é nula podendo ser expressa por:

$$r_S = 0. \quad (IV.81)$$

#### IV.6.7 Catalisador ativo ( $C_n^*$ )

A taxa de reação para o catalisador ativo, já considerando os momentos é:

$$\begin{aligned} r_{C_n^*} = & \mu P_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} \right) + \\ & \mu Q_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} \right) + \\ & \left( -k_{i1,n} \cdot [M_1] - k_{i2,n} \cdot [M_2] - k_{d,n} \right) \cdot [C_n^*]. \end{aligned} \quad (IV.82)$$

Se a reação de formação do sítio ativo não for instantânea, a expressão para a taxa do catalisador ativo se torna:

$$\begin{aligned} r_{C_n^*} = & \mu P_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} \right) + \\ & \mu Q_{0,0,n} \cdot \left( k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} \right) + \\ & \left( -k_{i1,n} \cdot [M_1] - k_{i2,n} \cdot [M_2] - k_{d,n} \right) \cdot [C_n^*] \\ & + k_{f'} \cdot [C_n] \cdot [CC] - k_{IC'} \cdot [I_{C'}] \cdot [C_n^*]. \end{aligned} \quad (IV.83)$$

#### IV.6.8 Polímero morto

A expressão da taxa para o polímero morto com  $p,q$  unidades monoméricas é dada por:

$$\begin{aligned}
r_{U_{p,q}} = \sum_{n=1}^{NSIT} & \left( k_{fh1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fh2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \right. \\
& k_{fm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
& k_{fCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{fCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
& k_{th1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
& k_{tm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& \left. k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \right). \tag{IV.84}
\end{aligned}$$

Sendo assim, para calcular o momento  $l, m$ , multiplica-se (IV.84) por  $p^l q^m$ :

$$\begin{aligned}
p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} = \sum_{n=1}^{NSIT} & \left( k_{fh1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fh2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} \cdot \right. \\
& k_{fm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{fm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{f1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
& k_{fCC1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{fCC2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
& k_{th1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
& k_{tm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& k_{tm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& \left. k_{t1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \right), \tag{IV.85}
\end{aligned}$$

e aplica-se o somatório em  $p$  e  $q$ , de acordo com a definição do momento do polímero morto:

$$\begin{aligned}
\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{NSIT} (k_{fh1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + \\
&k_{fh2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
&k_{fm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{fm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{f1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{f2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] + \\
&k_{fCC1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{fCC2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} + \\
&k_{th1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} + k_{th2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} + \\
&k_{tm1,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{tm2,1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + k_{tm2,2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&k_{t1,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [P_{p,q,n}] + k_{t2,n} \cdot p^l \cdot q^m \cdot [Q_{p,q,n}]).
\end{aligned} \tag{IV.86}$$

Colocando  $\sum_{n=1}^{NSIT}$  em evidência e distribuindo o termo  $\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty}$ , e pelas

equações dos momentos (IV.64) e (IV.65),

$$\begin{aligned}
\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot q^m \cdot r_{U_{p,q}} &= r_{\lambda_{m,n}} = \\
&\sum_{n=1}^{NSIT} (\mu P_{l,m,n} \cdot (k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + \\
&k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
&k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2]) + k_{t1,n} \\
&\mu Q_{l,m,n} \cdot (k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + \\
&k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\
&k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n}))
\end{aligned} \tag{IV.87}$$

Definindo-se o termo constante, comum a todos os momentos:

$$r_{\lambda^{n,P}} = \left( k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + \right. \\ \left. k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + \right. \\ \left. k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] \right) + k_{t1,n} \quad (IV.88)$$

$$r_{\lambda^{n,Q}} = \left( k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + \right. \\ \left. k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + \right. \\ \left. k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} \right) \quad (IV.89)$$

$$r_{\lambda_{m,n}} = \sum_{n=1}^{NSIT} \left( \mu P_{l,m,n} \cdot r_{\lambda^{n,P}} + \mu Q_{l,m,n} \cdot r_{\lambda^{n,Q}} \right) \quad (IV.90)$$

#### IV.6.9 Polímero vivo

Para o polímero vivo do tipo  $P$  com uma unidade monomérica ( $p=1, q=0$ ), tem-se:

$$r_{P_{1,0,n}} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] - k_{p1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - \\ k_{fh1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\ k_{fm1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - \\ k_{fm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - k_{f1,n} \cdot [P_{1,0,n}] - k_{fCC1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - \\ k_{th1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - k_{tm1,1,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot [P_{1,0,n}] \cdot [M_2] - \\ k_{t1,n} \cdot [P_{1,0,n}]. \quad (IV.91)$$

Para o polímero vivo do tipo  $P$  com  $p, q$  unidades de monômero ( $p, q \neq 1, 0$ ) tem-se:

$$\begin{aligned}
r_{p,q,n} = & -k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& + k_{p1,1,n} \cdot [P_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] + k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{fh1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} - k_{fm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{fm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
& - k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] - k_{fCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{th1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - \\
& - k_{tm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}]
\end{aligned} \tag{IV.92}$$

E em geral, para qualquer  $p$ ,

$$\begin{aligned}
r_{p,q,n} = & \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] + (1 - \delta_{(1,0)(p,q)}) \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + (1 - \delta_{(1,0)(p,q)}) \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p-1,q,n}] \cdot [M_1] - k_{fh1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh1} + \\
& + \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{fm1,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + \delta_{(1,0)(p,q)} \cdot k_{fm2,1,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
& - k_{f1,n} \cdot [P_{p,q,n}] - k_{fCC1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{th1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth1} - \\
& - k_{tm1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{tm1,2,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}]
\end{aligned} \tag{IV.93}$$

em que  $\delta$  é o delta de Kronecker. Isso indica que os termos em que ele está presente só se aplicam ao par  $(1,0)$ .

Usando-se a definição dos momentos, a taxa dos momentos pode ser obtida através do procedimento usual:

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{l,m,n}} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] - k_{p1,1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_1] - k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_2] + \\
& + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{fh1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_1] + \\
& + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_2] - k_{f1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} - \\
& - k_{fCC1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [CC]^{ofCC1} - k_{th1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [H_2]^{oth1} - k_{tm1,1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_1] - \\
& - k_{tm1,2,n} \cdot \mu P_{l,m,n} \cdot [M_2] - k_{t1,n} \cdot \mu P_{l,m,n},
\end{aligned} \tag{IV.94}$$

E, colocando-se as respectivas variáveis em evidência:

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{l,m,n}} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
&- \left( k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\
&\quad + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
&\quad + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} \cdot \mu P_{l,m,n} + \\
&+ \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
&+ \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] \cdot
\end{aligned} \tag{IV.95}$$

Analogamente para o momento do polímero vivo tipo Q, com  $p=0$  e  $q=1$ ,

$$\begin{aligned}
r_{Q_{0,1,n}} &= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2,1,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_1] - k_{p2,2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fh2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\
&- k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - \\
&- k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_1] - k_{f2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] - k_{fCC2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - \\
&- k_{th2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_1] - k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{0,1,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{t2,n} \cdot [Q_{0,1,n}].
\end{aligned} \tag{IV.96}$$

Para o polímero vivo do tipo Q com  $p, q$  unidades de monômero ( $p, q \neq 0, 1$ ) tem-se:

$$\begin{aligned}
r_{Q_{p,q,n}} &= -k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
&+ k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] - \\
&- k_{fh2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} - k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
&- k_{f2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] - k_{fCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - k_{th2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - \\
&- k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}]
\end{aligned} \tag{IV.97}$$

E, para qualquer  $q$ ,

$$\begin{aligned}
r_{Q_{p,q,n}} = & \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
& - k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + (1 - \delta_{(0,1)(p,q)}) \cdot k_{p2,2,n} \cdot [Q_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] + \\
& + (1 - \delta_{(0,1)(p,q)}) \cdot k_{p1,2,n} \cdot [P_{p,q-1,n}] \cdot [M_2] - k_{fh2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{ofh2} + \\
& + \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{fm2,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [Q_{p,q,n}] \right) \cdot [M_2] - k_{fm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& + \delta_{(0,1)(p,q)} \cdot k_{fm1,2,n} \cdot \left( \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} [P_{p,q,n}] \right) \cdot [M_1] - k_{fm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - \\
& - k_{f2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] - k_{fCC2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [CC]^{ofCC2} - k_{th2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [H_2]^{oth2} - \\
& - k_{tm2,2,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] - k_{tm2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] - k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}].
\end{aligned} \tag{IV.98}$$

E novamente, aplicando a definição dos momentos, a taxa dos momentos pode ser obtida,

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,m,n}} = & = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_2] - k_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_1] + \\
& + k_{p2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& + k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2] - \\
& - k_{fh2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_2] + \\
& + k_{fm1,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] - k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_1] - k_{f2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} - \\
& - k_{fCC2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [CC]^{ofCC2} - k_{th2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [H_2]^{oth2} - k_{tm2,2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_2] - \\
& - k_{tm2,1,n} \cdot \mu Q_{l,m,n} \cdot [M_1] - k_{t2,n} \cdot \mu Q_{l,m,n},
\end{aligned} \tag{IV.99}$$

Fazendo-se as alterações matemáticas possíveis,

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,m,n}} = & \\
= & k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] - \\
& - (k_{p2,2,n} \cdot [M_2] + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + \\
& + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\
& + k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] - k_{t2,n}) \\
& + k_{p2,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_2] + \\
& + k_{p1,2,n} \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^l \cdot (q+1)^m \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_2]
\end{aligned} \tag{IV.100}$$

Como se pode notar, ainda restaram dois somatórios para desenvolver nas equações (IV.95) e (IV.100). Os quesitos necessários para tanto são desenvolvidos na seção seguinte.

#### IV.6.10 Momentos

Para se calcular algumas variáveis, tais como os momentos do polímero morto, é necessário antes calcular os momentos do polímero vivo. Em princípio, só interessam os três primeiros momentos; logo, serão desenvolvidas as equações particulares para  $\mu P_{0,0}$ ,  $\mu Q_{0,0}$ ,  $\mu P_{1,0}$ ,  $\mu Q_{0,1}$ ,  $\mu P_{0,1}$ ,  $\mu Q_{1,0}$ ,  $\mu P_{2,0}$ ,  $\mu Q_{0,2}$ ,  $\mu P_{0,2}$ ,  $\mu Q_{2,0}$ ,  $\mu P_{1,1}$  e  $\mu Q_{1,1}$ , permitindo obter a distribuição de peso molecular do polímero morto, de acordo com a média e polidispersão já discutidos anteriormente.

##### *Momento de ordem zero*

Para o momento de ordem zero de  $P$  em relação ao monômero 1 ( $M_1$ ) tem-se,

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{0,m,n}} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] \\
&- \left( k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] \right. \\
&+ k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} \\
&+ k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} + \\
&\left. + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n} \right)
\end{aligned} \tag{IV.101}$$

Assumindo válida a QSSA (*Quasi Steady State Assumption*, Consideração do Estado Quase Estacionário), tem-se:

$$r_{\mu P_{0,m,n}} = 0. \tag{IV.102}$$

Substituindo a equação (IV.102) na equação (IV.101) e separando os momentos de  $P$  e  $Q$ ,

$$\begin{aligned}
&\left( k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + \right. \\
&\quad + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{otH1} + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
&\quad \left. + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} \right) \cdot \mu P_{0,m,n} - k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,0,n} - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] = \\
&= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}.
\end{aligned} \tag{IV.103}$$

Cancelando os termos  $k_{p1,1,n} \cdot [M_1]$ , a equação (IV.103) fica:

$$\begin{aligned}
&\left( k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\
&\quad + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{otH1} + \\
&\quad \left. + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} \right) \cdot \mu P_{0,m,n} - k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,0,n} = \\
&= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}.
\end{aligned} \tag{IV.104}$$

Definindo, em razão de simplificação, as equações a seguir:

$$f_{cP,n} = k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n}, \quad (IV.105)$$

$$f_{m1,1,n} = k_{fm1,1,n} \cdot [M_1], \quad (IV.106)$$

$$f_{m2,1,n} = k_{fm2,1,n} \cdot [M_1], \quad (IV.107)$$

$$f_{p2,1,n} = k_{p2,1,n} \cdot [M_1], \quad (IV.108)$$

$$f_{2,1,n} = f_{m2,1,n} + f_{p2,1,n}. \quad (IV.109)$$

Substituindo as definições de (IV.105) a (IV.109) na equação (IV.104), tem-se:

$$\begin{aligned} f_{cP,n} \cdot \mu P_{0,m,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\ = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n}, \end{aligned} \quad (IV.110)$$

e isolando  $\mu P_{0,m,n}$ :

$$\mu P_{0,m,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}}. \quad (IV.111)$$

Da mesma maneira, para o momento de Q de ordem zero em relação à  $M_1$ ,

$$\begin{aligned}
r_{\mu Q_{l,0,n}} &= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] \\
&- (k_{p2,2,n} \cdot [M_2] + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] \\
&+ k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} \\
&+ k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] - k_{t2,n}) \cdot \mu Q_{l,0,n} \\
&+ k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \cdot [M_2].
\end{aligned} \tag{IV.112}$$

Assim como para  $r_{\mu P_{l,0,n}}$ , assume-se como válida a QSSA:

$$r_{\mu Q_{l,0,n}} = 0. \tag{IV.113}$$

Igualando (IV.113) e (IV.112):

$$\begin{aligned}
&(k_{p2,2,n} \cdot [M_2] + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] \\
&+ k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} \\
&+ k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] - k_{t2,n}) \cdot \mu Q_{l,0,n} - k_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} \cdot [M_2] \cdot \\
&- k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] = \\
&= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \cdot [M_2]
\end{aligned} \tag{IV.114}$$

Cancelando os termos  $k_{p2,2,n} \cdot [M_2]$ , a equação (IV.114) resume-se a:

$$\begin{aligned}
&(k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + \\
&+ k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + \\
&+ k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] - k_{t2,n}) \cdot \mu Q_{l,0,n} - k_{fm2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_2] = \\
&= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + k_{fm1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_2] + k_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \cdot [M_2]
\end{aligned} \tag{IV.115}$$

Como para  $P$ , afim de simplificações, define-se,

$$f_{cQ,n} = k_{p2,1,n} \cdot [M_1] + k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} + k_{fm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{f2,n} + k_{fCC2,n} \cdot [CC]^{ofCC2} + k_{th2,n} \cdot [H_2]^{oth2} + k_{tm2,2,n} \cdot [M_2] + k_{tm2,1,n} \cdot [M_1] + k_{t2,n} \cdot \quad (IV.116)$$

$$f_{m2,2,n} = k_{fm2,2,n} \cdot [M_2]. \quad (IV.117)$$

$$f_{m1,2,n} = k_{fm1,2,n} \cdot [M_2]. \quad (IV.118)$$

$$f_{p1,2,n} = k_{p1,2,n} \cdot [M_2]. \quad (IV.119)$$

$$f_{1,2,n} = f_{m1,2,n} + f_{p1,2,n}. \quad (IV.120)$$

Substituindo as definições dadas pelas equações (IV.116-120) na equação (IV.115), chega-se:

$$\begin{aligned} f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} = \\ = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \end{aligned} \quad (IV.121)$$

e isolando  $\mu Q_{l,0,n}$

$$\mu Q_{l,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}} \quad (IV.122)$$

Para o momento 0,0 de P:

$$(f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \quad (IV.123)$$

Analogamente, para Q:

$$(f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}) \cdot \mu Q_{0,0,n} = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \quad (\text{IV.124})$$

isolando  $\mu Q_{0,0,n}$ :

$$\mu Q_{0,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{(f_{cQ,n} - f_{M2,2,n})} \quad (\text{IV.125})$$

e substituindo (IV.125) em (IV.124)

$$(f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{(f_{cQ,n} - f_{M2,2,n})} \quad (\text{IV.126})$$

Separando os termos que acompanham  $\mu P_{0,0,n}$

$$\mu P_{0,0,n} \cdot \left( f_{cP,n} - f_{M1,1,n} - \frac{f_{2,1,n} \cdot f_{1,2,n}}{f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}} \right) = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + \frac{f_{2,1,n} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]}{f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}} \quad (\text{IV.127})$$

Isolando este momento,

$$\mu P_{0,0,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + \frac{f_{2,1,n} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]}{f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}}}{\left( f_{cP,n} - f_{M1,1,n} - \frac{f_{2,1,n} \cdot f_{1,2,n}}{f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}} \right)} \quad (\text{IV.128})$$

e finalmente, fazendo as simplificações possíveis

$$\mu P_{0,0,n} = \frac{(f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}) \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2]}{(f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) \cdot (f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}) - f_{2,1,n} \cdot f_{1,2,n}} \quad (\text{IV.129})$$

Analogamente,

$$\mu Q_{0,0,n} = \frac{(f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) \cdot k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1]}{(f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}) \cdot (f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) - f_{1,2,n} \cdot f_{2,1,n}} \quad (\text{IV.130})$$

*Momentos de ordem um*

Para os momentos de  $P$  de ordem um relação ao monômero 1, da equação (IV.95),

$$\begin{aligned} & \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\ & = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1) \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1) \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\ & = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\ & + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\ & = k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} \\ & + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n} \end{aligned} \quad (\text{IV.131})$$

Substitui-se a equação (IV.131) na equação (IV.95),

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{1,m,n}} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
&- (k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
&+ k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
&+ k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n}) \cdot \mu P_{1,m,n} + \\
&+ k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} \\
&+ k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned} \tag{IV.132}$$

e cancela-se  $k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n}$

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{1,m,n}} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
&- (k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
&+ k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
&+ k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n}) \cdot \mu P_{1,m,n} + \\
&+ k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned} \tag{IV.133}$$

Assumindo a QSSA,

$$\begin{aligned}
&(k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
&+ k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
&+ k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n}) \cdot \mu P_{1,m,n} - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} - \\
&- k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] = \\
&= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] \\
&+ k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned} \tag{IV.134}$$

e usando as definições dadas pelas equações (IV.116-120), a equação acima pode ser assim reescrita:

$$\begin{aligned}
& f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,m,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\
& = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,m,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned} \tag{IV.135}$$

Analogamente para o momento Q de ordem 1 em relação ao monômero 2,

$$\begin{aligned}
& f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} - f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\
& = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,1,n}
\end{aligned} \tag{IV.136}$$

Para  $m=0$ , a fim de calcular  $\mu P_{1,0,n}$ , da equação (IV.135),

$$\begin{aligned}
& f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,0,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\
& = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}
\end{aligned} \tag{IV.137}$$

Para resolver a equação (IV.137) para  $\mu P_{1,0,n}$ , é necessário obter  $\mu Q_{1,0,n}$ . Da equação (IV.13), isso é possível ao considerar  $l=1$ . Logo, isolando  $\mu Q_{1,0,n}$

$$\mu Q_{1,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}} \tag{IV.138}$$

Substituindo a equação (IV.138) na equação (IV.137),

$$\begin{aligned}
& f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\
& + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \\
& \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}}
\end{aligned} \tag{IV.139}$$

Tomando os termos acompanhados por  $\mu P_{1,0,n}$

$$\left( f_{cP,n} - \frac{f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n}} \right) \cdot \mu P_{1,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} +$$

$$+ f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} +$$

$$+ f_{p2,1,n} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}} \quad (\text{IV.140})$$

e isolando o mesmo:

$$\mu P_{1,0,n} =$$

$$\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \right.$$

$$\left. + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right) \cdot f_{cQ,n} +$$

$$\frac{+ f_{p2,1,n} \cdot \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right)}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}} \quad (\text{IV.141})$$

Para calcular o momento de ordem 1 em relação ao monômero 2,  $\mu Q_{0,1}$ , a partir da equação (IV.136), usa-se  $l=0$  e  $m=1$ .

$$f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} - f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \quad (\text{IV.142})$$

$$= k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n}$$

Obtém-se  $\mu P_{0,1,n}$ , da equação (IV.111), afim de resolver (IV.142), usando  $m=1$ ,

$$\mu P_{0,1,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \quad (\text{IV.143})$$

Substituindo a equação (IV.143) na equação (IV.142),

$$\begin{aligned}
 f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} = & \\
 & f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \\
 & + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \\
 & + f_{p1,2,n} \cdot \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \quad (IV.144)
 \end{aligned}$$

Mais uma vez, separando os termos que acompanham  $\mu Q_{0,1,n}$

$$\begin{aligned}
 \left( f_{cQ,n} - \frac{f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \right) \cdot \mu Q_{0,1,n} = & \\
 = f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} & \quad (IV.145) \\
 + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} &
 \end{aligned}$$

e o isolando, determina-se:

$$\begin{aligned}
 \mu Q_{0,1,n} = & \\
 & \frac{\left( \left( f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + \right. \right. \\
 & \left. \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{cP,n} + \right. \\
 & \left. \left( f_{p1,2,n} \cdot k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \right)}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}} \quad (IV.146)
 \end{aligned}$$

*Momentos de ordem dois*

Para os momentos de ordem dois relação ao monômero 1, da equação (IV.93), tem-se

$$\begin{aligned}
& \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^l \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\
& = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^2 \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p+1)^2 \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] \quad (\text{IV.147}) \\
& = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p^2 + 2 \cdot p + 1) \cdot q^m \cdot k_{p1,1,n} \cdot [P_{p,q,n}] \cdot [M_1] + \\
& \quad + \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} (p^2 + 2 \cdot p + 1) \cdot q^m \cdot k_{p2,1,n} \cdot [Q_{p,q,n}] \cdot [M_1] = \\
& = k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + \\
& \quad + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned}$$

Substituindo a equação (IV.147) na equação (IV.93),

$$\begin{aligned}
r_{\mu P_{2,m,n}} &= k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] - \\
& - (k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \\
& \quad + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
& \quad + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n}) \cdot \mu P_{2,m,n} + \\
& + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} + k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} + \\
& + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned} \quad (\text{IV.148})$$

Novamente, assumindo a QSSA,

$$\begin{aligned}
& \left( k_{p1,1,n} \cdot [M_1] + k_{p1,2,n} \cdot [M_2] + k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} + k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] + \right. \\
& \quad + k_{fm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{f1,n} + k_{fCC1,n} \cdot [CC]^{ofCC1} + k_{th1,n} \cdot [H_2]^{oth1} + \\
& \quad \left. + k_{tm1,1,n} \cdot [M_1] + k_{tm1,2,n} \cdot [M_2] + k_{t1,n} \right) \cdot \mu P_{2,m,n} - \\
& - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{2,m,n} - 2 \cdot k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{1,m,n} - k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu P_{0,m,n} \\
& = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + k_{fm1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \cdot [M_1] + k_{fm2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \cdot [M_1] \\
& \quad + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{1,m,n} + k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot \mu Q_{0,m,n} +
\end{aligned} \tag{IV.149}$$

e usando as definições de (IV.105) e (IV.109)

$$\begin{aligned}
& f_{cP,n} \cdot \mu P_{2,m,n} - 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,m,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} = \\
& = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\
& \quad + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,m,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n}
\end{aligned} \tag{IV.150}$$

Bastando então isolar  $\mu P_{2,m,n}$

$$\begin{aligned}
& \mu P_{2,m,n} = \\
& = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,m,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,m,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \right. \\
& \quad \left. f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{2,m,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,m,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,m,n} \right)}{f_{cP,n}}
\end{aligned} \tag{IV.151}$$

Analogamente, para  $\mu Q_{l,2,n}$

$$\begin{aligned}
& \mu Q_{l,2,n} = \\
& = \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{l,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \right. \\
& \quad \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,2,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{l,0,n} \right)}{f_{cQ,n}}
\end{aligned} \tag{IV.152}$$

Para  $m=0$ , obtém-se  $\mu P_{2,0,n}$

$$\begin{aligned}
\mu P_{2,0,n} = & k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \\
& + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{2,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\
= & \frac{\quad}{f_{cP,n}}
\end{aligned} \tag{IV.153}$$

Como para calcular  $\mu P_{2,0}$ , é necessário conhecer  $\mu Q_{2,0}$ , determina-se este último, pela equação (IV.123), usando  $l=2$ ,

$$\mu Q_{2,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{2,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}} \tag{IV.154}$$

Substituindo a equação (IV.154) na equação (IV.153),

$$\begin{aligned}
\mu P_{2,0,n} = & \left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \right. \\
& \left. + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right) \\
= & \frac{\quad}{f_{cP,n}} + \\
& + \frac{f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{2,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}}{f_{cQ,n}}
\end{aligned} \tag{IV.155}$$

que fazendo as modificações possíveis fica

$$\begin{aligned}
\mu P_{2,0,n} = & \left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + 2 \cdot f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + \right. \\
& \left. + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right) \cdot f_{cQ,n} + \\
& \frac{(k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n}) \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}
\end{aligned} \tag{IV.156}$$

Para os momentos de ordem dois relação ao monômero 2, tem-se  $\mu Q_{0,2}$ .  
Fazendo  $l=2$  na equação (IV.152),

$$\begin{aligned} \mu Q_{0,2,n} = & \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \right. \\ & \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,2,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \\ = & \frac{\quad}{f_{cQ,n}} \end{aligned} \quad (IV.157)$$

Por (IV.111), calcula-se  $\mu P_{0,2}$ , fazendo-se  $m=2$ ,

$$\mu P_{0,2,n} = \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,2,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \quad (IV.158)$$

Sendo assim, substitui-se a equação (IV.158) na equação (IV.157) para calcular  $\mu Q_{0,2}$ ,

$$\begin{aligned} \mu Q_{0,2,n} = & \left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \right. \\ & \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \\ = & \frac{\quad}{f_{cQ,n}} \\ & + \frac{f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n}} \cdot \frac{k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,2,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \end{aligned} \quad (IV.159)$$

E aplicando-se as devidas simplificações fica:

$$\mu Q_{0,2,n} = \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + 2 \cdot f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + \right. \\ \left. + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + 2 \cdot f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{cP,n} + \\ \left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \right) \cdot f_{p1,2,n}}{f_{cQ,n} \cdot f_{cP,n} - f_{p1,2,n} \cdot f_{p2,1,n}} \quad (\text{IV.160})$$

Para calcular os momento de ordem 1 em relação ao monômero tipo 1 e ao monômero do tipo 2,  $\mu P_{1,1}$ , substitui-se  $m=l=1$  na equação (IV.153),

$$f_{cP,n} \cdot \mu P_{1,1,n} - f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,1,n} - f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} = \\ = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \quad (\text{IV.161})$$

Isolando  $\mu P_{1,1}$

$$\mu P_{1,1,n} = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \right) \\ + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cP,n}} \quad (\text{IV.162})$$

Entretanto,  $\mu Q_{1,1}$  ainda é desconhecido. Fazendo  $m=l=1$  na equação (IV.136),

$$f_{cQ,n} \cdot \mu Q_{1,1,n} - f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} - f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \\ = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n} \quad (\text{IV.163})$$

e isolando  $\mu Q_{1,1}$

$$\mu Q_{1,1,n} = \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n} + \right. \\ \left. + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right)}{f_{cQ,n}} \quad (\text{IV.164})$$

Substituindo a equação (IV.164) na equação (IV.162),

$$\mu P_{1,1,n} = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \right)}{f_{cP,n}} + \\ + \frac{f_{p2,1,n}}{f_{cP,n}} \cdot \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,1,n} + \right. \\ \left. + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right)}{f_{cQ,n}} \quad (\text{IV.165})$$

Separando os termos correspondentes a  $\mu P_{1,1}$  e isolando:

$$\left( k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{m2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} + f_{p2,1,n} \cdot \mu Q_{0,1,n} \right) \cdot f_{cQ,n} + \\ + f_{p1,1,n} \cdot \mu P_{0,1,n} + f_{m1,1,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \quad (\text{IV.166}) \\ \mu P_{1,1,n} = \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{m1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} + f_{p1,2,n} \cdot \mu P_{1,0,n} + \right. \\ \left. + f_{p2,2,n} \cdot \mu Q_{1,0,n} + f_{m2,2,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \right) \cdot f_{p2,1,n}}{f_{cP,n} \cdot f_{cQ,n} - f_{p2,1,n} \cdot f_{p1,2,n}}$$

As equações acima dependem da concentração de catalisador ativo, que não é conhecida, já que elas dependem das taxas de iniciação ( $r_{i1,n}$  e  $r_{i2,n}$ ). Tais taxas são dadas por:

$$r_{i1,n} = -k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] \quad (\text{IV.167})$$

$$r_{i2,n} = -k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] \quad (\text{IV.168})$$

Sendo assim, a concentração da espécie ativa,  $[C_n^*]$  deve ser calculada antes, por

$$[EA_n] = \mu P_{0,0,n} + \mu Q_{0,0,n} + [C_n^*] \Rightarrow [C_n^*] = [EA_n] - \mu P_{0,0,n} - \mu Q_{0,0,n} \quad (\text{IV.169})$$

A partir da equação (IV.169), observa-se que a concentração de catalisador ativo depende dos momentos de ordem zero, e vice-versa, descritos pelas equações (IV.123) e (IV.124):

$$(f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \quad (\text{IV.123})$$

$$(f_{cQ,n} - f_{M2,2,n}) \cdot \mu Q_{0,0,n} = k_{i2,n} \cdot [C_n^*] \cdot [M_2] + f_{1,2,n} \cdot \mu P_{0,0,n} \quad (\text{IV.124})$$

Substitui-se a equação (IV.169) na equação (IV.123)

$$(f_{cP,n} - f_{M1,1,n}) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot ([EA_n] - \mu P_{0,0,n} - \mu Q_{0,0,n}) \cdot [M_1] + f_{2,1,n} \cdot \mu Q_{0,0,n} \quad (\text{IV.170})$$

e isola-se os termos correspondentes a  $\mu P_{0,0,n}$

$$(f_{cP,n} - f_{M1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] + (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu Q_{0,0,n} \quad (\text{IV.171})$$

Para finalizar a equação acima, é necessário calcular  $\mu Q_{0,0}$ . Logo, substituindo a equação (IV.169) na equação (IV.124) e fazendo as devidas simplificações,

$$\mu Q_{0,0,n} = \frac{k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] + (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cQ,n} - f_{M2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]} \quad (\text{IV.172})$$

Substituindo a equação (IV.172) na equação (IV.171),

$$(f_{cP,n} - f_{M1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \mu P_{0,0,n} = k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] + (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot \frac{k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] + (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot \mu P_{0,0,n}}{f_{cQ,n} - f_{M2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]} \quad (\text{IV.173})$$

Fazendo os agrupamentos e os cancelamentos possíveis, e isolando  $\mu P_{0,0,n}$

$$\mu P_{0,0,n} = \frac{\left( k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] \cdot (f_{cQ,n} - f_{M2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) + \right.}{\left( (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] \right.} \quad (IV.174)$$

$$\left. \left( (f_{cP,n} - f_{M1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{cQ,n} - f_{M2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) - \right. \right.$$

$$\left. \left. - (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \cdot (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \right) \right)$$

Analogamente para Q,

$$\mu Q_{0,0,n} = \frac{\left( k_{i2,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_2] \cdot (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) + \right.}{\left( (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot k_{i1,n} \cdot [EA_n] \cdot [M_1] \right.} \quad (IV.175)$$

$$\left( (f_{cQ,n} - f_{m2,2,n} + k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot (f_{cP,n} - f_{m1,1,n} + k_{i1,n} \cdot [M_1]) - \right.$$

$$\left. - (f_{1,2,n} - k_{i2,n} \cdot [M_2]) \cdot (f_{2,1,n} - k_{i1,n} \cdot [M_1]) \right)$$

Caso não fosse válida a QSSA, os momentos deveriam ser calculados através de um balanço de massa envolvendo o termo de geração. Para cada momento de interesse, os somatórios devem ser desenvolvidos assim como foi feito nesta seção e a concentração do catalisador ativo também deve ser substituída pela concentração da espécie ativa.

## IV.7 Conclusão

Neste capítulo foram estruturadas as equações matemáticas que representam os balanços de massa e de energia dos reatores CSTR e PFR e do misturador, além das taxas de reação do processo de polimerização em estudo.

Unindo estas equações com o modelo cinético apresentado no Capítulo III, inicia-se então o trabalho com o sistema computacional com o qual serão realizadas as simulações.

No próximo capítulo, são realizadas as estimações de parâmetros, passo importante para uma validação confiável do modelo.

## CAPÍTULO V – Estimação de parâmetros

### V.1 Introdução

Um processo químico complexo descrito adequadamente por um modelo consiste em um conjunto de equações algébricas e diferenciais. As equações resultantes são funções de variáveis operacionais, variáveis de projeto e de parâmetros, podendo, muitas vezes, ser não-lineares, devendo ser resolvidas numericamente.

Os parâmetros são aqui estimados utilizando dados de operação industrial disponibilizados pela Politeo S.A. No processo da empresa são utilizados dois tipos de catalisadores, STD (*standard* – padrão) que opera no reator tubular (PFR) e HTC (*Heat Treated Catalyst* – Catalisador Tratado Termicamente), que opera no reator agitado (CSTR).

Embiruçu (1998) estudou o mesmo sistema de reação aqui abordado, estimando os parâmetros cinéticos para o catalisador STD, quando o mesmo era utilizado tanto na operação do modo tubular quanto do modo agitado, e obteve dados bastante diversificados para fazer uma boa estimativa dos parâmetros cinéticos.

Pontes (2005) mostrou que nas condições de operação da Politeo naquele ano, o catalisador STD é utilizado quase que exclusivamente no modo PFR, não obtendo heterogeneidade suficiente para estimativa de parâmetros nos dados de operação coletados para o catalisador STD. Portanto, esses dados não foram utilizados na estimativa de parâmetros sendo apenas utilizados na validação do modelo.

Ao contrário do catalisador tipo STD, o catalisador HTC no trabalho de Pontes (2005) eram bastante heterogêneos, podendo abranger diferentes condições de operação com base no reator agitado. Deste modo, esses dados foram utilizados pois poderiam conduzir a uma boa estimativa de parâmetros.

Como o problema de estimação de parâmetros corresponde a um problema de otimização, foi utilizada a biblioteca NAG (Numerical Algorithms Group – Grupo de Algoritmos Numéricos), baseada em SQP (Successive Quadratic Programming – Programação Quadrática Sucessiva), para resolução numérica.

## V.2 Propriedades Físicas

As equações para as propriedades físicas envolvidas no modelo – densidade, calor específico e viscosidade – foram apresentadas no capítulo IV. Na presente unidade são apresentadas as correlações para o cálculo dessas propriedades.

### *Densidade*

As correlações aqui apresentadas para densidade, foram obtidas por Embiruçu (1998) a partir de dados experimentais.

Eteno

$$\rho = -0,77773 \cdot T + 280,79 . \quad (V.1)$$

Ciclohexano

$$\rho = -1,2374 \cdot T + 853,84 . \quad (V.2)$$

Polímero fundido

$$\rho = -0,40191 \cdot T + 841,55 . \quad (V.3)$$

Sendo T a temperatura em °C.

### *Calor Específico*

As capacidades caloríficas para eteno, ciclohexano e polímero fundido foram também estimadas por Embiruçu (1998) a partir de dados experimentais de capacidade calorífica versus temperatura, considerando uma dependência com a temperatura segundo a equação (V.4). Foi observado por ele que uma única capacidade calorífica da mistura poderia ser considerada sem grandes perdas, o que traz uma simplificação de grande utilidade para o modelo, já que reduz o número de parâmetros a serem estimados sem acarretar problemas.

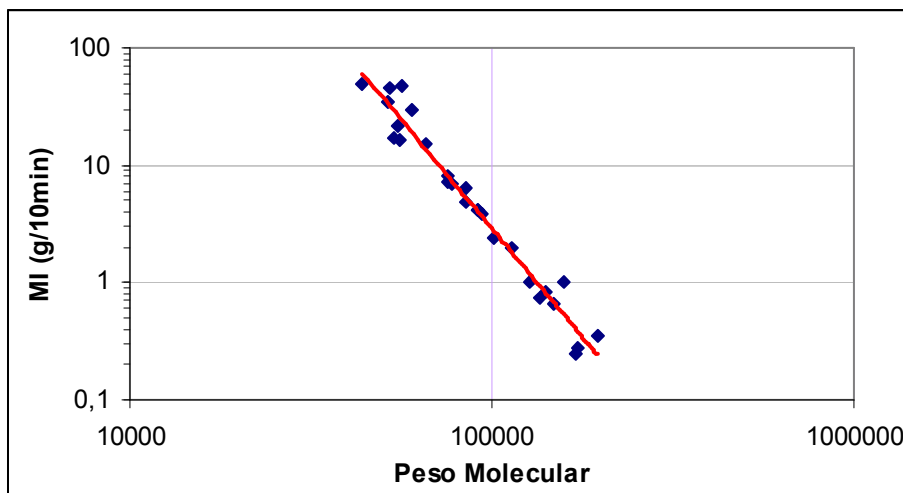
$$C_p = A_2 \cdot T^2 + A_1 \cdot T + A_0. \quad (V.4)$$

As constantes para a equação acima serão reestimadas juntamente com os outros parâmetros do modelo, a partir de dados do processo, devido à sua grande importância (está diretamente ligada às temperaturas de reação).

### *MI em função do Peso Molecular Mássico Médio*

A partir das análises de GPC (Gas Phase Chromatography – Cromatografia em Fase Gasosa) disponibilizadas pela Politenó foi possível obter uma correlação entre o MI e o peso molecular mássico médio para as diferentes resinas produzidas pela empresa. A equação (V.5) é de ajuste e na figura V.1 é mostrado o gráfico que correlaciona as duas variáveis.

$$MI = 1.0254 \cdot 10^{19} \cdot (\overline{M}_w)^{-3.7096} . \quad (V.5)$$



**Figura V.1:** MI *versus* Peso Molecular Mássico Médio

Como se pode observar, as constantes apresentam boa concordância com os valores estimados por Embiruçu (1998), de modo que será adotada a correlação apresentada na equação (V.5).

#### *Viscosidade em função do MI*

A viscosidade do polímero é determinante da viscosidade do meio pois estão diretamente relacionadas. Além disso, a viscosidade do polímero correlaciona-se bem com seu peso molecular ponderal médio ( $\overline{M}_w$ ), através de uma função de potência, para pesos moleculares acima de um valor mínimo, podendo a viscosidade do meio ser então expressa pela equação (V.6).

$$\mu = a \cdot (\overline{M}_w)^b . \quad (V.6)$$

### *Diferencial de Pressão*

Neste ponto é utilizado um modelo simplificado para a queda de pressão, seguindo os estudos de Embiruçu (1998), que considera que a perda de carga é proporcional ao quadrado da vazão volumétrica e proporcional à viscosidade do polímero, já que a contribuição do solvente para a queda de pressão é muito pequena em relação à do polímero. A expressão por ele proposta, está associada à definição da equação (V.6), e pode ser observada na equação (V.7).

$$\Delta P = \alpha \cdot MI^\beta \cdot W_u^2. \quad (V.7)$$

As constantes  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser estimadas linearizando-se a equação (V.7), conforme equação (V.8), e usando dados experimentais de MI, Wu e  $\Delta P$ .

$$\log(MI) = A \cdot \log\left(\frac{\Delta P}{W_u^2}\right) + B. \quad (V.8)$$

### **V.3 Formulação do Problema**

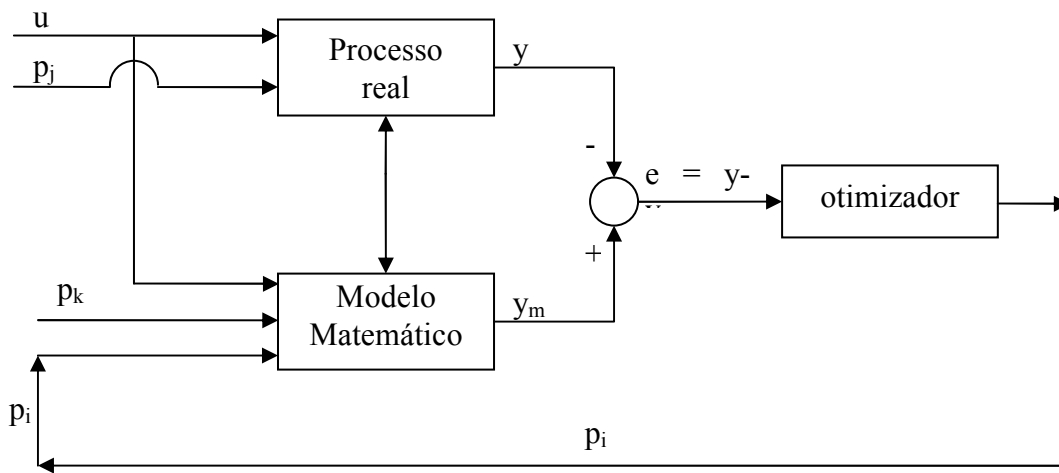
Um problema de estimação é na verdade um problema de otimização que visa determinar os parâmetros da reação tais que se obtenha o mínimo de erro entre a resposta experimental e a resposta do modelo. A função objetivo  $F_{obj}$  para uma dada variável de saída  $y$  e um dado parâmetro  $p$  pode ser matematicamente expresso pela equação (V.9).

$$F_{obj} = \min_p (y - y_m)^2. \quad (V.9)$$

Podemos observar na Figura V.2 a seguir – na qual  $u$  representa as variáveis de entrada,  $y$  variáveis de saída do processo real,  $y_m$  variáveis de saída calculadas pelo modelo,  $p_i$  parâmetros estimados (variáveis de decisão),  $p_k$  outros

parâmetros já conhecidos do modelo e  $p_j$  os parâmetros do processo real – um fluxograma que representa a estimação de parâmetros.

A partir de uma mesma entrada para o modelo e para o processo, usando um chute inicial para os parâmetros a serem estimados ( $p_i$ ), o modelo calcula as saídas  $y_m$ . O otimizador, então, compara as saídas do modelo com as saídas do processo ( $y$ ), alterando o valor das variáveis de decisão ordenadamente, até que se encontre um erro mínimo entre essas medidas. Os parâmetros calculados que minimizem esse erro são ditos ótimos.



**Figura V.2:** Estrutura do problema de estimação.

Quando se trabalha com dados dinâmicos, ou seja, com as respostas do processo em função do tempo, é desejável que se minimize o erro para todos os pontos no tempo, de modo que a equação (V.9) deve ser reescrita, como é mostrado na equação (V.10) abaixo, sendo  $n_{pt}$  o número de pontos experimentais.

$$F_{obj} = \min_p \sum_{i=1}^{n_{pt}} (y_i - y_{m,i})^2. \quad (V.10)$$

Considerando que todo procedimento experimental está associado a um erro ou imprecisão, em geral variável, e, que algumas variáveis podem ter diferentes importâncias em um processo, é razoável assumir um peso para os dados, diferenciando assim, seu grau de importância no processo. Sendo assim, a equação (V.10) pode ser modificada para a equação (V.11), em que  $u$  é a incerteza associada à medida e  $w$  o seu peso.

$$F_{obj} = \min_p \sum_{i=1}^{npt} \left( w_i \cdot \frac{y_i - y_{m,i}}{u_i} \right)^2. \quad (V.11)$$

Como não há informações sobre os erros de medições dos dados industriais, foram atribuídos valores unitários aos pesos e incertezas.

Para representar os  $np$  parâmetros a serem estimados utiliza-se a notação vetorial  $P$ , de modo que a equação (V.11) deve ser reescrita conforme a equação (V.12):

$$F_{obj} = \min_{p_1, \dots, p_{np}} \sum_{i=1}^{npt} \left( w_i \cdot \frac{y_i - y_{m,i}}{u_i} \right)^2 = \min_P \sum_{i=1}^{np} \left( w_i \cdot \frac{y_i - y_{m,i}}{u_i} \right)^2. \quad (V.12)$$

Como para este modelo espera-se minimizar o erro de mais de uma resposta do processo, a equação (V.12) é adaptada para que contemple esta estimativa multi-resposta, como mostra a equação (V.13), em que  $nv$  é o número de variáveis de saída.

$$F_{obj} = \min_P \sum_{j=1}^{nv} \sum_{i=1}^{npt_j} \left( w_{i,j} \cdot \frac{y_{i,j} - y_{m,i,j}}{u_{i,j}} \right)^2. \quad (V.13)$$

Ainda, existem vários conjuntos de dados com as informações dinâmicas do processo e sendo assim, a função objetivo acima pode ser vista como representativa de apenas um conjunto de dados, e a equação (V.14), para vários conjuntos de dados, sendo  $nc$  é o número de conjuntos de dados.

$$F_{obj} = \min_P \sum_{k=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nv_k} \sum_{i=1}^{npl_{j,k}} \left( w_{i,j,k} \cdot \frac{y_{i,j,k} - y_{m,i,j,k}}{u_{i,j,k}} \right)^2. \quad (V.14)$$

Podem existir algumas restrições para algumas variáveis de saída do modelo. Deste modo, o problema de otimização deve envolver restrições, que podem ser de igualdade ou de desigualdade, lineares ou não-lineares. Matematicamente, o problema de estimação pode ser escrito como mostra a equação (V.15) abaixo, na qual  $n_{ri}$  e  $n_{rd}$  são os números de restrições de igualdade e de desigualdade, respectivamente.

$$F_{obj} = \min_P \sum_{k=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nv_k} \sum_{i=1}^{npl_{j,k}} \left( w_{i,j,k} \cdot \frac{y_{i,j,k} - y_{m,i,j,k}}{u_{i,j,k}} \right)^2. \quad (V.15)$$

*s.a.:*

$$f_i(P, y_{m,i,j,k}) = 0 \quad i = 1, n_{ri}$$

$$g_i(P, y_{m,i,j,k}) < 0 \quad i = 1, n_{rd}$$

Utilizando a notação vetorial  $F$  e  $G$  para representar  $f$  e  $g$ , tem-se a equação:

$$F_{obj} = \min_P \sum_{k=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nv_k} \sum_{i=1}^{npl_{j,k}} \left( w_{i,j,k} \cdot \frac{y_{i,j,k} - y_{m,i,j,k}}{u_{i,j,k}} \right)^2. \quad (V.16)$$

*s.a.:*

$$F(P, y_{m,i,j,k}) = 0$$

$$G(P, y_{m,i,j,k}) < 0$$

### V.3.1 Erros Relativos

Embiruçu (1998) considera que do ponto de vista numérico, ao se considerar os erros relativos, o problema se torna menos rígido e mais estável numericamente. Como algumas variáveis na função objetivo podem ter diferentes ordens de grandeza de igual importância, o erro total calculado pode ficar mascarado (considerando todas as variáveis). Além disso, os pesos foram

considerados todos unitários. Sendo assim, é importante considerar os erros relativos, para que as influências das diferentes variáveis na função objetivo sejam equivalentes. Logo, a função objetivo deve ser modificada, conforme a equação (V.17):

$$F_{obj} = \min_P \sum_{k=1}^{nc} \sum_{j=1}^{mv_k} \sum_{i=1}^{np_{j,k}} \left( \frac{w_{i,j,k}}{u_{i,j,k}} \cdot \frac{y_{i,j,k} - y_{m,i,j,k}}{y_{i,j,k}} \right)^2 \quad (V.17)$$

*s.a.:*

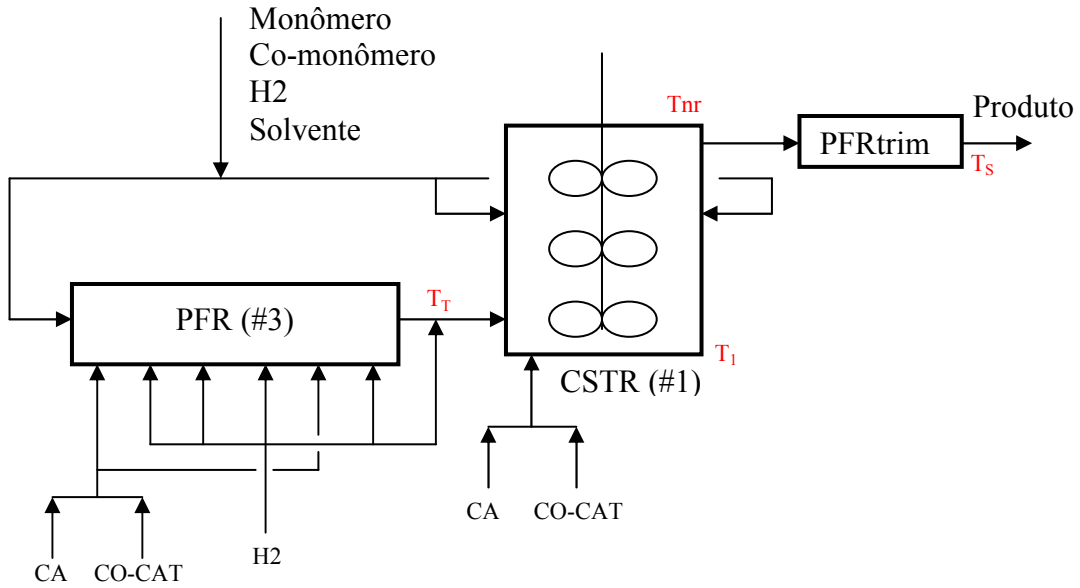
$$F(P, y_{m,i,j,k}) = 0$$

$$G(P, y_{m,i,j,k}) < 0$$

#### V.4 Variáveis de Saída e Função Objetivo

O modelo deve ser capaz de descrever adequadamente respostas como variáveis de produção do polímero, suas propriedades e variáveis operacionais, por isso essas variáveis devem estar na função objetivo. Primeiramente, as variáveis operacionais a ser consideradas são a queda de pressão no sistema ( $\Delta P$ ) e as temperaturas ao longo da reação ( $T_1$ ,  $T_T$ ,  $T_{nr}$ ,  $T_S$ ), indicadas na figura V.3. Dentre as variáveis de produção, estão a conversão ( $x$ ) e a taxa de produção ( $W_u$ ). Dentre as propriedades físicas, estão as correspondentes ao polímero – densidade ( $\rho$ ), MI e SE – e as correspondentes à mistura – viscosidade ( $\mu$ ) e o calor específico ( $C_p$ ).

Observando as temperaturas dos dados, nota-se que as medições de temperatura ao longo do reator PFR e internas do CSTR não são confiáveis, portanto, a opção foi considerar apenas as temperaturas de saída do PFR, a da base do CSTR e a de saída do CSTR. Pode-se observar estes pontos em questão também na figura V.3.



**Figura V.3:** Esquema do processo de reação.

Para o modo de reação em que apenas o CSTR é usado, a temperatura de saída do PFR não tem importância, já que não há reação neste reator. Logo, é possível escrever dois vetores diferentes com as variáveis de saída, um para o modo de reação CSTR, outro para o modo PFR, como mostram as equações (V.18) e (V.19), respectivamente. Os subscritos  $1$ ,  $T$ ,  $nr$  e  $s$  representam a base do CSTR, a saída do reator tubular, o número de zonas do CSTR e a saída do trimmer (reator tubular posterior), respectivamente.

$$YA = [\Delta P \quad T_1 \quad T_{nr} \quad T_s \quad x \quad MI \quad SE \quad \rho \quad \mu \quad Cp], \quad (V.18)$$

$$YT = [\Delta P \quad T_T \quad T_{nr} \quad T_s \quad x \quad MI \quad SE \quad \rho \quad \mu \quad Cp]. \quad (V.19)$$

Pela equação (V.20) pode-se acompanhar a relação entre a taxa de produção e a conversão, sendo  $W_e$  a vazão mássica de eteno que entra no sistema de reação. Como já era esperado, a partir da medição de conversão, a taxa de produção calculada pela equação (V.20) não é exatamente igual à sua medição no processo. Por este motivo, a taxa de produção foi incluída no vetor de

respostas, esperando-se que o modelo descreva as duas variáveis satisfatoriamente.

$$W_u = x \cdot W_e. \quad (V.20)$$

Embora o sistema seja adiabático, a temperatura é mantida de modo a observar os erros comumente associados às medidas industriais. A densidade do polímero também é mantida no vetor de resposta mesmo sendo obtida através de SE e MI por causa dos possíveis erros de medição das mesmas. Já a queda de pressão, que é expressa por MI, e a taxa de conversão são desconsideradas, pois os parâmetros associados já se encontram no vetor. Finalmente, o vetor com as respostas é dado pelas equações (V.21) e (V.22).

$$YA = [T_1 \quad T_{nr} \quad T_S \quad x \quad W_u \quad MI \quad SE \quad \rho \quad \mu \quad Cp], \quad (V.21)$$

$$YT = [T_T \quad T_{nr} \quad T_S \quad x \quad W_u \quad MI \quad SE \quad \rho \quad \mu \quad Cp]. \quad (V.22)$$

#### V.4.1 Sincronia dos Dados

Como se trata de um modelo dinâmico, é necessário que os dados estejam em perfeita sincronia para a estimação dos parâmetros, mais precisamente, para o cálculo dos erros entre as respostas do modelo e os dados experimentais.

Para alcançar a sintonia desejada foi realizada uma interpolação dos dados afim de se obter os resultados do modelo em um instante de tempo totalmente coincidente com o experimento. A equação (V.23) mostra essa interpolação.

$$y(1) = y_s(1), \quad (V.23)$$

$$y_i(i+1) = \frac{y_s(i+1) - y_s(i)}{t_s(i+1) - t_s(i)} \cdot [t_e(i+1) - t_s(i+1)] + y_s(i+1) \quad i = 1, npt.$$

Após a interpolação, nota-se que ocorre um atraso entre as medições e por isso as propriedades foram recuadas no tempo, o que significa dizer que os primeiros dados experimentais de propriedades foram desprezados. Para eliminar

os efeitos iniciais, devem ser desprezados na estimação os pontos cujos tempos sejam anteriores ao do estado estacionário (o tempo calculado para o processo alcançar o estado estacionário é de aproximadamente 10 minutos). Além disso, as condições de entrada destes pontos para o modelo devem ser iguais, permitindo assim que o processo alcance o estado estacionário.

## V.5 Parâmetros Estimados

Outra questão que surge nos problemas de estimação além da definição da função objetivo é a determinação de quais as variáveis de decisão ou os parâmetros devem ser estimados. A Tabela V.1 abaixo lista essas variáveis para o caso em estudo.

Há uma constante cinética ( $k$ ) para cada reação considerada como já mostrado no esquema cinético apresentado no Capítulo III. Usando a lei de Arrhenius para o cálculo dessas constantes, mostrada na equação (V.24), têm-se dois parâmetros a serem estimados para cada reação: o fator de frequência ( $A$ ) e a energia de ativação ( $E$ ).

**Tabela V.1** Variáveis de Decisão

| Constantes Cinéticas |           | Propriedades   |                  |
|----------------------|-----------|----------------|------------------|
| $A_i$                | $E_i$     | $D_o$          | $\alpha$ (SE)    |
| $A_p$                | $E_p$     | $D_{sf}$       | $\beta$ (SE)     |
| $A_d$                | $E_d$     | $D_{rot}$      | $\gamma$ (SE)    |
| $A_{th}$             | $E_{th}$  | $A_2(Cp)$      | $\alpha(\rho)$   |
| $A_{tm}$             | $E_{tm}$  | $A_1(Cp)$      | $\beta(\rho)$    |
| $A_t$                | $E_t$     | $A_0(Cp)$      | $\gamma(\alpha)$ |
| $A_{fh}$             | $E_{fh}$  | a(viscosidade) |                  |
| $A_{fm}$             | $E_{fm}$  | b(viscosidade) |                  |
| $A_f$                | $E_f$     |                |                  |
| $A_{fcc}$            | $E_{fcc}$ |                |                  |

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}. \quad (\text{V.24})$$

Como os parâmetros cinéticos são muito sensíveis a mudanças na condição de reação, devem necessariamente ser estimados, pois são específicos para cada reação. Do mesmo modo, os parâmetros de mistura, constantes físicas para cálculo do SE, densidade do polímero e calor específico da mistura também foram estimadas de modo a realizar um ajuste adequado para as novas condições de operação. Embiruçu (1998) estimou esses parâmetros para o mesmo sistema em estudo, apesar das condições de operação um pouco diferentes das atuais, portanto, os parâmetros aqui estimados não podem ser muito diferentes dos valores por ele calculado.

## V.6 Normalização das Variáveis de Decisão

Em problemas de colocação ortogonal a normalização é obrigatória para garantir a ortogonalidade das funções. Este procedimento evita problemas causados por diferentes ordens de grandeza entre as variáveis, além de tornar o modelo mais robusto numericamente.

Na equação (V.25) é mostrada a normalização e a desnormalização de um parâmetro  $p$ , entre 0 e 1, em que  $p_N$  é o parâmetro normalizado e  $p_{max}$  e  $p_{min}$  são os valores máximo e mínimo do parâmetro  $p$ .

$$p_N = \frac{(p - p_{min})}{(p_{max} - p_{min})} \Leftrightarrow p = p_N \cdot (p_{max} - p_{min}) + p_{min}. \quad (\text{V.25})$$

## V.7 Restrições do modelo de Otimização

As restrições para normalização foram dadas na seção anterior ( $p_{max}=1$  e  $p_{min}=0$ ). Para os parâmetros cinéticos, segundo Embiruçu (1998), sabe-se que o fenômeno do aumento da temperatura de alimentação pode diminuir a conversão.

Isso se deve ao fato de que a energia de ativação para a reação de desativação é maior do que a da propagação. Logo,

$$E_d > E_p. \quad (V.27)$$

Também baseando-se no trabalho de Embiruçu (1998), que considerou que as energias de ativação e os fatores de frequência das reações de iniciação e propagação são iguais, como mostra a equação (V.28). De modo similar, as constantes da desativação e da terminação espontânea também foram consideradas iguais, como mostra a equação (V.29). Além disso, as energias de ativação de terminação também são consideradas todas iguais, como sugere a equação (V.30)

$$A_p = A_i, \quad (V.28)$$

$$E_p = E_i,$$

$$A_t = A_d, \quad (V.29)$$

$$E_t = E_d,$$

$$E_{tm} = E_t = E_{th}. \quad (V.30)$$

Em algumas estimações, foi observado que a temperatura de saída do CSTR era menor que a da base, fenômeno que não é possível, já que a reação que ocorre nesse reator adiabático é exotérmica. Isso levou à necessidade de se introduzir uma nova restrição, não-linear, dada pela equação (V.31).

$$T_{nr} > T_1. \quad (V.31)$$

De acordo com Kim e Choi (1991), as energias de ativação das reações de transferência são todas iguais, à exceção da transferência espontânea.

$$E_{fm} = E_{fn} = E_{fcc} \quad (V.32)$$

A Tabela V.2 abaixo resume quais os parâmetros a serem estimados após as restrições de igualdade.

**Tabela V.2.** Variáveis de Decisão após as restrições de igualdade

| Constantes Cinéticas |          | Propriedades   |                |
|----------------------|----------|----------------|----------------|
| $A_p$                | $E_p$    | $D_o$          | $\alpha(SE)$   |
| $A_d$                | $E_d$    | $D_{sf}$       | $\beta(SE)$    |
| $A_{fh}$             | $E_{fh}$ | $D_{rot}$      | $\gamma(SE)$   |
| $A_f$                | $E_f$    | $A_2(Cp)$      | $\alpha(\rho)$ |
| $A_{th}$             | $A_{tm}$ | $A_1(Cp)$      | $\beta(\rho)$  |
| $A_{fm}$             |          | $A_0(Cp)$      | $\gamma(\rho)$ |
| $A_{fcc}$            |          | a(viscosidade) | b(viscosidade) |

Como o número de variáveis a serem estimadas continuou elevado mesmo com a imposição das restrições de igualdade realizou-se um planejamento fatorial de Placket Burman com o objetivo de eliminar parâmetros que não apresentassem efeitos estatisticamente significativos sobre as respostas consideradas na função objetivo. Foram então desconsiderados os fatores de frequência das reações de transferência com o monômero e com o organometálico e das reações de terminação com o hidrogênio e com o monômero. A Tabela V.3 a seguir mostra os parâmetros realmente estimados.

**Tabela V.3.** Parâmetros Estimados

| Constantes Cinéticas |          | Propriedades   |                |
|----------------------|----------|----------------|----------------|
| $A_p$                | $E_p$    | $D_o$          | $\alpha(SE)$   |
| $A_d$                | $E_d$    | $D_{sf}$       | $\beta(SE)$    |
| $A_{fh}$             | $E_{fh}$ | $D_{rot}$      | $\gamma(SE)$   |
| $A_f$                | $E_f$    | $A_2(Cp)$      | $\alpha(\rho)$ |
|                      |          | $A_1(Cp)$      | $\beta(\rho)$  |
|                      |          | $A_0(Cp)$      | $\gamma(\rho)$ |
|                      |          | a(viscosidade) | b(viscosidade) |

## V.8 Valores para os parâmetros estimados

Os parâmetros foram estimados utilizando-se primeiramente as variáveis de produção e em seguida, todas as variáveis, com exceção das constantes físicas do SE, estimadas em uma terceira etapa, não apresentando diferenças significativas, de modo que as constantes apresentadas na Tabela V.4 abaixo correspondem aos resultados da segunda estimativa.

**Tabela V.4.** Resultado da estimativa de parâmetros: constantes cinéticas

| Fator de Arrhenius |            | Energia de Ativação<br>kJ/mol |            |
|--------------------|------------|-------------------------------|------------|
| Ap                 | 2.6962e+02 | Ep                            | 1.1582e+04 |
| Ai                 | 2.6962e+02 | Ei                            | 1.1582e+04 |
| Ad                 | 2.9932e+01 | Ed                            | 2.7013e+04 |
| At                 | 2.9932e+01 | Et                            | 2.7013e+04 |
| Ath                | 8.7109e-02 | Eth                           | 2.7013e+04 |
| Ate                | 6.6522e-06 | Ete                           | 2.7013e+04 |
| Afh                | 3.4676e+01 | Efh                           | 1.3536e+04 |
| Afe                | 1.3555e-02 | Efe                           | 1.3536e+04 |
| Af                 | 8.9286e+04 | Ef                            | 4.4047e+04 |
| Afl                | 2.6252e-02 | Efl                           | 1.3536e+04 |

Na tabela V.5 são apresentados os resultados da estimativa para as constantes físicas.

**Tabela V.5.** Resultado da estimação de parâmetros: constantes físicas

| Propriedades do meio |                 | Propriedades do polímero |             |
|----------------------|-----------------|--------------------------|-------------|
| Do                   | 3.2000e-01      | $\alpha$ (SE)            | 8.7280e-01  |
| Dsf                  | 2.9782e-03      | $\beta$ (SE)             | -4.8000e-02 |
| Drot                 | 2.0233e-03      | $\gamma$ (SE)            | 1.1300e-02  |
| A2(Cp)               | -7.8748e-02     | $\alpha$ ( $\rho$ )      | 0.9373e+00  |
| A1(Cp)               | 7.6037e+01      | $\beta$ ( $\rho$ )       | 0.5341e-02  |
| A0(Cp)               | -<br>1.5070e+04 | $\gamma$ ( $\rho$ )      | 1.0336e-02  |
| a(viscosidade)       | 2.5617e-05      |                          |             |
| b(viscosidade)       | 1.5199e+00      |                          |             |

## V.9 Conclusão

Encerra-se este capítulo com os resultados da estimação de parâmetros mostrando-se coerentes. No próximo capítulo é realizada a validação do modelo utilizando diferentes resinas e diferentes conjuntos de dados de operação.

## **CAPÍTULO VI – Validação do Modelo**

### **VI.1 Introdução**

Após a estimação de parâmetros, rumo à finalização do trabalho, inicia-se a validação do modelo.

### **VI.2 Validação**

No capítulo V foram estimadas as constantes, que serão utilizadas neste capítulo para avaliar a qualidade do ajuste do modelo. Dos conjuntos de dados utilizados na estimação dessas constantes, os resultados de dois são mostrados nos gráficos entre as Figuras VI.1 e VI.8.

As curvas mostram os dados experimentais, a resposta prevista pelo modelo e o desvio relativo, além da curva da resposta prevista pelo modelo original, calculada com base nas constantes usadas como condição inicial da estimação (constantes do catalisador STD).

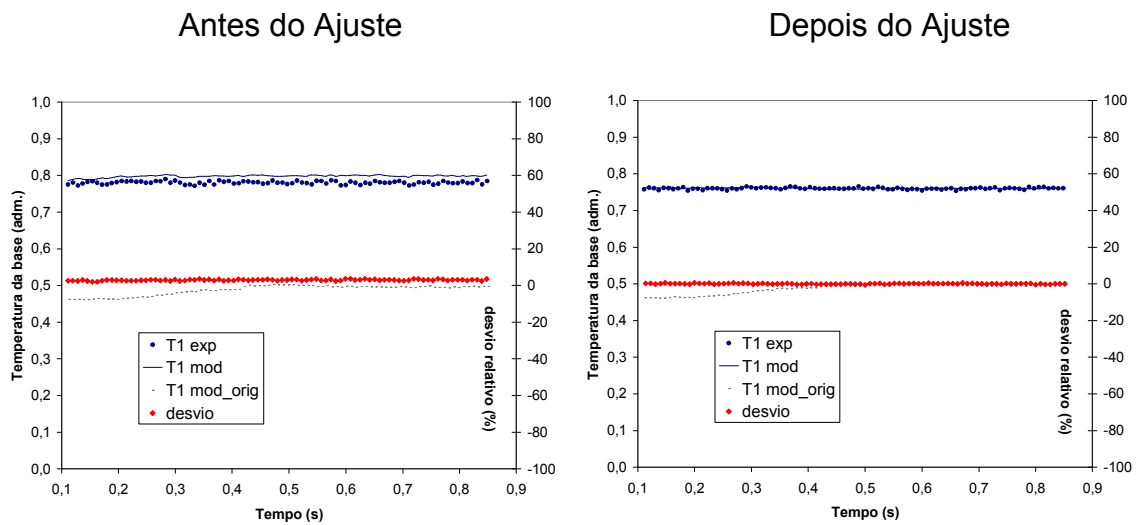
Além dos conjuntos de dados utilizados na estimação de parâmetros, foram utilizados outros conjuntos de forma a avaliar a capacidade do modelo em outras condições operacionais. Os resultados obtidos por tais conjuntos de dados são mostrados nos gráficos entre as Figuras VI.9 e VI.16.

A tabela VI.1 traz as legendas utilizadas para os gráficos.

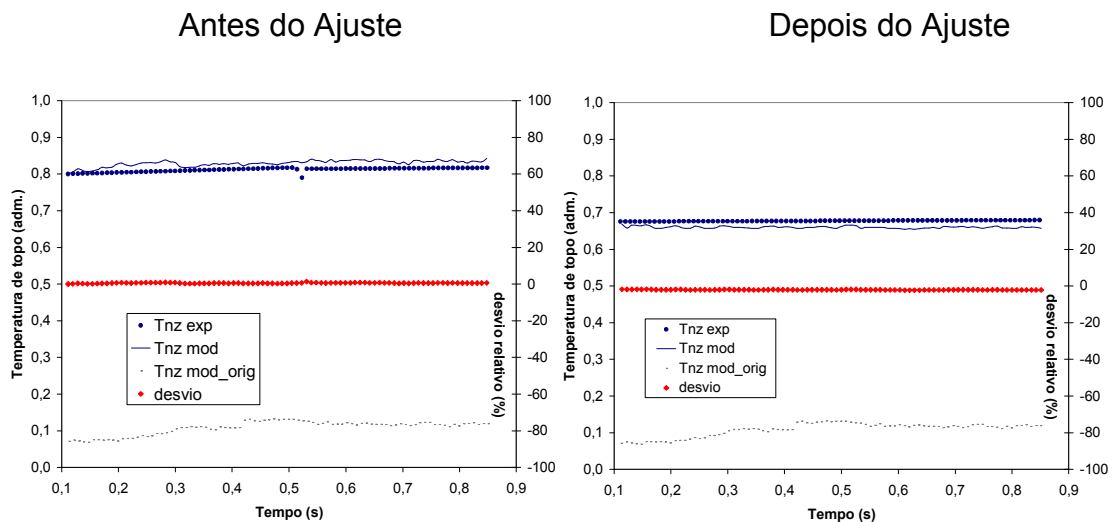
**Tabela VI.1: Legendas para os gráficos das Figuras Vi.1 a VI.16**

|          |                                                                         |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|
| exp      | Dados experimentais                                                     |
| mod      | Resposta do modelo ajustado                                             |
| mod_orig | Resposta do modelo original                                             |
| desvio   | Desvio relativo entre o valor experimental e o valor do modelo ajustado |

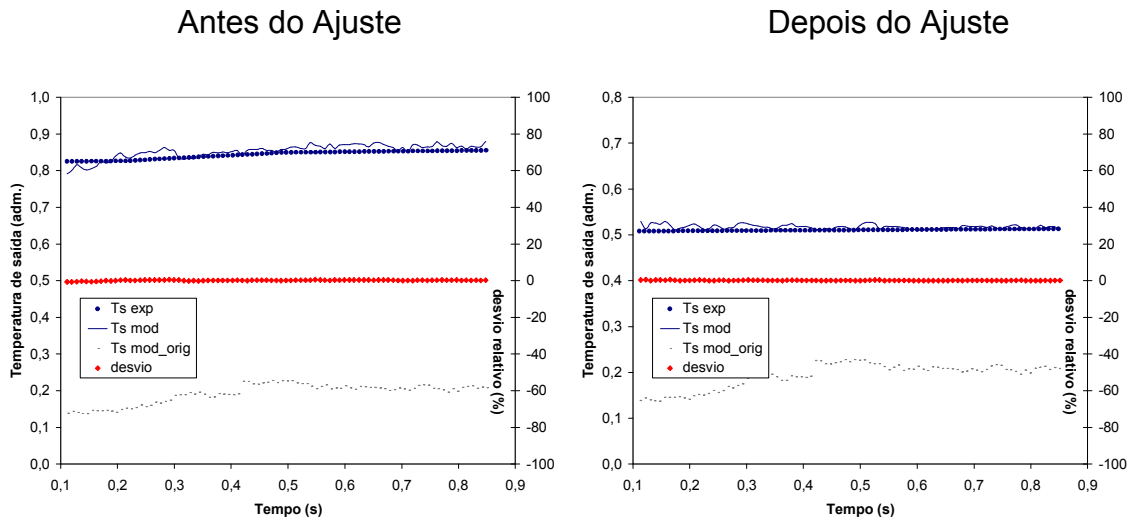
Pelos seis primeiros gráficos (Figura VI. 1, Figura VI. 2 e Figura VI. 3) pode-se observar que a temperatura ao longo do reator CSTR antes do ajuste dos parâmetros indicava um erro grande em relação aos dados experimentais. Com a estimação dos parâmetros esse desvio foi reduzido, aproximando a resposta do modelo aos dados experimentais, como se desejava.



**Figura VI. 1: Temperatura da base do CSTR**

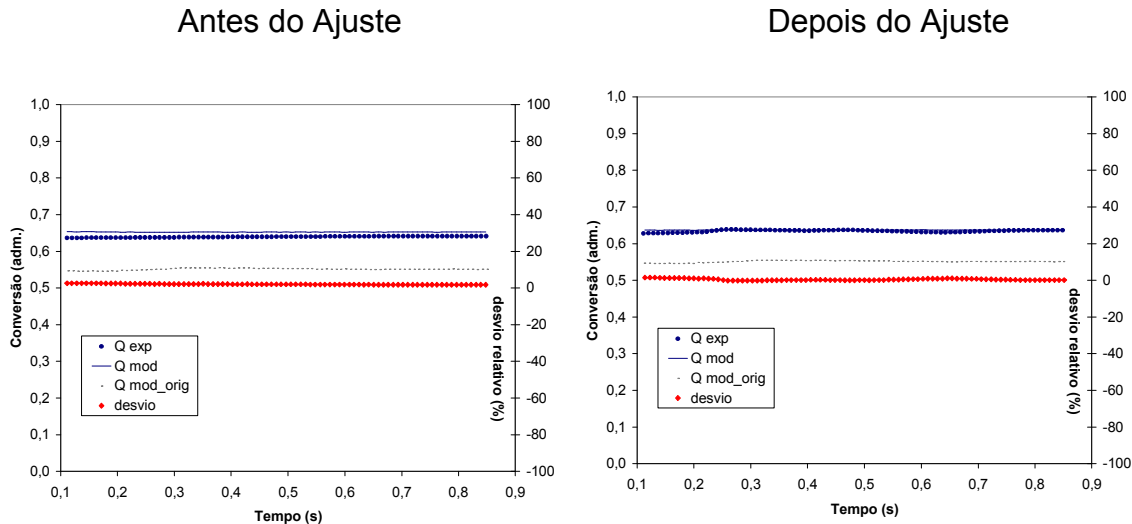


**Figura VI. 2: Temperatura de topo do CSTR**

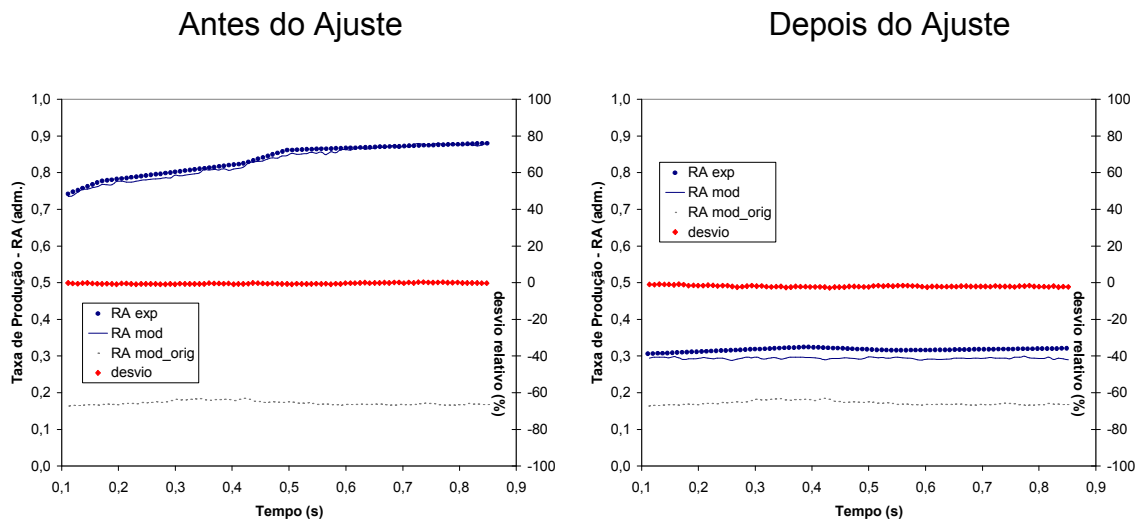


**Figura VI. 3: Temperatura de saída do CSTR**

Durante a coleta de dados experimentais, é possível observar uma tendência de aumento da temperatura na saída do CSTR (Pontes, 2005), como pode-se notar na Figura VI. 3. Conclui-se que o modelo foi capaz de prever essa tendência, demonstrando seu caráter dinâmico.



**Figura VI. 4: Conversão no final do reator tubular posterior**

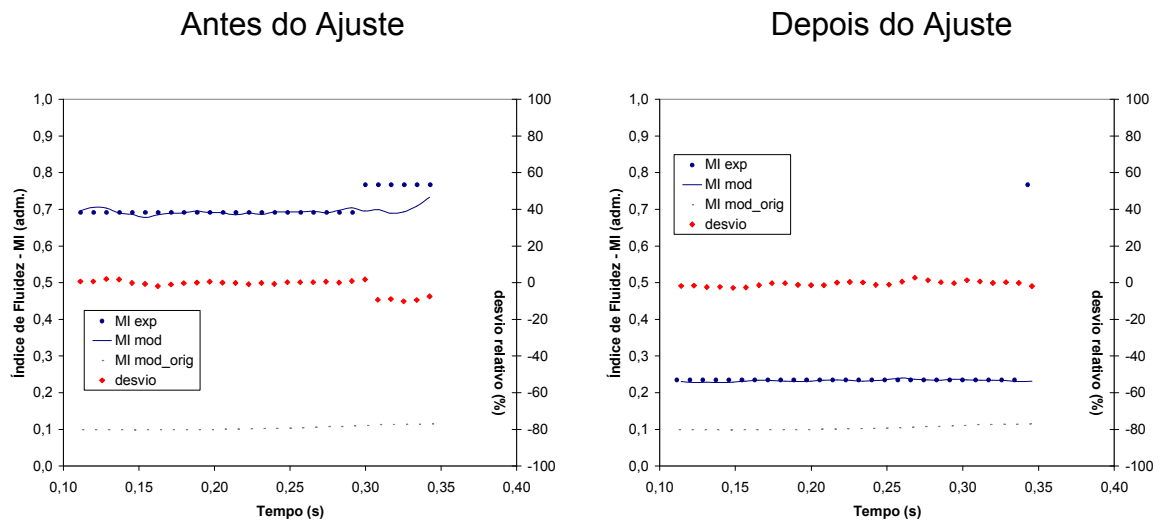


**Figura VI. 5: Taxa de Produção no final do reator tubular posterior**

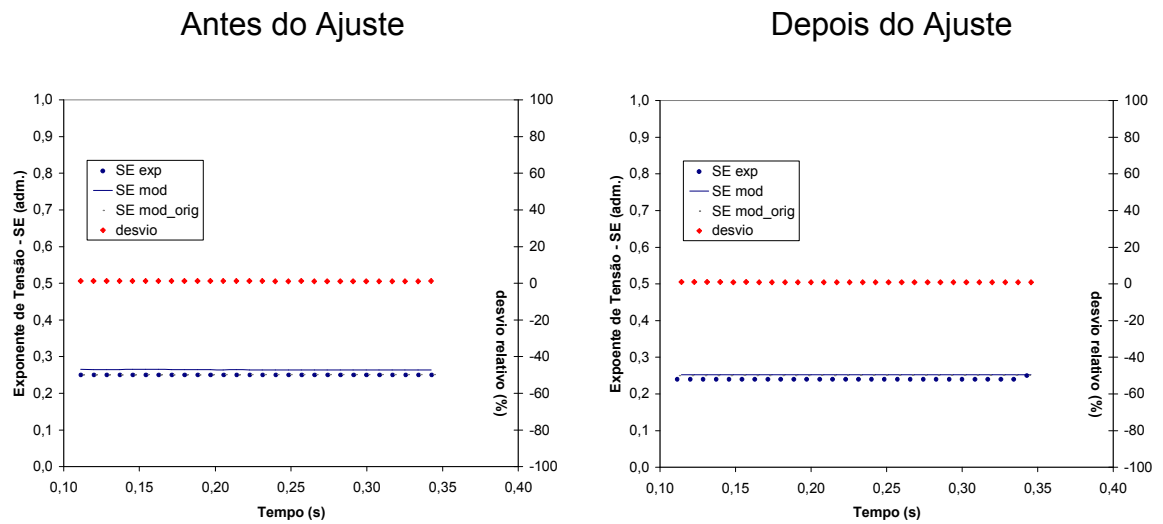
O potencial do modelo ajustado pode ser visualizado na Figura VI.2 acima, prevendo tendências de processo e comprovando o progresso alcançado pelo ajuste dos parâmetros.

Nas Figuras VI.3, VI.4 e VI.5 visualiza-se os resultados referentes às propriedades do polímero e observa-se um menor número de pontos nos gráficos. As amostras para medição das propriedades em laboratório são coletadas ao final de todo o processo de polimerização, gerando uma defasagem de tempo em relação ao tempo de reação. Por este motivo, os dados de propriedades coletados são recuados no tempo, de modo que os pontos iniciais são descartados, como citado no capítulo V.

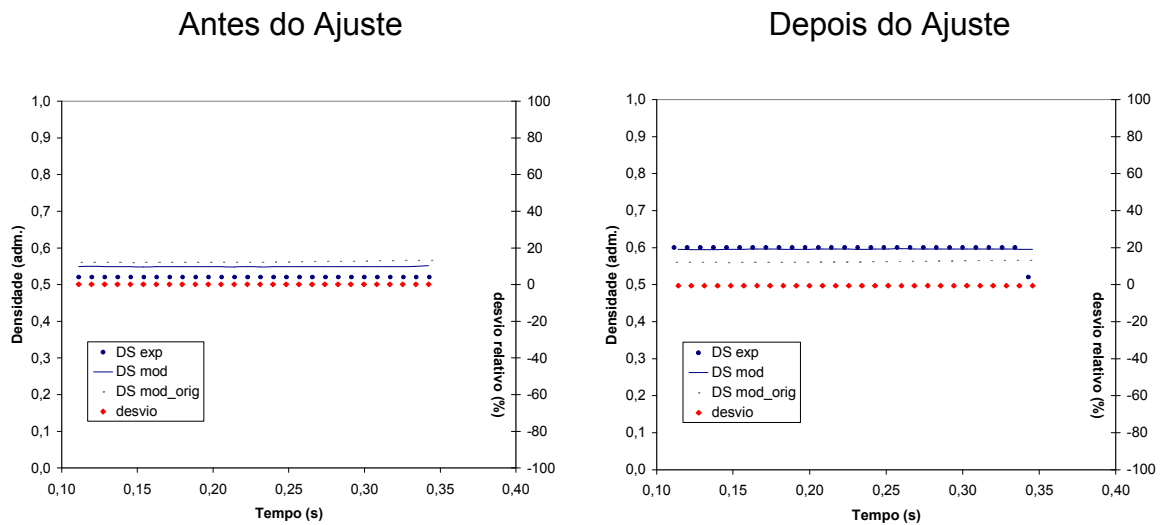
O comportamento do MI (*Melt Index* – índice de fluidez), do SE (*Stress Exponent* – grau de comportamento não-newtoneano) e da densidade é mostrado nos gráficos das Figuras VI.6, VI.7 e VI.8, apresentando também um bom ajuste com o modelo.



**Figura VI. 6: MI**



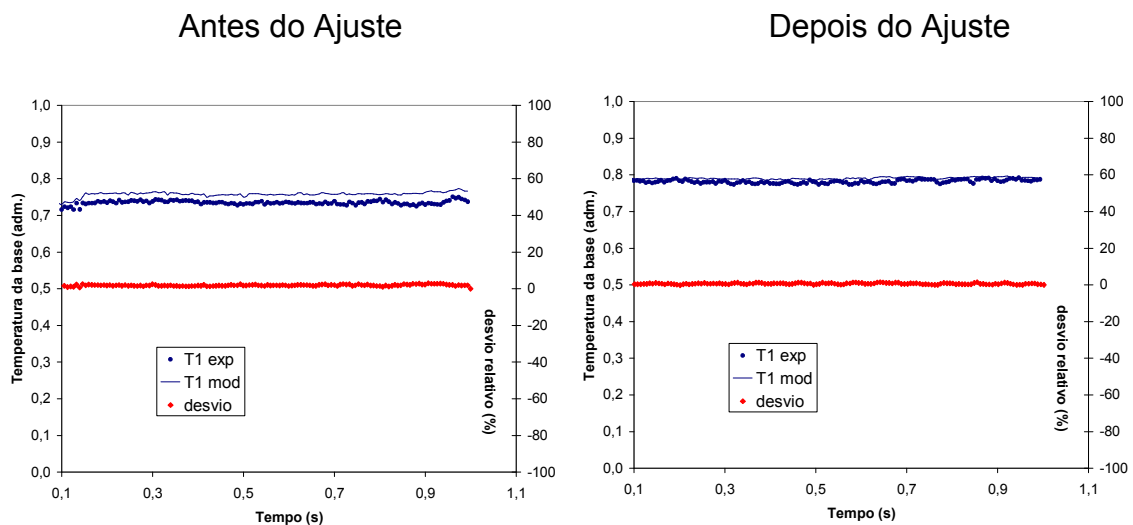
**Figura VI. 7: SE**



**Figura VI. 8: Densidade**

Como explicitado anteriormente, as Figuras VI.9 a VI.16 mostram resultados obtidos para conjuntos de dados que não foram utilizados na estimação de parâmetros.

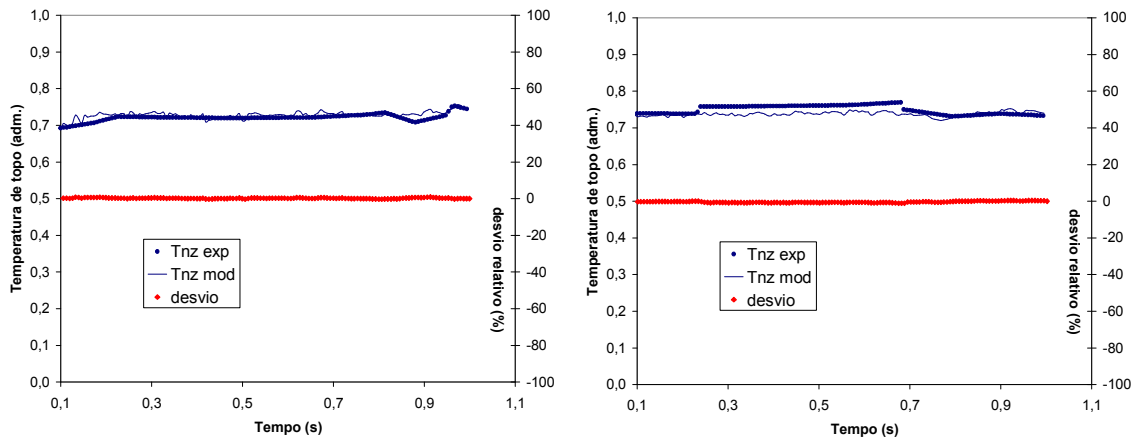
Do mesmo modo, como nas Figuras VI.1, VI.2 e VI.3, pode-se observar nas Figuras VI.9, VI.10 e VI.11 que as temperaturas do reator CSTR calculadas pelo modelo ajustado também seguem a tendência observada experimentalmente, além de apresentarem desvios muito pequenos.



**Figura VI. 9: Temperatura da base do CSTR.**

Antes do Ajuste

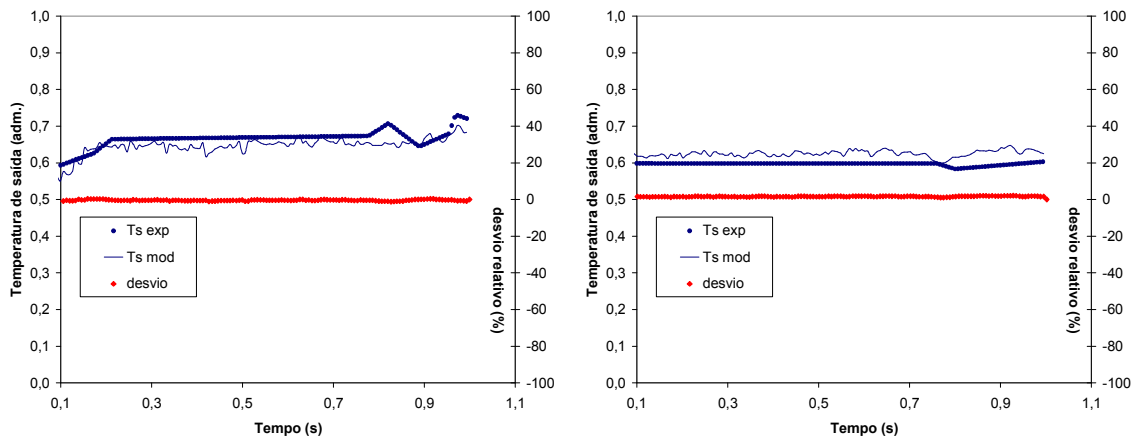
Depois do Ajuste



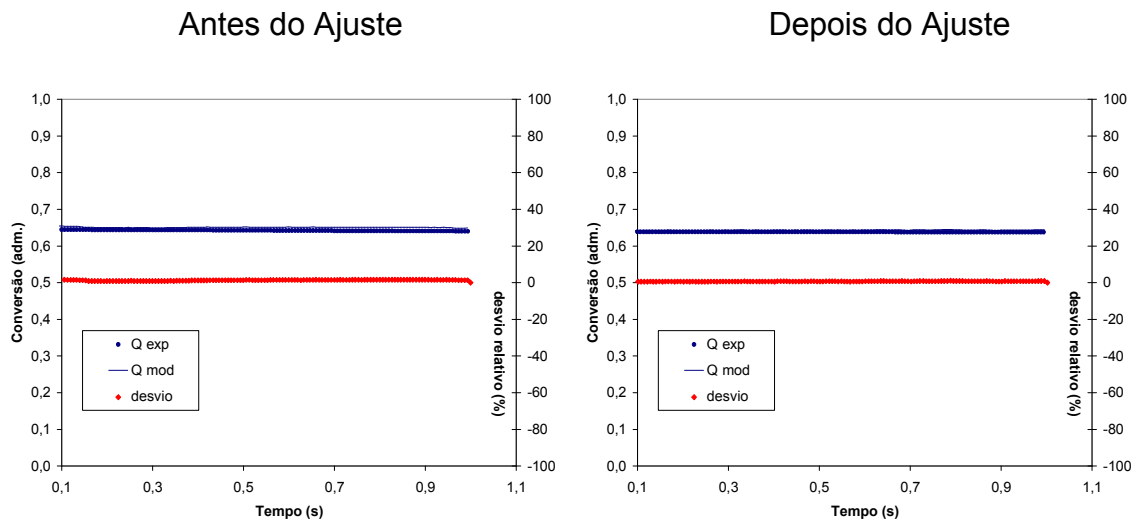
**Figura VI. 10: Temperatura de topo do CSTR**

Antes do Ajuste

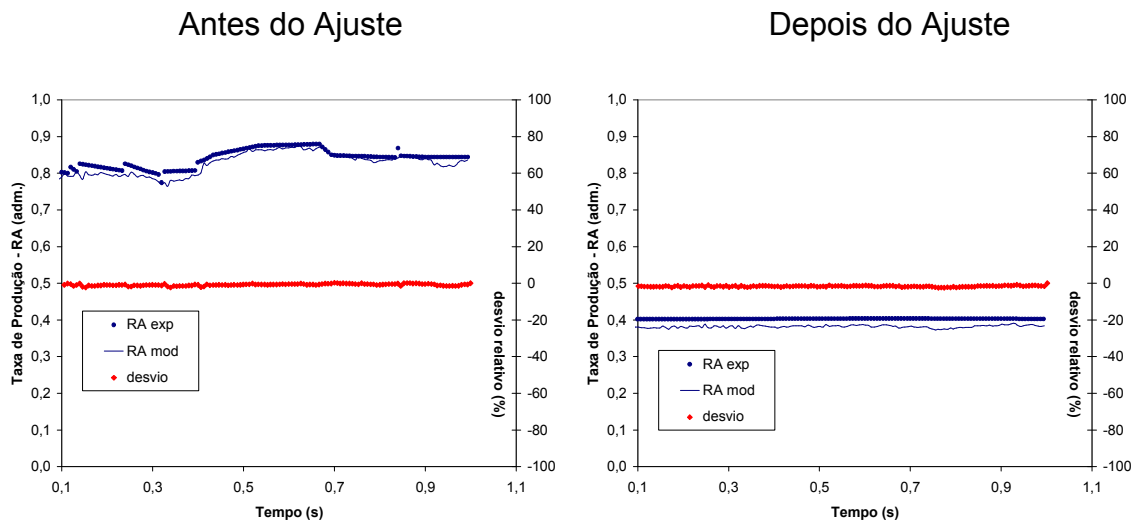
Depois do Ajuste



**Figura VI. 11: Temperatura da saída do CSTR**



**Figura VI. 12: Conversão no final do reator tubular posterior**



**Figura VI. 13: Taxa de Produção no final do reator tubular posterior**

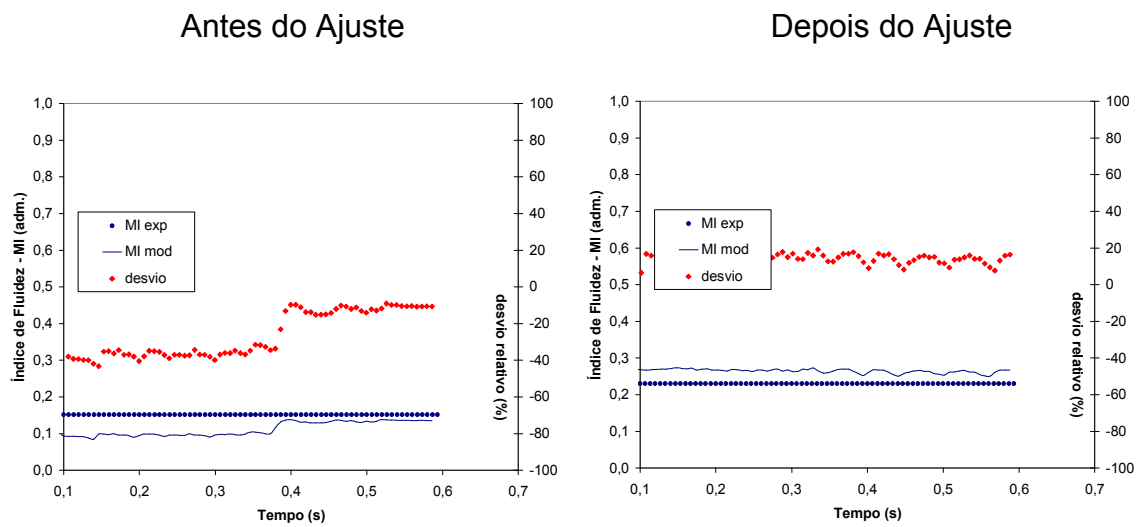


Figura VI. 14: MI

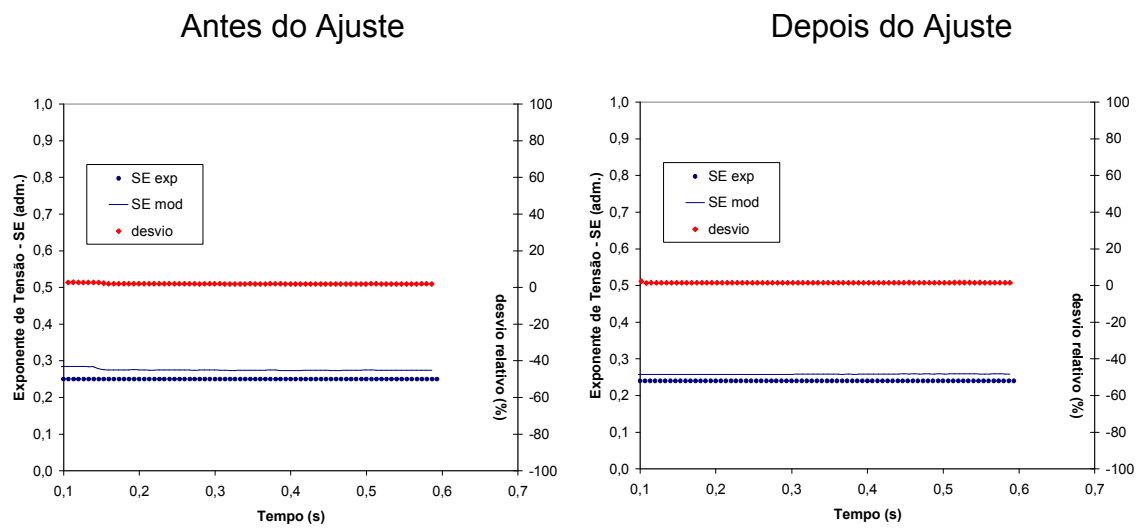
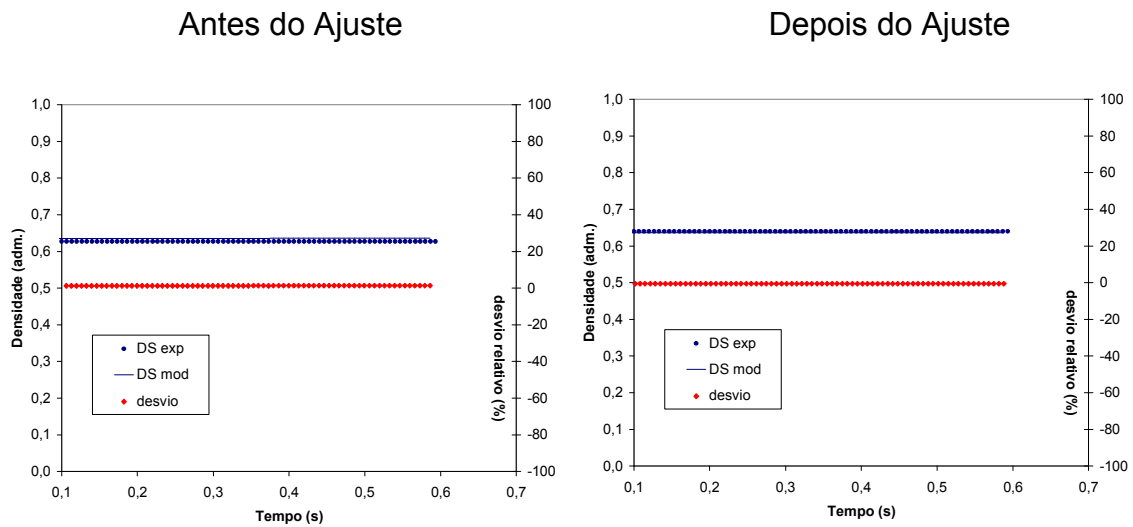


Figura VI. 15: SE



**Figura VI. 16: Densidade**

Pode-se observar dos gráficos acima que o modelo tem um bom ajuste a partir das constantes estimadas, conseguindo prever tendências (mudança do nível de operação em um mesmo conjunto de dados) e diferentes condições de operação. A Figura VI. 9, por exemplo, apesar de não contemplar uma tendência, mostra diferentes condições de temperatura que o modelo foi capaz de prever. Mesmo com erros um pouco maiores para o MI na Figura VI. 14, nota-se que o modelo tenta acompanhar a mudança de nível da propriedade.

### VI.3 Conclusão

De acordo com as estimativa dos parâmetros no Capítulo V e com os resultados apresentados para os diferentes conjuntos no capítulo presente pode-se concluir que o modelo apresenta um bom ajuste, e conseguindo prever tendências e operar sob diferentes condições de operação.

## **Capítulo VII – Modelo com micromistura**

### **VII.1 Introdução**

Um dos principais critérios para boas aplicações do polietileno de baixa densidade (LDPE - *Low Density PolyEthylene*) e do copolímero é sua uniformidade. Essa propriedade depende principalmente da DPM (Distribuição do Peso Molecular) das cadeias poliméricas do produto final. O índice de polidispersidade, que relaciona o peso médio e o peso molecular médio, é uma medida da largura da distribuição do peso molecular. Baixos valores para o índice de polidispersidade representam um polímero bem fracionado, ou seja, apresenta uma boa uniformidade do polímero como produto final.

Estudos desenvolvidos por Kallapure e Fox (1999) mostram que a mistura não adequada de iniciadores e monômero reduz a conversão de monômero e aumenta o índice de polidispersidade. Naquele trabalho, nota-se também que efeitos de mistura podem causar pontos quentes e afetar a estabilidade do reator.

Baseando-se nessas considerações, conclui-se extremamente necessária a realização de estudos sobre o efeito da micromistura (mistura de nível molecular) em reações de polimerização de eteno, afim de aumentar a qualidade do produto final.

Além disso, uma mistura pouco uniforme propicia a formação de sítios quentes que contribuem para a decomposição do etileno e podem induzir aos descontrole da temperatura do reator.

Kolhapure e Fox (1999) desenvolveram um modelo para um reator tubular de polimerização de LDPE, via radicais livres, para analisar os efeitos de micromistura e é com base neste modelo, que apresenta-se no tópico VII.2, algumas considerações sobre esse processo.

### **VII.2 Modelo com micromistura**

Reatores tubulares são responsáveis pela metade da produção de LPDE e são de interesse especial pelas indústrias por sua simplicidade e seu custo de operação relativamente baixo.

A modelagem e a precisão da simulação da performance desse tipo de reator é particularmente complicada, uma vez que envolve a simulação de vários processos físicos e suas interações com fluxos turbulentos em seu segmento, resultando uma cinética complicada. Além de ser a parte de mais difícil quantificação, ainda impõe severas restrições na simulação dos fluxos por causa das limitações dos recursos computacionais. (Fox, 1996).

Uma mistura carente em algumas áreas de reação cria ambientes distintos no reator com diferentes concentrações, as quais podem resultar em razões de reação de polimerização completamente diferentes originando sítios aquecidos, podendo afetar a produtividade do reator e a qualidade do produto. (Tsai and Fox, 1996; Zhang et al., 1996).

Além disso, sítios podem causar uma grande variação de temperatura local, o que inicia a decomposição do etileno e eventualmente leva ao descontrole da temperatura do reator (Zhang et al., 1996).

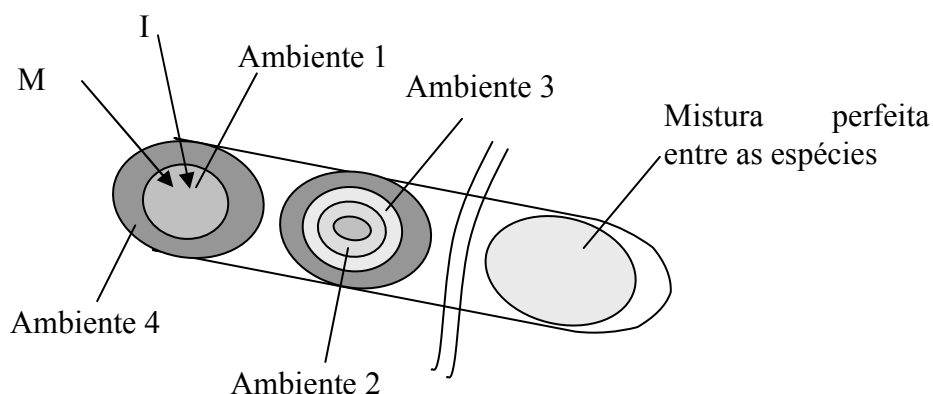
Um reator tubular para polimerização de LPDE é tipicamente separado em três zonas:

- zona de pré-aquecimento: usada para aumentar a temperatura do monômero até a temperatura necessária para o início da reação;
- zona de reação: é injetada uma pequena quantidade de iniciador no começo dessa zona, onde assume o completo desenvolvimento de fluxo turbulento. Este é assumido como não afetado pelo fluxo e pela temperatura do relativamente pequeno iniciador injetado na primeira zona, além disso, são colocados outros pontos para injeção de iniciador ao longo do reator a fim de se tomar vantagem das diferentes zonas ao longo do mesmo e conseqüentemente aumentar o seu rendimento;
- zona de esfriamento: é a zona em que ocorre queda da temperatura e obtém-se então o produto final.

Tendências mais recentes a respeito desse tipo de modelagem mostram a combinação dos modelos de micromisturas Lagrangeanos e o modelo CDF (Computational Fluid Dynamics – Flúido Dinâmica Computacional) Eulerianos, os quais oferecem uma descrição de micromistura com fluxo de reação turbulenta, significativamente mais poderosa e uma boa aproximação. (Fox, 1998). O modelo Lagrangeano ignora a distribuição espacial de concentração e o Euleriano é muito pesado no quesito computacional.

No trabalho de Kolhapure e Fox (1999) é aplicado um modelo CDF de micromistura multi-ambiente na zona de reação para estudar o efeito que uma mistura pobre entre o iniciador e o monômero pode causar. O conceito para esses ambientes é explicado na figura VII.1 usando a representação esquemática para um reator tubular.

Um fluxo turbulento contendo monômero ( $M$ ) puro, alimenta o final da zona de pré-aquecimento, ponto em que o iniciador ( $I$ ) é injetado numa área pequena, e conseqüentemente se mistura ao monômero. O ambiente 1 representa o escalar em que o monômero e o iniciador estão inicialmente se misturando, e no ambiente 4, essa mistura ainda não começou a ocorrer. Assim que esses ambientes vão se movendo ao longo do reator, vão diminuindo de tamanho e gerando outros como os ambientes 2 e 3, que apresentam grau de interação ainda maior.



**Figura VII.1:** Representação esquemática de ambientes ao longo de um reator tubular para LPDE.

O volume de controle para o escalar  $S_\alpha^{(n)}$  no ambiente  $n$  é definido por

$$s_\alpha^{(n)} = p_n \cdot \phi_\alpha^{(n)}. \quad (\text{VII.1})$$

Sendo  $p_n$  a fração de volume no ambiente  $n$  e  $\phi_\alpha^{(n)}$  a entalpia do ambiente  $n$ .

As equações para o modelo de micromistura multi-ambientes são dadas em termo do balanço das equações para a fração de volume e o volume de controle.

Na forma adimensional, as equações do modelo são dadas por:

$$\frac{\partial p_n}{\partial t^*} + \langle u_z \rangle^* \cdot \frac{\partial p_n}{\partial z^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left( \Gamma_T^* \cdot \frac{\partial p_n}{\partial z^*} \right) + G_n^*(p), \quad (\text{VII.2})$$

$$\frac{\partial S_\alpha^{(n)}}{\partial t^*} + \langle u_z \rangle^* \cdot \frac{\partial S_\alpha^{(n)}}{\partial z^*} = \frac{\partial}{\partial z^*} \left( \Gamma_T^* \cdot \frac{S_\alpha^{(n)}}{\partial z^*} \right) + M_\alpha^{*(n)}(p, s^{(n)}) + p_n \cdot S_\alpha^{(n)}(\phi^{(n)}). \quad (\text{VII.3})$$

Sendo os parâmetros adimensionais dados na tabela VII.1.

**Tabela VII.1:** Parâmetros adimensionais

|                                |                                           |
|--------------------------------|-------------------------------------------|
| $z^* = \frac{z}{L_u}$          | $t^* = \frac{t}{\tau_u}$                  |
| $\langle u_z \rangle^* = 8165$ | $\Gamma_T^* = 0,129$                      |
| $G_n^* = \tau_u G_n$           | $M_\alpha^{*(n)} = \tau_u M_\alpha^{(n)}$ |
| $S_\alpha^* = \tau_u S_\alpha$ |                                           |

A forma geral para as funções de micromistura  $G_n(p)$  e  $M_\alpha^{(n)}(p, s^{(n)})$  é dada em termos do fluxo provável  $r_n$  fora do ambiente  $n$ . Baseado na interação entre os quatro ambientes durante a mistura, as funções de micromistura são expressas como:

$$G_1 = -r_1 \quad (\text{VII.4})$$

$$G_2 = r_1 - r_2 + r_3 \quad (\text{VII.5})$$

$$G_3 = r_2 - r_3 + r_4 \quad (\text{VII.6})$$

$$G_4 = -r_4 \quad (\text{VII.7})$$

$$M_\alpha^{(1)} = -r_1 \cdot \phi_\alpha^{(1)} \quad (\text{VII.8})$$

$$M_\alpha^{(2)} = r_1 \cdot \phi_\alpha^{(1)} - r_2 \cdot \phi_\alpha^{(2)} + r_3 \cdot \phi_\alpha^{(3)} \quad (\text{VII.9})$$

$$M_\alpha^{(3)} = r_2 \cdot \phi_\alpha^{(2)} - r_3 \cdot \phi_\alpha^{(3)} + r_4 \cdot \phi_\alpha^{(4)} \quad (\text{VII.10})$$

$$M_\alpha^{(4)} = -r_4 \cdot \phi_\alpha^{(4)} \quad (\text{VII.11})$$

com

$$r_1 = 2\gamma \cdot (1 - p_1) \cdot p_1 \quad (\text{VII.12})$$

$$r_2 = 2\gamma \cdot p_2 \quad (\text{VII.13})$$

$$r_3 = 2\gamma \cdot p_3 \quad (\text{VII.14})$$

$$r_4 = 2\gamma \cdot (1 - p_4) \cdot p_4 \quad (\text{VII.15})$$

O fenômeno de micromistura dentro do reator é quantificado usando-se a variação axial das frações de volume, as quais são obtidas resolvendo-se a equação (VII.4). A taxa de mistura entre os ambientes é decidida pelos fluxos prováveis, que são funções do parâmetro de mistura turbulenta:

$$\gamma = \frac{C_\phi \varepsilon}{k} \quad (\text{VII.16})$$

As equações governantes para o transporte de reagentes escalares em fluxo de fluidos com densidade constante podem ser escritos para um esquema cinético simplificado como

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{ji}}{\partial x_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{VII.17})$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial t} = u_j \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j} = D_{\phi_k} \nabla^2 \phi_k + S_{\phi_k}(\phi) \quad (\text{VII.18})$$

com  $\phi_k = \phi_I, \phi_M, \phi_R, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, T$ .

$$\nabla \cdot u = 0, \quad (\text{VII.19})$$

Sendo o tensor viscosidade definido por:

$$\tau_{ij} = \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{VII.20})$$

Em que  $u_i$  é a velocidade do fluido,  $p$  é a pressão,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $\phi_k$  são as variáveis escalares carregados pelo fluido (ou seja, concentrações molares, momentos de DPM e temperatura),  $D_{\phi_k}$  é a difusividade de  $\phi_k$  e  $S_{\phi_k}(\phi)$  é termo químico homogêneo produzido que será discutido posteriormente.

Num código CFD, as equações de (VII.17) a (VII.19) são raramente resolvidas diretamente. Em vez disso, a Média de Reynolds é aplicada para decompor:

$$u_i = \langle u_i \rangle + u_i' \quad (\text{VII.21})$$

e

$$\phi_k = \langle \phi_k \rangle + \phi_k' \quad (\text{VII.22})$$

No presente trabalho, para Média de Reynolds, a equação do momento no estado estacionário é fechada, usando o modelo  $k - \varepsilon$ . As equações para o modelo final para velocidade média  $\langle u_i \rangle$ , energia cinética turbulenta  $k$  e a taxa de dissipação  $\varepsilon$  são

$$\frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_i} = 0, \quad (\text{VII.23})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle u_i \rangle + \frac{\partial}{\partial x_j} (\langle u_i \rangle \langle u_j \rangle) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \nu \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} \langle u_i' u_j' \rangle, \quad (\text{VII.24})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} k + \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle u_i \rangle k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\nu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k - \varepsilon, \quad (\text{VII.25})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle u_i \rangle \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_1 \frac{\varepsilon}{k} - G_k - C_2 \frac{\varepsilon^2}{k}. \quad (\text{VII.26})$$

com

$$\langle u_i' u_j' \rangle = \frac{2}{3} k \delta_{ij} - \nu_t \left( \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right), \quad (\text{VII.27})$$

$$G_k = \nu_t \left( \frac{\partial \langle u_i \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \langle u_j \rangle}{\partial x_i}. \quad (\text{VII.28})$$

E a velocidade turbulenta é definida por:

$$v_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{VII.29})$$

As equações do modelo  $k - \varepsilon$  são resolvidas juntamente com as condições anisotrópicas do fluxo na camada de limite (Launder e Spalding, 1974, segundo Tsai e Fox, 1996).

As equações para escalares obedecem:

$$\frac{\partial \langle \phi_k \rangle}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \langle \phi_k \rangle}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_j} \langle u'_i \phi_k \rangle + D_{\phi_k} \frac{\partial^2 \langle \phi_k \rangle}{\partial x_i \partial x_j} + \langle S_{\phi_k}(\phi) \rangle \quad (\text{VII.30})$$

Nesta expressão, o termo de fluxo turbulento  $\langle u'_i \phi_k \rangle$  é dada usando-se a suposição do gradiente de difusão

$$\langle u'_i \phi_k \rangle = -\Gamma_T \frac{\partial \langle \phi_k \rangle}{\partial x_j} \quad (\text{VII.31})$$

Para esta equação a isotropia local é representada pelo uso do coeficiente escalar  $\Gamma_T$ . Num modelo mais geral,  $\Gamma_T$  pode ser tratado como um tensor. Na maioria dos códigos CFD,  $\Gamma_T$  é modelado por  $\frac{C_\mu (k^2 \varepsilon)}{\sigma_\phi}$ , o qual se assemelha ao modelo para a velocidade turbulenta (equação VII.29), em que  $\sigma_\phi$  é o número turbulento de Schmidt.

Para resolver a equação (VII.31) o termo aberto da reação química precisa ser expresso em termos das médias das variáveis escalares. Para obter a equação de evolução para a concentração média do iniciador  $\langle \phi_i \rangle$ , o seguinte termo, precisa ser fechado.

$$\langle S_{\phi_i}(\phi) \rangle = \langle k_d(T) \phi_i \rangle \quad (\text{VII.32})$$

Como  $k_d$  é uma função da temperatura, o que é também uma quantidade turbulenta, para resolver  $\langle \phi_I \rangle$ ,  $\langle S_{\phi_I}(\phi) \rangle$  deve ser expresso em termo de  $k_d(\langle T \rangle)$  e  $\phi_I$ :

$$\langle k_d(T) \phi_I \rangle = k_d(\langle T \rangle) \langle \phi_I \rangle \quad (\text{VII.33})$$

Outra dificuldade em escolher a equação (VII.28) é a escolha da escala de tempo da micromistura. Por exemplo, a taxa de decaimento para uma variação escalar inerte pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \langle \phi'^2 \rangle}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \langle \phi'^2 \rangle}{\partial x_j} = - \frac{\partial}{\partial x_j} \langle u'_j \phi'^2 \rangle - 2 \langle u'_j \phi \rangle \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial x_j} - 2 \left\langle D_\phi \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \right\rangle \quad (\text{VII.34})$$

O termo de fluxo turbulento  $\langle u'_j \phi'^2 \rangle$  é novamente fechado usando-se a suposição de gradiente de difusão. A suposição atual invoca o modelo “eddy breakup”

$$2 \left\langle D_\phi \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \frac{\partial \phi'}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{C_\phi}{\tau_\phi} \langle \phi'^2 \rangle \quad (\text{VII.35})$$

Em que  $C_\phi$  é um modelo constante e  $\tau_\phi$  se refere ao tempo de micromistura. O tempo de micromistura deve ser relacionado às escalas de tempo turbulento. As escalas de tempo turbulento normalmente utilizadas são  $\frac{k}{\varepsilon}$ ,  $\left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}$  e

$\frac{d}{\sqrt{k}}$ . A primeira é usada quando a mistura escalar é dominada por um movimento em larga escala, a segunda é usada quando a mistura escalar é gerada por movimentos em pequena escala e a última é comumente usada para fluxos inteiramente desenvolvidos na tubulação. Um modelo completo deve também incluir efeitos do não equilíbrio.

A escala de tempo de micromistura é geralmente incluída nos modelos de mistura de LDPE pela introdução de um tempo de mistura constante, que deve ser ajustado de acordo com diferentes condições de operação. Infelizmente, à medida que modelos se aproximam da realidade, resultam numa pequena introspecção nas interações entre turbulência e a reação de polimerização. Uma vez mudadas as condições de operação, o tempo de mistura constante pode mudar completamente. O modelo de fluxo pistonado (por exemplo, em Kiparissides et al, 1993) negligencia a micromistura assumindo  $\langle \phi'^2 \rangle = 0$ , assim como a mesomistura, assume-se que o número de Peclet  $\left( \frac{\langle u \rangle L \varepsilon}{k^2} \right)$  é infinito, considerando, portanto, apenas o tempo constante total  $\frac{L}{\langle u \rangle}$ .

No limite do número de Peclet, o fluxo turbulento e os termos de difusão molecular são ignorados, e a equação (VII.30) torna-se:

$$\frac{\partial \langle \phi_k \rangle}{\partial t} + \langle u_j \rangle \frac{\partial \langle \phi_k \rangle}{\partial x_j} = \langle S_{\phi_k}(\phi) \rangle \quad (\text{VII.36})$$

O modelo de fluxo pistonado então segue assumindo-se que,  $\langle u_j \rangle$  é constante e diferente de zero somente na direção do fluxo.

Porém, este modelo torna-se pouco realístico quando ao predizer a eficiência do iniciador pelas escalas de tempo da reação, estas sejam muito menores do que as escalas de tempo de mistura a alta temperatura (ou seja,  $\langle \phi'^2 \rangle \neq 0$ ). Pelo fato do iniciador ser geralmente injetado através de um bocal, a reação pode ser altamente localizada e muito sensível à temperatura. Neste caso, a mistura radial não pode ser descartada.

Outros problemas, similares ao apresentado acima, ocorrem quando utilizado um modelo PDF (*Probability Density Function* – Função de Densidade Provável) presumido que assume um equilíbrio químico praticamente instantâneo, produzem erros significativos quando uma reação química é irreversível ou apresenta uma taxa de reação finita. Sendo o iniciador injetado no reator quando a

temperatura é relativamente baixa, o iniciador e o etileno serão misturados antes da reação química se iniciar. Nesse caso, usando o método PDF presumido, tem-se como resultado uma subpredição da eficiência do iniciador, dando resultados semelhantes ao PFR, que ignora os efeitos da mistura.

Segundo Tsai e Fox (1996), a única técnica que evita esse tipo de problema é o método PDF completo, pois resolve as equações de transporte diretamente, não precisando assumir um equilíbrio químico instantâneo. As equações utilizadas para esse método podem ser encontradas em O'Brien (1980) e Pope (1985). A seguir, são mostradas as equações da formulação final.

A equação para unir a composição PDF,  $f_\phi(\psi; x, t)$  pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial f_\phi}{\partial t} + \rho \langle u_j \rangle \frac{\partial f_\phi}{\partial x_j} + \rho \frac{\partial}{\partial \psi_k} [\rho S_{\phi k}(\psi) f_\phi] = \\ - \rho \frac{\partial}{\partial x_j} \langle u_j \mathfrak{T} \rangle - \frac{\partial}{\partial \psi_k} \left[ \left\langle \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D_{\phi k} \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j} \right) | \psi \right\rangle f_\phi \right] \end{aligned} \quad (\text{VII.37})$$

Com  $\psi$  a composição da fase variável,  $\mathfrak{T}$  a função densidade definida como  $\delta(\phi - \psi)$  (O'Brien, 1980) e o termo na forma  $\langle \dots \rangle$  do lado direito da equação, a condição de expectativa da difusão molecular (Pope, 1985) que é uma função desconhecida de  $\psi$ .

Os termos do lado esquerdo da equação são todos fechados e incluem o transporte pela velocidade e pelas reações químicas. Essa característica traz uma grande vantagem ao método PDF em relação aos métodos CDF.

O primeiro termo do lado direito, representa o transporte em relação a velocidade por flutuações turbulentas, pode ser modelado como:

$$\langle u_j' \mathfrak{T} \rangle = -\Gamma_T \frac{\partial f_\phi}{\partial x_j} \quad (\text{VII.38})$$

O segundo termo, assumindo a difusividade é:

$$\left\langle \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D_{\phi k} \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j} \right) | \psi \right\rangle = \frac{\rho}{2\tau_\phi} C_\phi (\psi_i - \langle \phi_i \rangle) \quad (\text{VII.39})$$

Sendo  $C_\phi$  uma constante empírica e  $\tau_\phi$  a escala de tempo para micromistura. Ambos dependem da escolha do modelo da taxa de mistura.

Por se tornar um problema de solução inviável quando a equação VII.37 aumenta linearmente com o número de reagentes escalares, Tsai e Fox (1996) formulam um conjunto lagrangeano de equações diferenciais estocásticas, que resultam:

$$dx = [\langle u \rangle + \nabla \Gamma_T / \rho]_{x(t)}^{1/2} dt + [2\Gamma_T / \rho]_{x(t)}^{1/2} dW(t) \quad (\text{VII.40})$$

Em que o subscrito  $x(t)$  indica a localização espacial onde o coeficiente é calculado.

Usando uma simulação Monte Carlo,  $dW(t)$  é aproximado por

$$dW(t) = \xi (\Delta t)^{1/2} \quad (\text{VII.41})$$

sendo  $\xi$  um vetor padrão normalizado. Da mesma forma, os valores escalares em uma partícula obedecem a:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{1}{2\tau_\phi} C_\phi (\psi_i - \langle \phi_i \rangle)_{x(t)} + S_{\phi k}(\psi) \quad (\text{VII.42})$$

Pode-se notar que o termo da micromistura  $\tau_\phi$  também será dado em função da localização da partícula  $x(t)$ , aproximando as equações VII.41 e VII.42.

### **VII. 3 Conclusão**

De acordo com os modelos apresentados anteriormente é possível comprovar que a presença de mecanismos de cadeias de transferência e de micromistura resultam um produto de qualidade superior aos produzidos sem esses mecanismos. Concluindo-se que, como esperado, a influência da micromistura é muito grande no aspecto de qualidade final do produto.

## **CAPÍTULO VIII – Considerações Finais**

O trabalho apresentado iniciou-se desenvolvendo um estudo sobre os conceitos fundamentais e processos de polimerização, e mais especificamente, de polimerização de eteno, uma revisão sobre a cinética de polimerização de eteno com metais de transição e do comportamento de mistura em reatores tubulares não ideais e uma pequena revisão sobre o método de solução matemática utilizado na solução do problema (colocação ortogonal e volumes finitos).

O modelo cinético apresentado foi baseado no processo de operação da Politen SA que forneceu dados técnicos de grande importância para o desenvolvimento do trabalho. É apresentado no Capítulo III. São apresentadas as reações, e suas respectivas equações envolvidas na polimerização do etileno.

Após balanço de massa e de energia e equacionamento das reações envolvidas, foi desenvolvido um modelo para o qual foram estimados parâmetros, que quando utilizados para diferentes conjunto de dados mostraram uma excelente convergência.

As equações apresentadas para o modelo com micromistura não foram implementadas, portanto os resultados apresentados fazem referência ao software do modelo sem micromistura. As equações foram discretizadas e o método numérico utilizado foi o de colocação ortogonal. Foram pesquisados possíveis erros na discretização e na escolha do método numérico, assim como possíveis erros de implementação computacional e para o modelo sem micromistura foram obtidos resultados muito satisfatórios.

A simulação de processos químicos com modelos matemáticos bem ajustados são extremamente úteis no sentido de que são eficientes para redução de custos quando se pensa na possibilidade de se dispensar longos testes em plantas industriais e em plantas pilotos.

No presente trabalho, foi possível desenvolver as etapas acima enunciadas e a partir delas, houve a validação do processo de polimerização sem a micromistura. Por problemas de convergência, o modelo com micromistura ainda

não pode ser validado, porém, um trabalho rigoroso vem sendo empregado na busca de possíveis erros de modelagem ou de implementação.

Os parâmetros foram estimados utilizando-se primeiramente as variáveis de produção, fornecidas pela Politeo SA. Todas as variáveis, com exceção das constantes físicas do SE, foram estimadas em uma terceira etapa, não apresentando diferenças significativas. As constantes estimadas foram então utilizadas para avaliar a qualidade do ajuste do modelo.

Pode-se observar que a temperatura ao longo do reator CSTR antes do ajuste dos parâmetros indicava um erro grande em relação aos dados experimentais. Com a estimação dos parâmetros esse desvio foi reduzido, aproximando a resposta do modelo aos dados experimentais, como se desejava.

O modelo foi capaz de prever tendências, como por exemplo, do aumento de temperatura na saída do CSTR, demonstrando, portanto, seu caráter dinâmico. O progresso alcançado pelo ajuste dos parâmetros e a capacidade de operar sob diferentes condições de operação dão credibilidade ao modelo, podendo-se concluir que foram atingidos os objetivos essenciais do projeto.

## IX – Bibliografia

- AGRAWAL, S.; HAN, C. D. Analysis of High Pressure Polyethylene Tubular Reactor with Axial Mixing. **AIChE Journal**, v. 21, n. 3, p. 449-465, maio 1975.
- BRANDOLIN, A.; CAPIATI, N. J.; FARBER, J. N.; VALLES, E. M. Mathematical Model for High-Pressure Tubular Reactor for Ethylene Polymerization. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 784-790, 1998.
- CARVALHO, A B.; GLOOR, P. E.; HAMIELEC, A E. A kinetic mathematical model for heterogeneous Ziegler-Natta copolymerization. **Polymer**, v. 30, p. 280-296, fev. 1989.
- CHARPENTIER, P. A.; ZHU, S.; HAMIELEC, A. E.; BROOK, M. A. Continuous Solution Polymerization of Ethylene Using Metallocene Catalyst System, Zirconocene Dichloride/Methylaluminoxane/Trimethylaluminum. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, p. 5074-5082, 1997.
- CHOI, K.Y. RAY, W.H. Recent Developments in Transition Metal Catalyzed Olefin Polymerization - A Survey. I. Ethylene Polymerization. **JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys.**, C25(1), pp. 1-55, 1985a.
- CHOI, K. Y.; RAY, W. H. The Dynamic Behaviour of Fluidized Bed Reactors for Solid Catalyzed Gas Phase Olefin polymerization. **Chem. Eng. Sci.**, v. 40, n. 12, p. 2261-2279, 1985b.
- COUTINHO, F.M. B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. de. Polyethylene: main types, properties and applications. **Polímeros**, São Carlos, vol.13, no.1, p.01-13, ISSN 0104-1428, jan./mar. 2003.

COZEWITH, C. Transient Response of Continuous-Flow Stirred-Tank Polymerization Reactors. **AIChE Journal**, v. 34, n. 2, p. 272-282, fev. 1988.

CUNHA, F. O. V.; Forte, M. C.; ZACCA, J. J. Avaliação do desempenho de catalisadores híbridos Ziegler-Natta / Metalloceno na homo- e copolimerização do etileno. **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 122-129, 2000.

CUNHA F. O.; FORTE, M. M. C.; SANTOS, J. H. Z.; ZACCA, J. J. Ethylene and 1-butene copolymerization catalyzed by Ziegler-Natta/Metallocene hybrid catalyst through a  $2^3$  factorial experimental design. **Polymer**, v. 44, p. 1377-1384, 2003.

DOTSON, N. A.; GALVAN, R.; LAURENCE, R. L.; TIRRELL, M. **Polymerization Process Modeling**. 1. ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1996. 371 p. ISBN 1560816937.

ELIÇABE, G. E.; MEIRA, G. R. Estimation and control in polymerization reactors. A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 28, n. 3, p. 121-135, 1988;

EMBIRUÇU, M.; LATADO, A.; CAILLEAUX, J.; OLIVEIRA, R. F. Effect of Operation Conditions Upon the MWD of LPE Produced in Tubular. **ENPROMER – II Congresso de Engenharia de Processo do Mercosul**, 1999.

EMBIRUÇU, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Continuous Soluble Ziegler-Natta Ethylene Polymerizations in Reactor Trains. I. Mathematical Modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1574-1590, jan. 2000.

FERNANDES, F.A.N; LONA, L.M.F. **Introdução à modelagem de sistemas de polimerização**. 1.ed. Campinas, 2002. 116p.

GALVAN, R.; TIRRELL, M. Distribution Predictions for Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization using a Two-site Model. **Chem. Eng. Sci.**, v. 41, n. 9, p. 2385-2393, 1986.

JARDINI, A. L.; SCARPARO, M. A. F. ; MARINHO, G. ; SALLES, D. ; ALLEN, S. D. . New infrared stereolithography in thermosensitive resins using CO<sub>2</sub> laser. **Spie**, Washington, v. 3933, p. 396-403, 2000.

KAROL, F. J. The Polyethylene Revolution. **Chemtec**, p. 222-228, abril 1983.

KIM, K. J.; CHOI, K. Y. Continuous Olefin Copolymerization with Soluble Ziegler-Natta Catalysts. **AIChE Journal**, v. 37, n. 8, p. 1255-1260, agost. 1991.

KISSIN, K. V.; LAVROV, V. A.; ROMANIKHIN, V. B.; SMIRNOV, P. A. **J. Appl. Chem.**, v. 59, p. 2307, 1986.

KIPARISSIDES, C. Polymerization Reactor Modelling: A Review of Recent Developments and Future Directions. **Chem. Eng. Sci.**, v. 51, n. 10, p. 1637-1659, 1996.

KOLHAPURE, N. H.; FOX, R. O. CFD analysis of micromixing effects on polymerization in tubular low-density polyethylene reactors. **Chem. Eng. Sci.**, v. 54, p. 3233-3242, 1999.

McGREAVY, C. **Polymer Reactor Engineering**. 1. ed. EUA e Canadá: VCH Publishers, 1994. 236 p. ISBN 1560815957.

OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION. TODD, W. G.; GRIMM, P. A.; DAWS, J. C. **Process for Producing Polyethylene**. EP0621288A2, 26 Nov. 1994. 21 Abril 1994.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. Março 1997. 198 f. Apostila de Curso – Programa de Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PONTES, K.V. **Simulação, Modelagem e Análise de Reator de Polimerização de Eteno em Solução usando Catalisador Ziegler-Natta**. Dissertação de Mestrado. FEQ, Unicamp. Campinas, 2005.

SCHORK, F. J.; DESHPANDE, P. B.; LEFFEW, K. W. **Control of Polymerization Reactors**. New York: Copyright, 1993. 355 p. ISBN 082479043.

RAY, W. H. Modelling of Addition Polymerization Process-Free Radical, Ionic, Group Transfer and Ziegler-Natta Kinetics. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 69, p. 626.

RAY, W.H. Current Problems in Polymerization Reaction Engineering, ACS Symposium Series, **American Chemical Society**, Washington D.C., nº 226, pp. 101-133, 1983b.

SCHORK, F.J.; DESHPANDE, P.B.; LEFFEW, K.W. **Control of Polymerization Reactors**. New York, Copyright, 355 p. ISBN 082479043, 1993.

- TAIT, P., J. T.; WANG, S. Studies on the polymerization of propylene using high-activity Ziegler-Natta catalysts .1. Kinetic-models for rate decay in Ziegler-Natta polymerization. **British Polymer Journal**, v. 20, p. 499-508, 1988.
- TSAI, K.; FOX, R.O. PDF Modeling of Turbulent-Mixing Effects on Initiator Efficiency in a Tubular LDPE Reactor. **AIChE Journal**, V.42, p. 2926, 1996.
- USAMI, T.; YUKITAKA, G.; TAKAYAMA, S. Generation Mechanism of Short-Chain Branching Distribution in Linear Low-Density Polyethylenes. **Macromolecules**, v. 19, p. 2722-2726, 1986.
- VILLERMAUX, J.; LORENZINI, P.; BERTRAND, P.; GREFE, J. L. Modeling of Polymerization of Ethylene by Ziegler-Natta Catalysis. In: Polymer Reaction Engineering: Proceedings of the Third Berlin International Workshop on the Polymer Reaction Engineering, 1989, Berlin. **Anais...** New York: VCH, 1989. p. 350-371.
- WANG, W.; YAN, D.; Zhu, S.; HAMIELEC, A. E. Kinetics of Long Chain branching in Continuous Solution Polymerization of Ethylene Using Constrained Geometry Metallocene. **Macromolecules**, v. 31, p. 8677-8683, 1998.
- YIANNIOULAKIS, H.; YIAGOPOULOS, A.; PLADIS, P.; KIPARISSIDES, C. Comprehensive Dynamic Model for the calculation of the Molecular Weight and Long Chain Branching Distributions in Metallocene-Catalyzed Ethylene Polymerization Reactors. **Macromolecules**, v. 33, p. 2757-2766, 2000.
- ZHANG, S. X.; RAY, W. H. Modeling of Imperfect Mixing and its Effects on Polymer Properties. **AIChE Journal**, v. 43, n. 5, p. 1265-1277, maio 1997.