



ANÁLISE DE BIFURCAÇÕES DE PROBLEMAS DE MICROMISTURA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Bruno Francisco Oechsler

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Março de 2012

ANÁLISE DE BIFURCAÇÕES DE PROBLEMAS DE MICROMISTURA EM
REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Bruno Francisco Oechsler

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof^a. Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

Prof. Luís Cláudio Oliveira Lopes, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Oechsler, Bruno Francisco

Análise de Bifurcações de Problemas de Micromistura em Reatores de Polimerização em Solução / Bruno Francisco Oechsler. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXI, 148 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 141-148.

1. Problemas de Micromistura. 2. Polimerização em Solução. 3. Análise de Bifurcações. I. Melo Jr., Príamo Albuquerque *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Da Perfeição da Vida
Por que prender a vida em conceitos e
normas?
O Belo e o Feio... O Bom e o Mau... Dor e
prazer...
Tudo, afinal, são formas
E não degraus do Ser!”*

Mário Quintana

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida e por me permitir entender que a paz que tanto necessito só provém de ti...

“(...) Pra longe eu naveguei

Não vejo mais o cais

Só Deus e eu agora (...)”

(Padre Marcelo Rossi)

A minha querida mãe, por não desistir de mim...

“(...) Por ela esse amor infinito

O amor mais bonito

É assim nosso amor sem limite

O maior e mais forte que existe (...)”

(Roberto Carlos)

Ao meu querido pai, a quem gostaria de dizer mais...

“(...) Pai

Eu não faço questão de ser tudo

Só não quero e não vou ficar mudo

Pra falar de amor pra você (...)”

(Fábio Júnior)

Aos meus amados irmãos... Sinto-me feliz ao vê-los crescendo com sabedoria...

“(...) Vai, sem pensar nos limites dos teus sonhos

Vai... Deixa rolar, que o nosso amor sabe o rumo (...)”

(Paula Fernandes)

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores José Carlos e Príamo pelos valiosos ensinamentos, paciência e confiança depositada em meu trabalho...

Aos meus queridos tios e primos pelo acolhimento e carinho neste período de mestrado...

A todos os professores da Universidade Regional de Blumenau, em especial aos professores Sávio Leandro Bertoli e Laércio Ender pelo incentivo e apoio à minha vinda a COPPE...

A todos os professores e funcionários do Programa de Engenharia Química da COPPE. Aos funcionários da biblioteca, em especial a Daniele pela atenção e auxílio na busca de artigos científicos...

Aos meus estimados amigos de mestrado e boemia: Thiago, Fernanda, Natália, Ilana e Bernardo, cuja amizade é essencial para mim, sobretudo nos momentos mais difíceis...

Às minhas queridas amigas de mestrado Juliana e Priscila... Sentirei saudades dos nossos almoços, cafés, risadas, dificuldades compartilhadas e momentos de estudos... Aos demais amigos da turma de mestrado do ano de 2010, que aqui não mencionei...

Aos companheiros do LMSCP pelas valiosas sugestões e auxílio... Em especial ao Eduardo Lemos (“Monstro”) pelos momentos enriquecedores de discussão acerca do Método da Colocação Ortogonal e ao Cauê (“Seu Coruja”) pelo auxílio com o Linux...

Não poderia também deixar de mencionar: João, André, Kese, Fabrício, Keila, Isaías, Ícaro, Carlos, Paulinha, Carol, Júlio, William e Thiago, uma galera fantástica com quem pude conviver e adquirir preciosos conhecimentos...

A CAPES pelo financiamento deste trabalho...

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DE BIFURCAÇÕES DE PROBLEMAS DE MICROMISTURA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Bruno Francisco Oechsler

Março/2012

Orientadores: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

O grau de mistura em reatores de polimerização em solução é influenciado por vários fatores que afetam o desempenho do reator. Nenhum estudo prévio para este sistema específico abordou os efeitos da mistura não ideal sobre a dinâmica do reator, descrevendo a mistura da solução polimérica com auxílio de um modelo de micromistura detalhado e rigoroso. Por isso, um modelo de micromistura foi implementado para permitir o estudo de um reator contínuo de polimerização via radicais livres em solução. O modelo dinâmico do reator foi utilizado para realizar uma análise de bifurcação completa do sistema, dando atenção especial ao efeito do parâmetro de micromistura no comportamento não-linear do reator. A análise de bifurcação tomando o parâmetro de micromistura como parâmetro de continuação mostrou que múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas são observadas sob condições parcialmente segregadas de micromistura. Estes resultados indicam que o comportamento dinâmico desta classe de reatores é mais complexo do que tem sido mostrado até agora.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

BIFURCATION ANALYSIS OF MICROMIXING PROBLEMS IN SOLUTION
POLYMERIZATION REACTORS

Bruno Francisco Oechsler

March/2012

Advisors: Príamo Albuquerque Melo Jr.

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The degree of mixing in polymerization reactions is influenced by various factors which may affect the reactor performance. No previous study has addressed the effects of non-ideal mixing on the reactor dynamics for this specific system, by describing the mixing of the polymer solution with a rigorous and detailed micromixing model. For this reason, a micromixing model has been implemented to study the continuous free-radical solution polymerization reactor. The dynamic reactor model was used to perform a full bifurcation analysis of this system, paying special attention to the effect of the micromixing parameter on the reactor non-linear behavior. Bifurcation analyses were performed, taking the micromixing parameter as the main continuation parameter. The bifurcation study showed that multiple steady-states and periodic oscillations can be observed under partially segregated micromixing conditions. These results indicate that the dynamic behavior of this class of reactors is far more complex than it has been shown until now.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	1
1.2	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	2
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TEXTO	9
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1	ANÁLISE DE SISTEMAS NÃO-LINEARES	11
2.2	FENÔMENOS NÃO-LINEARES BÁSICOS.....	16
2.2.1	Síntese de Bifurcações Estáticas.....	19
2.2.2	Síntese de Bifurcações Dinâmicas.....	23
2.3	COMENTÁRIOS FINAIS.....	29
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1	ESTADO DA ARTE DA MODELAGEM DE MISTURA IMPERFEITA....	30
3.2	INFLUÊNCIA DE EFEITOS DE MISTURA NA DINÂMICA DE REATORES QUÍMICOS.....	36
3.3	COMENTÁRIOS FINAIS.....	41
4	MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA	42
4.1	MODELAGEM MATEMÁTICA DE EFEITOS DE MICROMISTURA.....	42
4.1.1	Sistema de 1ª Ordem Não isotérmico	50
4.1.2	Sistema de Polimerização em Solução	54
4.2	METODOLOGIA E ABORDAGENS NUMÉRICAS.....	61
4.2.1	Método da Colocação Ortogonal.....	63
4.2.2	Método da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos.....	69
4.2.3	Análise de Estabilidade e Dinâmica Não-Linear.....	74
4.2.4	Análise de Comportamento Dinâmico Complexo.....	76
4.3	COMENTÁRIOS FINAIS.....	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
5.1	SISTEMA DE 1ª ORDEM NÃO ISOTÉRMICO	84
5.1.1	Simulações Dinâmicas.....	85
5.1.2	Análise de Bifurcações	95
5.1.3	Comentários Finais	106
5.2	SISTEMA DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO.....	107
5.2.1	Simulações Dinâmicas.....	108
5.2.2	Análise de Bifurcações	113
5.2.3	Análise Preliminar sobre Oscilações Caóticas	129

5.2.4	Comentários Finais	136
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	138
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2. 1:</i> Planos de fases de algumas estruturas especiais: a) Nó estável; b) Foco estável; c) Ponto de sela.....	16
<i>Figura 2. 2:</i> Princípio do método de predição-correção (SEYDEL, 1994).	18
<i>Figura 2. 3:</i> Fenômeno de ignição-extinção em sistemas de polimerização em solução.	20
<i>Figura 2. 4:</i> Diagrama de bifurcação típico ilustrando múltiplos estados estacionários em reatores contínuos do tipo tanque agitado.	21
<i>Figura 2. 5:</i> Ilustração da bifurcação do tipo cusp no espaço dos parâmetros.....	21
<i>Figura 2. 6:</i> Diagramas de bifurcação de sistemas de polimerização em solução: (a) Iminência de formação de isola ($Km = 5,00$); (b) Isola Estacionária ($Km = 6,52$)....	22
<i>Figura 2. 7:</i> Diagrama de bifurcação ilustrando o nascimento de soluções oscilatórias (a) e representação do ciclo limite no plano de fases (b).	24
<i>Figura 2. 8:</i> Diagrama de bifurcações ilustrando o aparecimento de bifurcações do tipo período infinito.	25
<i>Figura 2. 9:</i> Diagrama de bifurcação ilustrando ramos de órbitas periódicas estáveis e instáveis.	26
<i>Figura 2. 10:</i> Bifurcação do tipo duplicação de período (a) e simulação dinâmica do reator para $Km = 141,0$ (b).	27
<i>Figura 2. 11:</i> Solução dinâmica caótica (a); Atrator estranho no plano de fases (b)....	28
<i>Figura 2. 12:</i> Rota para o caos através de sequências de bifurcações do tipo duplicação de período.	28
<i>Figura 4. 1:</i> Efeitos de micromistura em reatores químicos: (a) Segregação total. (b) Máxima micromistura.	43
<i>Figura 4. 2:</i> Diagrama de bifurcação típico para uma reação de 1ª ordem.	76
<i>Figura 4. 3:</i> Algoritmo utilizado na investigação de dinâmica complexa (RODRIGUES, 2011).	78
<i>Figura 4. 4:</i> Faixas dos parâmetros explorados ao longo das 10^4 iterações, em que cada ponto representa uma condição paramétrica simulada.	79
<i>Figura 4. 5:</i> Diagrama de bifurcação ilustrando sequências de duplicação de período.	80
<i>Figura 4. 6:</i> Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos.	82
<i>Figura 4. 7:</i> Janelas de Estabilidade.....	82

<i>Figura 5. 1:</i> Perfis estacionários para as distribuições de concentrações locais de reagente para diferentes valores do número de Damköhler na condição de segregação total ($N = 8$).....	86
<i>Figura 5. 2:</i> Análise de convergência do perfil estacionário para a distribuição de concentrações locais de reagente ($Da = 1,50$ e $B = 0$).....	87
<i>Figura 5. 3:</i> Perfis estacionários para as distribuições de concentrações locais de reagente para diferentes valores do parâmetro de micromistura ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).....	88
<i>Figura 5. 4:</i> Distribuições contínuas de concentrações locais de reagente obtidas por: (a) Interpolação polinomial de Lagrange; (b) Interpolação do tipo <i>spline</i> cúbica ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).....	89
<i>Figura 5. 5:</i> Avaliação dinâmica das distribuições de concentração local de reagente: (a) Segregação total ($Km = 0$); (b) Micromistura perfeita ($Km = 10$) ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).	90
<i>Figura 5. 6:</i> Avaliação dinâmica da concentração média de reagente para diversos níveis de micromistura em um sistema reacional de 1ª ordem isotérmico ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).....	91
<i>Figura 5. 7:</i> Perfis estacionários para as distribuições das variáveis de estado locais em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	92
<i>Figura 5. 8:</i> Análise de convergência do perfil estacionário para a distribuição das variáveis de estado locais na condição de ausência de micromistura: (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$ e $vc = 1,00$).	93
<i>Figura 5. 9:</i> Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição de segregação total ($Km = 0$): (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	93
<i>Figura 5. 10:</i> Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição da máxima micromistura ($Km = 200$): (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	94

<i>Figura 5. 11:</i> Simulações dinâmicas para as variáveis de estado médias em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	95
<i>Figura 5. 12:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo do reator CSTR: ramo estacionário ($\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$ e $vc = 1,00$).....	96
<i>Figura 5. 13:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: Validação de múltiplos estados estacionários no limite da máxima micromistura ($Da = 0,085$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	97
<i>Figura 5. 14:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: continuação do ponto limite a dois parâmetros. ($\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	98
<i>Figura 5. 15:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: Continuação do parâmetro de micromistura. $Da = 0,081$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$ e $vc = 1,00$ ($N = 18$).	99
<i>Figura 5. 16:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: ramos estacionários para diversos níveis de micromistura. $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	99
<i>Figura 5. 17:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo do reator CSTR: ramo estacionário e órbitas periódicas ($\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$ e $vc = 1,00$).	100
<i>Figura 5. 18:</i> Simulação dinâmica para o modelo do reator CSTR ($Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$ e $vc = 1,00$).	101
<i>Figura 5. 19:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: ramo estacionário e órbitas periódicas. ($Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	102
<i>Figura 5. 20:</i> Simulações dinâmicas para o modelo de micromistura ($Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	103
<i>Figura 5. 21:</i> Comportamento oscilatório para as distribuições de variáveis locais: (a) Concentração Local Adimensional; (b) Temperatura Local Adimensional ($Km = 10,0$, $Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	103
<i>Figura 5. 22:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: continuação do ponto de bifurcação de Hopf a dois parâmetros ($\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$ e $vc = 1,00$ e $N = 18$).	104

<i>Figura 5. 23:</i> Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: ramos estacionários e órbitas periódicas para diversos níveis de micromistura. ($\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $vc = 1,00$ e $N = 18$).	105
<i>Figura 5. 24:</i> Análise de convergência do método de colocação ortogonal na condição de segregação total: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).	109
<i>Figura 5. 25:</i> Análise de convergência do método de colocação ortogonal em elementos finitos na condição de segregação total. (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura Local. $D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$	110
<i>Figura 5. 26:</i> Perfis estacionários para as distribuições das variáveis de estado locais em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).	111
<i>Figura 5. 27:</i> Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição de segregação total ($Km = 0$): (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).	112
<i>Figura 5. 28:</i> Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição de máxima micromistura ($Km = 100$): (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).	112
<i>Figura 5. 29:</i> Simulações dinâmicas para as variáveis de estado médias em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).	113
<i>Figura 5. 30:</i> Diagrama de bifurcação para o sistema de polimerização em reatores CSTR ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$; (a) $\alpha = 0,50$; (b) $\alpha = 0,40$; (c) $\alpha = 0,30$; (d) $\alpha = 0,20$). ..	114
<i>Figura 5. 31:</i> Validação numérica de múltiplos estados estacionários no limite da máxima micromistura ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).	115

<i>Figura 5. 32:</i> Multiplicidade de estados estacionários associados ao grau intermediário de micromistura ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).	116
<i>Figura 5. 33:</i> Análise de convergência para o diagrama de bifurcação: ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$) (a) $N = 10$ e $Nelem = 3$; (b) $N = 15$ e $Nelem = 3$; (c) $N = 18$ e $Nelem = 3$	117
<i>Figura 5. 34:</i> Pontos de bifurcação do tipo Hopf para o sistema de polimerização em reatores CSTR ($A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$): (a) $\alpha = 0,20$; (b) $\alpha = 0,30$; (c) $\alpha = 0,40$; (d) $\alpha = 0,50$	118
<i>Figura 5. 35:</i> Análise de convergência do método de colocação ortogonal em elementos finitos na condição de segregação total. (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).	119
<i>Figura 5. 36:</i> Validação numérica de comportamento oscilatório no limite da máxima micromistura para sistemas de polimerização em solução ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).	120
<i>Figura 5. 37:</i> Simulações dinâmicas para a temperatura média do sistema de polimerização em diversos níveis de micromistura ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).	121
<i>Figura 5. 38:</i> Continuação.	121
<i>Figura 5. 39:</i> Plano de fase do sistema na condição de segregação parcial ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $Km = 10,0$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).	122
<i>Figura 5. 40:</i> Comportamentos oscilatórios para as distribuições de variáveis de estado locais: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $Km = 10,0$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).	123
<i>Figura 5. 41:</i> Diagramas de bifurcação para o sistema de polimerização em solução: efeito do parâmetro D ($A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $Km = 10,0$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).	124

<i>Figura 5. 42:</i> Diagramas de bifurcação para o sistema de polimerização em solução: região do parâmetro D de interesse industrial ($A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$)... 126	126
<i>Figura 5. 43:</i> (a) Desprendimento de isola estacionária ($Km = 5,00$); (b) Isola estacionária ($Km = 6,52$) ($A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$). 127	127
<i>Figura 5. 44:</i> Bifurcações dinâmicas para o sistema de polimerização em solução: região do parâmetro D de interesse industrial ($A = -9,5$, $B1 = 10 - 20$, $\Delta E1 = 9818K$, $\Delta E2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$)... 128	128
<i>Figura 5. 45:</i> Diagrama de bifurcação de órbitas periódicas referente às temperaturas máximas e mínimas do reator ($D = 42,64335$, $A = -9,857529$, $B1 = 3,221852.10 - 20$, $\Delta E1 = 9.341,273K$, $\Delta E2 = 14.604,86K$, $G = -1.261,189K$, $\Lambda = 2,531543$, $\alpha = 0,682316$, $N = 18$ e $Nelem = 4$)..... 130	130
<i>Figura 5. 46:</i> Ampliação da região de bifurcações do tipo duplicação de período ($D = 42,64335$, $A = -9,857529$, $B1 = 3,221852.10 - 20$, $\Delta E1 = 9.341,273K$, $\Delta E2 = 14.604,86K$, $G = -1.261,189K$, $\Lambda = 2,531543$, $\alpha = 0,682316$, $N = 10$ e $Nelem = 3$). 131	131
<i>Figura 5. 47:</i> Diagrama de bifurcação de órbitas periódicas referente às temperaturas mínimas do reator 132	132
<i>Figura 5. 48:</i> Diagrama de bifurcação para as temperaturas mínimas a partir do mapeamento de soluções dinâmicas. 132	132
<i>Figura 5. 49:</i> Ampliação da região caótica do diagrama de bifurcação..... 133	133
<i>Figura 5. 50:</i> Diagrama de bifurcação ilustrando a presença de janelas de estabilidade. 134	134
<i>Figura 5. 51:</i> Diagrama de bifurcação ilustrando a presença de bifurcações de duplicação de período reversa. 134	134
<i>Figura 5. 52:</i> Planos de fases: (a) Período 2 ($Km = 141,0$); (b) Período 4 ($Km = 142,2$); (c) Caos ($Km = 143,4$). 135	135

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2. 1:</i> Propriedades de Estabilidade de Sistemas Localmente Lineares.....	15
<i>Tabela 4. 1:</i> Faixas dos parâmetros físico-químicos para sistemas reais de polimerização via radicais livres em solução (MELO et al., 2001)	63
<i>Tabela 4. 2:</i> Malha multidimensional no espaço de parâmetros	77
<i>Tabela 5. 1:</i> Erros relativos para as variáveis de estado médias estacionárias.....	110
<i>Tabela 5. 2:</i> Erros relativos para as variáveis de estado médias estacionárias.....	119

LISTA DE SÍMBOLOS

Notação utilizada

A_T	Área de transferência de calor do reator	m^2
A	Parâmetro relativo à concentração de iniciador na alimentação	-
A_{ji}	Matriz das diferenciais de 1ª ordem dos polinômios de Lagrange	-
b_m	Parâmetro mássico de micromistura	1/s
b_h	Parâmetro térmico de micromistura	$J/(m^3.K.s)$
B	Calor de reação adimensional	-
B_1	Parâmetro relativo à capacidade de troca térmica	-
$\mathbf{C}^l(\theta, t)$	Vetor de distribuições de concentrações molares locais	mol/L
$\bar{\mathbf{C}}(t)$	Vetor de concentrações molares médias	mol/L
\mathbf{C}_f	Vetor de concentrações molares na alimentação	mol/L
C_p	Capacidade Calorífica do meio reacional	J/mol/K
D	Parâmetro relativo ao tempo de residência	-
Da	Número de Damköehler	-
E_A	Energia de ativação	J/mol
$f(\theta, t)$	Função de distribuição de idades internas	-
f	Fator de eficiência do iniciador	-
G	Parâmetro relativo à medida de exotermicidade da reação	K
$h(\theta, t)$	Termo fonte	-
$\mathbf{h}(t)$	Vetor de variáveis desvio	-
h	Coefficiente de transferência de calor	$J/(m^2.K.s)$
I	Molécula de iniciador	-
\mathbf{J}	Matriz Jacobiana do sistema	-
k_0	Taxa específica de consumo de reagente	1/s
k_m	Parâmetro mássico de micromistura adimensional	-
k_h	Parâmetro térmico de micromistura adimensional	-
K_1	Taxa específica da etapa de iniciação de cadeia	1/s
K_d	Taxa específica da etapa de decomposição do iniciador	1/s

K_{d0}	Fator pré-exponencial de Arrhenius da taxa específica de decomposição do iniciador	1/s
K_p	Taxa específica da etapa de propagação de cadeia	L/mol/s
K_{p0}	Fator pré-exponencial de Arrhenius da taxa específica de propagação de cadeia	L/mol/s
K_t	Taxa específica da etapa de terminação na ausência de efeito-gel	L/mol/s
K'_t	Taxa específica da etapa de terminação com efeito-gel	L/mol/s
K_{tc}	Taxa específica da etapa de terminação por combinação	L/mol/s
K_{td}	Taxa específica da etapa de terminação por desproporcionamento	L/mol/s
$l_i(\varphi)$	Polinômio interpolador de Lagrange em φ de grau N	-
L_i	Tamanho do elemento finito i	-
M	Molécula de monômero	-
m	Concentração adimensional de monômero	-
N	Número de pontos de colocação	-
$Nelem$	Número de elementos finitos	-
P	Molécula de polímero vivo	-
q	Vazão volumétrica	L/s
$\mathbf{R}^l(\mathbf{C}^l, \mathbf{T}^l)$	Vetor de taxas de reação locais	mol/L/s
$\bar{\mathbf{R}}$	Vetor de taxas médias de reação	mol/L/s
R	Constante universal dos gases	J/mol/K
R^*	Molécula de radical livre	-
$T^l(\theta, t)$	Vetor de distribuição de temperaturas locais	K
T_c	Temperatura da camisa de resfriamento	K
$\bar{T}(t)$	Temperatura média do reator	K
T_f	Temperatura de alimentação do reator	K
t	Tempo	S
$u_A^l(\varphi, \xi)$	Distribuição de concentrações locais adimensionais	-
$v^l(\varphi, \xi)$	Distribuição de temperaturas locais adimensionais	-
$V^l(\theta, t)$	Distribuição de volumes locais de elementos fluidos	L
V	Volume do reator	L
\dot{X}	Velocidade dos elementos fluidos no espaço de idades	-

	internas	
x^l	Conversão local de monômero	-
\mathbf{x}	Vetor de variáveis de estado	-
W_i	Pesos da quadratura-numérica	-
\mathbf{w}	Vetores característicos da análise de estabilidade	-
y	Concentração adimensional de iniciador	-

Caracteres gregos

α	Fração volumétrica de monômero na alimentação	-
β	Coefficiente de transferência de calor adimensional	-
γ	Energia de ativação adimensional	-
Γ	Molécula de polímero morto	-
ΔE_d	Energia de ativação da etapa de decomposição do iniciador	J/mol
ΔE_p	Energia de ativação da etapa de propagação de cadeia	J/mol
ΔE_t	Energia de ativação da etapa de terminação de cadeia	J/mol
ΔE_1	Parâmetro relativo à energia de ativação de polimerização	K
ΔE_2	Parâmetro relativo à energia de ativação de composição do iniciador	K
$-\Delta H_r$	Entalpia de reação	J/mol
η_j	Variável normalizada para idade interna no interior de um elemento finito	-
θ	Idade interna	S
$\theta(\varphi)$	Função peso de referência	-
Λ	Parâmetro de efeito-gel	-
λ	Vetor de parâmetros	-
μ	Valores característicos da análise de estabilidade	-
ξ	Tempo adimensional	-
ρ	Massa específica do meio reacional	g/L
τ	Tempo de residência médio	S
φ	Idade interna adimensional	-
$\psi(\theta, t)$	Propriedade extensiva genérica	-

Sobrescritos e Subscritos

A	Espécie química A	-
f	Alimentação	-
i, j	Unidades de monômero no polímero, contadores	-
I	Iniciador	-
l	Propriedade extensiva local	-
M	Monômero	-
p	Polímero	-

Caracteres especiais

[]	Concentração molar	mol/L
—	Propriedade extensiva média	-
*	Ponto de equilíbrio	-

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Resumo: Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução deste trabalho de dissertação de mestrado, assim como os fatores que motivam a realização do mesmo. Apresentam-se também os principais objetivos que norteiam este trabalho.

1.1 MATERIAIS POLIMÉRICOS

Polímeros sintéticos podem ser considerados os materiais do Século XX devido ao papel proeminente que ocupam em nossa sociedade. Entre as forças motrizes que impulsionam o enorme crescimento destes materiais está o fato de que os plásticos são materiais leves, ao contrário de vidros, cerâmicas e metais, possibilitando o seu deslocamento com aumento irrelevante dos custos de transporte e consumo de combustíveis. Além disso, os plásticos podem atuar como excelentes isolantes para eletricidade e calor, abrangendo uma extensa faixa de propriedades mecânicas, permitindo a fabricação de embalagens maleáveis e até fibras mais resistentes que o aço, com fácil processamento (MEYER & KEURENTJES, 2005). Além disso, polímeros são materiais potencialmente recicláveis e reutilizáveis, sendo produzidos por processos que possuem baixo consumo energético, em virtude das reações fortemente exotérmicas que geram parte da energia necessária para a planta industrial. Os processos de fabricação de plásticos são também pouco poluentes, ao contrário da indústria de latas, vidros e cerâmicas que são grandes consumidoras de energia, e da indústria de papel, conhecida pela enorme geração de resíduos e efluentes de difícil tratamento. Portanto, pode-se afirmar que a produção e a utilização de polímeros são bastante benéficas sob o ponto de vista ambiental, pois o saldo ambiental é altamente positivo, apesar do que o senso comum parece acreditar (PINTO, 2007).

O crescimento do volume de produção destes materiais tem ocorrido desde o final da Segunda Guerra Mundial, alcançando um valor atual superior a 120 milhões de toneladas por ano, maior que o da produção de ferro e aço. Isto é parcialmente resultante de novas necessidades, que podem ser mais bem satisfeitas por polímeros, como a produção de dispositivos de segurança do tipo *airbags*, dispositivos para aplicações biomédicas, eletrônicas e implantes. Outro importante aspecto é a substituição de materiais tradicionais. Por exemplo, pode-se citar a substituição do vidro por polímeros na fabricação de bens de consumo, tais como telas de computador, e o uso de materiais plásticos nas aplicações tradicionais do papel, em embalagens, e dos metais, na construção (TRISTAN, 2009).

O consumo *per capita* de resinas poliméricas também tem aumentado, alcançando uma média mundial de aproximadamente 20 kg por habitante no ano 2000 (MEYER & KEURENTJES, 2005). Portanto, o crescimento da indústria de plásticos tem ocorrido paralelamente ao aumento da demanda destes materiais pela população e ao desenvolvimento de novas tecnologias que requerem a utilização de polímeros, em virtude de suas características de resistência e facilidade de processamento.

Como a população do mundo está em expansão e deve-se alcançar uma população de 9 bilhões de pessoas em 2050, espera-se que o crescimento do mercado de plásticos não irá ser interrompido no futuro próximo. Conforme divulgado pelo *Plastics Europe Market Research Group*, o consumo de materiais poliméricos em base *per capita* atingiu a média de aproximadamente 100 kg por habitante por ano nos principais blocos econômicos, incluindo a NAFTA e a Europa Ocidental. O potencial estimado para o crescimento dessas regiões é de aproximadamente 140 kg *per capita* em 2015. A produção brasileira foi de 5,194 milhões de toneladas em 2008, consideravelmente menor que a produção europeia, igual a 61,25 milhões de toneladas em 2008. Por isso, observou-se um aumento da ordem de 33,6% na produção de plásticos no Brasil entre os anos de 2000 e 2009, havendo largo espaço para ampliação do mercado brasileiro de polímeros (DE MATTIA, 2010).

1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Reatores químicos podem ser classificados de várias maneiras. A princípio, a maioria dos sistemas de polimerização pode ser classificada em 3 grupos distintos:

reatores batelada, reatores contínuos do tipo tanque agitado (CSTR) e reatores contínuos tubulares. A modelagem clássica dos reatores do tipo CSTR admite a hipótese de uniformidade completa de concentração e temperatura ao longo do reator. Assim, existe no reator um único nível de concentração e temperatura que, de fato, é também a concentração e temperatura do efluente. A condição necessária para garantir este padrão ideal de mistura é que os elementos fluidos alimentados sejam intimamente misturados com o conteúdo do reator em um intervalo de tempo muito menor que o tempo de residência médio do reator (FROMENT & BISCHOFF, 1979). No entanto, sistemas reais possuem como característica o desvio da não idealidade da mistura, em particular quando as viscosidades são elevadas, como nas soluções poliméricas. Portanto, nesta categoria de reatores distinguem-se os denominados reatores do tipo CSTR segregados e parcialmente segregados.

Analogamente, em reatores tubulares a descrição dos perfis de concentração e temperatura ao longo do reator pode ser realizada a partir de um modelo de fluxo empistonado, no qual todos os elementos fluidos escoam com velocidade uniforme ao longo de linhas de corrente paralelas. Este fluxo perfeitamente ordenado é o único mecanismo de transferência de calor e massa que pode ser contabilizado no modelo do reator de fluxo empistonado (FROMENT & BISCHOFF, 1979). Em outras palavras, este é um caso ideal, no qual há inexistência de mistura na direção axial e a mistura na direção radial é perfeita. Novamente, desvios da não idealidade da mistura são frequentemente encontrados em sistemas reais. Neste caso, a inserção de uma parcela referente a mecanismos difusivos no fluxo axial busca descrever os efeitos de mistura existentes entre os elementos fluidos nessa direção (MELO, 2000). Portanto, surgem nesta categoria de reatores os denominados reatores de dispersão axial.

Reações químicas de interesse industrial, por sua vez, frequentemente seguem mecanismos reacionais complexos e a distribuição de produtos depende da natureza dos padrões de mistura no reator. Em primeiro lugar, processos de polimerização diferem de outros processos químicos em virtude de promoverem a síntese de macromoléculas. Em contraste com os produtos químicos convencionais, que possuem uma composição bem definida, as macromoléculas constituintes de um produto polimérico apresentam uma variedade de tamanhos de cadeia (ou seja, uma distribuição de massas molares distintas). Portanto, reações de polimerização apresentam características físicas incomuns que representam desafios para o projeto e operação do reator (BROOKS, 1997).

Diversos mecanismos cinéticos estão disponíveis para descrever a síntese de macromoléculas e um mesmo monômero pode produzir diferentes polímeros, dependendo do mecanismo de reação selecionado (MELO *et al*, 2003). De modo geral, a síntese de polímeros pode ser efetuada por intermédio de dois mecanismos cinéticos básicos: (i) *polimerização por adição*, no qual moléculas de monômero são individualmente adicionadas a uma cadeia de polímero, que aumenta de tamanho de uma em uma unidade, e (ii) *polimerização por condensação*, na qual as cadeias poliméricas reagem entre si para aumentar de tamanho aos saltos. Os principais polímeros comerciais, como polietileno, poliestireno e polimetacrilato de metila, por exemplo, são normalmente produzidos por polimerização de adição via transferência de radicais livres. Como essas reações apresentam natureza altamente exotérmica, elevadas energias de ativação e apreciável efeito gel, uma das dificuldades inerentes desses processos é a dissipação de calor, sendo necessário cuidadoso controle de temperatura do reator.

Como estratégia industrial para lidar com a alta exotermicidade das reações, a polimerização pode ser conduzida em solução na presença de algum solvente. A utilização do solvente como diluente provoca uma diminuição das taxas de reação e, portanto, menores quantidades de calor são geradas no meio reacional. O uso do solvente também auxilia a agitação, pois a viscosidade da mistura reacional torna-se menor. Desse modo, o controle térmico é facilitado, em comparação com o processo de polimerização em massa, em virtude da menor resistência encontrada aos mecanismos de transferência de calor. No entanto, reações de transferência de cadeia para o solvente podem ocorrer, resultando em materiais de baixa massa molar, caso o solvente seja escolhido sem as considerações apropriadas (ODIAN, 2004).

Reações de polimerização via radicais-livres conduzidas em reatores do tipo tanque agitado desempenham um importante papel no conjunto de processos industriais de polimerização, visto que a maioria dos processos de polimerização via radicais-livres é realizada em reatores do tipo tanque agitado. Por isso, esforços significativos são feitos para o desenvolvimento de processos contínuos eficientes em tanques agitados (MELO *et al*, 2001). Nesse contexto, a fim de projetar e operar os reatores com sucesso torna-se necessário desenvolver modelos matemáticos úteis, capazes de representar os fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo. No âmbito da engenharia de reações poliméricas, um modelo matemático eficiente deve levar em consideração a

cinética de reação química, os efeitos de mistura, as variações nas propriedades físicas e as prováveis variações de temperatura (BROOKS, 1997).

Um dos principais aspectos das reações de polimerização é o acentuado aumento na viscosidade do meio com a conversão de monômero. A viscosidade do meio reacional aumenta várias ordens de magnitude, particularmente durante a polimerização em sistemas homogêneos, tais como a polimerização em massa ou em solução. O aumento da viscosidade influencia fortemente a cinética da reação, bem como os processos de transferência de calor, massa e quantidade de movimento no reator. O aumento de viscosidade resulta em uma diminuição do coeficiente de transferência de calor e, conseqüentemente, a capacidade de resfriamento do reator também diminui. Outros efeitos da elevada viscosidade da massa reacional incluem o aumento da resistência à difusão molecular e à transferência de massa (REICHERT & MORITZ, 1989).

Por causa do aumento da viscosidade, o tempo de mistura necessário para alcançar um grau desejado de homogeneidade aumenta e os graus de macromistura e micromistura são reduzidos. Como consequência, a massa reacional torna-se segregada e a distribuição de tempos de residência no processo contínuo é afetada, em virtude da formação de zonas mortas e de curtos-circuitos em reatores contínuos do tipo tanque agitado. Portanto, a conversão de monômero, o desempenho do reator, a distribuição de massas molares e a qualidade do produto final são diretamente influenciadas por essas variações (REICHERT & MORITZ, 1989).

A mistura adequada dos reagentes é um importante aspecto para polimerizações, tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos. Particularmente, a segregação é um importante fenômeno para descrever o comportamento de polimerizações via radicais-livres, pois indica se a mistura ocorre em nível microscópico ou macroscópico. Embora a hipótese de mistura perfeita pareça adequada em um reator de polimerização em solução, essa hipótese torna-se refutável se pequenas quantidades de solvente ou um meio de suspensão (para formar gotas e evitar a coalescência das gotas suspensas em um meio apropriado) forem adicionados ao meio reacional. Portanto, quanto maior a quantidade de água (meio de dispersão) ou menor a quantidade de solvente presente, menos eficientes são os mecanismos de transferência de massa entre as diferentes zonas do reator (PINTO, 1991).

Na prática, os sistemas de polimerização são parcialmente segregados e o grau de segregação varia com o avanço da polimerização, devido ao aumento da viscosidade

(no caso dos sistemas homogêneos) ou à redução da taxa de coalescência entre as partículas (em sistemas heterogêneos). Portanto, o comportamento real esperado por um reator do tipo tanque contínuo agitado e as propriedades do polímero formado irão apontar entre os extremos do reator de máxima micromistura e o reator de fluido completamente segregado, em que cada elemento fluido mantém sua identidade e comporta-se como um reator batelada individual (REICHERT & MORITZ, 1989).

As reações de polimerização via radicais livres são caracterizadas pela ocorrência de uma cinética química peculiar, já que durante o avanço da reação de polimerização podem-se observar diferentes estágios. No início da reação, observa-se um período em que a taxa de polimerização é nula (inibição) ou lenta (retardação). Isso ocorre devido às baixas concentrações de radicais livres presentes nos sistemas de polimerização, de modo que qualquer impureza presente pode atuar como sequestrante de radicais livres, diminuindo a concentração destes no sistema e, portanto, afetando significativamente a taxa de reação. Em seguida, observa-se um período de comportamento cinético ideal em sistemas diluídos e a baixas conversões, em que a taxa de reação obedece aproximadamente uma cinética de primeira ordem em relação ao monômero (ASUA, 2007).

Em virtude do aumento da viscosidade do sistema com o avanço da reação, as reações elementares constituintes do mecanismo de polimerização passam a ser controladas por efeitos difusivos que afetam tanto a taxa de polimerização como a distribuição de massas molares do polímero obtido. Em alguma conversão intermediária, cuja magnitude depende do monômero e de outros fatores, a taxa de polimerização começa a aumentar. O aumento abrupto da taxa de reação e da conversão leva ao aumento da temperatura, que resulta em maior aumento da taxa de reação e de conversão, e, conseqüentemente um aumento adicional de temperatura do sistema, tornando a operação instável. Este comportamento é conhecido como *efeito gel* ou *efeito Trommsdorff-Norrish*, também conhecido como autoaceleração (ODIAN, 2004).

O efeito gel é atribuído à diminuição da taxa específica de terminação, devido à diminuição da mobilidade translacional das cadeias poliméricas com o aumento da viscosidade do sistema. Este fenômeno afeta significativamente as propriedades do polímero final, uma vez que uma distribuição de massas molares mais larga é obtida. O *efeito vítreo*, por sua vez, está relacionado com a diminuição da taxa específica de propagação causada pela diminuição da mobilidade das moléculas de monômero e de mobilidade segmental das cadeias em crescimento, visto que a reação elementar de

propagação também passa a ser controlada por efeitos difusivos. O efeito vítreo ocorre em polimerizações realizadas em temperaturas abaixo da transição vítrea do polímero. A consequência deste fenômeno é o congelamento da mistura reacional a altas conversões; ou seja, a taxa de polimerização torna-se nula, visto que a temperatura de transição vítrea da mistura reacional torna-se igual à temperatura de polimerização (ACHILIAS & KIPARASSIDES, 1992).

Finalmente, a iniciação química envolve a decomposição molecular do iniciador na forma de radicais ativos primários capazes de iniciar novas cadeias poliméricas. Contudo, devido à proximidade dos radicais gerados, nem todos conseguem reagir com as moléculas de monômero. Este fenômeno é conhecido como *efeito gaiola* (um radical primário formado está inserido em uma “gaiola” formada pelas moléculas vizinhas) e o radical deve difundir através desta “gaiola” para reagir com o monômero. O fator de eficiência, f , do iniciador, busca representar este fenômeno, uma vez que apenas uma parte dos radicais gerados de fato resulta na produção de cadeias poliméricas (ASUA, 2007).

A análise de fenômenos não-lineares no comportamento estacionário e dinâmico de reatores contínuos de polimerização via radicais-livres em solução tem sido amplamente reportada na literatura aberta nas últimas décadas, principalmente devido à elevada exotermia destas reações, que levam estes processos a exibirem comportamentos não-lineares, como múltiplos estados estacionários e oscilações (PAPAVASILIOU & TEYMOUR, 2005).

Nestes sistemas, em virtude do acoplamento termo-cinético nas taxas específicas expressas pela lei de Arrhenius, quando a taxa de polimerização aumenta, a temperatura do sistema aumenta, resultando em um novo aumento da taxa de reação e subsequente diminuição na concentração de monômero. Este efeito, denominado retroalimentação positiva, só se interrompe quando virtualmente todo o monômero disponível é consumido, ocasionando a diminuição da taxa de reação e a consequente diminuição da temperatura do sistema. Todavia, em processos contínuos com adição contínua de reagente, um novo ciclo de retroalimentação se repete. Eventualmente, a disponibilidade de reagente pode se tornar tão grande, que a taxa de reação sofre nova aceleração e os ciclos passam a se repetir indefinidamente (PINTO, 1994).

Outro mecanismo semelhante de retroalimentação ocorre devido à contração do volume reacional com o aumento da massa polimérica no meio, que é mais densa que o monômero. Essa diminuição de volume, por sua vez, causa um aumento relativo das

concentrações de radicais, de modo que um novo aumento nas taxas de reação é observado. Com o aumento da taxa de polimerização, a massa de polímero no sistema reacional aumenta, resultando em contração volumétrica e causando novo mecanismo de retroalimentação positiva. Do mesmo modo, esse efeito é reduzido quando a quantidade de monômero presente no sistema se esgota ou se repete indefinidamente, se houver disponibilidade de monômero (PINTO, 1994).

Um mecanismo adicional de retroalimentação positiva ocorre por causa do efeito gel. Este fenômeno, conforme já discutido, ocasiona um aumento da taxa de polimerização em virtude das taxas de terminação de cadeia serem controladas por efeitos difusivos, devido à alta concentração de polímero que restringe a mobilidade das cadeias vivas, reduzindo a frequência com que estas se encontram, e aumentando, portanto, a concentração de espécies vivas no sistema. Com isso, observa-se um novo aumento da taxa de polimerização, acentuando o efeito gel e repetindo-se o ciclo de retroalimentação positiva (PINTO, 1994).

Estes efeitos não-lineares resultam no aparecimento de instabilidades estáticas e dinâmicas no comportamento do reator. Instabilidades estáticas estão relacionadas a saltos repentinos da temperatura e conversão, de baixos para altos valores ou *vice-versa* (“*ignição*” ou “*extinção*” do reator de polimerização), à medida que varia um parâmetro operacional em um sistema contínuo. Por outro lado, instabilidades dinâmicas dão origem a oscilações (periódicas ou aperiódicas) de temperatura e conversão. Portanto, a análise do comportamento dinâmico de sistemas de polimerização pode ser plenamente justificada, no sentido de que o mapeamento das regiões onde tais instabilidades ocorrem deve ser realizado para evitar a operação ao redor de soluções estacionárias instáveis ou soluções oscilatórias estáveis, fazendo com que o processo seja operado de forma estável (RODRIGUES, 2011).

Contudo, embora a análise de estabilidade seja uma parte essencial das considerações de segurança, a operação do reator em regiões instáveis não é sinônimo de risco à segurança. No senso de controle de processos, muitos reatores de polimerização são postos a operar em regiões instáveis (REICHERT & MORITZ, 1989), visto que a operação estável a baixa conversão e temperatura é desvantajosa do ponto de vista econômico, enquanto que a operação a alta conversão e temperatura representa riscos à segurança em virtude da capacidade de resfriamento limitada e da alta viscosidade do sistema. Portanto, torna-se atraente a operação do reator torna-se num nível intermediário de conversão que pode ser instável (REICHERT & MORITZ,

1989). Além disso, é possível que a operação em condições oscilatórias permita a obtenção de produtos com qualidade superior à do produto obtido a partir de condições estacionárias (PINTO, 1991).

Nenhum estudo prévio para o sistema de polimerização em solução via radicais-livres abordou os efeitos de mistura não ideal sobre o comportamento dinâmico do reator, descrevendo a mistura da solução polimérica com auxílio de um modelo de micromistura detalhado e rigoroso. De modo geral, estudos prévios consideraram micromistura perfeita ou abordaram os problemas de mistura usando modelos compartimentados. Portanto, este trabalho de dissertação de mestrado tem por objetivo central estudar a influência de efeitos de micromistura na análise dinâmica não-linear em reatores de polimerização em solução via radicais-livres do tipo tanque agitado.

Entre os objetivos específicos deste trabalho, enumeram-se: (i) apresentar modelos matemáticos genéricos que sejam capazes de representar o grau de micromistura do sistema entre os limites da máxima micromistura e segregação total; (ii) apresentar modelos matemáticos genéricos para a cinética de reação que sejam capazes de representar qualquer sistema de polimerização em solução via radicais-livres; (iii) investigar a influência de parâmetros de micromistura no aparecimento de fenômenos não-lineares descritos pela teoria de bifurcações e (iv) analisar problemas de bifurcações estáticas e dinâmicas utilizando-se técnicas de continuação paramétrica.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

Este trabalho de dissertação de mestrado apresenta uma análise da influência de efeitos de micromistura na dinâmica não-linear de reatores de polimerização via radicais-livres em solução. A análise de bifurcações constituída por estudos de estabilidade e dinâmica não-linear foi realizada de forma numérica, por intermédio de simulações dinâmicas e técnicas de continuação paramétrica.

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. Este primeiro capítulo mostra a importância e relevância dos plásticos como materiais de engenharia, bem como apresenta os aspectos que motivam a realização deste trabalho, no que tange à análise dinâmica de reatores de polimerização. No Capítulo II, apresentam-se de forma sucinta os fundamentos teóricos relacionados à análise de sistemas não-lineares, com o intuito de permitir a compreensão da metodologia proposta e resultados obtidos.

No Capítulo III apresenta-se a revisão da literatura no campo da modelagem matemática de mistura imperfeita, assim como os principais trabalhos a respeito da influência de efeitos de mistura na análise dinâmica de reatores de polimerização. No Capítulo IV, por sua vez, com base na literatura consultada, apresenta-se um modelo matemático detalhado, oriundo do balanço populacional, capaz de descrever efeitos de micromistura em um reator contínuo do tipo tanque agitado. Neste trabalho, o modelo de micromistura é estendido para lidar com um sistema reacional não isotérmico mais complexo: um reator contínuo de polimerização via radicais-livres em solução. Neste capítulo, apresentam-se ainda as abordagens numéricas apropriadas para a resolução do sistema de equações diferenciais resultante, bem como a metodologia proposta para a investigação de fenômenos não-lineares associados ao grau de segregação do sistema.

No Capítulo V apresentam-se os resultados obtidos e as respectivas discussões dispostos em duas partes. Com o intuito de consolidar a metodologia proposta, avaliou-se inicialmente um sistema reacional não isotérmico com cinética química de primeira ordem. Na segunda parte, por sua vez, apresentam-se os resultados referente a um sistema de polimerização via radicais-livres em solução.

No Capítulo VI são apresentadas as principais conclusões deste trabalho, assim como as sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas utilizadas para a confecção deste trabalho estão dispostas no Capítulo VII.

Finalmente, é importante salientar que as atividades referentes ao desenvolvimento desta dissertação de mestrado foram realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (PEQ/COPPE), pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com orientação dos professores Príamo Albuquerque Melo Jr. e José Carlos Costa da Silva Pinto. Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Resumo: Neste capítulo apresentam-se os fundamentos teóricos básicos a respeito da análise de estabilidade de sistemas não-lineares e das técnicas de continuação paramétrica, fundamentais para a compreensão dos principais fenômenos não-lineares relacionados à análise dinâmica de sistemas pela Teoria de Bifurcações.

2.1 ANÁLISE DE SISTEMAS NÃO-LINEARES

Uma revisão ampla e detalhada sobre fundamentos de análise de estabilidade e dinâmica de sistemas não-lineares pode ser encontrada em SEYDEL (1994). Uma discussão ampla sobre o estado da arte desta linha de pesquisa em sistemas de interesse da Engenharia Química, com particular ênfase nos sistemas de polimerização, pode ser obtida em PINTO (1991), MELO (2000) e RODRIGUES (2011). Em virtude da extensa quantidade de artigos publicados nesta temática, o objetivo deste capítulo é apenas apresentar alguns conceitos básicos da Teoria de Sistemas Dinâmicos Não-lineares, bem como caracterizar os fenômenos não-lineares básicos observados na análise dinâmica destes sistemas.

Como realçado por MELO (2000), a primeira etapa na investigação de comportamento dinâmico não-linear de um sistema consiste no desenvolvimento do respectivo modelo matemático. O modelo matemático é uma representação por intermédio de equações de um sistema físico-químico real, cuja formulação tem origem nas leis físicas, princípios de conservação e observações empíricas. A qualidade do modelo matemático é fundamental, portanto, para explicar eventos passados e prever o comportamento do sistema em condições experimentais ainda não realizadas e/ou observadas. Portanto, a estimação adequada dos parâmetros contidos no modelo matemático é de fundamental importância para a simulação e análise matemática.

Os modelos matemáticos que descrevem os sistemas na Engenharia Química são geralmente descritos por equações de natureza algébrica e/ou diferencial. As equações algébricas são oriundas dos balanços de massa e energia de sistemas ditos *concentrados* (que não apresentam variações espaciais) no estado estacionário e das equações constitutivas como, por exemplo, os modelos termodinâmicos para equilíbrios de fase. Equações diferenciais ordinárias, por sua vez, incluem os balanços transientes de massa e energia dos sistemas ditos *concentrados* e os balanços estacionários de sistemas *distribuídos*. Equações diferenciais parciais aparecem na modelagem dinâmica de sistemas *distribuídos*, nos quais as variáveis de estado apresentam gradientes do tipo espaço-temporais (MELO, 2000).

Um sistema dinâmico pode ser compreendido como a evolução de um campo vetorial \mathbf{x} , que é continuamente deformado por uma função f (SAVI, 2006). Em termos matemáticos, um sistema dinâmico pode ser representado por um sistema de equações diferenciais ordinárias escrito em notação vetorial do tipo:

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{d\mathbf{x}(t)}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}) \quad (E 2. 1)$$

Na Equação (E 2. 1), que descreve um sistema *autônomo*, visto que f não depende explicitamente da variável independente t , \mathbf{x} é o vetor de variáveis de estado enquanto $\boldsymbol{\lambda}$ é o vetor de parâmetros. As soluções $\mathbf{x}(t)$ deste sistema n-dimensional que satisfazem o sistema de equações diferenciais podem ser compreendidas como um conjunto de *trajetórias*, “percorridas por uma partícula em movimento com velocidade $d\mathbf{x}/dt$, partindo-se de uma condição inicial $\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{x}_0$ ” (BOYCE & DIPRIMA, 2010). Estas trajetórias estão confinadas em um *espaço de fase*, enquanto que um plano x_i-x_j (i diferente de j) deste espaço é denominado *plano de fase*.

O conceito de estabilidade é fundamental na análise de sistemas dinâmicos. Para esclarecer este conceito, são de especial interesse os chamados *pontos de equilíbrio* (ou *soluções estacionárias*), obtidos a partir da seguinte equação:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{0} \quad (E 2. 2)$$

Portanto, uma solução estacionária da Equação (E 2. 2) é dita estável, no senso de Lyapunov, se, dado qualquer $\varepsilon > 0$, existe um $\delta > 0$, tal que toda solução $\mathbf{x} = \boldsymbol{\phi}(t)$ do sistema representado pela Equação (E 2. 1), que satisfaz em $t = 0$:

$$\|\boldsymbol{\phi}(0) - \mathbf{x}^*\| < \delta \tag{E 2. 3}$$

Para todo t positivo satisfaz:

$$\|\boldsymbol{\phi}(t) - \mathbf{x}^*\| < \varepsilon \tag{E 2. 4}$$

Portanto, de acordo com as Equações (E 2. 3) e (E 2. 4), todas as soluções que se iniciam “suficientemente próximas” (a uma distância menor que δ) do ponto de equilíbrio permanecem “próximas” (a uma distância menor do que ε) do mesmo (BOYCE & DIPRIMA, 2010). Uma solução estacionária é dita assintoticamente estável, por sua vez, se é estável no senso de estabilidade de Lyapunov e se existe um δ_0 , com $0 < \delta_0 < \delta$, tal que, se uma solução $\mathbf{x} = \boldsymbol{\phi}(t)$ satisfaz:

$$\|\boldsymbol{\phi}(0) - \mathbf{x}^*\| < \delta_0 \tag{E 2. 5}$$

Então:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \boldsymbol{\phi}(t) = \mathbf{x}^* \tag{E 2. 6}$$

Assim, as trajetórias que se iniciam “suficientemente próximas” de um ponto de equilíbrio não apenas permanecem “próximas”, mas convergem ao ponto de equilíbrio quando o tempo tende ao infinito. Portanto, a definição de estabilidade assintótica é uma propriedade mais restritiva do que a definição de estabilidade no senso de Lyapunov, visto que um ponto de equilíbrio tem que ser estável antes que seja dito assintoticamente estável (BOYCE & DIPRIMA, 2010).

É importante salientar que as definições acima de estabilidade são locais por natureza, visto que um ponto de equilíbrio pode ser estável para uma pequena perturbação, mas instável para perturbações maiores. Em geral, os problemas

encontrados em sistemas reais são complicados, de tal modo que soluções analíticas das equações nem sempre podem ser obtidas. Além disso, resultados de *estabilidade global* são usualmente difíceis de obter, pois estão relacionados com o tamanho do domínio de atração. Portanto, a análise de sistemas torna-se facilitada com resultados de *estabilidade local*, que fornece informações sobre o que ocorre nas vizinhanças de um ponto de equilíbrio (SEYDEL, 1994).

A análise de estabilidade local de um sistema de equações diferenciais ordinárias nas vizinhanças de um ponto de equilíbrio pode ser efetuada a partir da linearização do vetor de funções \mathbf{f} da Equação (E 2. 1) em torno de um ponto de equilíbrio. A linearização do sistema pode ser obtida por intermédio da expansão da função \mathbf{f} em série de Taylor em torno de um ponto de equilíbrio, desprezando-se os termos de ordem superior. Observando-se que $\mathbf{f}(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}) = 0$, pois \mathbf{x}^* é um ponto de equilíbrio, e substituindo-se a expressão resultante na Equação (E 2. 1), tem-se:

$$\frac{d\mathbf{h}(t)}{dt} \approx \mathbf{J}^* \mathbf{h}(t) \quad (E 2. 7)$$

Na Equação (E 2. 7), \mathbf{J}^* é a matriz Jacobiana das derivadas parciais de primeira ordem avaliadas no ponto de equilíbrio e $\mathbf{h}(t)$ representa um vetor de variáveis desvio (que medem o desvio atual do sistema em relação ao ponto de equilíbrio), tal que:

$$\mathbf{J}^* = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda})}{\partial \mathbf{x}} \quad (E 2. 8)$$

$$\mathbf{h}(t) \equiv \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}^* \quad (E 2. 9)$$

Portanto, a questão de estabilidade local é reduzida à discussão sobre o sistema linear representado pela Equação (E 2. 7). Admitindo-se soluções do tipo $\mathbf{h}(t) = \mathbf{w}e^{\mu t}$ para o sistema linear (E 2. 7), obtém-se o seguinte problema de valor característico:

$$(\mathbf{J}^* - \mu \mathbf{I})\mathbf{w} = \mathbf{0} \quad (E 2. 10)$$

Assim, a existência de uma solução não trivial para os vetores característicos, ou seja, $\mathbf{w} \neq \mathbf{0}$ na Equação (E 2. 10), implica que a matriz $(\mathbf{J}^* - \mu \mathbf{I})$ seja singular. Em

outras palavras, indica que os valores característicos sejam as raízes da equação característica (SEYDEL, 1994):

$$\det(\mathbf{J}^* - \mu\mathbf{I}) = 0 \quad (E 2. 11)$$

A análise de estabilidade local da solução estacionária de um sistema dinâmico é determinada, portanto, pela natureza dos valores característicos da matriz Jacobiana calculada no ponto de equilíbrio. A Tabela 2. 1 resume os principais resultados da análise de estabilidade local de um ponto de equilíbrio, considerando-se o caso planar (ou seja, $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2$):

Tabela 2. 1: Propriedades de Estabilidade de Sistemas Localmente Lineares (BOYCE & DIPRIMA, 2010).

Autovalores	Tipo de Ponto de Equilíbrio	Estabilidade
$\mu_1 > \mu_2 > 0$	Nó	Instável
$\mu_1 < \mu_2 < 0$	Nó	Assintoticamente estável
$\mu_2 < 0 < \mu_1$	Ponto de Sela	Instável
$\mu_1 = \mu_2 > 0$	Nó próprio ou impróprio	Instável
$\mu_1 = \mu_2 < 0$	Nó próprio ou impróprio	Assintoticamente estável
$\mu_1, \mu_2 = \alpha \pm \beta i$	Foco	
$\alpha > 0$		Instável
$\alpha < 0$		Assintoticamente estável
$\mu_1 = \beta i, \mu_2 = -\beta i$	Centro	Estável

Um ponto de equilíbrio é dito assintoticamente estável, portanto, se todas as trajetórias iniciadas na vizinhança deste ponto são atraídas para o mesmo. A vizinhança de um ponto de equilíbrio estável é conhecida como *base de atração*. O ponto de equilíbrio é classificado como *nó estável* se trajetórias em sua vizinhança convergem para o ponto sem oscilações. Quando a convergência para o ponto de equilíbrio ocorre com oscilações, o ponto é chamado *foco estável*. Comportamento oposto é verificado se o ponto estacionário for instável, de modo que neste caso observa-se um nó ou foco instáveis. Pontos estacionários instáveis, por sua vez, são chamados de *pontos de sela* quando a matriz Jacobiana do sistema possui valores característicos com sinais opostos.

Neste caso, existem trajetórias que sempre se afastam do ponto de equilíbrio (MELO, 2000). Tais comportamentos qualitativos são ilustrados nos planos de fase, conforme mostrado na Figura 2. 1.

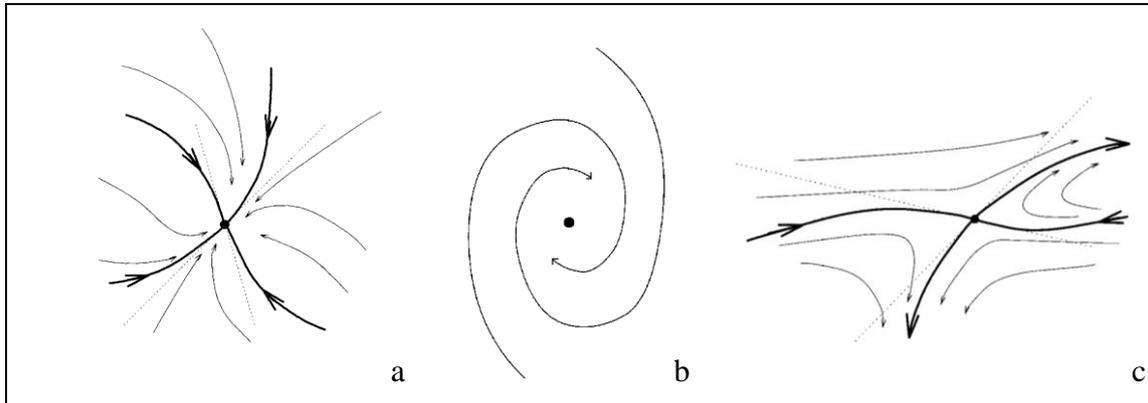


Figura 2. 1: Planos de fases de algumas estruturas especiais: a) Nó estável; b) Foco estável; c) Ponto de sela.

Os casos excepcionais caracterizados pela ocorrência de um valor característico nulo ou com parte real (no caso de valores característicos complexos conjugados) nula são ditos *não hiperbólicos* ou *degenerativos* (SEYDEL, 1994). Os casos degenerativos estão relacionados a mudanças qualitativas ou bifurcações, como por exemplo, a mudança de estabilidade ou no comportamento dinâmico do sistema, conforme será visto adiante.

No que diz respeito aos sistemas distribuídos, visto que sistemas de equações diferenciais parciais podem ser representados em alguns aspectos como um conjunto infinito de equações diferenciais ordinárias (a partir da discretização dos gradientes espaciais por alguma técnica numérica apropriada), espera-se intuitivamente e de fato pode-se mostrar sob algumas condições limitadas que os teoremas de análise de estabilidade de EDOs podem ser estendidos para sistemas de EDPs (JENSEN & RAY, 1982).

2.2 FENÔMENOS NÃO-LINEARES BÁSICOS

Nas Equações (E 2. 2) e (E 2. 8), observa-se que tanto o ponto de equilíbrio como a matriz Jacobiana do sistema dependem dos parâmetros do modelo matemático.

Portanto, embora omitido, o problema de valor característico descrito na Equação (E 2. 10) é uma função dos parâmetros do modelo (isto é, $\mu = \mu(\lambda)$). Nesse sentido, quando os parâmetros do modelo são perturbados, a posição e as características de estabilidade de um ponto de equilíbrio variam e podem sofrer *bifurcações*. O termo bifurcação está associado, portanto, a uma mudança qualitativa na estabilidade de uma solução, devido à variação dos parâmetros do modelo. Entre as principais bifurcações observadas na análise de sistemas dinâmicos destacam-se: mudança de estabilidade de soluções estacionárias, mudança de soluções estacionárias para soluções periódicas e mudanças de soluções periódicas para aperiódicas (caos) (SEYDEL, 1994).

A Teoria de Bifurcações é normalmente dividida em dois grupos. A *Teoria de Bifurcações Locais* trata das mudanças que ocorrem nas trajetórias em uma região limitada do espaço de fase, confinada nas vizinhanças de um ponto de equilíbrio de um sistema dinâmico. A *Teoria de Bifurcações Globais*, por sua vez, estuda as mudanças qualitativas que ocorrem com as trajetórias numa faixa ampla do espaço de fase. Portanto, conclusões a respeito de bifurcações globais não podem ser inferidas a partir de análises locais (SAVI, 2006).

A Teoria de Bifurcações faz uso de técnicas de *continuação paramétrica* para monitorar as mudanças de estabilidade dos pontos de equilíbrio e detectar o surgimento de múltiplas soluções, enquanto que um dos parâmetros do modelo é variado. De modo bem simplificado, a técnica baseia-se no princípio de que, ao fornecer uma solução estacionária do sistema de EDOs descrito pela Equação (E 2. 1), certo parâmetro denominado *parâmetro de continuação* é variado, de modo que simultaneamente computam-se as respectivas soluções estacionárias. Ao se detectar a ocorrência de um ponto singular, acrescenta-se a equação que caracteriza a singularidade (ou seja, $\det(\mathbf{J}^*) = \mathbf{0}$) e utiliza-se um segundo parâmetro como parâmetro de continuação para observar como as soluções singulares dependem dos parâmetros analisados. Este procedimento é conhecido como *continuação a dois parâmetros* (PINTO, 1991).

O algoritmo básico da técnica de continuação paramétrica é apresentado por SEYDEL (1994). Assim, admitindo-se que ao menos uma solução estacionária da Equação (E 2. 1), denotada por $(\mathbf{x}_1^*, \lambda_1)$, tenha sido obtida, o problema de continuação consiste no cômputo do ramo de soluções estacionárias até o limite superior do parâmetro. Em outras palavras, a técnica consiste em calcular as próximas soluções do ramo, ou seja:

$$(\mathbf{x}_2^*, \lambda_2), (\mathbf{x}_3^*, \lambda_3), \dots \quad (E 2. 12)$$

O j -ésimo passo da técnica de continuação se inicia a partir de uma aproximação da solução $(\mathbf{x}_j^*, \lambda_j)$ da Equação (E 2. 2) e o cômputo da próxima solução $(\mathbf{x}_{j+1}^*, \lambda_{j+1})$, isto é:

$$(\mathbf{x}_j^*, \lambda_j) \rightarrow (\mathbf{x}_{j+1}^*, \lambda_{j+1}) \quad (E 2. 13)$$

Com o auxílio de métodos do tipo *predição-correção*, o cômputo da iteração $j+1$ é dividido em duas etapas:

$$(\mathbf{x}_j^*, \lambda_j) \xrightarrow{\text{predição}} (\bar{\mathbf{x}}_{j+1}^*, \bar{\lambda}_{j+1}) \xrightarrow{\text{correção}} (\mathbf{x}_{j+1}^*, \lambda_{j+1}) \quad (E 2. 14)$$

A etapa de predição fornece, portanto, uma estimativa inicial para as etapas de refinamento da solução da Equação (E 2. 2), conforme observado na Figura 2. 2:

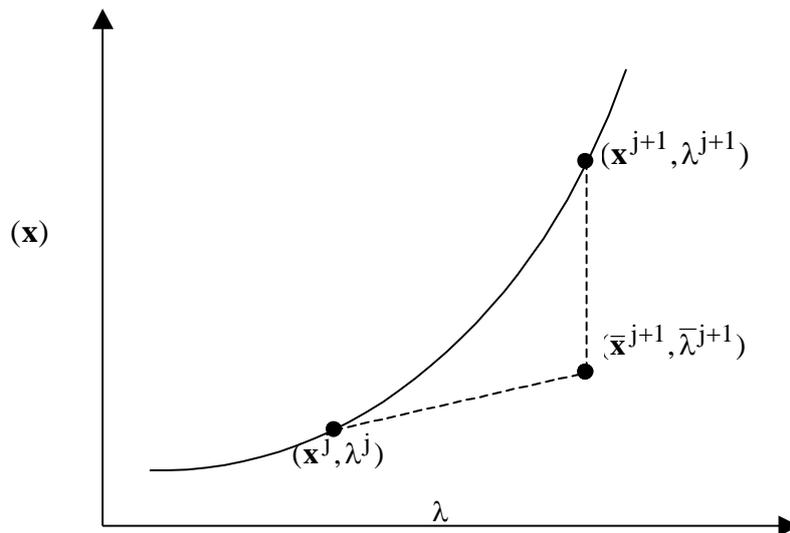


Figura 2. 2: Princípio do método de predição-correção (SEYDEL, 1994).

Admitindo-se que $f(\mathbf{x}, \lambda)$ é contínua e diferenciável no espaço de variáveis de estado e parâmetros, poder-se-ia calcular a solução predita $(\bar{\mathbf{x}}_{j+1}^*, \bar{\lambda}_{j+1})$ a partir da Equação (E 2. 2) reescrita na forma:

$$\frac{\partial f(\mathbf{x}, \lambda)}{\partial \mathbf{x}} d\mathbf{x} + \frac{\partial f(\mathbf{x}, \lambda)}{\partial \lambda} d\lambda = 0 \Rightarrow \quad (E 2. 15)$$

$$\bar{\mathbf{x}}_{j+1}^* - \mathbf{x}_j^* = -J^{-1} \frac{\partial f(\mathbf{x}, \lambda)}{\partial \lambda} (\bar{\lambda}_{j+1} - \lambda_j)$$

O refinamento da solução, por sua vez, consiste na resolução do sistema dado pela Equação (E 2. 2), utilizando-se $(\bar{\mathbf{x}}_{j+1}^*, \bar{\lambda}_{j+1})$ como estimativa inicial. Todavia, este procedimento apresenta problemas de convergência em pontos especiais, como, por exemplo, os pontos limites, em que a matriz Jacobiana na Equação (E 2. 15) é singular, impossibilitando o cômputo de sua inversa. Portanto, para evitar a ocorrência de singularidades, utiliza-se o Método da Continuação do Comprimento de Arco (KELLER, 1977, *apud* SEYDEL & HLAVACEK, 1987), em que a função f depende também do comprimento de arco do ramo estacionário. Maiores detalhes sobre este método podem ser encontrados em SEYDEL & HLAVACEK (1987) e PINTO (1991).

2.2.1 Síntese de Bifurcações Estáticas

Conforme discutido na seção anterior, a técnica de continuação paramétrica pode ser utilizada como uma importante ferramenta para a análise de estabilidade de modelos não-lineares. Além do cômputo das soluções estacionárias, à medida que certo parâmetro do modelo é variado, a averiguação dos valores característicos da matriz Jacobiana de f é efetuada para que se possa discorrer sobre a estabilidade do ponto de equilíbrio. Dentre as pontos singulares que podem surgir durante o procedimento de continuação paramétrica, são de especial interesse na área de Engenharia Química os chamados *pontos limites*.

Estes pontos de caráter especial ocorrem quando um dos valores característicos da matriz Jacobiana cruza o origem do plano complexo, de modo que neste ponto a matriz Jacobiana é singular. Portanto, observa-se o aparecimento de um novo ramo de soluções estacionárias acompanhado de uma mudança qualitativa na estabilidade destas soluções (MELO, 2000). Em sistemas reais da Engenharia Química, pontos limites

estão relacionados com o aparecimento de múltiplas soluções estacionárias. Em sistemas não isotérmicos com cinética química irreversível de 1ª ordem, sujeitos a efeitos de segregação, por exemplo, estes pontos estão associados com fenômenos de histerese. Em sistemas de polimerização, por sua vez, os pontos limites estão associados com fenômenos de ignição-extinção, como pode ser observado na Figura 2. 3 (as órbitas periódicas estão sendo omitidas). O fenômeno de ignição-extinção, associado com multiplicidade de estados estacionários, pode ser claramente visualizado: soluções estáveis são obtidas para baixas ou altas temperaturas (conversão).

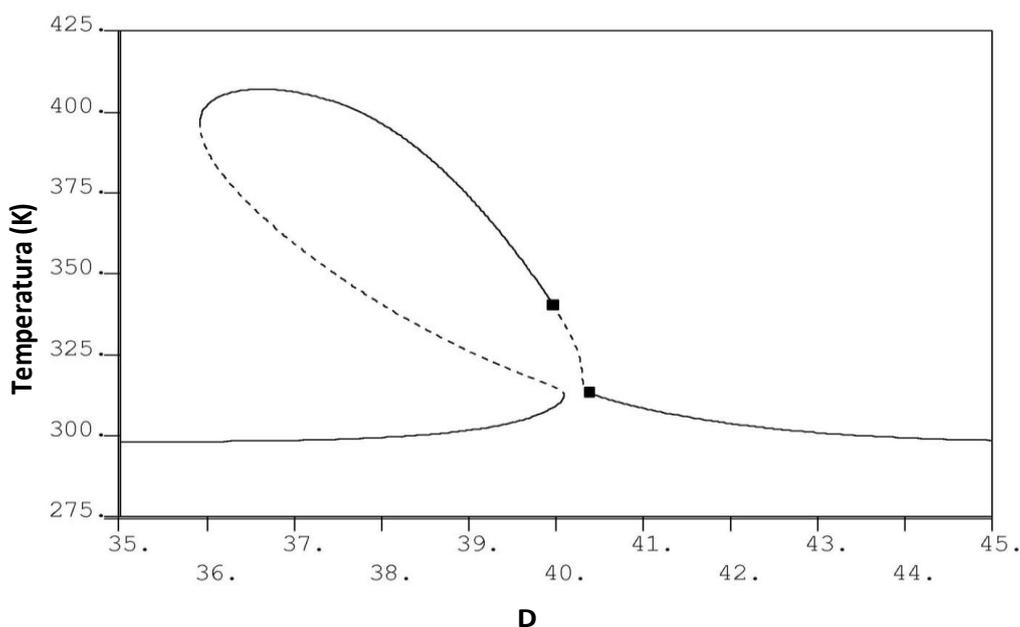


Figura 2. 3: Fenômeno de ignição-extinção em sistemas de polimerização em solução.

Um *diagrama de bifurcação típico* do sistema investigado no Capítulo V desta dissertação, ilustrando o fenômeno de histerese, é apresentado na Figura 2. 4. Os ramos estáveis e instáveis de soluções estacionárias são representados por (—) e (---), respectivamente. Os pontos limites da Figura 2. 4 podem ser melhor visualizados a partir da representação em um diagrama de bifurcação em termos de dois parâmetros, como o diagrama apresentado na Figura 2. 5. Neste diagrama, o ponto de bifurcação detectado é chamado de ponto terminal (*cusp point*). Os *diagramas de bifurcação a dois parâmetros* são, portanto, ferramentas importantes na análise de estabilidade de sistemas multiparamétricos, como os encontrados nos sistemas reais da Engenharia Química. O diagrama de bifurcação apresentado na Figura 2. 4, por exemplo, foi construído a partir da variação de um único parâmetro, enquanto os demais parâmetros

do modelo foram mantidos fixos. Entretanto, pode ser de interesse conhecer a região no espaço de parâmetros onde um ponto singular se estende, tal como um ponto limite, por exemplo. Portanto, o diagrama de bifurcação apresentado na Figura 2. 5, obtido a partir da continuação a dois parâmetros de um ponto limite, permite saber para quais valores dos parâmetros (Da e Km) este ponto singular é observado.

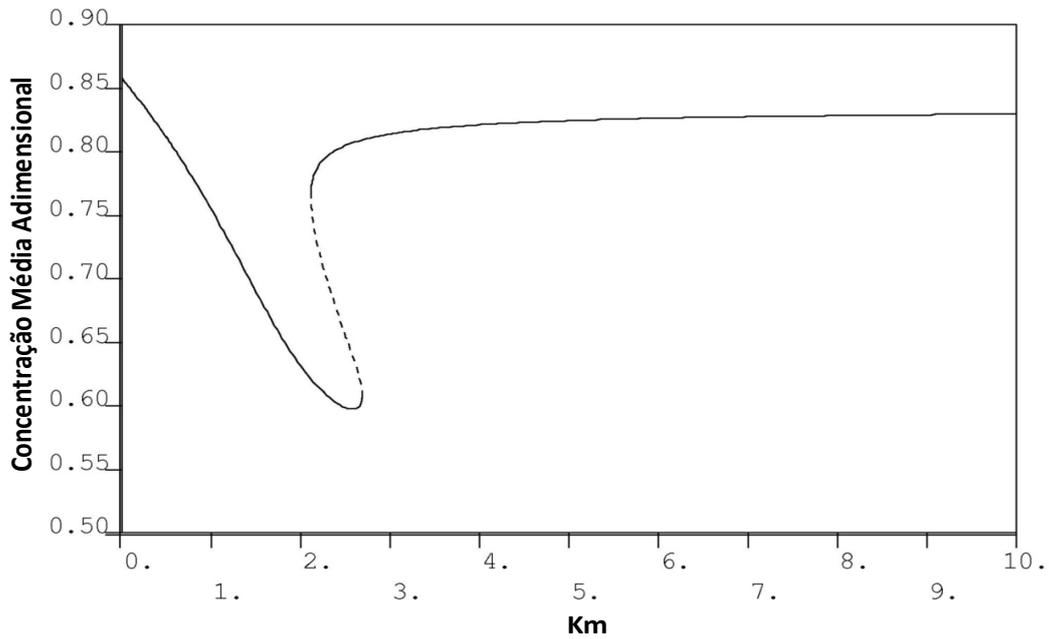


Figura 2. 4: Diagrama de bifurcação típico ilustrando múltiplos estados estacionários em reatores contínuos do tipo tanque agitado.

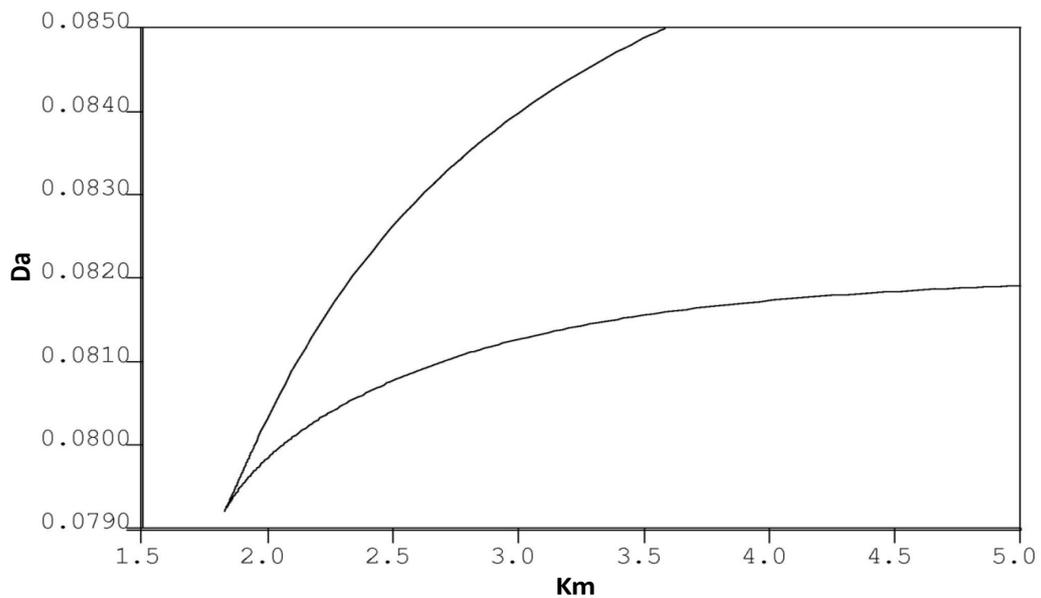


Figura 2. 5: Ilustração da bifurcação do tipo *cusp* no espaço dos parâmetros.

Além disso, técnicas de continuação a dois parâmetros são de importância fundamental na análise de ramos especiais de soluções estacionárias que iniciam e terminam em pontos limites comuns aos dois ramos. Estes ramos isolados dos demais ramos de soluções estacionárias denominam-se *isolas estacionárias* (PINTO, 1991).

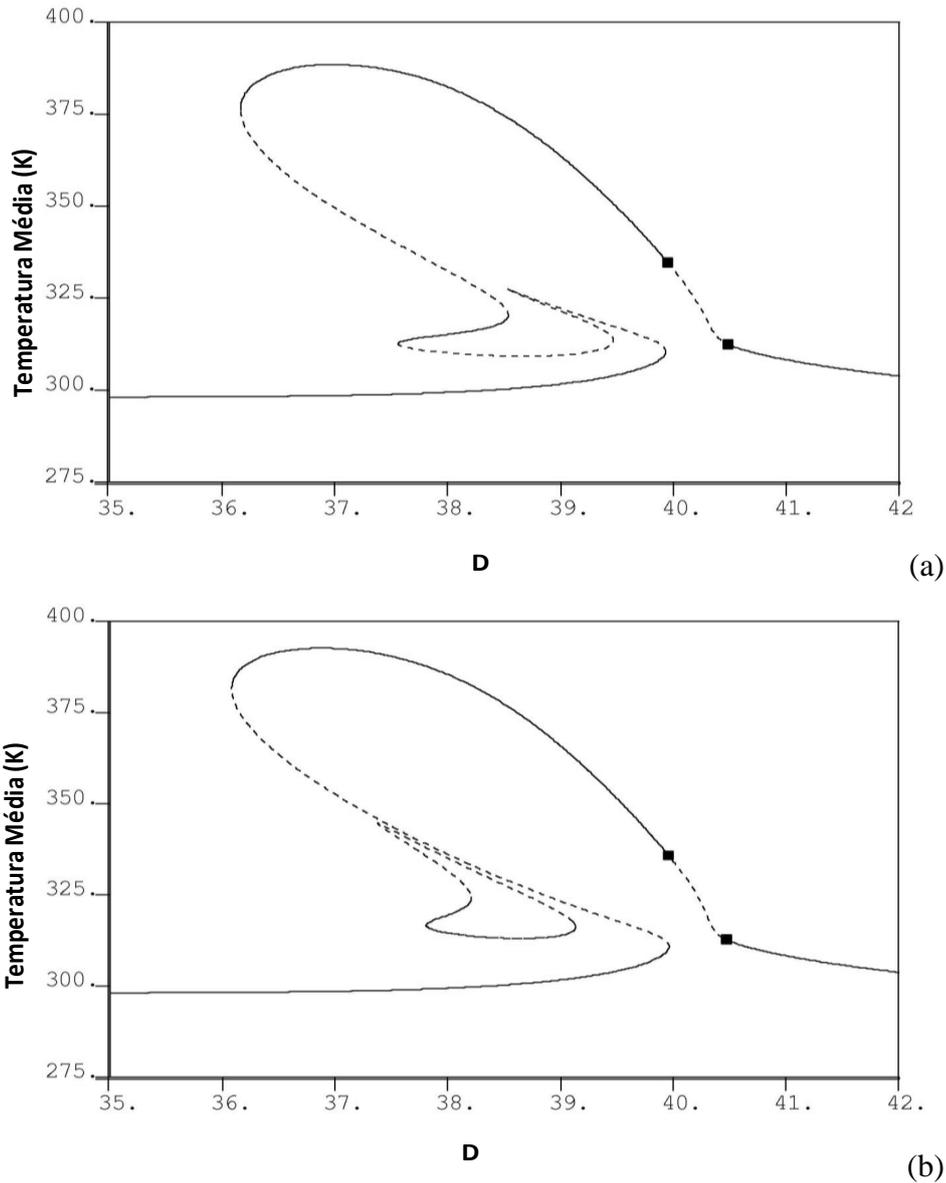


Figura 2. 6: Diagramas de bifurcação de sistemas de polimerização em solução: (a) Iminência de formação de isola ($K_m = 5,00$); (b) Isola Estacionária ($K_m = 6,52$).

A Figura 2. 6 apresenta um diagrama de bifurcação típico para o reator de polimerização apresentado no Capítulo V desta dissertação. Neste diagrama observam-se as temperaturas estacionárias do reator para certo grau de segregação do sistema,

utilizando-se o tempo de residência médio como parâmetro de continuação. Na Figura 2. 6 (a) nota-se a iminência de um ramo de soluções estacionárias se descolar do ramo principal. A Figura 2. 6 (b), por sua vez, ilustra a isola obtida quando um segundo parâmetro do modelo matemático, relacionado ao grau de segregação do sistema, é perturbado.

2.2.2 Síntese de Bifurcações Dinâmicas

Além dos pontos limites, outro tipo de singularidade que pode ser encontrado no monitoramento do espectro de valores característicos da matriz Jacobiana ocorre quando um par de valores característicos complexos conjugados atravessa o eixo imaginário no plano complexo. Portanto, o ponto de equilíbrio, cuja matriz Jacobiana apresenta um par de valores característicos imaginários puros, é denominado *ponto de bifurcação de Hopf*, cuja representação no plano de fases é um *centro* (círculos de órbitas concêntricas).

Até o momento, observou-se que bifurcações de ramos de soluções estacionárias podem ocorrer, ocasionando mudanças quanto à estabilidade e nascimento de múltiplas soluções, sem alterar, contudo, o caráter estacionário das soluções na presença destas bifurcações. No entanto, é importante destacar um conjunto representativo de situações relevantes, caracterizadas pela perda do caráter estacionário de um sistema frente a um ponto de bifurcação, de modo que o sistema passa a apresentar *soluções periódicas*.

Em termos matemáticos, uma solução periódica da Equação (E 2. 1) é por definição a solução que satisfaz a Equação (E 2. 16) para todo instante t e uma constante não negativa T denominada de período (BOYCE & DIPRIMA, 2010):

$$\mathbf{x}(t + T) = \mathbf{x}(t) \tag{E 2. 16}$$

As trajetórias correspondentes à solução periódica estável são curvas fechadas no plano de fase, tal que outras trajetórias tendem à mesma, por dentro ou por fora, quando o tempo tende ao infinito. Estas trajetórias são denominadas de *ciclos limites*. O ciclo limite (*cf.* Figura 2. 7), portanto, é um exemplo de *atrator*.

Logo, no diagrama de bifurcação da Figura 2. 7, constata-se que a partir de certo valor do parâmetro de continuação (K_m) tem-se a detecção do ponto de bifurcação de

Hopf, indicado por (■), a partir do qual se observa o nascimento de ramos de soluções periódicas. O algoritmo de continuação paramétrica de órbitas periódicas consiste na discretização das equações diferenciais ordinárias a partir da aproximação dos perfis dinâmicos por funções polinomiais (KELLER, 1977, *apud*, PINTO, 1991).

Analogamente aos estados estacionários, os ciclos limites podem ser estáveis ou instáveis. Nestes casos, como as trajetórias são atraídas ou afastadas para o ciclo limite, ou seja, uma órbita periódica, ao invés de um ponto de equilíbrio, a análise de estabilidade de ciclos limites é denominada *estabilidade orbital* (BOYCE & DIPRIMA, 2010). Em poucas palavras, a análise de estabilidade de ciclos limites, sob o ponto de vista numérico, consiste em escrever a Equação (E 2. 1) como um novo problema de valor característico e efetuar o monitoramento dos valores característicos da matriz Jacobiana (denominados multiplicadores de Floquet) calculada ao longo de uma solução oscilatória. Maiores detalhes sobre este procedimento, também denominado de *mapeamento de Poincaré*, podem ser encontrados em PINTO (1991).

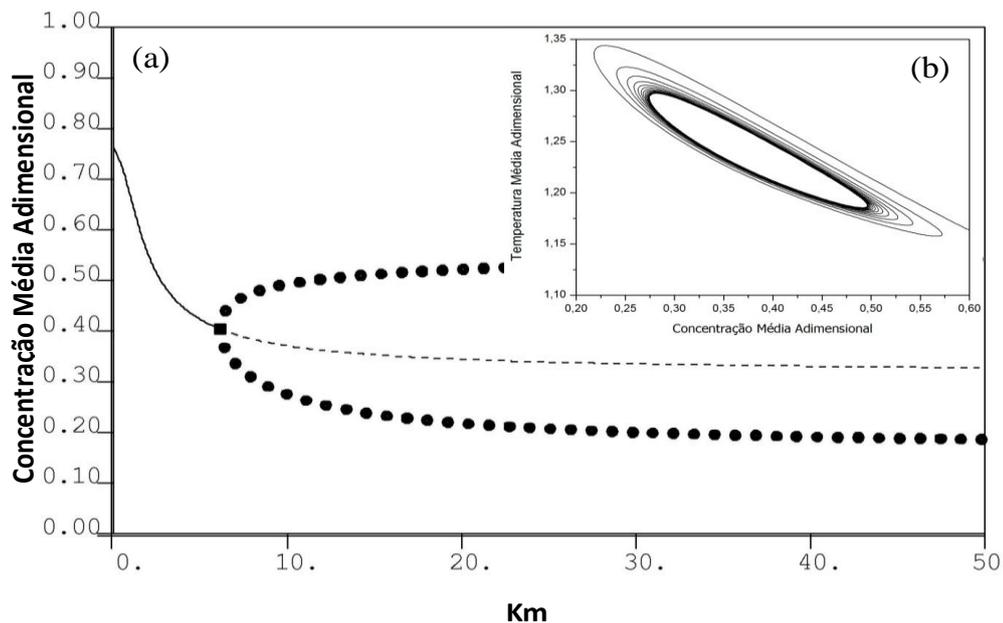


Figura 2. 7: Diagrama de bifurcação ilustrando o nascimento de soluções oscilatórias (a) e representação do ciclo limite no plano de fases (b).

Do ponto de vista qualitativo, se as trajetórias de ambos os lados da órbita são atraídas para a mesma quando o tempo tende ao infinito, o ciclo limite é dito *estável*. Por outro lado, se as trajetórias de ambos os lados da trajetória fechada são repelidas

quando o tempo tende ao infinito, então o ciclo limite é dito *instável*. Nesta dissertação, os ramos estáveis e instáveis de soluções periódicas são representados por (●) e (○), respectivamente (*cf.* Figura 2. 9 (c) e (d)).

De forma similar aos pontos limites, a continuação em dois parâmetros para os pontos de bifurcação de Hopf também pode ser efetuada, quando se tem por objetivo a identificação da região no espaço de parâmetros onde se verificam soluções oscilatórias. Além disso, ramos isolados de órbitas periódicas também podem ser obtidas, e são denominados *isolas periódicas* (SEYDEL, 1994).

Durante o procedimento de continuação de ramos de órbitas periódicas, observa-se com certa frequência que um ramo de órbitas periódicas pode eventualmente tender assintoticamente a um ramo de soluções estacionárias (*cf.* Figura 2. 8). À medida que se aproxima, o período de oscilação torna-se cada vez maior. Este tipo de bifurcação, que é denominada *bifurcação de período infinito*, está associada a uma bifurcação global de formação de uma *órbita homoclínica*, em que as trajetórias dinâmicas partem e chegam ao mesmo estado estacionário. Este fenômeno ocorre quando um ciclo limite estende-se sobre uma base de atração de um ponto de sela e desaparece após conectar-se com este, e como consequência tem-se a emergência da órbita homoclínica (PINTO, 1991).

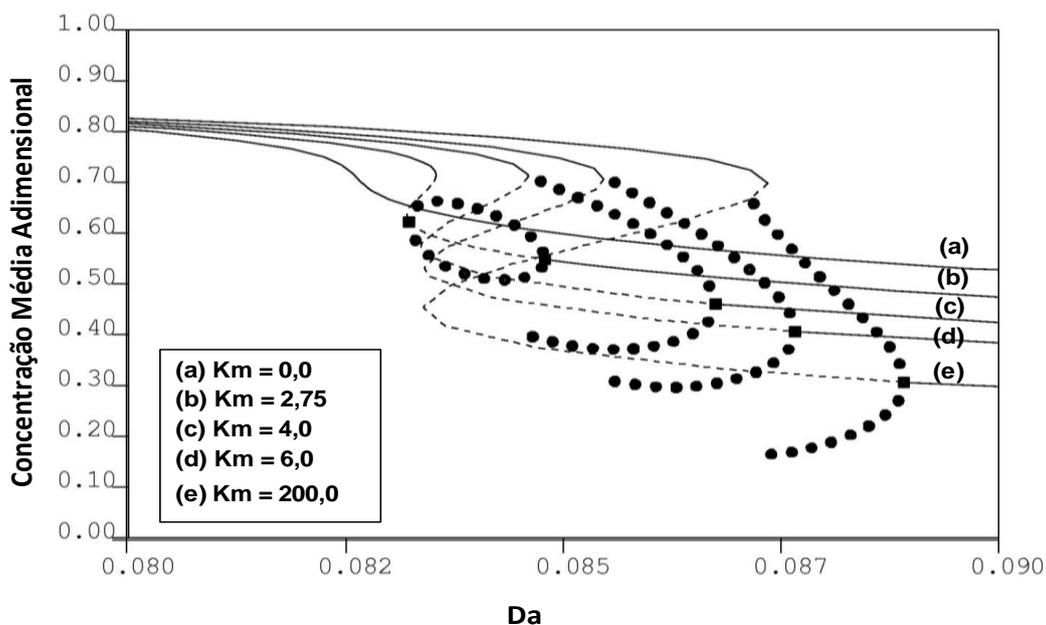


Figura 2. 8: Diagrama de bifurcações ilustrando o aparecimento de bifurcações do tipo período infinito.

Além da bifurcação do tipo período infinito, bifurcações de ramos de órbitas periódicas podem ocorrer. Um caso típico está relacionado à mudança de estabilidade dos ciclos limites a partir da detecção de um *ponto limite periódico* (PLP). Conforme discutido, no caso estacionário um ponto limite está associado a um ponto no qual ocorre o encontro de dois ramos de soluções estacionárias com estabilidades distintas. Portanto, um ponto limite periódico está associado ao encontro de dois ramos de órbitas periódicas com estabilidades distintas (*cf.* Figura 2. 9 (c) e (d)), observando-se, portanto, multiplicidade de soluções oscilatórias (SEYDEL, 1994).

Uma bifurcação típica de órbitas periódicas, observadas em sistemas da Engenharia Química, ocorre a partir do cômputo dos chamados *pontos de bifurcação de duplicação de período* (PD), em que se verifica o nascimento de novos ramos de órbitas periódicas, de modo que o número de máximos e mínimos da órbita periódica duplica (*cf.* Figura 2. 10 (b)). Em cada duplicação de período, uma órbita que era anteriormente estável passa a ser instável, ou o contrário (*cf.* Figura 2. 10 (a)). Além disso, fenômenos conhecidos como cascata de duplicação de período, em que os ramos de soluções periódicas sofrem sucessivas duplicações, constituem uma das rotas reportadas na literatura que tornam a dinâmica do sistema cada vez mais complexa e eventualmente levam ao *caos* (RODRIGUES, 2011).

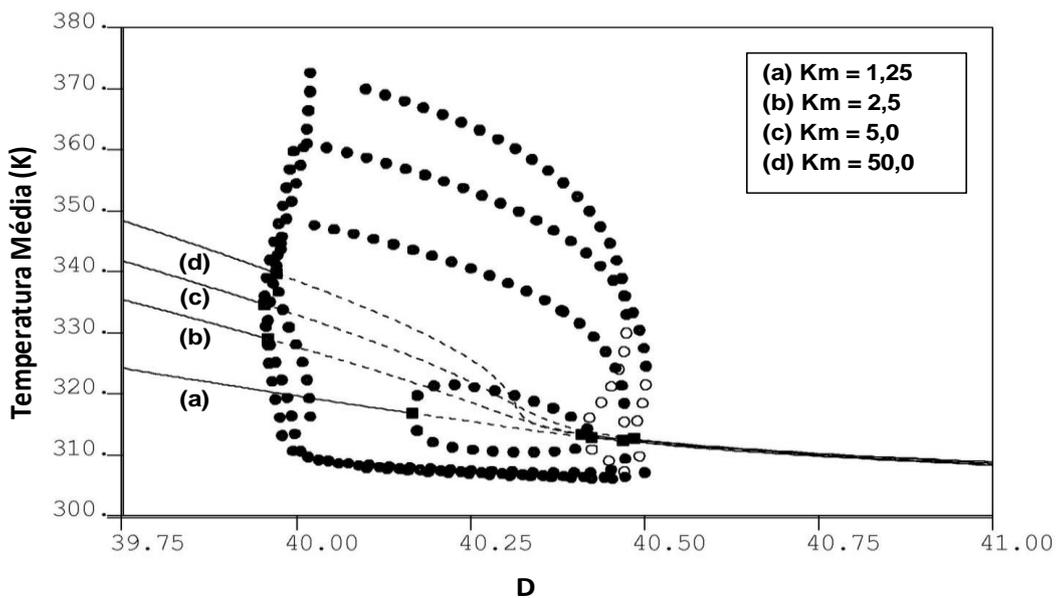


Figura 2. 9: Diagrama de bifurcação ilustrando ramos de órbitas periódicas estáveis e instáveis.

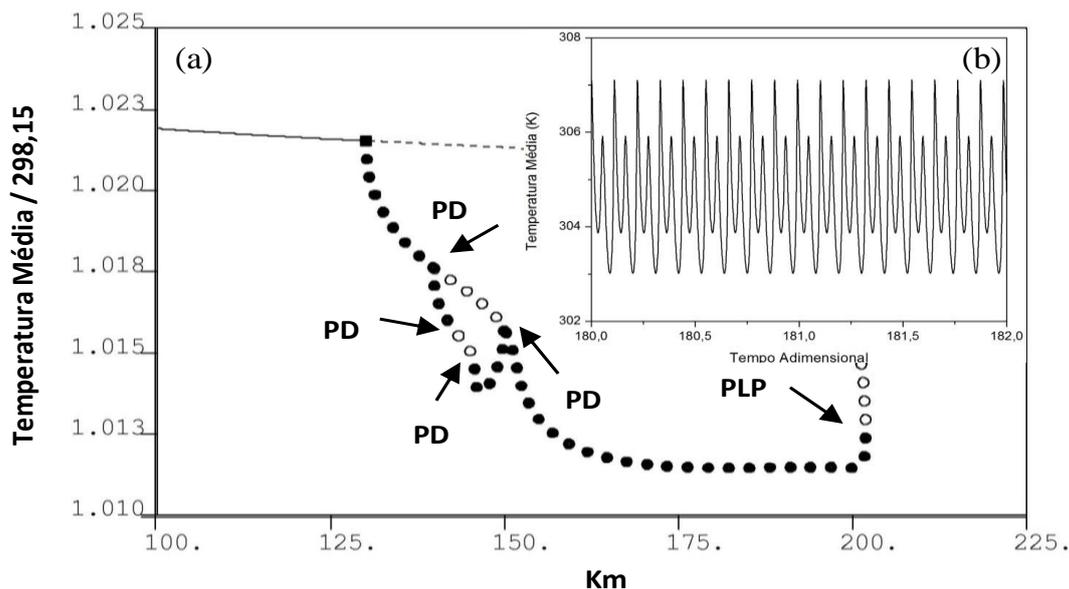


Figura 2. 10: Bifurcação do tipo duplicação de período (a) e simulação dinâmica do reator para $K_m = 141,0$ (b).

Portanto, um sistema dinâmico possui *solução caótica* se possuir as seguintes características: (i) a solução dinâmica não é estacionária, periódica ou quase-periódica (também denominada toroidal, em que há um movimento oscilatório com pequeno desvio de fase); (ii) as trajetórias dinâmicas dependem sensivelmente das condições iniciais, de forma que as trajetórias que se iniciam próximas se afastam exponencialmente no tempo; (iii) as trajetórias dinâmicas convergem para um *atrator estranho* no plano de fases (*cf.* Figura 2. 11 (b)) (SEYDEL, 1994).

Conforme SAVI (2006), as oscilações caóticas determinísticas contém uma infinidade contável de órbitas periódicas e uma infinidade incontável de órbitas não-periódicas. De fato, as órbitas periódicas instáveis representam a estrutura essencial do caos, estando relacionada com a sua riqueza de possibilidades. Uma apresentação contendo o formalismo matemático da caracterização de soluções caóticas pode ser encontrada em SAVI (2006), SEYDEL (1994) e PINTO (1991)

Como o foco desta dissertação é a análise de como as soluções do sistema autônomo representado pela Equação (E 2. 1), dependem de um parâmetro físico particular, é de especial interesse a investigação da influência deste na existência de comportamento dinâmico caótico. Portanto, como destacado por SEYDEL (1994) existem três cenários diferentes possíveis em que o caos surge, à medida em que um parâmetro físico é variado: (i) aparecimento de uma bifurcação do tipo Hopf, seguida de

bifurcação do tipo toro com duas ou mais frequências de oscilação e a subsequente destruição do movimento toroidal; (ii) aparecimento de uma cascata de bifurcações do tipo duplicação de período (*cf.* Figura 2. 12); (iii) aparecimento de *intermitência*, em que a solução dinâmica apresenta oscilações periódicas para certos intervalos de tempo, interrompidas por oscilações aperiódicas de duração finita.

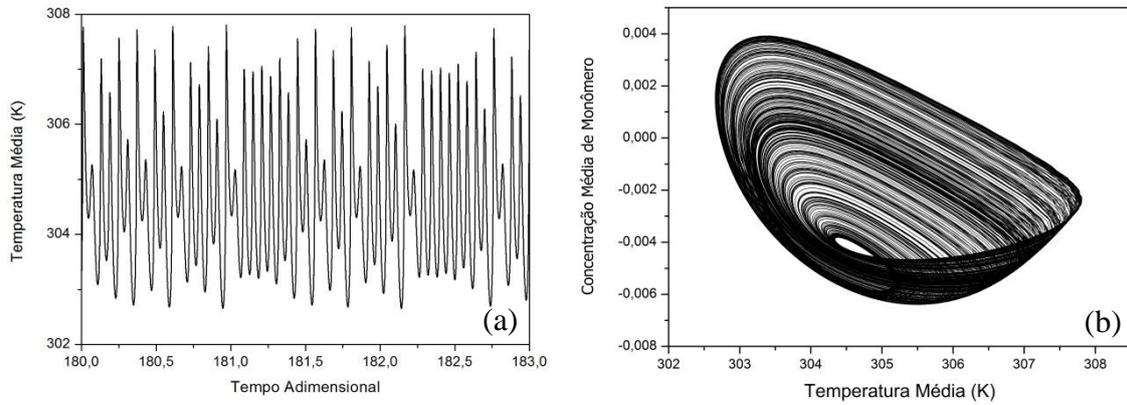


Figura 2. 11: Solução dinâmica caótica (a); Atrator estranho no plano de fases (b).

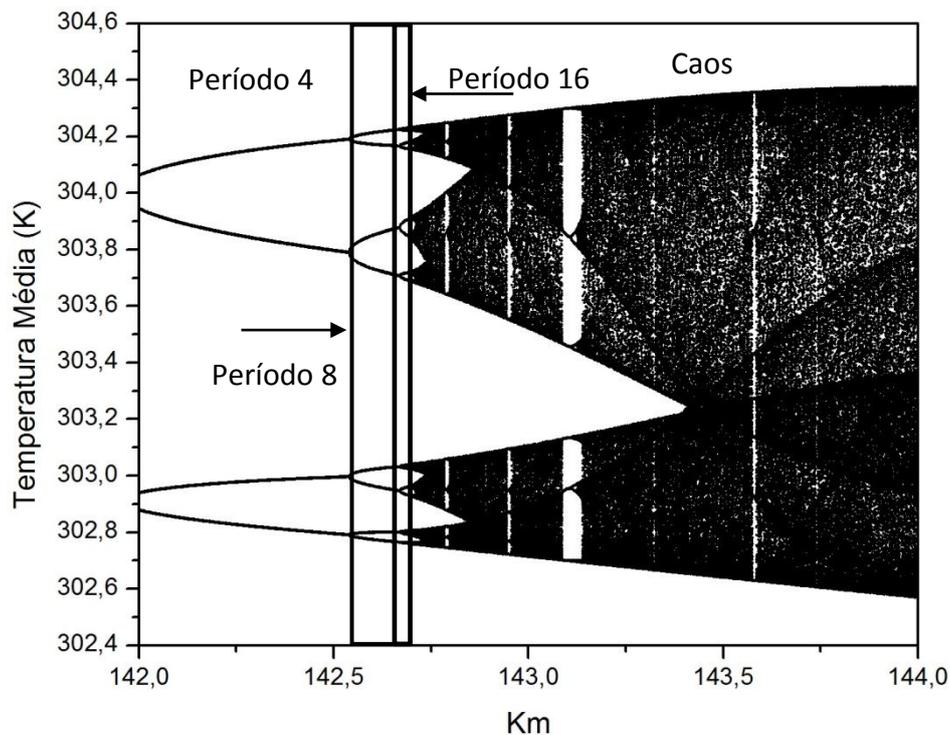


Figura 2. 12: Rota para o caos através de seqüências de bifurcações do tipo duplicação de período.

2.3 COMENTÁRIOS FINAIS

Neste capítulo, foram apresentados os fundamentos teóricos básicos sobre a análise de estabilidade de sistemas de equações diferenciais não-lineares, bem como a introdução de diversos conceitos sobre a Teoria de Bifurcações, que serão constantemente utilizados ao longo desta dissertação. Os principais fenômenos não-lineares foram caracterizados de forma qualitativa e ilustrados a partir de resultados obtidos nesta dissertação, de forma a contextualizar tais conceitos e permitir a compreensão da metodologia proposta e resultados. O formalismo matemático de alguns destes conceitos foi omitido neste capítulo, contudo, as referências apropriadas para o leitor interessado foram indicadas.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Resumo: O objetivo principal deste capítulo é apresentar o estado da arte no que se refere à modelagem matemática da não idealidade da mistura em reatores químicos contínuos do tipo tanque agitado. Diversas abordagens são apresentadas, buscando-se sempre efetuar uma análise crítica de cada modelo exposto. Um enfoque especial é dado também aos principais trabalhos reportados na literatura que ilustram a influência da não idealidade da mistura no comportamento dinâmico destes reatores.

3.1 ESTADO DA ARTE DA MODELAGEM DE MISTURA IMPERFEITA

Os trabalhos pioneiros acerca dos efeitos de mistura sobre o desempenho de reatores químicos são devidos a DANCKWERTS (1958), que mostrou que, no caso de uma reação homogênea com cinética de 1ª ordem, a conversão é influenciada somente pela DTR (distribuição de tempos de residência) do reator. A DTR representa a distribuição de intervalos de tempo que os elementos de fluido permanecem no reator. Tal afirmação é possível, porque a chance de uma molécula reagir depende unicamente do intervalo de tempo que esta permanece no reator (macromistura), quando a reação é de primeira ordem. No caso de reações com cinética mais complexa, a chance de uma molécula reagir depende dos efeitos de colisão com outras moléculas, de maneira que outras informações são também necessárias para prever a conversão do reator.

DANCKWERTS (1958) introduziu também os conceitos de segregação total e máxima micromistura para descrever os dois casos extremos de micromistura em reatores contínuos do tipo tanque agitado. No caso de segregação total, o fluxo de entrada é dividido em elementos fluidos independentes e uniformemente dispersos, de modo que as moléculas que entram juntas no reator permanecem juntas

indefinidamente, como uma coleção de micro-reatores do tipo batelada. Em contrapartida, observa-se a máxima micromistura quando o material presente na entrada é disperso rapidamente, e em escala molecular (em um tempo muito menor que o tempo de residência médio), de modo que a mistura é quimicamente uniforme em qualquer escala de volume e em qualquer ponto do reator. Portanto, embora a distribuição de tempos de residência possa ser equivalente à de um reator com boa mistura na escala macro (macromistura) em ambos os casos extremos considerados, a taxa média de reação no reator pode ser bastante diferente, dependendo do nível de mistura na escala molecular (micromistura).

DANCKWERTS (1958) definiu ainda os conceitos de concentração em um ponto e idade de um elemento fluido para descrever o grau de mistura em um sistema (Estas definições consideram que a concentração ou a idade medida em uma pequena região, comparada ao volume total do sistema ou à escala de segregação, é grande o suficiente para conter muitas moléculas). O autor mostrou que a taxa total de reação após o processo de mistura pode ser menor que no estado segregado, se a reação possuir cinética irreversível com ordem maior que um. Por outro lado, a taxa de reação no estado de máxima micromistura pode ser maior que no estado segregado, se a reação for descrita por uma cinética com ordem menor que um. A taxa permanece a mesma nos dois casos quando a reação é de ordem igual a um.

ZWIETERING (1959) introduziu posteriormente o conceito de expectativa de vida, que consiste no tempo que o elemento de fluido leva para se mover de um ponto particular até a saída do reator, de modo, que a expectativa de vida é sempre zero na saída do reator. Na entrada do reator, a expectativa de vida gera uma distribuição equivalente à DTR. ZWIETERING (1959) ainda derivou modelos matemáticos para os casos extremos de segregação total e máxima micromistura. A modelagem do caso de segregação total é realizada idealizando-se o sistema como um reator clássico do tipo tubular equipado com saídas laterais através das quais porções do fluido deixam o reator, satisfazendo os requisitos de distribuição de tempos de residência. O modelo classifica as moléculas de acordo com sua idade interna. Neste arranjo, elementos fluidos permanecem segregados desde a corrente de alimentação, de forma que a micromistura ocorre somente na corrente de saída. No caso da máxima micromistura, a modelagem é realizada idealizando-se o sistema como um reator tubular com entradas laterais, satisfazendo a distribuição de tempos de residência. O fluxo através de cada entrada lateral é misturado instantaneamente com o fluxo principal. Este modelo

classifica as moléculas no reator de acordo com sua expectativa de vida. O autor reproduziu os resultados mostrados por Danckwerts para uma reação descrita por uma cinética irreversível de 1ª ordem, considerando a distribuição de tempos de residência válida para um reator de macromistura perfeita.

Como discutido por CALL & KADLEC (1989), todos os modelos desenvolvidos para descrever a influência da micromistura em reatores químicos consideram uma distribuição de concentrações na saída do reator. De acordo com as aproximações sugeridas, os modelos usados para descrever a mistura imperfeita podem ser classificados em três categorias: modelos do tipo ambiente (*environment models*), modelos de interação por difusão e modelos compostos. CALL & KADLEC (1989) definiram modelos do tipo ambiente como aqueles que dividem o reator em um número especificado de ambientes (ou câmaras), dentro dos quais o estado é de completa segregação ou máxima mistura. Os reagentes entram em um dos ambientes, passam por um ou mais ambientes, e eventualmente deixam o reator. Vários modelos podem ser construídos, a depender do número e dos arranjos de ambientes e da distribuição de material entre os ambientes.

WEINSTEIN & ADLER (1967) derivaram modelos matemáticos do tipo ambiente para representar os estados intermediários de micromistura, utilizando os modelos de Zwietering para fluxo segregado e máxima micromistura rearranjados em configurações em série ou em paralelo. Os modelos foram usados para representar um reator químico de mistura não ideal. CHEN & FAN (1971) utilizaram um modelo do tipo ambiente, combinando os modelos de Zwietering para máxima micromistura e segregação total em configurações em série, para descrever o efeito de segregação devido ao aumento da viscosidade na reação de polimerização do estireno em um reator contínuo do tipo tanque agitado. Os dados de simulação foram comparados a dados experimentais obtidos para diferentes velocidades de agitação. Todavia, efeitos de micromistura podem ocorrer em qualquer ponto do sistema, de modo que é difícil definir todos os ambientes do reator em que podem ser identificadas máxima micromistura ou completa segregação.

Os modelos de interação por difusão diferem dos modelos do tipo ambiente, porque se admite a existência de um grau intermediário de micromistura ao longo do reator. Portanto, esta abordagem parece mais adequada para modelar reatores reais, visto que não é necessário considerar a existência de concentrações uniformes em um pequeno número de ambientes, admitindo-se uma única distribuição de concentrações

dentro de todo o reator. CALL & KADLEC (1989) dividem os modelos de interação por difusão em duas categorias, de acordo com os mecanismos de mistura admitidos: modelos de coalescência-redispersão (CR) e modelos de interação por transferência com a média (ITM).

Os modelos de coalescência-redispersão (CR) descrevem o fluido reagente como composto por um grande número de elementos de fluido. Tais elementos entram no reator, reagem, misturam-se com outros elementos e, eventualmente, deixam o reator. O processo de mistura é modelado como a junção (coalescência) de dois elementos, seguida da completa mistura de seus conteúdos e a imediata quebra (redispersão) dos dois elementos originais. Variando-se a taxa com que estes eventos de mistura ocorrem, o grau de micromistura do reator pode ser sistematicamente variado do estado de segregação completa (taxa de coalescência nula) à máxima micromistura (taxa de coalescência suficientemente grande). Um exemplo representativo é o trabalho proposto por KATTAN & ADLER (1972), que sugeriram uma formulação determinística em termos de equações íntegro-diferenciais parciais para desenvolver um modelo genérico de coalescência e quebramento, com o objetivo de descrever os efeitos de micromistura. As equações foram resolvidas numericamente com técnicas de simulação de Monte-Carlo, ilustrando os efeitos de micromistura em três classes distintas de reação: tanque ideal em condição isotérmica, tanques com distribuições de tempos de residência especificadas e dois tanques agitados em série.

Os modelos de interação por transferência com a média (ITM), por sua vez, são conceitualmente similares aos modelos de coalescência-redispersão, visto que ambos admitem a mistura a nível molecular como resultado da transferência de material entre elementos de fluido distintos no reator. Neste modelo, no entanto, idealiza-se que cada elemento sofre um grande número de colisões, cada uma das quais resulta em apenas uma pequena quantidade de material transferido entre os elementos. O efeito combinado dessas colisões é como se o elemento tivesse trocado parte de seu conteúdo original com um meio contendo a concentração média de todos os elementos contidos no reator (CALL & KADLEC, 1989).

O desenvolvimento deste modelo tem sido atribuído aos trabalhos pioneiros de VILLERMAUX (1982, 1986, *apud*, FOX, 1989). Um exemplo representativo é o trabalho de FOX & VILLERMAUX (1990a), que aplicaram o modelo ITM para a análise de efeitos de micromistura nas respostas dinâmicas de um reator do tipo tanque agitado onde ocorrem duas reações paralelas em condição isotérmica. Neste trabalho, o

método da perturbação foi aplicado para resolver o conjunto de equações no limite da máxima micromistura.

Por último, CALL & KADLEC (1989) definem modelos compostos como aqueles que combinam aspectos dos modelos do tipo ambiente com aspectos dos modelos de interação por difusão para obter descrições mais complexas do processo de mistura. Na verdade, estes modelos são generalizações dos modelos do tipo ambiente, onde algum grau intermediário de micromistura ocorre dentro de cada ambiente.

ZHANG & RAY (1997) classificaram os modelos de mistura imperfeita reportados na literatura em três categorias: modelos do tipo fluido-fluxo, fluido-partícula e fluido-mecânicos. Conforme descrito pelos autores, os modelos do tipo fluido-fluxo dividem o reator em diversas zonas com características de macro e micromistura bem definidas, como já foi discutido anteriormente.

Os modelos compartimentados, amplamente reportados na literatura e em livros textos populares, como o de FROMENT & BISCHOFF (1979), constroem um fluxograma que conecta diferentes zonas de reação, usualmente idealizadas como pequenos reatores contínuos do tipo tanque agitado em condições de perfeita mistura. Estes modelos descrevem, portanto, somente os efeitos de macromistura dentro do reator, visto que o transporte de material entre os diferentes compartimentos ocorre somente por mecanismo convectivo. No âmbito da engenharia de sistemas poliméricos, o uso destes modelos tem sido amplamente reportado, principalmente nos trabalhos de ZHANG & RAY (1997) e VILLA *et al.* (1998), para estudo de efeitos de mistura imperfeita sobre a estabilidade de reatores contínuos de PEBD (polietileno de baixa densidade), e as propriedades finais do polímero.

Os modelos do tipo fluido-partícula admitem que o fluido reacional consista de inúmeros elementos que interagem em pares por mecanismo de difusão ou coalescência-redispersão. Os modelos resultantes são balanços populacionais sobre as propriedades dos elementos, sendo divididos nos modelos de coalescência-redispersão, modelos de interação por transferência com a média e modelos compostos, já discutidos anteriormente.

Por último, ZHANG & RAY (1997) definem os modelos do tipo fluido-mecânico, que buscam descrever o fenômeno de mistura a partir dos princípios gerais de fenômenos de transporte. Estes modelos possuem uma base teórica mais sólida, mas as dificuldades no tratamento de geometrias e sistemas reacionais complexos constituem algumas de suas limitações. NAUMAN (1975) propôs um modelo de

difusão molecular em elementos de fluido para descrever efeitos de micromistura. Neste modelo, o fluxo de entrada no reator é imediatamente disperso em elementos esféricos com raio e concentração inicial bem definidos, suspensos em um fluido que apresenta a concentração média do meio reacional. Obtém-se, assim, um gradiente de concentração governado por uma combinação dos mecanismos de difusão e reação. Estes elementos permanecem fisicamente intactos durante a passagem no reator, apresentando uma DTR idêntica à do fluido como um todo. A equação de difusão no elemento é integrada sobre o volume, obtendo-se uma concentração média. Em seguida, integrando-se esta concentração sobre todos os demais elementos que deixam o sistema, obtém-se a concentração média na saída.

O mais recente avanço na modelagem de mistura imperfeita é a aplicação da fluidodinâmica computacional (CFD) para resolução das equações gerais de transporte de momento, calor e massa, possibilitando a obtenção do campo completo do escoamento. O uso desta abordagem foi reportado por WELLS & RAY (2005a) para o estudo da polimerização de etileno a alta pressão em autoclaves e reatores tubulares. Embora a técnica de CFD constitua uma poderosa ferramenta para a manipulação de problemas de mistura em geometrias complexas, o requisito de longos tempos computacionais limita o acoplamento destes modelos à análise de estabilidade e aos estudos de dinâmica não-linear.

Visando à integração das simulações conduzidas por técnicas de CFD com a análise de estabilidade, WELLS & RAY (2005b) desenvolveram um método de seleção de modelos compartimentados adequados, a partir das simulações conduzidas com técnicas de fluidodinâmica computacional. Esta metodologia foi aplicada para análise da produção de PEBD em autoclaves e estudo de influência da mistura imperfeita sobre a estabilidade destes reatores. Todavia, neste tipo de abordagem as taxas de reação são influenciadas principalmente pela cinética química e pelos volumes dos compartimentos, já que efeitos de difusão molecular ou micromistura não são descritos, uma vez que a circulação de fluido entre os diversos compartimentos ocorre somente por mecanismo convectivo.

KOLHAPURE *et al.* (2005) propuseram um modelo fenomenológico determinístico baseado nas equações de transporte escritas em termos de funções de probabilidade de densidade, para descrever o fenômeno de micromistura e as interações químicas complexas causadas pelo escoamento turbulento em um reator tubular de PEBD. As equações do modelo foram resolvidas por um procedimento adaptativo,

acoplando técnicas de simulação estocástica de Monte-Carlo e fluidodinâmica computacional, possibilitando investigar os efeitos de micromistura em relação a mudanças da temperatura de alimentação e da concentração de iniciador na corrente de entrada. Outros trabalhos que usaram abordagens similares são apresentados por TSAI & FOX (1996) e KOLHAPURE & FOX (1999).

3.2 INFLUÊNCIA DE EFEITOS DE MISTURA NA DINÂMICA DE REATORES QUÍMICOS

Um dos trabalhos pioneiros acerca da existência de multiplicidade de estados estacionários e da análise de estabilidade em reatores químicos foi conduzido por UPPAL *et al.* (1974). Este trabalho descreveu diversos tipos distintos de comportamentos dinâmicos não-lineares com base na Teoria de Bifurcações, quando uma reação de 1ª ordem irreversível e exotérmica é conduzida em um reator do tipo tanque agitado de mistura perfeita. Neste trabalho foi reportado o aparecimento de pontos especiais, tais como pontos limite e pontos de bifurcação do tipo Hopf, como função dos parâmetros de operação do sistema, mostrando que, sob certas condições paramétricas, tais sistemas apresentam instabilidades e comportamento dinâmico oscilatório.

Desde então, diversos estudos a respeito do comportamento dinâmico não-linear e da análise de estabilidade foram realizados para o reator do tipo tanque agitado de mistura perfeita. Um dos primeiros trabalhos que examinaram os efeitos da micromistura sobre o desempenho de sistemas reacionais foi realizado por DUDUKOVIC (1977). Neste trabalho, o desempenho do reator CSTR para vários graus de segregação, utilizando como base os modelos do tipo ambiente propostos por WEINSTEIN & ADLER (1967), foi avaliado, considerando uma cinética química na forma clássica do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood em condições isotérmicas. Multiplicidade de estados estacionários foi reportada na condição de máxima mistura e dentro de certa faixa do grau de segregação. Além disso, multiplicidade de estados estacionários foi observada em um grau intermediário de micromistura, quando somente um único estado estacionário é possível na condição de máxima mistura, mostrando que a resposta do modelo pode mudar à medida que varia o grau de segregação.

PUHL & NICOLIS (1986) empregaram uma versão modificada do modelo de Zwietering para descrever efeitos de mistura imperfeita em reações consecutivas realizadas em um reator CSTR, observando do mesmo modo a existência de multiplicidade de estados estacionários para um grau intermediário de mistura. Todavia, FOX & VILLERMAUX (1990a) chamam a atenção para o fato de que este modelo, na forma proposta, não descreve o fenômeno de micromistura. Além disso, este modelo não prevê a condição de macromistura perfeita. Finalmente, argumentaram que a modificação do tempo de residência médio por um fator proporcional ao tempo de micromistura, que foi utilizado como parâmetro de continuação paramétrica, é inconsistente, visto que o tempo de residência médio é constante.

LIU & CHIEN (1990) utilizaram uma variação dos modelos do tipo ambiente, conhecida como Modelo de Cholette, para examinar efeitos de mistura não ideal sobre a multiplicidade de estados estacionários em dois reatores do tipo CSTR em série, sujeitos a uma cinética química do tipo Langmuir-Hinshelwood em condições isotérmicas. Observou-se a possibilidade de existência de até nove estados estacionários para estes reatores em condições de mistura não ideal.

FOX & VILLERMAUX (1990b) empregaram o modelo ITM para estudo dos efeitos de micromistura na reação envolvendo íons clorito e iodeto, que exibem comportamento dinâmico não-linear quando a taxa de agitação é diminuída. Neste trabalho, simulações dinâmicas e diagramas de bifurcação foram apresentados, ilustrando a existência de multiplicidade de estados estacionários e de comportamento oscilatório caótico, sendo que o parâmetro de micromistura foi utilizado como parâmetro de continuação. Além disso, o modelo ITM mostrou boa capacidade preditiva do comportamento dinâmico observado experimentalmente para estas reações. FOX *et al.* (1990) e FOX *et al.* (1994) aplicaram a análise de estabilidade linear para o cômputo das soluções estacionárias deste mesmo modelo para um conjunto de parâmetros fixos. Particularmente, os autores apontaram que outros modelos, como o modelo de coalescência-redispersão e o modelo de mistura lamelar de OTTINO (1980), parecem não ser adaptáveis para aplicação das técnicas clássicas de análise de estabilidade linear e de continuação paramétrica.

No âmbito da engenharia de reações poliméricas, o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização tem sido investigado exaustivamente nas últimas duas décadas. A utilização de forma sistemática das técnicas numéricas de continuação paramétrica e análise de bifurcações em sistemas de polimerização é atribuída ao

trabalho pioneiro de JAISINGHANI & RAY, (1977, *apud*, TEYMOUR & RAY, 1989), em que múltiplos estados estacionários e bifurcações do tipo Hopf foram detectadas para as polimerizações em massa do metil metacrilato e estireno em condições isotérmicas. Nos trabalhos seguintes do grupo da Universidade de Wiscosin, a existência de diversas bifurcações estacionárias (tais como multiplicidades do tipo S, cogumelo e isolas) e oscilações periódicas sustentadas foram apresentadas em função do tempo de residência médio para homopolimerizações em solução e copolimerizações em massa não isotérmicas (SCHMIDT & RAY, 1981; HAMER *et al.*, 1981, *apud*, TEYMOUR & RAY, 1989). A validação experimental do fenômeno de multiplicidade de estados estacionários em concordância com as previsões do modelo matemático foi apresentada pela primeira vez por SCHMIDT *et al.* (1984, *apud*, TEYMOUR & RAY, 1989).

TEYMOUR & RAY (1989) forneceram a primeira evidência experimental de oscilações periódicas em sistemas de polimerização em solução conduzidos em reatores do tipo tanque agitado. No trabalho posterior, os dados experimentais obtidos para a polimerização em solução do acetato de vinila em um reator de escala de bancada mostraram boa adequação com as simulações dinâmicas e com a análise de bifurcação (TEYMOUR & RAY, 1992a). Fenômenos dinâmicos complexos tais como multiplicidade de órbitas periódicas, isolas de soluções periódicas e cascatas de duplicação de período levando ao caos foram previstas em função do tempo de residência médio para polimerizações em reatores industriais (TEYMOUR & RAY, 1992b, 1991).

PINTO & RAY (1995) estenderam a análise de bifurcações para sistemas de copolimerização em solução do acetato de vinila e metil metacrilato, em que se mostrou que os diagramas de bifurcação são extremamente sensíveis às variações na composição de alimentação. Além disso, apresentou-se pela primeira vez evidência experimental de oscilações periódicas nestes sistemas em concordância com os resultados teóricos fornecidos pelas simulações dinâmicas e análise de bifurcações. Novamente comportamento dinâmico complexo foi observado na análise de reatores industriais de copolimerização. No entanto, mostrou-se que tais comportamentos estão confinados em regiões muito pequenas do espaço paramétrico, justificando porque comportamento complexo oscilatório ainda não foi observado experimentalmente em sistemas de polimerização.

PINTO & RAY (1996) deram continuidade aos trabalhos anteriores ao estender o modelo matemático para permitir a análise dinâmica de efeitos de inibição em sistemas de copolimerização em solução. Os resultados teóricos e experimentais mostraram que estes sistemas exibem operação instável (múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas) na presença de pequenas quantidades de inibidores na corrente de alimentação.

FREITAS FILHO *et al.* (1994) propuseram um modelo matemático genérico para o reator de homopolimerização em massa, sem definir, portanto, um sistema reacional específico, em que se buscou identificar a generalidade do fenômeno de multiplicidade de cinco estados estacionários. Neste trabalho, mostrou-se que este fenômeno ocorre provavelmente em qualquer reator de polimerização via radicais-livres em massa. No entanto, mostrou-se ser extremamente pequena a faixa paramétrica em que cinco estados estacionários são possíveis, quando forte efeito-gel está presente. Logo, o efeito gel não é condição necessária para a existência de múltiplos estados estacionários, de forma que o aumento deste efeito, inclusive, inibe o aparecimento destes fenômenos.

MELO *et al.* (2001) estenderam o trabalho de FREITAS FILHO *et al.* (1994) para a homopolimerização em solução, em que mostraram que soluções oscilatórias auto-sustentadas também podem ser consideradas como uma característica dinâmica genérica desta classe de reatores de polimerização, independente do sistema químico particular analisado. Além disso, mostrou-se que soluções oscilatórias ocorrem em faixas de tempos de residência e temperatura que são de interesse comercial, e que os diagramas de bifurcação de órbitas periódicas são muito sensíveis às variações na concentração de iniciador na alimentação. Novamente, o aumento do efeito gel inibe o aparecimento de soluções oscilatórias auto-sustentadas.

No entanto, todos os trabalhos anteriormente citados consideraram a hipótese de micromistura perfeita, de forma que a influência da micromistura no comportamento dinâmico dos reatores de polimerização em solução do tipo tanque agitado permanece como uma lacuna na literatura. Alguns trabalhos buscam ilustrar a influência da mistura imperfeita sobre a análise dinâmica de reatores de polimerização. Contudo, salienta-se novamente que nenhum deles levou em consideração a descrição da mistura polimérica por um modelo de micromistura apropriado, em que se permita a variação sistemática de um parâmetro entre os extremos da segregação total e máxima micromistura.

PINTO (1990b), por exemplo, realizou uma investigação sobre o efeito de segregação na análise dinâmica de reatores contínuos de polimerização de PVC em suspensão. A análise matemática do modelo de segregação total proposto mostrou que os valores característicos da matriz Jacobiana são sempre reais, em virtude das equações do modelo serem completamente desacopladas. Portanto, o sistema completamente segregado não é capaz de gerar pontos de bifurcação de Hopf em oscilações auto-sustentadas, ao contrário dos resultados obtidos previamente pelo autor quando a hipótese de micromistura perfeita foi admitida (PINTO, 1990a). Uma análise de bifurcação mais detalhada mostrou que em um sistema parcialmente segregado, em que há somente transferência de energia entre as gotas suspensas, pode ser observado o aparecimento de múltiplos estados estacionários e isolas estacionárias, de modo similar aos resultados obtidos sob a condição de micromistura perfeita.

Diversos outros trabalhos utilizaram modelos compartimentados para ilustrar a influência da mistura imperfeita sobre a estabilidade do reator de polimerização e as propriedades dos polímeros. ZHANG & RAY (1997), por exemplo, sugeriram o uso de um modelo compartimentado para descrever a mistura imperfeita na corrente de alimentação em reatores de polimerização, devido à decomposição rápida do iniciador e aos baixos tempos de residência, de modo que a concentração de iniciador não é uniforme em todo o reator. Neste trabalho, três sistemas de polimerização foram considerados: homopolimerização do estireno, homopolimerização a alta pressão do etileno e copolimerização em solução do acetato de vinila e metacrilato de metila, observando-se em todos os casos a multiplicidade de estados estacionários. Além disso, a operação sob condição de mistura imperfeita mostrou menor conversão de monômero a uma dada concentração de iniciador e distribuição de massas molares mais ampla, em comparação com a condição de mistura perfeita. VILLA *et al.* (1998) também empregaram estes modelos para descrever o mesmo fenômeno em reatores do tipo autoclave para produção de PEBD, observando uma ampliação da região de operação instável do reator devido à macromistura imperfeita.

WELLS & RAY (2005) estudaram efeitos de mistura induzidos pela alimentação sobre a estabilidade de reatores adiabáticos usados para a produção de PEBD, sugerindo o uso de modelos que combinam a simplicidade dos modelos compartimentados com os detalhes de mistura obtidos por intermédio da fluidodinâmica computacional. Os principais resultados mostram que a mistura imperfeita expande a região de operação estável nestes reatores, devido à reduzida eficiência do iniciador.

Além disso, em condições adiabáticas, para temperaturas e frações de iniciador reduzidas na corrente de alimentação, a condição de mistura imperfeita fornece um ramo de operação estável para a temperatura de saída que não é observado na condição de mistura perfeita. Isto ocorre porque, em condições de alimentação mais extremas, observa-se um significativo aumento da temperatura na zona de alimentação, parcialmente isolada devido à retromistura de material quente, decompondo o iniciador e causando a ignição da reação. Condições mais brandas para a temperatura de reação e a fração de iniciador na corrente de alimentação forneceram maior grau de uniformidade na concentração de iniciador e de radicais no reator, resultando no uso mais eficiente do volume disponível para a reação e maior eficiência do iniciador na produção de polímero.

3.3 COMENTÁRIOS FINAIS

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo mostrou que existem diversos trabalhos que buscam compreender e elucidar os efeitos da não idealidade da mistura sobre o desempenho de processos químicos contínuos, em particular do reator do tipo tanque agitado. Neste contexto, as principais abordagens que buscam representar estes efeitos através de modelos matemáticos foram apresentadas. Além disso, realizou-se uma análise crítica de cada uma destas abordagens quanto à possibilidade de uma investigação exaustiva da influência de efeitos de misturação no comportamento dinâmico do sistema.

Nesta revisão bibliográfica, buscou-se também apresentar os principais trabalhos que buscaram ilustrar os efeitos da não idealidade da mistura sobre a análise dinâmica de reatores químicos do tipo tanque agitado. Foi reportado que as instabilidades estáticas observadas nestes equipamentos estão relacionadas ao grau de mistura do sistema. No contexto da engenharia de reações poliméricas, no entanto, observou-se a ausência de um estudo prévio que tenha abordado estes efeitos sobre a dinâmica do reator a partir da descrição da mistura da solução polimérica por um modelo de micromistura detalhado e rigoroso. De um modo geral, os estudos prévios consideraram ou micromistura perfeita ou segregação total, ou abordaram os problemas de mistura usando modelos compartimentados.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM MATEMÁTICA E METODOLOGIA

Resumo: Neste capítulo, apresenta-se o modelo ITM proposto por FOX *et al.* (1994) e as principais hipóteses que permitem a obtenção do modelo a partir da equação geral de balanço populacional. Este modelo foi utilizado nesta dissertação para descrever os efeitos de micromistura em reatores contínuos do tipo tanque agitado, sendo estendido para dois sistemas reacionais específicos: o sistema com cinética de primeira ordem em condições não isotérmicas e o sistema de polimerização em solução. As estratégias de parametrização e adimensionamento também são apresentadas. Por último, apresenta-se a metodologia usada neste trabalho, que consistiu na aplicação de técnicas numéricas de discretização das equações de balanço populacional, para a obtenção de um sistema de equações diferenciais ordinárias, requisito básico para a realização da análise de bifurcações de sistemas dinâmicos por intermédio de técnicas de continuação paramétrica. Apresenta-se também o pacote computacional AUTO (DOEDEL & OLDEMAN, 2009), utilizado nesta dissertação para conduzir as simulações envolvendo continuação paramétrica.

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DE EFEITOS DE MICROMISTURA

O modelo dinâmico ITM (interação por transferência com a média) descreve efeitos de micromistura em um reator contínuo do tipo tanque agitado, tendo como principal hipótese a condição de macromistura perfeita. O modelo admite que elementos fluidos individuais, inicialmente segregados na entrada, são submetidos a um mecanismo de micromistura caracterizado pela transferência linear global de calor e

massa com todos os elementos fluidos presentes no reator (FOX *et al.*, 1990). A Figura 4. 1 ilustra os casos limites da segregação total e da máxima micromistura previstos pelo modelo ITM.

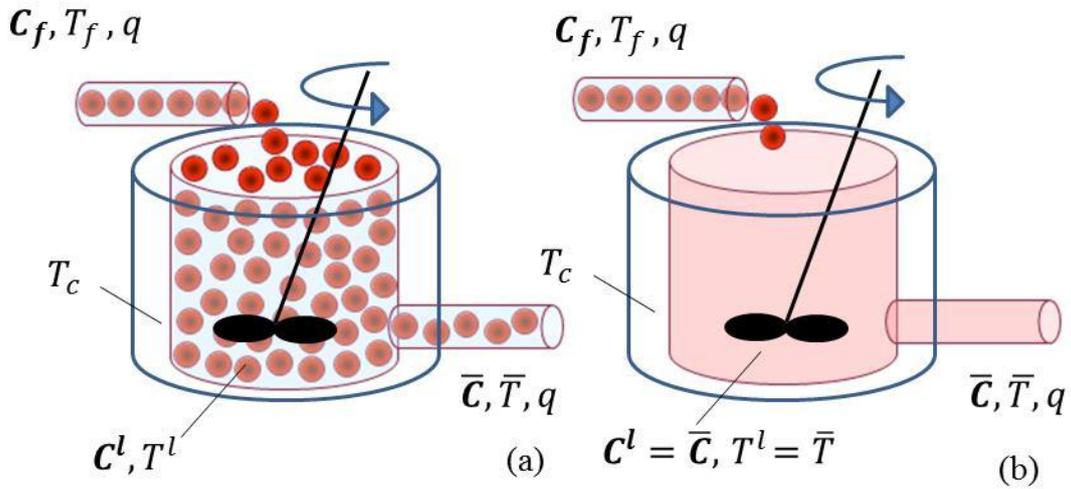


Figura 4. 1: Efeitos de micromistura em reatores químicos: (a) Segregação total. (b) Máxima micromistura.

É importante salientar que um modelo mais genérico poderia ser obtido utilizando-se uma função de distribuição de idades internas arbitrária; entretanto, uma das hipóteses do modelo ITM é a de macromistura perfeita. Portanto, em um reator de macromistura perfeita, a um dado instante t , a função de distribuição de elementos fluidos com idade interna θ é dada por (DANCKWERTS, 1953):

$$f(\theta, t) = \frac{1}{\tau} \left(e^{-\theta/\tau} \right) \quad (E 4. 1)$$

em que τ é o tempo de residência médio dos elementos de fluido no tanque de mistura.

Por sua vez, a fração de elementos fluidos com idades entre θ e $\theta + \partial\theta$, com $\theta > \theta_0 = 0$ a um dado instante t , é dada por:

$$\partial f(\theta, t) = -\frac{1}{\tau} \left(e^{-\theta/\tau} \right) \partial\theta = -f(\theta, t) \partial\theta \quad (E 4. 2)$$

Seguindo a modelagem proposta por RAMKRISHNA (2000), seja $\psi(\theta, t)$ uma propriedade extensiva associada a um elemento fluido com idade θ . Dado um instante t , a equação de balanço populacional integral para a função de distribuição da propriedade $\psi(\theta, t)$ para o reator do tipo tanque agitado é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [f(\theta, t)\psi(\theta, t)] + \frac{\partial}{\partial \theta} [\dot{X}f(\theta, t)\psi(\theta, t)] &= h(\theta, t)f(\theta, t) \\ + \frac{1}{\tau} [f_e\psi_e|_{t_0}(\theta) - f(\theta, t)\psi(\theta, t)] & \end{aligned} \quad (E 4. 3)$$

Na Equação (E 4. 3), o primeiro termo do lado esquerdo da equação representa a variação temporal da distribuição da propriedade. O segundo termo, por sua vez, representa o fluxo de elementos fluidos com propriedade $\psi(\theta, t)$ e idades entre θ e $\theta + \partial\theta$. Neste caso, \dot{X} é a velocidade com que estes elementos fluidos se movem no espaço de idades internas ($\dot{X} = d\theta/dt = 1$), conforme discutido por FROMENT & BISCHOFF (1979). No lado direito da equação, o termo $\frac{1}{\tau} [f_e\psi_e|_{t_0}(\theta) - f(\theta, t)\psi(\theta, t)]$ representa o fluxo advectivo de elementos fluidos com propriedade $\psi(\theta, t)$ na entrada e saída do sistema, respectivamente. O termo fonte, dado por $h(\theta, t)f(\theta, t)$, pode ser interpretado como a taxa de consumo ou geração da propriedade em elementos fluidos com idade θ .

Aplicando a regra da cadeia e substituindo a Equação (E 4. 2) na Equação (E 4. 3), obtém-se:

$$\frac{\partial\psi(\theta, t)}{\partial t} + \frac{\partial\psi(\theta, t)}{\partial\theta} = \frac{1}{\tau} \frac{[f_e\psi_e|_{t_0}(\theta)]}{f(\theta, t)} + h(\theta, t) \quad (E 4. 4)$$

Conforme discutido por FOX & VILLERMAUX (1990a), todos os elementos fluidos são alimentados no reator com idade igual a zero e, a um tempo t , possuem idade θ , o que é equivalente a afirmar que o sistema possui uma condição de alimentação singular. Portanto, é conveniente escrever a função de distribuição de elementos fluidos na condição de alimentação como um funcional delta de Dirac que possui as seguintes propriedades:

$$f_e|_{t_0}(\theta) = \begin{cases} \infty, & \theta = 0 \\ 0, & \theta \neq 0 \end{cases} \quad (E 4. 5)$$

Logo, para idades entre zero e infinito, a Equação (E 4. 4) é reescrita como:

$$\frac{\partial \psi(\theta, t)}{\partial t} + \frac{\partial \psi(\theta, t)}{\partial \theta} = h(\theta, t) \quad (E 4. 6)$$

Associando-se $\psi(\theta, t)$ à massa de uma determinada espécie química em uma população de elementos fluidos, por exemplo, a concentração local desta espécie na população de elementos fluidos com idade θ , a um certo tempo t , pode ser escrita como:

$$C^l(\theta, t) = \frac{\psi(\theta, t)}{V^l(\theta, t)} \quad (E 4. 7)$$

Nesta etapa, admitindo-se que efeitos de volume são desprezíveis (ou seja, que toda a população de elementos fluidos presentes no reator possui o mesmo volume), o denominador da Equação (E 4. 7) reduz-se a V^l . Para este balanço, o termo fonte na Equação (E 4. 6) é composto pela taxa local de reação e pela taxa global de micromistura da espécie química, ou seja:

$$h(\theta, t) = R^l(C^l, T^l)V^l + b_m V^l(\bar{C}(t) - C^l(\theta, t)) \quad (E 4. 8)$$

A taxa de micromistura, descrita pelo segundo termo do lado direito da Equação (E 4. 8), pode ser interpretada como uma taxa global linear de transferência de massa da espécie química, devida ao gradiente de concentração existente entre a população de elementos fluidos com idade θ e todas as demais populações de elementos fluidos com idades distintas presentes no reator, representadas aqui pela média estatística. Portanto, se $\psi(\theta, t)$ denota a fração da distribuição de uma propriedade extensiva genérica em elementos fluidos com idade entre θ e $\theta + \partial\theta$, a fração da propriedade média na saída do reator é dada por:

$$d\bar{\psi}(t) = \psi(\theta, t) \frac{1}{\tau} e^{-\theta/\tau} d\theta \quad (E 4. 9)$$

Logo, a propriedade média na saída do reator é obtida integrando-se a propriedade sobre a distribuição de idades internas, ou seja:

$$\bar{\psi}(t) = \int_0^{\infty} \psi(\theta, t) \frac{1}{\tau} e^{-\theta/\tau} d\theta \quad (E 4. 10)$$

Portanto, mediante as hipóteses anteriores, a equação de balanço populacional para a distribuição de concentração de espécie química nos elementos fluidos para representar efeitos de micromistura em um reator contínuo do tipo tanque agitado é apresentada abaixo, em notação vetorial, conforme mostrado por FOX *et al.* (1994):

$$\frac{\partial \mathbf{C}^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial \mathbf{C}^l(\theta, t)}{\partial t} = \mathbf{R}^l(\mathbf{C}^l, \mathbf{T}^l) + b_m(\bar{\mathbf{C}}(t) - \mathbf{C}^l(\theta, t)) \quad (E 4. 11)$$

em que:

$$\bar{\mathbf{C}}(t) = \int_0^{\infty} \mathbf{C}^l(\theta, t) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 12)$$

sujeita à seguinte condição de contorno:

$$\mathbf{C}^l(0, t) = \mathbf{C}_f \quad (E 4. 13)$$

Na Equação (E 4. 11), \mathbf{C}^l é o vetor de distribuições de concentrações locais de espécies químicas presentes no meio reacional, enquanto $\bar{\mathbf{C}}$ denota o vetor de concentrações médias das mesmas espécies químicas para uma dada distribuição. O vetor de taxas locais de consumo ou formação de espécies químicas, por sua vez, é representado por \mathbf{R}^l .

Analogamente, considerando $\psi(\theta, t)$ como a quantidade total de energia térmica associada à população de elementos fluidos, a temperatura local associada à população de elementos fluidos com idade θ , a um certo tempo t , pode ser escrita como:

$$T^l(\theta, t) = \frac{\psi(\theta, t)}{\rho V^l(\theta, t) C_p} \quad (E 4. 14)$$

Nesta etapa, admitiu-se que toda a população de elementos fluidos possui o mesmo volume e as mesmas propriedades, como massa específica e calor específico. Para este balanço, o termo fonte na Equação (E 4. 6) é composto pela taxa de liberação de energia térmica no elemento fluido associada às reações químicas, pela taxa de calor fornecida ou removida dos elementos fluidos pela camisa do reator e por uma taxa de calor fornecida ou removida dos elementos fluidos devido aos mecanismos de interação (micromistura) com as demais populações de elementos fluidos com idades distintas presentes no reator, ou seja:

$$h(\theta, t) = R_A^l(C_A^l, T^l)(-\Delta H_R)V^l + b_h V^l(\bar{T}(t) - T^l(\theta, t)) + hA^l(T_c - T^l(\theta, t)) \quad (E 4. 15)$$

Na Equação (E 4. 15), R_A^l é a taxa local de consumo da espécie química A, que é o reagente limitante no meio reacional. Considerando que todos os elementos fluidos têm a mesma probabilidade de contato, área média de contato e volume (A^l e V^l), somando-se a (E 4. 15) sobre todos os elementos fluidos presentes no sistema, o termo de transferência de calor com a camisa de resfriamento pode ser reescrito em função da área de troca térmica e do volume do reator (A_T e V) (VATISTAS & MARCONI, 1991). Logo, admitindo-se que a temperatura é uniforme no interior dos elementos fluidos, a equação de balanço populacional integral para a distribuição de temperaturas nos elementos fluidos, necessária para representar os efeitos de micromistura em um reator contínuo do tipo tanque agitado, é apresentada como:

$$\frac{\partial T^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial T^l(\theta, t)}{\partial t} = R_A^l(C_A^l, T^l) \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} + \frac{hA_T}{\rho C_p V} (T_c - T^l(\theta, t)) + \frac{b_h}{\rho C_p} (\bar{T}(t) - T^l(\theta, t)) \quad (E 4. 16)$$

em que:

$$\bar{T}(t) = \int_0^{\infty} T^l(\theta, t) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 17)$$

sujeita à seguinte condição de contorno:

$$T^l(0, t) = T_f \quad (E 4. 18)$$

As Equações (E 4. 11) e (E 4. 16) permitem, portanto, a avaliação dinâmica dos perfis de distribuição para as variáveis de estado locais, mediante condições iniciais apropriadas. As Equações (E 4. 13) e (E 4. 18), por sua vez, ratificam que todos os elementos fluidos na entrada do reator possuem idade zero e possuem concentração e temperatura iguais às condições de alimentação. As Equações (E 4. 12) e (E 4. 17), de natureza algébrica, representam as médias estatísticas da distribuição da propriedade nos elementos fluidos na saída do reator, considerando a distribuição de idades internas válidas para o reator de macromistura perfeita (FOX & VILLERMAUX, 1990a), em que o volume do meio reacional (V) e as propriedades físicas do sistema são admitidas constantes. Portanto, as médias estatísticas podem ser convenientemente obtidas integrando-se as Equações (E 4. 11) e (E 4. 16) sobre a distribuição de idades internas, obtendo-se os seguintes balanços globais, apresentados abaixo em notação vetorial:

$$V \frac{d\bar{\mathbf{C}}(t)}{dt} = q(\mathbf{C}_f - \bar{\mathbf{C}}(t)) - V\bar{\mathbf{R}} \quad (E 4. 19)$$

$$\rho V C_p \frac{d\bar{T}(t)}{dt} = \rho q C_p (T_f - \bar{T}(t)) + V\bar{R}_A(-\Delta H_r) - hA_T(\bar{T}(t) - T_c) \quad (E 4. 20)$$

em que:

$$\bar{\mathbf{R}} = \int_0^{\infty} \mathbf{R}^l(\mathbf{C}^l, T^l) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 21)$$

$$\bar{R}_A = \int_0^{\infty} R_A^l(C_A^l, T^l) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 22)$$

Nas Equações (E 4. 21) e (E 4. 22), $\bar{\mathbf{R}}$ denota o vetor de taxas médias de consumo ou formação de espécies químicas, calculadas a partir da integração sobre a distribuição de taxas locais. Por sua vez, \bar{R}_A denota a taxa média da espécie química A, limitante no meio reacional.

Uma das vantagens do modelo ITM é sua relativa simplicidade, envolvendo somente dois parâmetros para representar as taxas de micromistura mássica e térmica (b_m e b_h), possibilitando a utilização destes parâmetros na análise de estabilidade do sistema (FOX *et al.*, 1994). Além disso, o modelo ITM possui um caráter genérico, sendo capaz de representar o grau de micromistura de um sistema entre os limites da segregação total e da máxima micromistura. Portanto, ao analisar as Equações (E 4. 11) e (E 4. 16), impondo-se valores nulos para os parâmetros de micromistura, tem-se a condição de segregação total, na qual os elementos fluidos comportam-se como microreatores batelada, mantendo sua identidade, em virtude da ausência dos mecanismos de transferência global de calor e massa entre os mesmos. Neste caso, as diferenças entre os elementos fluidos a cada instante devem-se somente ao “envelhecimento” dos elementos fluidos e ao avanço da reação (PINTO, 1990b). Nota-se, portanto, neste caso, que as equações do modelo de micromistura estão desacopladas das equações diferenciais que descrevem as variáveis de estado médias. Na condição estacionária e na ausência de micromistura as Equações (E 4. 11) e (E 4. 16) tornam-se:

$$\frac{d\mathbf{C}^l(\theta)}{d\theta} = \mathbf{R}^l(\mathbf{C}^l, T^l) \quad (E 4. 23)$$

$$\frac{dT^l(\theta)}{d\theta} = R_A^l(C_A^l, T^l) \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} + \frac{hA_T}{\rho C_p V} (T_c - T^l(\theta)) \quad (E 4. 24)$$

Portanto, neste caso as Equações (E 4. 19) a (E 4. 24) podem ser resolvidas simultaneamente, utilizando um método numérico para problemas de valor inicial, permitindo a avaliação dos perfis estacionários para as distribuições de variáveis de estado locais e os valores estacionários para as variáveis de estado médias. Conforme já mencionado, estas equações estão completamente desacopladas, o que significa que a matriz Jacobiana do sistema é triangular. Neste caso, somente valores característicos reais podem ser computados e, portanto, o sistema não pode apresentar pontos de

bifurcação de Hopf, nem oscilações auto-sustentadas na condição de segregação total (PINTO, 1990b)

Por outro lado, a imposição de valores cada vez maiores para os parâmetros de micromistura faz com que o sistema atinja a condição da máxima micromistura, caracterizada pela rápida transferência de calor e massa entre os elementos fluidos na entrada do reator e a presença de perfis uniformes para as distribuições das variáveis de estado locais, que rapidamente tendem para os valores médios.

As Equações (E 4. 19) e (E 4. 20) permitem a avaliação dinâmica das variáveis de estado médias para um reator contínuo do tipo tanque agitado, a partir de condições iniciais apropriadas. Nota-se que o acoplamento entre estas equações e as equações do modelo de micromistura ocorre no termo de reação química, descrito por uma taxa média global, calculada como uma integral sobre todas as taxas médias locais para elementos fluidos com idades distintas presentes no reator. A taxa média é ponderada pela distribuição de tempos de residência do reator, no qual a hipótese de condição de macromistura perfeita foi admitida como válida, conforme descrito pelas Equações (E 4. 21) e (E 4. 22).

4.1.1 Sistema de 1ª Ordem Não isotérmico

No caso de uma reação irreversível de 1ª ordem, as equações do modelo de micromistura (Equações (E 4. 11) e (E 4. 16)) são duas equações diferenciais parciais não-lineares de 1ª ordem, acopladas para a concentração de reagente e temperatura por causa do termo de velocidade de reação, na taxa específica de Arrhenius. As equações são apresentadas a seguir.

Balanço local de massa para a espécie química A:

$$\frac{\partial C_A^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial C_A^l(\theta, t)}{\partial t} = -k_0 C_A^l(\theta, t) \exp[-E_A/RT^l(\theta, t)] - b_m (C_A^l(\theta, t) - \bar{C}_A(t)) \quad (E 4. 25)$$

Balanço local de energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial T^l(\theta, t)}{\partial t} &= k_0 C_A^l(\theta, t) \exp[-E_A/RT^l(\theta, t)] \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} \\ &+ \frac{hA_T}{\rho C_p V} (T_c - T^l(\theta, t)) + \frac{b_h}{\rho C_p} (\bar{T}(t) - T^l(\theta, t)) \end{aligned} \quad (E 4. 26)$$

sujeitas às seguintes condições de contorno de 1º tipo:

$$C_A^l(0, t) = C_{Af} \quad (E 4. 27)$$

$$T^l(0, t) = T_f \quad (E 4. 28)$$

As equações para as variáveis de estado médias no reator (Equações (E 4. 19) e (E 4. 20)), considerando uma reação irreversível de 1ª ordem, por sua vez, são duas equações íntegro-diferenciais ordinárias de 1ª ordem para a concentração média de reagente e temperatura média. Essas equações encontram-se acopladas às equações do modelo de micromistura por meio do termo de taxa de reação média, que é calculado sobre as taxas de reação locais escritas em termos da concentração local de reagente e da temperatura local. As equações são descritas abaixo.

Balanco para a concentração média da espécie química A:

$$\begin{aligned} V \frac{d\bar{C}_A(t)}{dt} &= q(C_{Af} - \bar{C}_A(t)) \\ &- V \int_0^\infty k_0 C_A^l(\theta, t) \exp[-E_A/RT^l(\theta, t)] \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \end{aligned} \quad (E 4. 29)$$

Balanco para a temperatura média do sistema:

$$\begin{aligned} \rho V C_p \frac{d\bar{T}(t)}{dt} &= \rho q C_p (T_f - \bar{T}(t)) - hA_T (\bar{T}(t) - T_c) \\ &+ V(-\Delta H_r) \int_0^\infty k_0 C_A^l(\theta, t) \exp[-E_A/RT^l(\theta, t)] \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \end{aligned} \quad (E 4. 30)$$

Com o objetivo de reduzir o número de parâmetros, introduzir grupos adimensionais relevantes para análise do sistema e facilitar a implementação dos métodos numéricos para a resolução das equações, adota-se a seguinte parametrização, mudança de variáveis e grupos adimensionais para o sistema de equações:

$$\begin{aligned}
\varphi &= 1 - e^{-\theta/\tau}, & \xi &= \frac{t}{\tau} \\
\tau &= \frac{V}{q}, & u_A^l &= \frac{C_A^l}{C_{Af}} \\
v^l &= \frac{T^l}{T_f}, & v_c &= \frac{T_c}{T_f} \\
\bar{v} &= \frac{\bar{T}}{T_f}, & \bar{u}_A &= \frac{\bar{C}_A}{C_{Af}} \\
\gamma &= \frac{E_A}{RT_f}, & Da &= \tau k_0 \exp(-\gamma) \\
B &= \frac{C_{Af}(-\Delta H_r)}{\rho C_p T_f}, & \beta &= \frac{hA_T}{\rho q C_p} \\
k_m &= \tau b_m, & k_h &= \frac{\tau b_h}{\rho C_p}
\end{aligned} \tag{E 4. 31}$$

Obtém-se, então, o seguinte sistema de equações adimensionais para o modelo de micromistura, escritas na forma matricial:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\phi}}{\partial \xi} + \mathbf{L} \boldsymbol{\phi} = \mathbf{f}(\boldsymbol{\phi}) \tag{E 4. 32}$$

em que $\boldsymbol{\phi}$ é o vetor das variáveis de estado locais:

$$\boldsymbol{\phi} = \begin{bmatrix} u_A^l(\varphi, \xi) \\ v^l(\varphi, \xi) \end{bmatrix} \tag{E 4. 33}$$

e \mathbf{L} denota a operador diferencial linear:

$$\mathbf{L} = (1 - \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{E 4. 34}$$

O vetor de funções não-lineares, por sua vez, é dado por:

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\phi}) = \begin{bmatrix} -Da \exp\left\{\gamma \left[1 - 1/v^l(\varphi, \xi)\right]\right\} u_A^l(\varphi, \xi) - k_m [u_A^l(\varphi, \xi) - \bar{u}_A(\xi)] \\ Da B \exp\left\{\gamma \left[1 - 1/v^l(\varphi, \xi)\right]\right\} u_A^l(\varphi, \xi) - \beta(v^l(\varphi, \xi) - v_c) - \\ k_h [v^l(\varphi, \xi) - \bar{v}(\xi)] \end{bmatrix} \quad (E 4. 35)$$

Nesta formulação as condições de contorno são dadas por:

$$u_A^l(0, \xi) = 1 \quad (E 4. 36)$$

$$v^l(0, \xi) = 1 \quad (E 4. 37)$$

Analogamente, as equações adimensionais para as variáveis de estado médias no reator são apresentadas abaixo.

Balanco para a concentração média adimensional da espécie química A:

$$\frac{d\bar{u}_A(\xi)}{d\xi} = 1 - \bar{u}_A(\xi) - Da \int_0^1 \exp\left\{\gamma \left[1 - 1/v^l(\varphi, \xi)\right]\right\} u_A^l(\varphi, \xi) d\varphi \quad (E 4. 38)$$

Balanco para a temperatura média adimensional do sistema:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{v}(\xi)}{d\xi} &= 1 - \bar{v}(\xi) - \beta(\bar{v}(\xi) - v_c) \\ &+ Da B \int_0^1 \exp\left\{\gamma \left[1 - 1/v^l(\varphi, \xi)\right]\right\} u_A^l(\varphi, \xi) d\varphi \end{aligned} \quad (E 4. 39)$$

É importante salientar que as integrais presentes nas Equações (E 4. 29) e (E 4. 30) são definidas como integrais impróprias, em virtude de um dos limites de integração ser o infinito. O cômputo dessas integrais pode ser efetuado como auxílio de um método de quadratura, (por exemplo, do tipo Gauss-Laguerre (RICE & DO, 1995)). Entretanto,

a escolha do valor adequado para o limite superior infinito depende do conjunto de parâmetros e grupos adimensionais inerentes ao problema a ser resolvido. Portanto, com o intuito de facilitar o cômputo dessas integrais, a variável de integração (idade dos elementos fluidos) foi normalizada, de modo que a integral definida permanecesse entre os limites 0 e 1, conforme pode ser observado nas Equações (E 4. 38) e (E 4. 39).

O modelo resultante adimensional, portanto, possui quatro variáveis de estado (u_A^l , v^l , \bar{u}_A e \bar{v}), uma variável de entrada (v_c) e seis grupos adimensionais (Da , B , γ , β , k_m e k_h). Cada um dos parâmetros tem um significado físico específico, sendo Da uma medida do consumo de reação química, B o aumento da temperatura adiabática adimensional, γ a energia de ativação adimensional, β o coeficiente de troca térmica adimensional, e k_m e k_h os parâmetros de micromistura mássico e térmico adimensionais, respectivamente.

4.1.2 Sistema de Polimerização em Solução

Nesta seção, as equações do modelo ITM são estendidas para descrever efeitos de micromistura em um sistema de polimerização em solução conduzido em reatores contínuos do tipo tanque agitado. Conforme apresentado por FREITAS FILHO *et al.* (1994), as reações podem ser descritas pelo mecanismo clássico de polimerização via radicais livres, incluindo etapas de iniciação, propagação e terminação de cadeia:



Na etapa de iniciação, descrita pelas reações representadas pelas Equações (E 4. 40) e (E 4. 41), o iniciador de radicais livres (I) sofre decomposição monomolecular (com taxa específica K_d) para formar dois radicais primários (R^*), com eficiência f . A iniciação da cadeia ocorre quando o radical primário acrescenta uma molécula do monômero M . A propagação da cadeia continua por intermédio da adição sucessiva de

unidades de monômero ao radical, de tamanho j , gerando um radical de tamanho $j + 1$, com uma taxa específica K_p (cf. Equação (E 4. 42)). Neste modelo, considera-se que a reatividade do macro radical independe do tamanho j , dependendo somente da última unidade adicionada à cadeia. Dessa forma, a constante de propagação é a mesma para qualquer tamanho de cadeia j (FREITAS FILHO *et al.*, 1994).

A etapa de terminação pode ocorrer por acoplamento bimolecular de duas cadeias em crescimento, resultando na perda de dois radicais e na formação de uma cadeia de polímero morto a uma taxa específica K_{tc} (terminação por combinação, representada pela Equação (E 4. 43)) ou de duas cadeias de polímero morto a uma taxa específica K_{td} (terminação por desproporcionamento, representada pela Equação (E 4. 44)).

Conforme recomendado por PINTO (1990a), etapas mecânicas adicionais que influenciam a taxa de polimerização, tais como iniciação térmica e inibição, ou que influenciam a distribuição de massa molar do polímero, tais como formação de cadeias longas ou reações de transferência, não foram consideradas neste modelo cinético. Isto se deve ao fato de que tais reações são quase sempre desacopladas ou fracamente acopladas com as equações de balanço de massa e energia. Portanto, tais reações usualmente não alteram o comportamento dinâmico global do sistema, não influenciando a análise de multiplicidade de estados-estacionários nem o comportamento dinâmico complexo. No entanto, como mostrado por PINTO & RAY (1996), o comportamento dinâmico e estacionário de sistemas de copolimerização é fortemente influenciado por efeitos de inibição, de forma que admitir que estes efeitos sejam desprezíveis para qualquer sistema de polimerização nem sempre é apropriado.

No caso do sistema de polimerização, as equações do modelo de micromistura são constituídas por três equações íntegro-diferenciais parciais não-lineares de 1ª ordem acopladas para as distribuições de concentrações de iniciador, monômero e temperatura em elementos fluidos com idades distintas no reator. As equações são apresentadas a seguir.

Balanço local de massa de iniciador:

$$\frac{\partial [I]^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial [I]^l(\theta, t)}{\partial t} = -R_I^l([I]^l, T^l) - b_I \left([I]^l(\theta, t) - \overline{[I]}(t) \right) \quad (E 4. 45)$$

em que a taxa local de consumo de iniciador é dada por:

$$R_i^l([I]^l, T^l) = K_{d0} \exp[-\Delta E_d/T^l(\theta, t)][I]^l(\theta, t) \quad (E 4. 46)$$

Balço local de massa de monômero:

$$\frac{\partial [M]^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial [M]^l(\theta, t)}{\partial t} = -R_p^l([M]^l, [P]^l, T^l) - b_M \left([M]^l(\theta, t) - \overline{[M]}(t) \right) \quad (E 4. 47)$$

em que a taxa local de consumo de monômero é dada por:

$$R_p^l([M]^l, [P]^l, T^l) = K_{p0} \exp[-\Delta E_p/T^l(\theta, t)][P]^l(\theta, t)[M]^l(\theta, t) \quad (E 4. 48)$$

Balço local de energia térmica:

$$\frac{\partial T^l(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{\partial T^l(\theta, t)}{\partial t} = \alpha R_p^l([M]^l, [P]^l, T^l) \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} + \frac{hA_T}{\rho C_p V} (T_c - T^l(\theta, t)) + \frac{b_h}{\rho C_p} (\overline{T}(t) - T^l(\theta, t)) \quad (E 4. 49)$$

em que ρ é a massa específica da mistura dentro do reator, α é a fração volumétrica de monômero na alimentação, $[I]^l$ é a concentração local de iniciador, $[M]^l$ é a concentração local de monômero e T^l é a temperatura local em um elemento fluido com idade θ , a um instante t .

Na Equação (E 4. 48), admitiu-se que o consumo de monômero na etapa de iniciação de cadeia (reação representada pela Equação (E 4. 41)) é pouco significativa. Logo, a taxa de polimerização ou consumo de monômero é equivalente à taxa de propagação de cadeia, sendo a taxa de geração de calor no sistema proporcional à taxa desta reação exotérmica. Esta hipótese, conhecida como “hipótese da cadeia longa”, é válida para qualquer sistema em que um polímero de alta massa molar está sendo produzido (ASUA, 2007).

Na etapa de propagação da cadeia polimérica, por sua vez, os radicais formados são quase instantaneamente consumidos. Logo, a taxa global de formação de radicais é dada pela soma das taxas de iniciação e terminação. Como a geração e consumo de radicais é contínua e rápida, a dinâmica da concentração de radicais é muito rápida em comparação com a dinâmica global do processo, de maneira que a concentração de radicais está essencialmente numa situação de equilíbrio, mais conhecido como hipótese de estado quase estacionário, em que a taxa da etapa de iniciação é igual à taxa de terminação, que conduz à expressão analítica clássica de Flory para a concentração total de radicais:

$$[P]^l(\theta, t) = \left(\frac{2fK_d[I]^l(\theta, t)}{K_t} \right)^{1/2} \quad (E 4. 50)$$

Na Equação (E 4. 50), K_t é uma taxa específica global, expressa como uma combinação das taxas específicas de terminação de cadeia, ou seja:

$$K_t = K_{tc} + K_{td} \quad (E 4. 51)$$

As equações para as variáveis de estado médias no reator, por sua vez, são três equações íntegro-diferenciais ordinárias de 1ª ordem para as concentrações médias de iniciador, monômero e temperatura média. As equações são descritas abaixo.

Balanco para a concentração média de iniciador no reator:

$$V \frac{d[\bar{I}](t)}{dt} = q ([I]_f - [\bar{I}](t)) - V \int_0^\infty R_i^l([I]^l, T^l) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 52)$$

Balanco para a concentração média de monômero no reator:

$$V \frac{d[\bar{M}](t)}{dt} = q ([M]_f - [\bar{M}](t)) - V \int_0^\infty R_p^l([M]^l, [P]^l, T^l) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 53)$$

Balanco para a temperatura média no reator:

$$\rho V C_p \frac{d\bar{T}(t)}{dt} = \rho q C_p (T_f - \bar{T}(t)) - h A_T (\bar{T}(t) - T_c) + V \alpha (-\Delta H_r) \int_0^\infty R_p^l([M]^l, [P]^l, T^l) \frac{e^{-\theta/\tau}}{\tau} d\theta \quad (E 4. 54)$$

Adota-se, então, a seguinte parametrização e mudança de variáveis:

$$\begin{aligned} \varphi &= 1 - e^{-\theta/\tau}, & \xi &= \frac{t}{\tau} \\ \tau &= \frac{V}{q}, & y^l &= \frac{[I]^l}{[I]_f} \\ m^l &= \frac{[M]^l}{[M]_f}, & \bar{y} &= \frac{[\bar{I}]}{[I]_f} \\ \bar{m} &= \frac{[\bar{M}]}{[M]_f}, & \beta &= \frac{h A_T}{\rho C_p V} \\ k_I &= \tau b_I, & k_M &= \tau b_M \\ k_h &= \frac{\tau b_h}{\rho C_p} \end{aligned} \quad (E 4. 55)$$

Os novos parâmetros de operação são dados por:

$$\begin{aligned} D &= \ln(K_{d0} \tau) \\ A &= \ln \left(K_{p0} \sqrt{\frac{2f[I]_f}{K_{d0} K_{t0}}} \right) \\ B_1 &= \frac{\beta}{-G K_{d0}} \end{aligned} \quad (E 4. 56)$$

As propriedades físicas, por sua vez, são dadas por:

$$\begin{aligned} -G &= \frac{\Delta H_r}{C_p} \\ -\Delta E_1 &= \frac{0,5\Delta E_t - 0,5\Delta E_d - \Delta E_p}{R} \\ -\Delta E_2 &= \frac{-\Delta E_d}{R} \end{aligned} \quad (E 4. 57)$$

É importante salientar que esta estratégia de modelagem da reação, proposta por FREITAS FILHO *et al.* (1994) e adaptada por MELO *et al.* (2001), descreve os parâmetros do modelo do reator genericamente, o que significa que os parâmetros operacionais e cinéticos estão acoplados em grupos paramétricos, de modo a representar qualquer sistema de polimerização via radicais-livres em solução. Além disso, simulações preliminares realizadas por MELO *et al.* (2001) mostraram que a dinâmica introduzida pelo balanço de massa global não desempenha efeito relevante na análise de estabilidade do sistema, assim como as possíveis variações da capacidade calorífica. Portanto, o balanço de massa global não foi incluído no modelo de forma explícita, sendo admitido que a densidade e a capacidade calorífica do meio são constantes. Portanto, as equações para o modelo de micromistura na forma parametrizada tornam-se:

Balanço local de massa de iniciador:

$$\frac{\partial y^l(\varphi, \xi)}{\partial \xi} + (1 - \varphi) \frac{\partial y^l(\varphi, \xi)}{\partial \varphi} = -y^l(\varphi, \xi) \exp \left[\frac{-\Delta E_2}{T^l(\varphi, \xi)} + D \right] - k_I \left(y^l(\varphi, \xi) - \bar{y}(\xi) \right) \quad (E 4. 58)$$

Balanço local de massa de monômero:

$$\frac{\partial m^l(\varphi, \xi)}{\partial \xi} + (1 - \varphi) \frac{\partial m^l(\varphi, \xi)}{\partial \varphi} = -m^l(\varphi, \xi) [y^l(\varphi, \xi)]^{0,5} g^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{T^l(\varphi, \xi)} + A + D \right] - k_M \left(m^l(\varphi, \xi) - \bar{m}(\xi) \right) \quad (E 4. 59)$$

Balanço local de energia térmica:

$$\frac{\partial T^l(\varphi, \xi)}{\partial \xi} + (1 - \varphi) \frac{\partial T^l(\varphi, \xi)}{\partial \varphi} = \alpha G m^l(\varphi, \xi) [y^l(\varphi, \xi)]^{0,5} g^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{T^l(\varphi, \xi)} + A + D \right] - B_1 G \exp(D) \left(T_c - T^l(\theta, t) \right) + k_h \left(\bar{T}(\xi) - T^l(\theta, t) \right) \quad (E 4. 60)$$

sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$y^l(0, \xi) = m^l(0, \xi) = 1 \quad (E 4. 61)$$

$$T^l(0, \xi) = T_f \quad (E 4. 62)$$

As equações para as variáveis de estado médias, por sua vez, tornam-se:

Balço para a concentrao média de iniciador no reator:

$$\frac{d\bar{y}(\xi)}{d\xi} = (1 - \bar{y}(\xi)) - \int_0^1 y^l(\varphi, \xi) \exp \left[\frac{-\Delta E_2}{T^l(\varphi, \xi)} + D \right] d\varphi \quad (E 4. 63)$$

Balço para a concentrao média de monômero no reator:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{m}(\xi)}{d\xi} &= (1 - \bar{m}(\xi)) \\ &- \int_0^1 m^l(\varphi, \xi) [y^l(\varphi, \xi)]^{0,5} g^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{T^l(\varphi, \xi)} + A + D \right] d\varphi \end{aligned} \quad (E 4. 64)$$

Balço para a temperatura média no reator:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{T}(\xi)}{d\xi} &= (T_f - \bar{T}(\xi)) - B_1 G \exp(D) (T_c - \bar{T}(\xi)) \\ &+ \alpha G \int_0^1 m^l(\varphi, \xi) [y^l(\varphi, \xi)]^{0,5} g^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{T^l(\varphi, \xi)} + A + D \right] d\varphi \end{aligned} \quad (E 4. 65)$$

Nas Equações (E 4. 56) e (E 4. 57), D é uma medida do tempo de residência, A expressa a concentrao de iniciador na alimentao, B_1 representa a capacidade de troca térmica, $-G$ é uma medida da exotermicidade da reao, $-\Delta E_1$ representa a cinética de polimerizao, enquanto que $-\Delta E_2$ representa a energia de ativao de decomposio do iniciador.

O efeito gel é atribuído à diminuio da taxa específica de terminao (K_t) causada por uma diminuio da mobilidade das cadeias poliméricas, associada ao aumento da concentrao de polímero (TEYMOUR & RAY, 1989). Assim, as taxas de reao tornam-se limitadas pela difuso, observando-se um aumento do consumo de

monômero (por causa do aumento da concentração de radicais livres) e da temperatura do sistema (devido à elevada exotermicidade da reação). Expressões usadas para descrever o fenômeno da auto aceleração em polimerizações por radicais-livres são geralmente empíricas ou baseadas na Teoria do Volume Livre. Neste trabalho, o cômputo do efeito gel foi efetuado utilizando-se uma correlação proposta por FREITAS FILHO *et al.* (1994):

$$K_t = K'_t g \quad (E 4. 66)$$

em que:

$$g = (1 - \alpha x^l)^A \quad (E 4. 67)$$

Na Equação (E 4. 66), K'_t é a taxa específica de terminação na ausência de efeito-gel. O parâmetro A designa a magnitude do efeito-gel e pode depender da temperatura e da composição da mistura reacional, mas está usualmente restrito entre valores bem definidos. Portanto, a análise de estabilidade e a investigação acerca do comportamento dinâmico complexo de reatores contínuos de polimerização em solução via radicais-livres dependem de quatro parâmetros de operação (D , A , B_1 e α), quatro grupos termo-cinéticos ($-G$, $-\Delta E_1$, $-\Delta E_2$ e Λ) e três parâmetros de micromistura (k_t , k_M e k_h).

4.2 METODOLOGIA E ABORDAGENS NUMÉRICAS

A metodologia empregada nesta dissertação consistiu, inicialmente, na implementação do modelo dinâmico das equações de micromistura em linguagem Fortran[®]. Esta etapa envolveu a aplicação do tradicional método das linhas, para reduzir o sistema de equações íntegro-diferenciais parciais constituintes do modelo ITM a um sistema de equações diferenciais ordinárias, a partir da discretização da variável idade adimensional. A discretização da variável idade adimensional foi efetuada utilizando-se aproximações polinomiais e técnicas de colocação. Foram implementadas duas técnicas numéricas: Método da Colocação Ortogonal (VILLADSEN & STEWART, 1967) e a

sua variante em Elementos Finitos (CAREY & FINLAYSON, 1975), cujos maiores detalhes da implementação serão discutidos nas próximas seções.

Em seguida, o sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes foi resolvido utilizando-se métodos de integração para problemas de valor inicial, tais como Runge-Kutta (BOYCE & DIPRIMA, 2010) e DASSL (PETZOLD, 1989), para avaliação dinâmica do conjunto de equações, mediante as condições iniciais apropriadas. A análise de estabilidade e a investigação de fenômenos não-lineares do conjunto de equações diferenciais ordinárias resultante foi realizada no *software* de código livre AUTO (DOEDEL & OLDEMAN, 2009). Maiores detalhes sobre a implementação de um sistema dinâmico no AUTO serão discutidos na Seção 4.2.3.

Na primeira etapa desta dissertação, buscou-se a validação numérica do modelo ITM nos casos limites da segregação total (ausência de micromistura) e da máxima micromistura, por intermédio de técnicas de continuação paramétrica e simulações dinâmicas. Multiplicidade de estados estacionários e comportamento oscilatório observados para o modelo clássico do reator CSTR foram confirmados ao realizar-se a análise de bifurcação para o modelo ITM no AUTO. Análises de convergência da malha de discretização foram realizadas para os perfis estacionários obtidos para as distribuições de concentrações e temperaturas, com o intuito de auxiliar a escolha adequada do tamanho da malha, visto que o número de pontos de discretização adotados exerce influência direta nos diagramas de bifurcação obtidos.

Inicialmente, um sistema com relativa simplicidade, constituído por uma reação irreversível com cinética de 1ª ordem em condições não isotérmicas, foi considerado, com o objetivo de consolidar o modelo matemático e a metodologia proposta. Concluída a etapa de validação numérica do modelo de micromistura, realizou-se a investigação de fenômenos não-lineares associados a um grau intermediário de micromistura para este mesmo sistema, com o auxílio de técnicas de continuação a dois parâmetros de pontos singulares, tais como pontos limites e pontos de bifurcação de Hopf.

A etapa seguinte deste trabalho consistiu em estender a análise para o sistema de polimerização em solução. Novamente, buscou-se a confirmação de resultados prévios obtidos por MELO *et al.* (2001) para o reator CSTR clássico, por intermédio da análise de bifurcação e simulações dinâmicas realizadas para o modelo ITM no limite da máxima micromistura. Do mesmo modo, realizou-se a investigação de fenômenos não-lineares associados ao grau de micromistura do sistema. É importante salientar que os

valores dos parâmetros termo-cinéticos utilizados nas simulações estão situados dentro de uma faixa de valores válida para sistemas reais, que foram obtidos da literatura (BRANDRUP *et al.*, 1999, *apud*, MELO *et al.*, 2001) e são apresentados na Tabela 4. 1.

Tabela 4. 1: Faixas dos parâmetros físico-químicos para sistemas reais de polimerização via radicais livres em solução (MELO *et al.*, 2001)

Parâmetro	Unidade	Valor
ΔE_1	K	8.493,0 - 11.141,0
ΔE_2	K	14.120,0 - 17.727,0
$-G$	K	176,0 - 1.636,0
Λ	Adimensional	0,0 - 5,35

Por último, buscou-se a investigação da existência de fenômenos dinâmicos complexos ainda não reportados na literatura, associados ao grau de micromistura do sistema. Neste contexto, o espaço de parâmetros do modelo matemático foi inicialmente vasculhado com o intuito de identificar soluções dinâmicas caracterizadas ao menos pela ocorrência de duplicação de período. Em seguida, realizou-se a análise de bifurcações no AUTO, utilizando-se o parâmetro de micromistura como parâmetro principal de continuação com o objetivo de caracterizar as bifurcações dinâmicas que eventualmente surgem neste sistema, e por sua vez, constitui o ponto de partida para investigação de oscilações aperiódicas (caóticas). A estratégia adotada nesta análise será discutida com maiores detalhes na Seção 4.2.4.

4.2.1 Método da Colocação Ortogonal

Diversos problemas de Engenharia Química requerem o cômputo de funções de densidade, também conhecidas como distribuições, definidas como funções que descrevem a frequência na qual certo evento ocorre quando certa variável é modificada dentro de um intervalo. Tais distribuições podem ser discretas ou contínuas sobre o intervalo no qual estão definidas. Conforme discutido por PINTO & BISCAIA (1996), distribuições surgem naturalmente na modelagem de processos estocásticos e em modelos envolvendo balanços populacionais.

Modelos constituídos por um conjunto de equações diferenciais parciais, como o caso do modelo ITM, caracterizam-se como modelos que fornecem como resposta distribuições contínuas. Modelos constituídos por equações diferenciais de diferenças, como se observa na modelagem em estágios de uma coluna de destilação, por exemplo, conduzem a distribuições discretas. Diversas técnicas numéricas têm sido usadas e desenvolvidas para resolução destes modelos e, portanto, a seleção da técnica mais adequada para o tipo de problema que se deseja solucionar é um aspecto de extrema importância. PINTO & BISCAIA (1996) citam algumas destas técnicas amplamente difundidas na literatura, entre as quais se destacam as transformadas de Fourier, Laplace e Z, métodos de Monte Carlo, o popular método dos momentos e o método dos resíduos ponderados e aproximações polinomiais.

PINTO & BISCAIA (1996) ainda realizam uma análise crítica de todos estes métodos, apontando as limitações de cada um. Neste sentido, transformadas integrais e discretas, por exemplo, não podem ser aplicadas a modelos matemáticos complexos, devido à dificuldade inerente ao problema de inversão das soluções do espaço transformado para o domínio da variável real. A aplicação dos métodos de Monte-Carlo, por sua vez, requer o uso de computação de alto desempenho para que os problemas de natureza industrial possam ser resolvidos de forma adequada, já que milhares de eventos singulares devem ser analisados. O método dos momentos, apesar de ser bastante popular, apresenta limitações em problemas envolvendo mecanismos cinéticos mais complexos. Por estas razões, muitos dos esforços para resolver problemas de funções de distribuição numericamente têm sido concentrados no desenvolvimento de métodos adequados de aproximação polinomial e resíduos ponderados.

A estabilidade de estados estacionários é normalmente caracterizada por intermédio de valores característicos calculados a partir da linearização das equações diferenciais ordinárias obtidas por métodos de aproximação polinomial, como amplamente reportado na literatura. JENSEN & RAY (1982), por exemplo, observaram que, em comparação com técnicas de aproximação local por diferenças finitas, as técnicas de colocação ortogonal em elementos finitos mostraram melhor exatidão na solução de equações estacionárias rígidas, constituintes do modelo de dispersão axial pseudo-homogêneo para reatores tubulares, no qual foram observados multiplicidade de estados estacionários e comportamento oscilatório. Portanto, esses fatos parecem

também recomendar o uso de aproximações polinomiais para calcular numericamente funções de distribuição.

O método da colocação ortogonal foi desenvolvido por VILLADSEN & STEWART (1967) e tem sido aplicado extensivamente para resolução de sistemas reacionais com características não-lineares. O método da colocação ortogonal pertence a uma classe de métodos de aproximação conhecidos como Método dos Resíduos Ponderados, que inclui o de Galerkin, o integral e o dos momentos como casos especiais, fornecendo respostas mais precisas em comparação com os métodos de aproximação local (como o método de diferenças finitas) para um mesmo nível de discretização (FINLAYSON, 1971). Com o intuito de ilustrar o procedimento, a técnica de colocação ortogonal foi aplicada nesta seção para a resolução do sistema de equações íntegro-diferenciais parciais constituintes do modelo ITM, para uma reação irreversível de 1ª ordem em condições não isotérmicas, representadas pela Equação (E 4. 32).

Admite-se aqui a representação polinomial de Lagrange para a concentração e temperatura local, ponderada por uma função de referência $\theta(\varphi)$. Tais aproximações foram sugeridas por PINTO & BISCAIA Jr. (1996) na seguinte forma:

$$u_A^l(\varphi, \xi) = \theta(\varphi) \sum_{i=0}^N l_i(\varphi) u_{Ai}^l(\xi) \quad (E 4. 68)$$

$$v^l(\varphi, \xi) = \theta(\varphi) \sum_{i=0}^N l_i(\varphi) v_i^l(\xi) \quad (E 4. 69)$$

em que $l_i(\varphi)$ é o polinômio de Lagrange em φ de grau N , tal que:

$$l_i(\varphi) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{(\varphi - \varphi_j)}{(\varphi_i - \varphi_j)} \quad (E 4. 70)$$

sendo válida a seguinte propriedade:

$$l_i(\varphi_j) = \delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{para } i = j \\ 0 & \text{para } i \neq j \end{cases} \quad (E 4. 71)$$

no qual φ_j são os pontos de colocação.

Nas Equações (E 4. 68) e (E 4. 69), $u_{Ai}^l(\xi)$ e $v_i^l(\xi)$ são os coeficientes da aproximação polinomial que podem variar no tempo. Neste caso, a malha foi selecionada com N pontos de colocação internos e uma condição de contorno ($\varphi = 0$). Portanto, a aproximação polinomial possui grau N , visto que a malha contém $N+1$ pontos de interpolação. É importante salientar que, ao escrever as aproximações na forma sugerida pelas Equações (E 4. 68) e (E 4. 69), a função de referência é a função peso da família de polinômios ortogonais e do problema de quadratura numérica. A condição de ortogonalidade permite o cômputo das integrais deste modelo, como segue (VILLADSEN & STEWART, 1967):

$$\int_0^1 \theta(\varphi) f(\varphi) d\varphi = \sum_{i=0}^N f_i \int_0^1 \theta(\varphi) l_i(\varphi) d\varphi = \sum_{i=0}^N f_i W_i \quad (E 4. 72)$$

em que W_i são os pesos da quadratura numérica, sendo calculados como segue:

$$W_i = \int_0^1 \theta(\varphi) l_i(\varphi) d\varphi = \int_0^1 (1 - \varphi)^\alpha \varphi^\beta l_i(\varphi) d\varphi \quad (E 4. 73)$$

Como, além dos pontos internos, somente a extremidade inferior é incluída para o cômputo da integral, utilizou-se um método de integração numérica do tipo quadratura de Gauss-Radau (RICE & DO, 1995). Portanto, como pode se observado na Equação (E 4. 72), qualquer integral pode ser escrita como uma soma ponderada e finita de termos, cujos pesos da quadratura dependem dos pontos de colocação. É importante salientar que, neste caso, os pontos de colocação são as raízes do polinômio ortogonal a $\theta(\varphi)\varphi$, visto que $\varphi = 0$ é um dos pontos de colocação. Portanto, nesse caso consegue-se uma precisão equivalente àquela obtida na integração de um polinômio de grau $2N$ com $N+1$ avaliações da função (PINTO & LAGE, 2001). Neste trabalho o polinômio ortogonal utilizado para geração dos pontos de colocação pertence à classe dos polinômios de Jacobi, em que os coeficientes α e β da função de referência são nulos.

Substituindo as Equações (E 4. 68) e (E 4. 69) na Equação (E 4. 32), obtêm-se as expressões para os resíduos ponderados. Daí, impondo-se que os resíduos sejam

anulados nos N pontos de colocação internos (φ_j), resultam o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned} \frac{du_{Aj}^l(\xi)}{d\xi} &= -Da \exp \left\{ \gamma \left[1 - \frac{1}{\theta(\varphi_j)v_j^l(\xi)} \right] \right\} u_{Aj}^l(\xi) \\ &- k_m \left(u_{Aj}^l(\xi) - \frac{\bar{u}_A(\xi)}{\theta(\varphi_j)} \right) - (1 - \varphi_j) \left[\frac{d\theta(\varphi_j)}{d\varphi} u_{Aj}^l(\xi) + \sum_{i=0}^N A_{ji} u_{Ai}^l(\xi) \right] \end{aligned} \quad (E 4. 74)$$

$j = 1 \dots N$

$$\begin{aligned} \frac{dv_j^l(\xi)}{d\xi} &= DaB \exp \left\{ \gamma \left[1 - \frac{1}{\theta(\alpha_j)v_j^l(\xi)} \right] \right\} u_{Aj}^l(\xi) + \beta \left[\frac{v_c}{\theta(\alpha_j)} - v_j^l(\xi) \right] \\ &- k_h \left(v_j^l(\xi) - \frac{\bar{v}(\xi)}{\theta(\varphi_j)} \right) - (1 - \varphi_j) \left[\frac{d\theta(\varphi_j)}{d\varphi} v_j^l(\xi) + \sum_{i=0}^N A_{ji} v_j^l(\xi) \right], \end{aligned} \quad (E 4. 75)$$

$j = N + 1 \dots 2N$

em que a matriz A_{ji} expressa a derivada de primeira ordem do polinômio interpolador de Lagrange nos pontos de colocação, ou seja:

$$A_{ji} = \frac{dl_i(\varphi_j)}{d\varphi} = \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq i}}^N \frac{1}{(\varphi_i - \varphi_l)} \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq i \\ k \neq l}}^N \frac{(\varphi_j - \varphi_k)}{(\varphi_i - \varphi_k)} \quad (E 4. 76)$$

Duas equações algébricas adicionais triviais são obtidas pela substituição das aproximações polinomiais nas condições de contorno (*cf.* Equações (E 4. 36) e (E 4. 37)):

$$u_{A0}^l(\xi) = \frac{1}{\theta(\varphi_0)} \quad (E 4. 77)$$

$$v_0^l(\xi) = \frac{1}{\theta(\varphi_0)} \quad (E 4. 78)$$

A substituição das aproximações polinomiais nas equações para as variáveis de estado médias (Equações (E 4. 38) e (E 4. 39)) fornece, por sua vez, as seguintes equações:

$$\frac{d\bar{u}_A(\xi)}{d\xi} = 1 - \bar{u}_A(\xi) - Da \sum_{j=0}^N \exp \left\{ \gamma \left[1 - \frac{1}{\theta(\varphi_j)v_j^l(\xi)} \right] \right\} u_{Aj}^l(\xi) W_j \quad (E 4. 79)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{v}(\xi)}{d\xi} &= 1 - \bar{v}(\xi) - \beta(\bar{v}(\xi) - v_c) \\ &+ DaB \sum_{j=0}^N \exp \left\{ \gamma \left[1 - \frac{1}{\theta(\varphi_j)v_j^l(\xi)} \right] \right\} u_{Aj}^l(\xi) W_j \end{aligned} \quad (E 4. 80)$$

As Equações (E 4. 74), (E 4. 75), (E 4. 79) e (E 4. 80) constituem, portanto, um sistema de equações diferenciais ordinárias que pode ser resolvido por alguma técnica de integração de problemas de valor inicial, possibilitando obter os perfis dinâmicos das distribuições de concentração e temperatura local, além do cômputo da concentração e temperatura média no reator. Neste trabalho, o sistema de equações diferenciais ordinárias para o sistema com reação de 1ª ordem irreversível foi integrado pelo Método de Runge-Kutta (BOYCE & DIPRIMA, 2010).

Um aspecto fundamental desta técnica numérica consiste na escolha da função de referência, visto que o desempenho da técnica de colocação ortogonal depende, principalmente, que a função de referência seja tão próxima quanto possível da solução procurada (referência). Em outras palavras, quanto mais próxima da solução exata do problema for a função de referência, menor o esforço computacional necessário pela técnica numérica para resolver o problema de forma adequada. Entretanto, devido à dificuldade de escolher uma função de referência próxima à solução exata das equações constituintes do modelo ITM, optou-se por uma função de referência igual a um, que, embora não permita a resolução das equações de uma maneira muito eficiente, não compromete a solução final obtida pela técnica.

Conforme discutido por PINTO & BISCAIA (1996), o procedimento padrão do método da colocação ortogonal é composto, portanto, pelas seguintes etapas:

- Escolha da função de referência;
- Definição do número de pontos de colocação;

- Cálculo das raízes do polinômio de grau N da família de polinômios ortogonais a função de referência;
- Cálculo dos pesos da quadratura;
- Resolução das equações de resíduo nos pontos de colocação, para obtenção dos coeficientes da aproximação polinomial.

4.2.2 Método da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos

Conforme discutido por JENSEN & RAY (1982), o método da colocação ortogonal em elementos finitos tem sido aplicado com bastante êxito em problemas que exibem perfis com gradientes acentuados, como o problema de difusão em partícula de catalisador para valores elevados do módulo de Thiele. O aumento da acurácia desta técnica, em comparação com a técnica de aproximação global, deve-se à possibilidade de inserção de maior quantidade de pontos de colocação nas regiões onde os gradientes são pronunciados. Como o número de pontos de colocação é reduzido nas regiões onde os gradientes são suaves, o número total de pontos de colocação deve ser menor que o necessário no procedimento padrão. Como as aproximações polinomiais são aplicadas no interior dos intervalos dos elementos finitos, a utilização de aproximações polinomiais de baixa ordem mostra-se eficaz, conduzindo à obtenção da solução para os perfis interpolados sem a observação de oscilações. A presença de oscilações, por sua vez, é uma característica inerente das técnicas de aproximação global. Como a solução real é aproximada por uma única função polinomial em todo o domínio, o surgimento de oscilações é consequência das variações acentuadas apresentadas pela solução real, às quais a função polinomial é submetida (PINTO & LAGE, 2001).

Neste trabalho, a técnica de colocação ortogonal em elementos finitos foi utilizada para resolução do modelo de micromistura estendido para o sistema de polimerização, visto que a presença de fenômenos como o efeito-gel e a elevada exotermia das reações conduzem a perfis com elevados gradientes, nos quais a aplicação da técnica de colocação ortogonal padrão mostrou-se ineficiente. Com o intuito de ilustrar o procedimento, a técnica de colocação ortogonal em elementos finitos foi aplicada nesta seção para resolução do sistema de equações íntegro-diferenciais parciais constituintes do modelo ITM para o sistema de polimerização em solução.

Admitem-se as seguintes aproximações polinomiais de Lagrange para as concentrações de iniciador, monômero e para a temperatura local, ponderadas por uma função de referência $\theta(\varphi)$, no interior de cada elemento finito i :

$$y^{l^i}(\eta, \xi) = \theta^i(\eta) \sum_{j=0}^N l_j^i(\eta) y_j^{l^i}(\xi) \quad (E 4. 81)$$

$$m^{l^i}(\eta, \xi) = \theta^i(\eta) \sum_{j=0}^N l_j^i(\eta) m_j^{l^i}(\xi) \quad (E 4. 82)$$

$$T^{l^i}(\eta, \xi) = \theta^i(\eta) \sum_{j=0}^N l_j^i(\eta) T_j^{l^i}(\xi) \quad (E 4. 83)$$

Nas equações acima, η é a variável normalizada para a idade adimensional no domínio de definição do elemento i , ou seja:

$$\eta_j = \frac{\varphi_j^i - \varphi_0^i}{L_i} \quad (E 4. 84)$$

em que L_i é o tamanho do elemento finito i . Logo, o operador diferencial é dado por:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{1}{L_i} \frac{\partial}{\partial \eta} \quad (E 4. 85)$$

As integrais do modelo, por sua vez, devem ser reescritas no interior do elemento finito. Portanto, substituindo-se a Equação (E 4. 85) na Equação (E 4. 72), obtém-se:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \theta(\varphi) f(\varphi) d\varphi &= L_i \int_0^1 \theta^i(\eta) f^i(\eta) d\eta = L_i \sum_{k=0}^N f_k^i \int_0^1 \theta_k^i(\eta) l_k^i(\eta) d\eta = \\ &= L_i \sum_{k=0}^N f_k^i W_k^i \end{aligned} \quad (E 4. 86)$$

em que os pesos da quadratura numérica são calculados a seguir:

$$W_k^i = \int_0^1 \theta_k^i(\eta) l_k^i(\eta) d\eta \quad (E 4. 87)$$

Substituindo as aproximações polinomiais nas Equações (E 4. 58), (E 4. 59) e (E 4. 60), obtêm-se as expressões para os resíduos ponderados no interior de cada elemento finito. Em seguida, impondo-se que os resíduos sejam anulados nos N pontos de colocação internos do elemento (η_k), resulta o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias:

Balanço local de massa para o iniciador:

$$\begin{aligned} \frac{dy_k^{li}(\xi)}{d\xi} = & -y_k^{li}(\xi) \exp \left[\frac{-\Delta E_2}{\theta^i(\eta_k) T_k^{li}(\xi)} + D \right] - k_I \left(y_k^{li}(\xi) - \frac{\bar{y}(\xi)}{\theta^i(\eta_k)} \right) \\ & - \frac{(1 - \varphi_k^i)}{L_i} \left[\frac{d\theta^i(\eta_k)}{d\eta} y_k^{li}(\xi) + \sum_{j=0}^N A_{kj}^i y_j^{li}(\xi) \right] \end{aligned} \quad (E 4. 88)$$

$$i = 1, \dots, Nelem$$

$$k = 1, \dots, N$$

Balanço local de massa para o monômero:

$$\begin{aligned} \frac{dm_k^{li}(\xi)}{d\xi} = & -m_k^{li}(\xi) \left[\theta^i(\eta_k) y_k^{li}(\xi) \right]^{0,5} (g_k^i)^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{\theta^i(\eta_k) T_k^{li}(\xi)} + A + D \right] \\ & - k_M \left(m_k^{li}(\xi) - \frac{\bar{m}(\xi)}{\theta^i(\eta_k)} \right) - \frac{(1 - \varphi_k^i)}{L_i} \left[\frac{d\theta^i(\eta_k)}{d\eta} m_k^{li}(\xi) + \sum_{j=0}^N A_{kj}^i m_j^{li}(\xi) \right], \end{aligned} \quad (E 4. 89)$$

$$i = 1, \dots, Nelem$$

$$k = N + 1, \dots, 2N$$

Balanço local de energia:

$$\begin{aligned}
\frac{dT_k^{l^i}(\xi)}{d\xi} &= \alpha G m_k^{l^i}(\xi) \left[\theta^i(\eta_k) y_k^{l^i}(\xi) \right]^{0,5} (g_k^i)^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{\theta^i(\eta_k) T_k^{l^i}(\xi)} + A + D \right] \\
&- B_1 G \exp(D) \left(\frac{T_c}{\theta^i(\eta_k)} - T_k^{l^i}(\xi) \right) - k_M \left(T_k^{l^i}(\xi) - \frac{\bar{T}(\xi)}{\theta^i(\eta_k)} \right) \\
&- \frac{(1 - \varphi_k^i)}{L_i} \left[\frac{d\theta^i(\eta_k)}{d\eta} T_k^{l^i}(\xi) + \sum_{j=0}^N A_{kj}^i T_j^{l^i}(\xi) \right],
\end{aligned} \tag{E 4. 90}$$

$$i = 1, \dots, Nelem$$

$$k = 2N + 1, \dots, 3N$$

As condições necessárias para garantir a continuidade da solução, por sua vez, são expressas por:

$$\begin{aligned}
y^{l^{i+1}}(\eta_0^{i+1}, \xi) &= y^{l^i}(\eta_N^i, \xi), \\
i &= 1, \dots, Nelem - 1
\end{aligned} \tag{E 4. 91}$$

$$\begin{aligned}
m^{l^{i+1}}(\eta_0^{i+1}, \xi) &= m^{l^i}(\eta_N^i, \xi), \\
i &= 1, \dots, Nelem - 1
\end{aligned} \tag{E 4. 92}$$

$$\begin{aligned}
T^{l^{i+1}}(\eta_0^{i+1}, \xi) &= T^{l^i}(\eta_N^i, \xi), \\
i &= 1, \dots, Nelem - 1
\end{aligned} \tag{E 4. 93}$$

Substituindo as aproximações polinomiais nas Equações (E 4. 61) e (E 4. 62), obtêm-se as seguintes equações algébricas referentes às condições de contorno:

$$y_0^{l^1}(\xi) = m_0^{l^1}(\xi) = \frac{1}{\theta(\eta_0)} \tag{E 4. 94}$$

$$T_0^{l^1}(\xi) = \frac{T_f}{\theta(\eta_0)} \tag{E 4. 95}$$

As equações para as variáveis de estado médias, por sua vez, são obtidas substituindo-se as aproximações polinomiais nas Equações (E 4. 63), (E 4. 64) e (E 4. 65)

Balço para a concentração média de iniciador no reator:

$$\frac{d\bar{y}(\xi)}{d\xi} = (1 - \bar{y}(\xi)) - L_i \sum_{k=0}^N y_k^{l^i}(\xi) \exp \left[\frac{-\Delta E_2}{\theta^i(\eta_k) T_k^{l^i}(\xi)} + D \right] \quad (E 4. 96)$$

Balço para a concentração média de monômero no reator:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{m}(\xi)}{d\xi} = & (1 - \bar{m}(\xi)) \\ & - L_i \sum_{k=0}^N m_k^{l^i}(\xi) \left[\theta^i(\eta_k) y_k^{l^i}(\xi) \right]^{0,5} (g_k^i)^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{\theta^i(\eta_k) T_k^{l^i}(\xi)} + A + D \right] \end{aligned} \quad (E 4. 97)$$

Balço para a temperatura média no reator:

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{T}(\xi)}{d\xi} = & (T_f - \bar{T}(\xi)) - B_1 G \exp(D) (T_c - \bar{T}(\xi)) \\ & + \alpha G L_i \sum_{k=0}^N m_k^{l^i}(\xi) \left[\theta^i(\eta_k) y_k^{l^i}(\xi) \right]^{0,5} (g_k^i)^{-0,5} \exp \left[\frac{-\Delta E_1}{\theta^i(\eta_k) T_k^{l^i}(\xi)} + A + D \right] \end{aligned} \quad (E 4. 98)$$

As Equações (E 4. 88) a (E 4. 98) constituem, portanto, um sistema de equações diferenciais ordinárias que pode ser resolvido por alguma técnica de integração de problemas de valor inicial, mediante condições iniciais apropriadas. Após a integração do sistema, obtêm-se, portanto, as trajetórias dinâmicas das distribuições de concentração e temperatura local, além dos perfis dinâmicos das concentrações e temperatura média no reator. Neste trabalho, o sistema de equações algébrico-diferenciais para o sistema de polimerização foi integrado com auxílio do pacote computacional DASSL, em que as equações algébricas obtidas a partir das condições de contorno foram substituídas nas equações do modelo de micromistura que foi resolvido como um sistema de equações diferenciais ordinárias (PETZOLD, 1989).

Neste trabalho, é importante salientar que a mesma função peso e aproximações polinomiais de mesma ordem foram aplicadas em todos os elementos finitos, de modo que o cômputo dos pontos de colocação normalizados (η_k) e da matriz de derivadas de 1ª ordem dos polinômios interpoladores de Lagrange é efetuado uma única vez. Do mesmo modo que na seção anterior, devido à dificuldade de escolher uma função de referência que represente a solução real do modelo no espaço de parâmetros considerado, optou-se nesta etapa por uma função de referência igual a um, que embora não permita a resolução das equações de uma maneira muito eficiente, não compromete a solução final obtida pela técnica.

4.2.3 Análise de Estabilidade e Dinâmica Não-Linear

As seções anteriores tiveram como objetivo a apresentação do modelo matemático e dos métodos de discretização utilizados para obter a solução dinâmica do conjunto de equações resultantes do modelo. A sequência deste trabalho envolveu a investigação da influência do conjunto de parâmetros do modelo, em particular do parâmetro de micromistura, no aparecimento de fenômenos não-lineares com o suporte da Teoria das Bifurcações. O *software* de continuação paramétrica utilizado como ferramenta para análise de bifurcações do modelo de micromistura foi o AUTO (DOEDEL & OLDEMAN, 2009).

Em linhas gerais, o AUTO é um pacote computacional de código aberto desenvolvido em linguagem Fortran, amplamente empregado pela comunidade que estuda sistemas dinâmicos não-lineares para realizar a continuação paramétrica na análise de bifurcações de sistemas de equações diferenciais ou algébricas. O método utilizado pelo *software* é o método clássico de continuação ao longo do pseudo-comprimento de arco do ramo de soluções, discutido no Capítulo III, sendo possível a realização de continuação paramétrica de todos os tipos de soluções, incluindo pontos estacionários e órbitas periódicas. Entre as habilidades do AUTO, destacam-se:

- Cômputo dos ramos de soluções estacionárias estáveis e instáveis;
- Cômputo dos pontos limites e sua continuação em dois parâmetros;
- Cômputo de pontos de bifurcação de Hopf e sua continuação em dois parâmetros;

- Cômputo de ramos de soluções periódicas estáveis e instáveis, a partir da análise dos multiplicadores de Floquet;
- Cômputo de pontos singulares ao longo da continuação de órbitas periódicas tais como pontos de duplicação de período (PD), bifurcação do tipo toro (TR);
- Continuação de pontos de duplicação de período em dois parâmetros.

A construção de ramos de soluções estacionárias no AUTO é efetuada a partir de uma técnica clássica de predição-correção de passo variável, na qual um estado estacionário inicial é fornecido e um ou mais parâmetros do modelo matemático são selecionados e submetidos à técnica de continuação paramétrica. Além do cômputo de ramos estacionários e pontos especiais, tais como pontos limite (LPs) e pontos de bifurcação de Hopf (HBs), é importante salientar que o AUTO é capaz de realizar a continuação de órbitas periódicas e traçar a localização de LPs e HBs, a partir de uma técnica de continuação em dois parâmetros.

O AUTO emprega ainda o método da continuação homotópica para facilitar a solução de sistemas de equações algébricas não-lineares, cuja solução é difícil de obter pela aplicação de métodos numéricos tradicionais, como o método de Newton-Raphson, por exemplo. Em linhas gerais, este método consiste em sugerir uma função aproximada obtida a partir da linearização da função original. A homotopia entre a função original e sua versão linear envolve, portanto, a obtenção de uma sequência de funções. Assim, esta cadeia de funções é resolvida sistematicamente, de modo que a solução obtida para a primeira equação é utilizada como chute inicial da próxima equação. Com isso, uma estimativa inicial apropriada para a solução do sistema de equações algébricas é obtida (SEYDEL, 1994).

A implementação de um sistema dinâmico no AUTO envolve a programação de dois arquivos importantes: o arquivo nome.f, em que o sistema de equações diferenciais ordinárias deve ser adequadamente escrito em linguagem Fortran[®], e o arquivo c.xxx, que contém os parâmetros da técnica de continuação, como, por exemplo, o tamanho do passo de continuação. A Figura 4. 2 ilustra um diagrama de bifurcação típico obtido no AUTO.

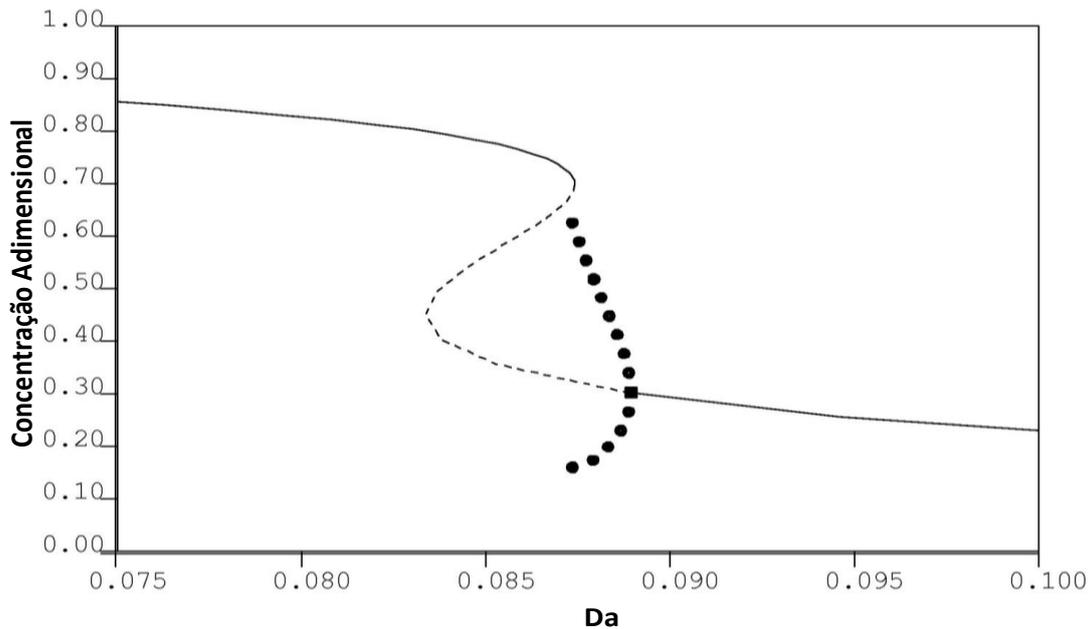


Figura 4. 2: Diagrama de bifurcação típico para uma reação de 1ª ordem.

O procedimento de análise de bifurcação no AUTO (*cf.* Figura 4. 2) é composto por duas etapas. A primeira etapa para a obtenção do diagrama de bifurcação consiste em traçar o ramo de soluções estacionárias, mediante o fornecimento do estado estacionário inicial apropriado das variáveis de estado no limite inferior do parâmetro de continuação. Nesta simulação foram detectados três pontos singulares (*cf.* Figura 4. 2) a saber: dois pontos limite e um ponto de bifurcação de Hopf.

Nesta primeira etapa, o número de Damköehler (Da) foi utilizado como parâmetro principal de continuação. Conforme já discutido, a partir do valor do parâmetro para o qual o ponto de bifurcação de Hopf foi detectado, soluções oscilatórias passam a ser observadas. Portanto, a segunda etapa consiste em traçar o ramo de órbitas periódicas que nascem a partir do ponto de bifurcação de Hopf. Nesta segunda etapa, o parâmetro de continuação é o período de oscilação. Os ramos superiores e inferiores de órbitas periódicas, por sua vez, representam as amplitudes máxima e mínima da trajetória dinâmica oscilatória.

4.2.4 Análise de Comportamento Dinâmico Complexo

Nesta seção apresenta-se a metodologia utilizada na investigação de comportamento dinâmico complexo para o sistema de polimerização em solução. Inicialmente o modelo matemático foi avaliado com o auxílio de uma malha

multidimensional no espaço de parâmetros, a fim de que todo o espaço paramétrico fosse vasculhado por intermédio de simulações dinâmicas, com o intuito de identificar condições paramétricas em que o sistema apresente soluções oscilatórias complexas. A Tabela 4. 2 ilustra a faixa de variação dos parâmetros do modelo matemático, em que *rand* retorna um número aleatório entre 0 e 1 a partir de uma distribuição uniforme.

Esta estratégia foi inicialmente proposta por OURIQUE *et al.* (2002), e foi adaptada por RODRIGUES (2011), diferenciando-se da primeira em virtude de uma função objetivo não ter sido utilizada para tornar mais provável a obtenção de soluções complexas. Portanto, o algoritmo usado nas simulações (ilustrado na Figura 4. 3) consiste, inicialmente, na geração de um conjunto determinado de parâmetros por intermédio de perturbações provocadas por números aleatórios. Em seguida, realizou-se a simulação dinâmica do reator, utilizando-se os valores dos parâmetros gerados. Este procedimento foi efetuado cem mil vezes, a fim de garantir que o espaço paramétrico fosse bem explorado. Ao final das simulações, somente os conjuntos de parâmetros que conduziram à comportamentos oscilatórios com pelo menos período igual a dois foram armazenados. A Figura 4. 4 ilustra o espaço paramétrico vasculhado ao longo das iterações realizadas. Pode-se afirmar, portanto, a partir dos gráficos dos parâmetros do modelo que a busca de soluções complexas ocorreu de forma uniforme.

Tabela 4. 2: Malha multidimensional no espaço de parâmetros

Parâmetro	Valor	
D	$40 + 3*rand$	40,0 — 43,0
A	$-11 + 3*rand$	-8,0 — -11,0
B_1	$1,0.10^{-20} + 3,0.10^{-20}*rand$	$1,0.10^{-20} - 3,0.10^{-20}$
ΔE_1	$1,0.10^4 + 4,0.10^3*(rand-0,5)$	8.000 — 12.000
ΔE_2	$1,6.10^4 + 4,0.10^3*(rand-0,5)$	14.000 — 18.000
G	$-9,0.10^2 + 1,8.10^3*(rand-0,5)$	0 — -1.800
Λ	$3 + 6*(rand-0,5)$	0 — 6,0
α	$1,0*rand$	0 — 1,0
K_m	$3,0.10^2 + 4,0.10^2*(rand-0,5)$	100,0 — 500,0

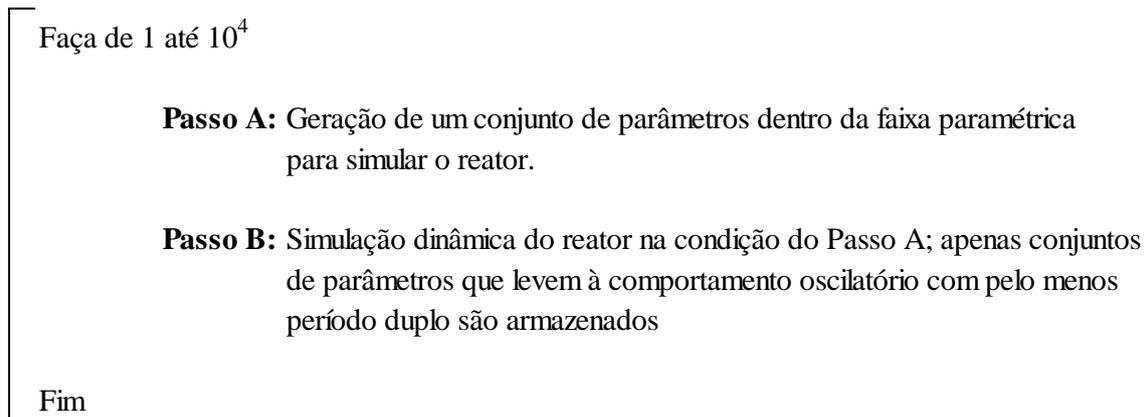


Figura 4. 3: Algoritmo utilizado na investigação de dinâmica complexa (RODRIGUES, 2011).

Além disso, é importante salientar que o procedimento utilizado baseou-se na comparação entre os valores mínimos das temperaturas, os quais exibem uma forma abaulada, o que reduz os erros de amostragem, ao contrário dos valores máximos das temperaturas que possuem uma forma muito abrupta. Portanto, foram armazenados ao final da simulação somente os conjuntos de parâmetros, em que se observou comportamento oscilatório, no qual existisse uma diferença de, ao menos, 1°C entre as temperaturas mínimas de reação, seguindo a estratégia proposta por RODRIGUES (2011).

A partir das simulações dinâmicas realizadas no espaço de parâmetros obteve-se um conjunto de oito casos a serem analisados. É importante ressaltar que a estratégia proposta por RODRIGUES (2011) foi aplicada ao modelo matemático de um sistema concentrado, mais especificamente, o modelo do reator CSTR. Neste trabalho, no entanto, esta metodologia foi estendida utilizando-se o modelo matemático de um sistema distribuído, em que a malha de discretização foi mantida fixa ao longo de todas as iterações realizadas. Logo, muitas condições paramétricas acabaram sendo descartadas, em virtude da malha de discretização não ser a mais apropriada, sobretudo nas condições reacionais mais extremas, em que os gradientes espaciais são abruptos.

Com isso, nesta dissertação de mestrado apresentam-se somente resultados preliminares relacionados à dinâmica complexa destes sistemas, reforçando-se a necessidade de aperfeiçoamento da técnica numérica de discretização utilizada, a fim de que uma análise mais detalhada destes comportamentos possa ser realizada. Em seguida, todos os oito casos encontrados foram simulados, de modo que, no entanto,

somente um caso apresentou dinâmica oscilatória com pelo menos período dois. Este resultado pode ser justificado, em virtude da existência de um transiente inicial até que o reator passe a operar em regime plenamente estabelecido. Como o tempo em que o reator leva para vencer esta dinâmica inicial é distinto para cada um dos casos simulados, o tempo desprezado nas iterações foi ineficiente em alguns casos.

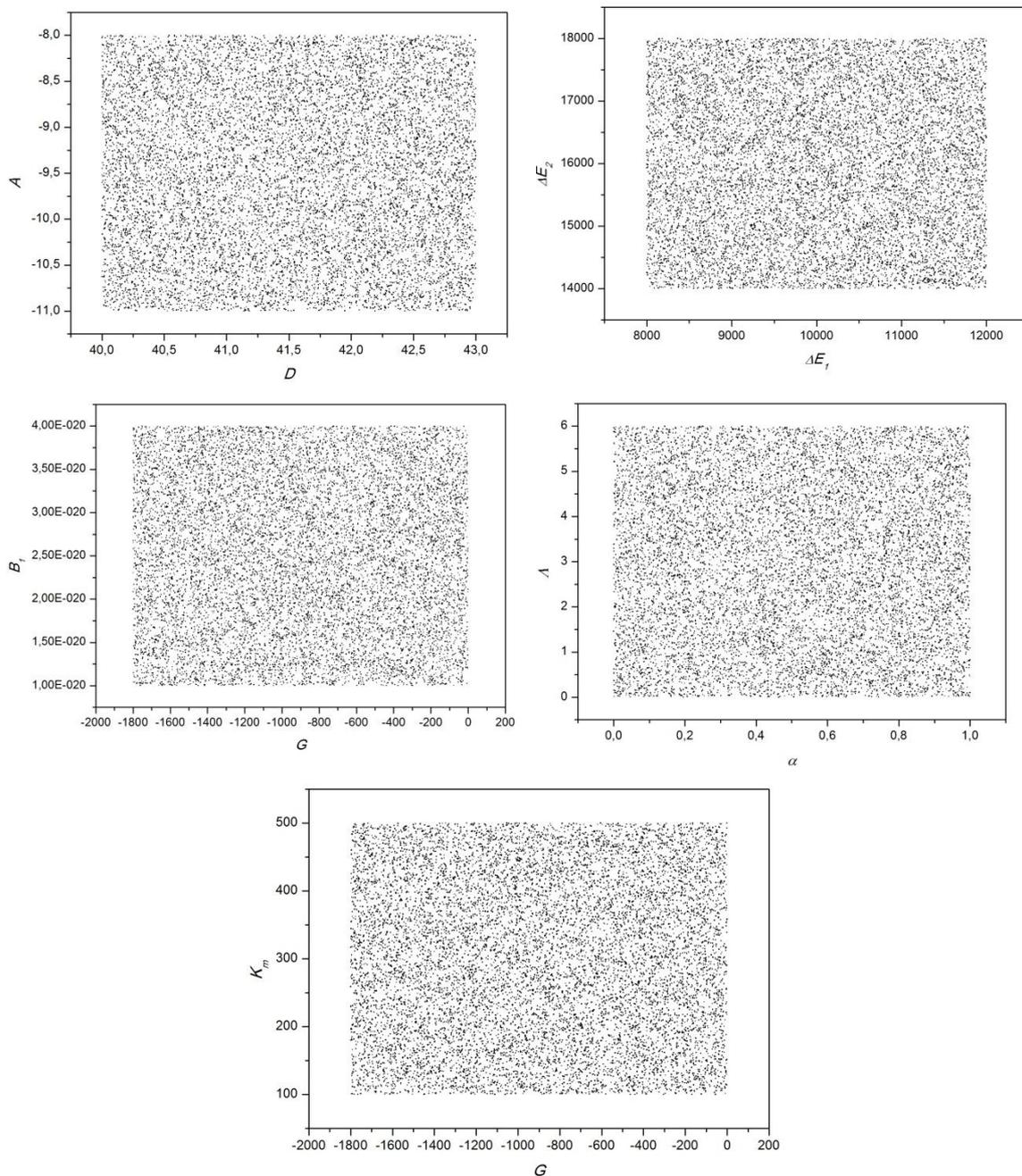


Figura 4. 4: Faixas dos parâmetros explorados ao longo das 10^4 iterações, em que cada ponto representa uma condição paramétrica simulada.

Portanto, nestes casos, após o sistema passar pela dinâmica inicial, as trajetórias dinâmicas tendem ou para um estado estacionário ou para uma solução oscilatória com período simples, conforme já observado por RODRIGUES (2011). Esta, portanto, é uma limitação da metodologia proposta. Em seguida, realizou-se a análise de bifurcações no *software* AUTO, em busca da confirmação de bifurcações do tipo duplicação de período, a partir do cômputo de PDs (pontos de duplicação de período), corroborando-se, portanto, com as simulações dinâmicas efetuadas no estágio inicial desta análise.

Conforme já discutido, o procedimento de análise de bifurcações no AUTO consiste, inicialmente, na construção dos ramos de soluções estacionárias e a consequente detecção de pontos de bifurcação de Hopf (HBs). No diagrama de bifurcação da Figura 4. 5, observa-se que dois HBs foram detectados. Em seguida, realizou-se, então, a continuação dos ramos de órbitas periódicas, em que foram identificados dois pontos de bifurcação de período (PDs). Portanto, o ramo de soluções periódicas sofre uma bifurcação ao passar por este ponto. Os ramos adicionais de órbitas periódicas podem, então, ser traçados a partir dos PDs levando a detecção de sucessivos PDs (*cf.* Figura 4. 5).

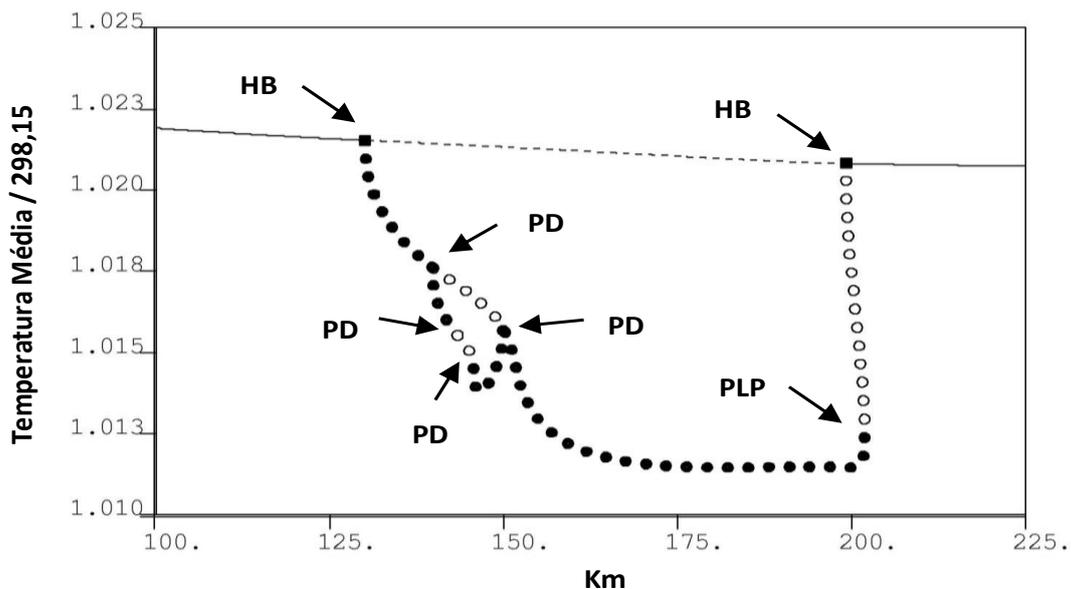


Figura 4. 5: Diagrama de bifurcação ilustrando seqüências de duplicação de período.

Conforme SAVI (2006), uma seqüência de bifurcações de duplicação de período como a mostrada na Figura 4. 5 culmina com o surgimento de oscilações caóticas.

Embora as técnicas numéricas de continuação utilizadas pelo AUTO sejam uma poderosa ferramenta na localização de sucessivas duplicações de período, o uso destas técnicas na localização de oscilações caóticas com acurácia constitui uma das limitações do *software*. Isto ocorre, pois o método utilizado pelo AUTO está baseado na continuação de uma versão discretizada dos ciclos limites, que são representados por aproximações polinomiais. Quando ocorre o cômputo de um ponto de duplicação de período pelo método, a dimensão do problema aumenta significativamente, pois o número de pontos de colocação deve ser dobrado para descrever com acurácia a nova órbita que duplica o número de ciclos. Outro aspecto a ser ressaltado é que, por definição, uma órbita caótica não pode ser localizada por intermédio da localização de sucessivas duplicações de período, pois um número infinito de ramos está imerso nessa região. Como resultado desses fatores, o método de continuação utilizado pelo AUTO irá falhar na localização precisa do regime caótico, embora, sua utilização possa apontar com bastante acurácia os limites em que tais soluções estão confinadas, conforme discutido por TEYMOUR & RAY (1992b) e mostrado na Figura 4. 5.

Por essa razão, a sequencia desta análise consistiu no detalhamento da região caótica do diagrama de bifurcação a partir do mapeamento de soluções dinâmicas em um código Fortran[®], em que se realizou a perturbação do parâmetro que se deseja analisar e a subsequente simulação dinâmica utilizando o valor do parâmetro perturbado. Para cada valor do parâmetro, desprezou-se um transiente, e armazenou-se a solução obtida quando o regime esteve estabelecido. Portanto, a partir do conjunto de soluções discretas obtidas para cada valor do parâmetro, traçou-se, então, o diagrama de bifurcação. Ao contrário do mapeamento de Poincaré, efetuado no AUTO, este procedimento não permite a análise de estabilidade das órbitas, todavia, é útil para uma compreensão global do sistema.

A Figura 4. 6, portanto, ilustra o diagrama de bifurcação obtido por este procedimento para os valores mínimos das temperaturas, em que se pode observar que à medida que se varia o parâmetro, tem-se o surgimento de sucessivas bifurcações que culminam no caos, caracterizado por uma nuvem de pontos no diagrama. É possível também notar que no interior da região caótica, surgem as chamadas janelas periódicas ou janelas de estabilidade, onde respostas de período ímpar podem ser observadas (SAVI, 2006), conforme esquematizado na Figura 4. 7.

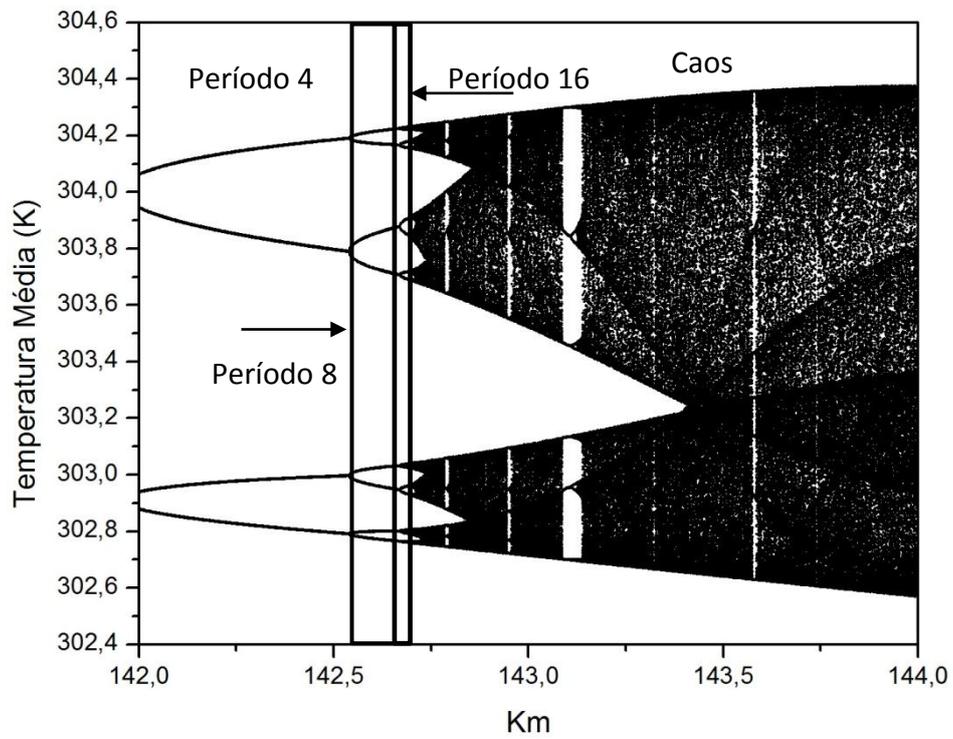


Figura 4. 6: Diagrama de bifurcação ilustrando a rota para o caos.

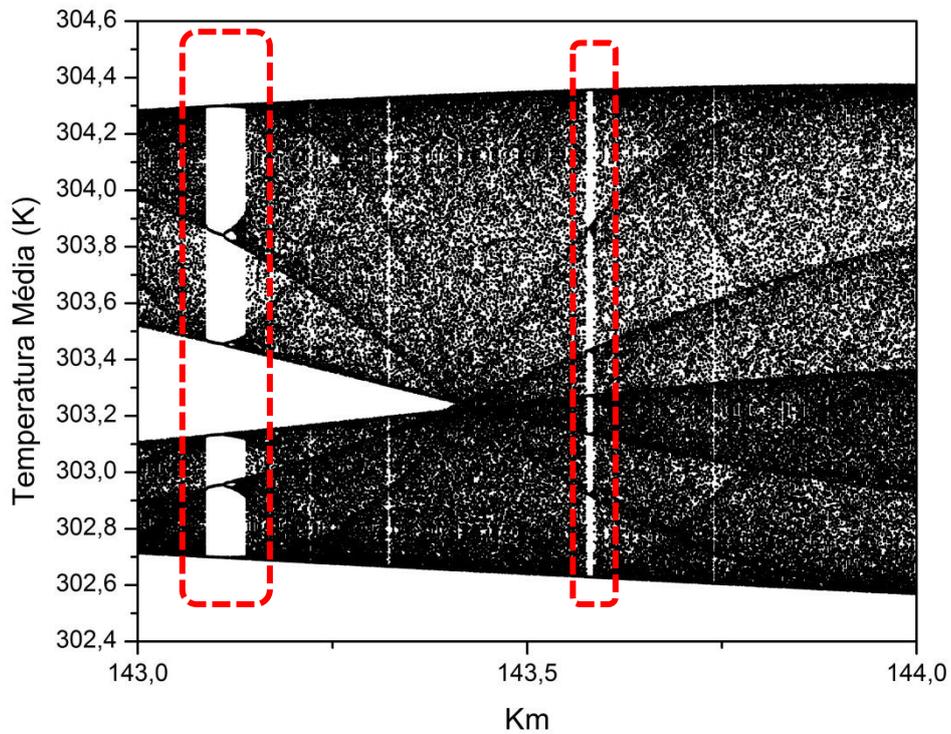


Figura 4. 7: Janelas de Estabilidade.

4.3 COMENTÁRIOS FINAIS

Um modelo matemático para descrever efeitos de micromistura em reatores de polimerização em solução do tipo tanque agitado foi desenvolvido a partir da equação geral de balanço populacional. Este modelo admite que a macromistura é perfeita e que os elementos fluidos, alimentados na entrada do reator com idade interna igual a zero, possuem o mesmo volume. O modelo do reator foi resolvido através do método das linhas, utilizando-se técnicas de aproximações polinomiais em elementos finitos na discretização da variável independente idade interna. A implementação da solução dinâmica do modelo foi acoplada a uma versão do pacote computacional AUTO para realizar a análise de bifurcação do reator estudado. Em seguida, realizou-se o mapeamento de soluções dinâmicas complexas a partir de sucessivas perturbações no espaço multidimensional de parâmetros considerado. A caracterização do comportamento dinâmico complexo do reator foi realizada por intermédio da análise de bifurcações no AUTO e num código escrito em linguagem Fortran[®].

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resumo: Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos e as discussões a eles relacionados. Seguindo a metodologia proposta, os resultados são dispostos em duas seções. Na primeira seção discutem-se os resultados válidos para um sistema de primeira ordem, utilizados para consolidação da metodologia utilizada. Na segunda seção dispõem-se os resultados inerentes ao sistema de polimerização em solução, principal foco desta dissertação. As simulações e análises realizadas estão fundamentadas nos conceitos gerais já apresentados nos Capítulos II e III desta dissertação.

5.1 SISTEMA DE 1ª ORDEM NÃO ISOTÉRMICO

Nesta seção, apresentam-se os resultados obtidos para um sistema reacional de 1ª ordem em condições não isotérmicas. Conforme discutido na Seção 4.2.1, o sistema de equações íntegro-diferenciais parciais foi inicialmente discretizado, utilizando-se o Método de Colocação Ortogonal. O sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi resolvido empregando-se o método de Runge-Kutta (BOYCE & DIPRIMA, 2010) para problemas de valor inicial. Inicialmente, realizou-se uma análise de sensibilidade com o intuito de verificar a influência dos parâmetros do modelo, em particular o número de Damköhler e o parâmetro de micromistura (Da e K_m), sobre o comportamento dinâmico do sistema. As simulações dinâmicas permitiram, portanto, a avaliação dos perfis estacionários para as distribuições de concentração local de reagente e temperatura (requisito para avaliação da eficácia da técnica de discretização utilizada), bem como o comportamento dinâmico para as variáveis de estado médias. A análise de convergência do método numérico empregado para resolução das equações

do modelo também foi realizada nesta etapa, variando-se o tamanho da malha de discretização.

Em seguida, a consistência do modelo matemático para o reator não adiabático foi verificada por intermédio de simulações dinâmicas e por técnicas de continuação paramétrica nos limites da máxima micromistura e de segregação completa no pacote computacional AUTO. Múltiplos estados estacionários e comportamento oscilatório foram observados no limite da máxima micromistura, como previsto pela análise de bifurcação e pelas simulações dinâmicas, considerando-se o modelo clássico para o reator CSTR de mistura perfeita. Ausência de fenômenos não-lineares, por sua vez, foi observada no limite da segregação total, como esperado e discutido no Capítulo IV.

Por último, a investigação de fenômenos não-lineares associados a um grau intermediário de micromistura do sistema foi realizada com o auxílio de técnicas de continuação a dois parâmetros a partir dos pontos especiais detectados no AUTO. Múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas novamente foram identificados, associados, contudo, a um grau intermediário de micromistura.

5.1.1 Simulações Dinâmicas

A Figura 5. 1 ilustra os resultados obtidos para as simulações dos perfis estacionários para as distribuições de concentrações locais de reagente considerando uma reação de 1ª ordem em condições isotérmicas ($B = 0$) para diferentes valores do número de Damköhler na condição de segregação total ($K_m = 0$). Conforme esperado, na ausência de reação química ($Da = 0$), as populações de elementos fluidos com idades distintas no interior do reator possuem concentração local de reagente na saída do reator iguais à concentração de alimentação. Por sua vez, aumentando-se a taxa local de consumo de reagente (expressa no parâmetro Da), observa-se uma diminuição na concentração local de espécie química nas populações de elementos fluidos associadas a certa idade interna. Neste caso, os perfis estacionários para as distribuições de concentrações locais são equivalentes ao consumo de reagente em um sistema batelada isotérmico.

Este resultado fornece, portanto, o primeiro indício de implementação adequada das equações do modelo, visto que a análise matemática da Equação (E 4. 23) (válida para o sistema na condição de segregação total e em estado estacionário) fornece

exatamente a equação clássica do reator batelada, expressa em termos da variável independente idade interna, adimensionada entre 0 e 1.

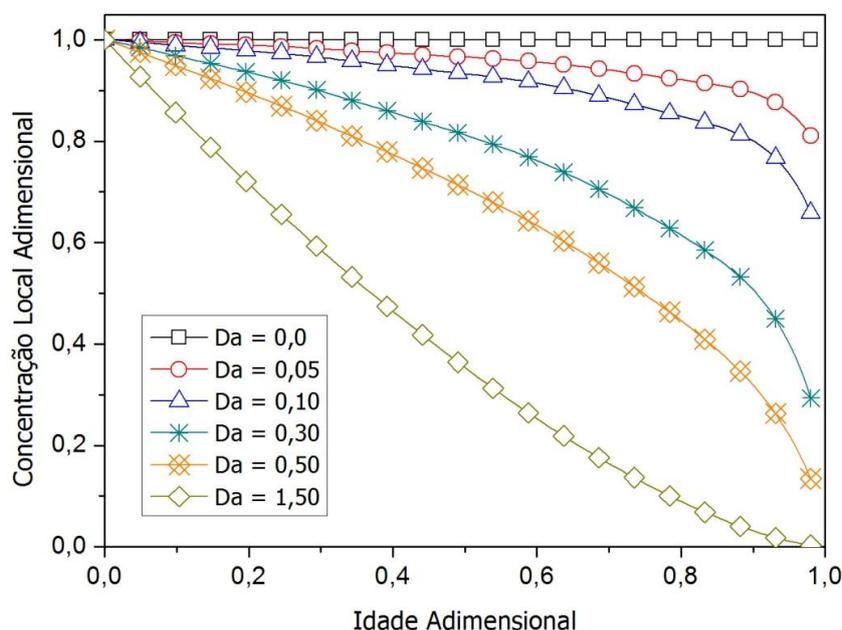


Figura 5. 1: Perfis estacionários para as distribuições de concentrações locais de reagente para diferentes valores do número de Damköhler na condição de segregação total ($N = 8$).

Fisicamente, as populações de elementos fluidos comportam-se como micro reatores batelada; ou seja, não há transferência de espécie química por mecanismo de micromistura com as demais populações de elementos fluidos. Em outras palavras, a concentração local de reagente em um elemento fluido depende apenas do seu histórico; isto é, o intervalo de tempo decorrido desde sua alimentação no reator. Portanto, populações de elementos fluidos mais jovens que entram e rapidamente saem do reator, tendem a apresentar maior concentração de reagente, em contraste com as populações de elementos fluidos com elevadas idades internas, em que a quantidade de reagente presente em seu interior tende a ser totalmente consumida. Para elevados valores do número de Damköhler, este efeito tende a ser mais pronunciado, devido ao aumento da taxa local de consumo de reagente.

Estas simulações foram realizadas empregando-se uma malha de discretização composta por 8 pontos de colocação, cujas aproximações polinomiais mostraram boa concordância com o perfil teórico, conforme pode ser observado na Figura 5. 2. O perfil teórico foi obtido integrando-se a Equação (E 4. 23), utilizando-se um método numérico

para problemas de valor inicial do tipo BDF (*backward differentiation*), como o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989).

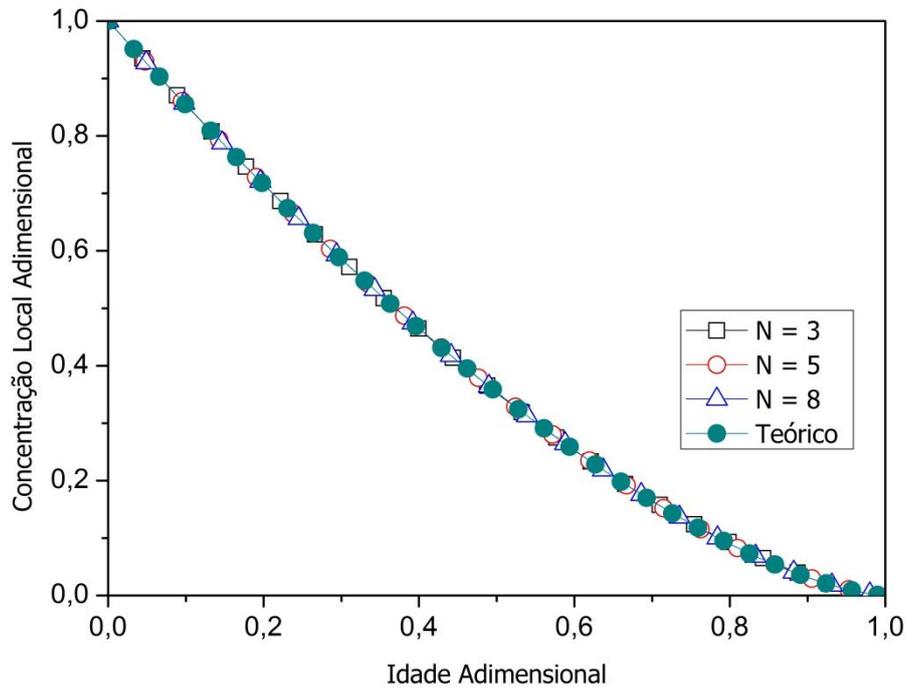


Figura 5. 2: Análise de convergência do perfil estacionário para a distribuição de concentrações locais de reagente ($Da = 1,50$ e $B = 0$).

Na Figura 5. 3 apresentam-se os perfis estacionários para as distribuições de concentração local de reagente para diversos níveis de micromistura do sistema, mantendo-se o valor do número de Damköhler fixo. Partindo da condição de segregação total e aumentando o grau de micromistura do sistema, as distribuições de concentração local de reagente tendem para uma distribuição uniforme na condição de micromistura perfeita. A análise matemática da Equação (E 4. 25) ratifica este resultado, visto que a imposição de valores do parâmetro de micromistura tendendo ao infinito implica em distribuições uniformes e tendendo para a concentração média de reagente na saída do reator.

Fisicamente, neste caso, para as populações de elementos fluidos inicialmente segregadas na entrada do reator, observa-se uma rápida transferência de espécie química com as demais populações de elementos fluidos ao serem introduzidas no reator. Assim, finalizada a dinâmica inicial (*cf.* Figura 5. 5 (b)), não é mais possível distinguir as populações de elementos fluidos no interior do reator, pois todas possuem a mesma concentração de reagente.

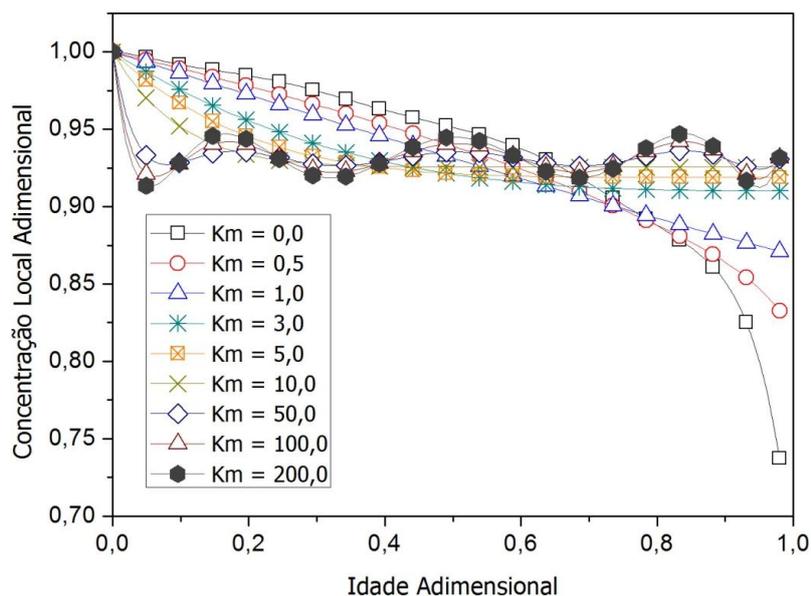


Figura 5. 3: Perfis estacionários para as distribuições de concentrações locais de reagente para diferentes valores do parâmetro de micromistura ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).

A partir dos resultados da Figura 5. 3, verifica-se que as distribuições de concentrações locais são uniformes e equivalentes a partir de $K_m \geq 10,0$. Portanto, pode-se afirmar que o sistema está na condição de máxima micromistura a partir deste valor do parâmetro. As oscilações observadas nas Figura 5. 3 e Figura 5. 4 (a) para os perfis traçados com o auxílio do polinômio interpolador de Lagrange para elevados valores do parâmetro de micromistura são uma consequência natural da técnica de colocação e da aproximação polinomial. Nestes casos, os perfis traçados utilizando interpolações polinomiais do tipo *spline* cúbicas apresentaram ausência de oscilações ou oscilações pouco pronunciadas, conforme se observa na Figura 5. 4 (b). Por esta razão, todos os demais gráficos apresentados no decorrer desta dissertação para as distribuições de idades internas foram confeccionados por este tipo de interpolação.

A Figura 5. 5 ilustra as evoluções dinâmicas dos perfis de distribuições de concentrações locais de reagente nos limites da segregação total e micromistura perfeita. Na Figura 5. 5 (a), observa-se a partida do sistema completamente segregado, em que no instante inicial as populações de elementos fluidos possuem concentração igual à concentração de alimentação. Com o passar do tempo, o consumo de reagente é maior nas partículas mais envelhecidas, em comparação com as partículas que entram e instantaneamente saem do sistema. Este mecanismo é propagado ao longo do tempo até

que o sistema alcance a condição de equilíbrio, em que os perfis de distribuições não se alteram mais com o tempo. Em contraste, a Figura 5. 5 (b), mostra a partida do sistema na condição de micromistura perfeita. Novamente, as populações de elementos fluidos possuem concentração igual à concentração de alimentação no instante inicial. No entanto, como neste caso os mecanismos de interação entre as populações de elementos fluidos são governantes, os perfis de distribuição são uniformes e iguais à concentração média na saída do sistema. Os perfis dinâmicos das distribuições de concentrações locais são uniformes, verificando-se um consumo de reagente equivalente em todas as populações de elementos fluidos até a condição de equilíbrio, em que os mesmos perfis não se alteram mais com o tempo.

Na Figura 5. 6, apresentam-se as simulações dinâmicas para a concentração média de reagente, observando-se ausência de efeitos de micromistura no comportamento dinâmico do reator. Portanto, as simulações obtidas para o modelo ITM nesta análise preliminar são bastante satisfatórias, pois estão em perfeita concordância com os resultados clássicos da engenharia de reatores não ideais publicados por DANCKWERTS (1958), onde a conversão para uma reação de 1ª ordem depende exclusivamente da DTR.

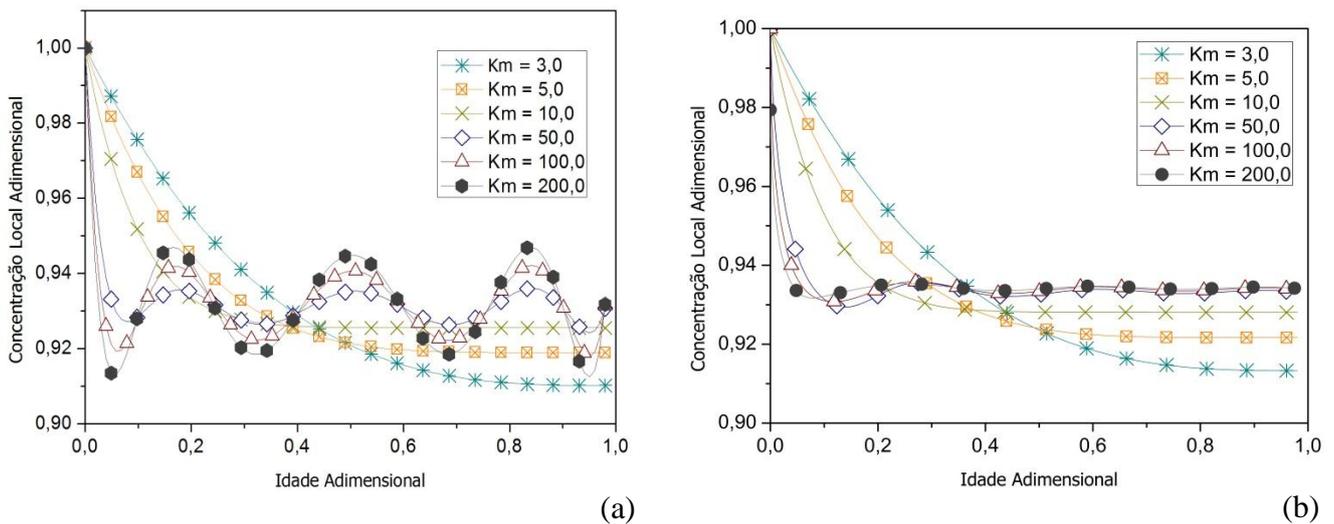


Figura 5. 4: Distribuições contínuas de concentrações locais de reagente obtidas por: (a) Interpolação polinomial de Lagrange; (b) Interpolação do tipo *spline* cúbica ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).

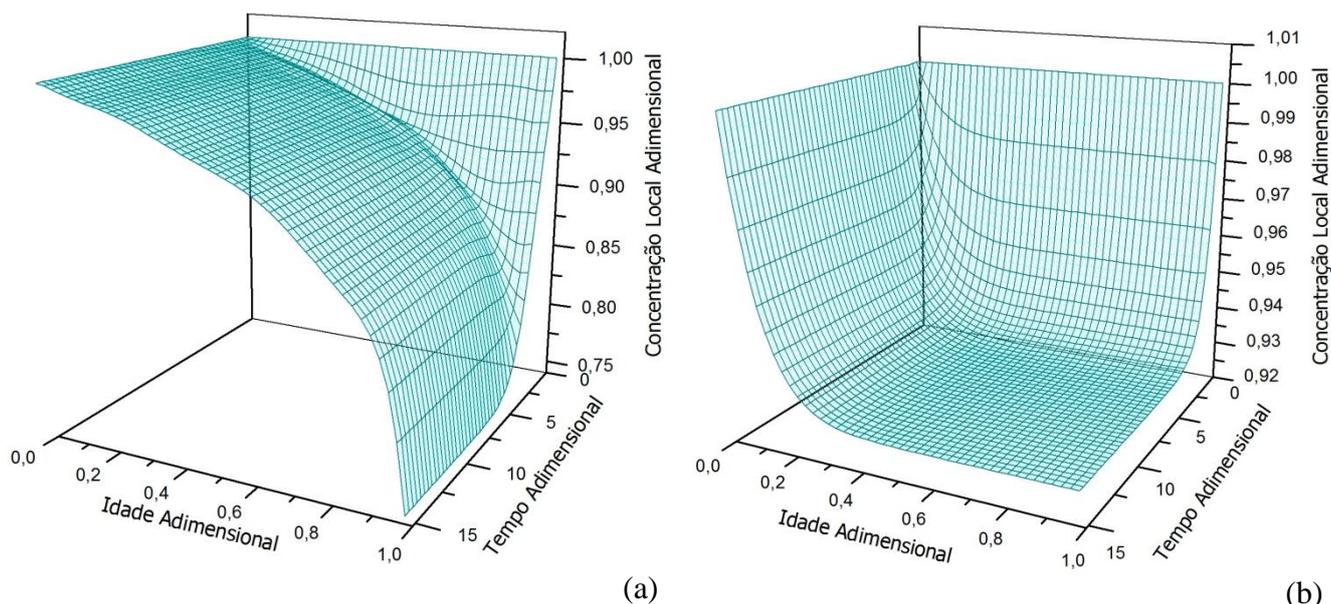


Figura 5. 5: Avaliação dinâmica das distribuições de concentração local de reagente: (a) Segregação total ($K_m = 0$); (b) Micromistura perfeita ($K_m = 10$) ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).

Neste caso, como a DTR é a função válida para um reator de macromistura perfeita, a conversão média obtida para este sistema, independente do grau de micromistura, deve ser a mesma que a obtida a partir do modelo clássico para um reator do tipo CSTR. É possível verificar, pela análise da Equação (E 4. 38), que, na ausência de efeitos térmicos, a integral presente para o cômputo da taxa média é igual à própria concentração média de reagente, de modo que esta equação reduz-se à equação tradicional de balanço de massa para um reator do tipo CSTR. Em outras palavras, a dinâmica para a concentração média não é influenciada pelos efeitos de micromistura descritos pelo balanço populacional por se tratar de uma cinética simples de 1ª ordem.

Estas análises foram estendidas para incluir os efeitos térmicos nas equações do modelo matemático. Analogamente, a Figura 5. 7 ilustra os perfis de distribuição para concentração e temperatura local em diversos níveis de micromistura, considerando uma reação irreversível de 1ª ordem exotérmica. Novamente, observam-se distribuições de concentrações e temperaturas locais heterogêneas para as populações de elementos fluidos na condição de segregação, opondo-se a uma distribuição uniforme no extremo oposto da máxima micromistura.

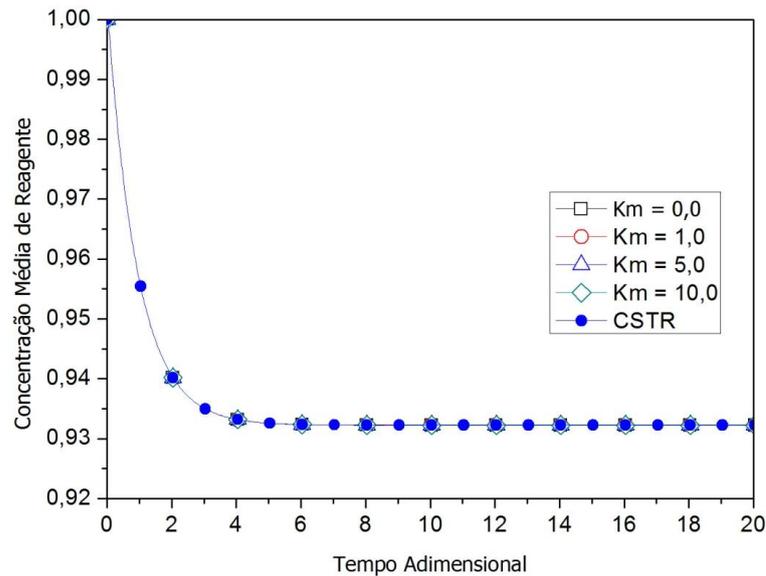


Figura 5. 6: Avaliação dinâmica da concentração média de reagente para diversos níveis de micromistura em um sistema reacional de 1ª ordem isotérmico ($Da = 0,07$, $B = 0$ e $N = 8$).

A análise de convergência da técnica de colocação ortogonal, por sua vez, é apresentada na Figura 5. 8. Comparam-se os perfis estacionários de concentração e temperatura local na condição de segregação total para diversos tamanhos da malha numérica ao perfil teórico obtido integrando-se as Equações (E 4. 38) e (E 4. 39) na condição de segregação total e estado estacionário. O perfil teórico foi obtido com um método numérico para problemas de valor inicial do tipo BDF (*backward differentiation*) como o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989). Observa-se, neste caso, a necessidade de utilização de uma quantidade maior de pontos de colocação, em virtude dos gradientes pronunciados característicos, atribuídos à liberação de calor resultante da reação exotérmica.

A evolução dinâmica dos perfis de distribuição das variáveis de estado locais para o sistema sujeito a uma reação exotérmica é ilustrada nas Figura 5. 9 e Figura 5. 10. Na Figura 5. 9, apresentam-se as simulações realizadas na condição de ausência de micromistura mássica e térmica. Na Figura 5. 9 (a), apresenta-se a evolução dinâmica dos perfis de distribuições de concentrações locais. Novamente, as populações de elementos fluidos possuem concentração igual à concentração de alimentação na condição de partida do sistema. A partir dos resultados expostos, novamente verifica-se que o sistema está sujeito a um regime transiente em que as populações de elementos

fluidos apresentam consumo gradativo de reagente de acordo com o sua permanência no sistema. Na condição estacionária, por sua vez, os perfis de distribuições de concentrações locais não se alteram mais com o tempo, observando-se que as partículas mais envelhecidas no sistema estão esgotadas de reagente.

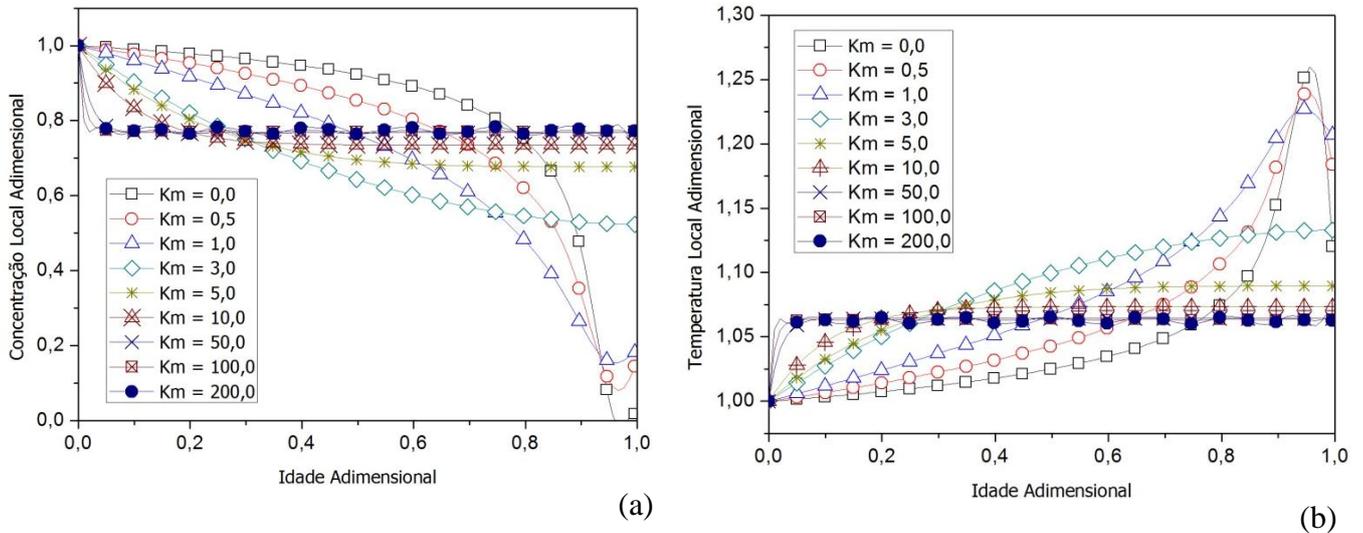


Figura 5. 7: Perfis estacionários para as distribuições das variáveis de estado locais em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

Por outro lado, na Figura 5. 9 (b), a temperatura local associada às populações de elementos fluidos mais envelhecidas no sistema aumenta gradativamente ao longo do tempo, em virtude da taxa de calor local gerada pela reação ser maior que a taxa de calor removida pela camisa de resfriamento. Em seguida, quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, observa-se que a temperatura local aumenta para os elementos fluidos mais envelhecidos até uma idade intermediária, em que a taxa de calor local gerada pela reação é maior que a taxa de calor removida pela camisa de resfriamento. Observa-se, então, uma temperatura local máxima associada às populações de elementos fluidos com idade intermediária, onde as taxas de calor gerado pela reação e removido pela camisa de resfriamento são equivalentes. As populações de elementos fluidos com idade avançada e, portanto, exauridas de reagente apresentam temperaturas mais baixas, visto que neste caso a taxa de remoção de calor é maior que a taxa de geração.

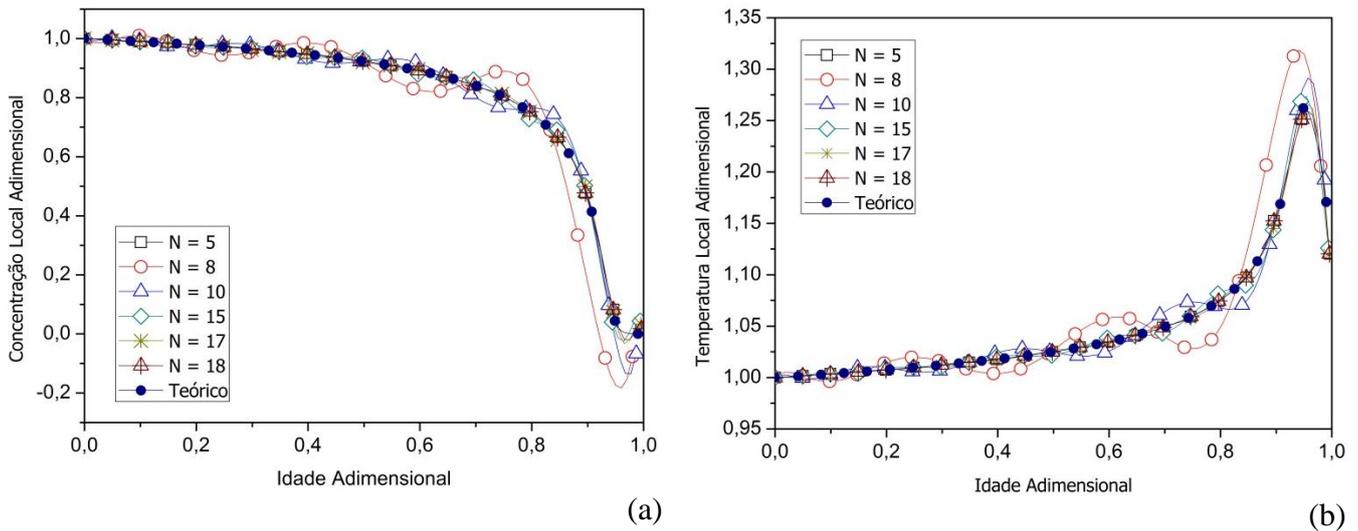


Figura 5. 8: Análise de convergência do perfil estacionário para a distribuição das variáveis de estado locais na condição de ausência de micromistura: (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$ e $v_c = 1,00$).

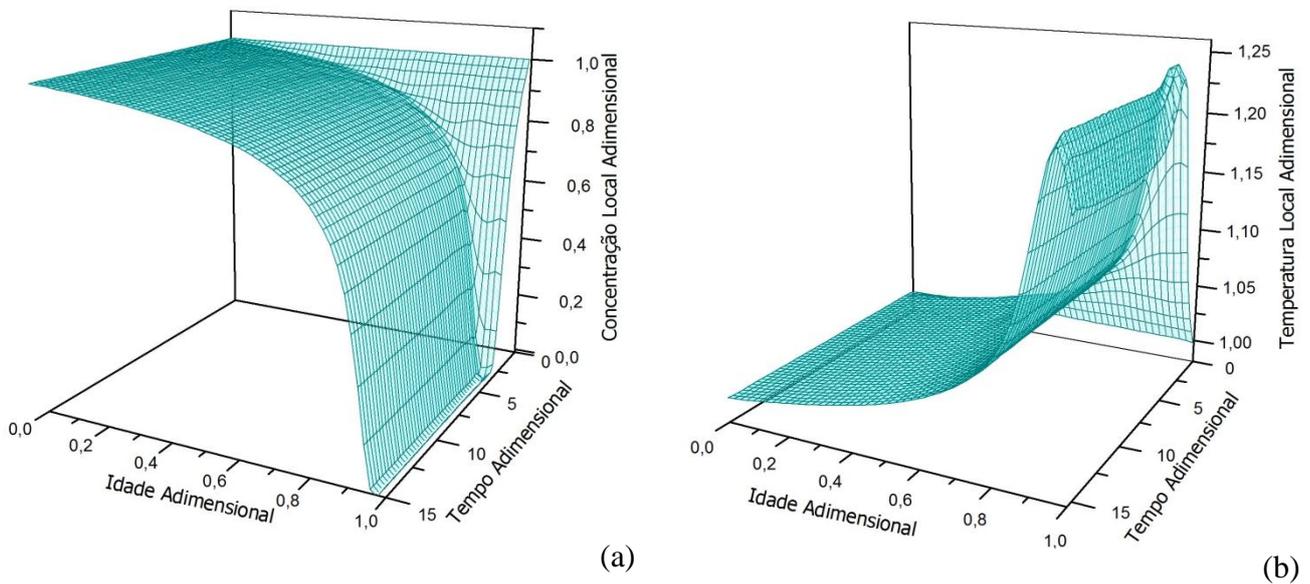


Figura 5. 9: Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição de segregação total ($K_m = 0$): (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

A Figura 5. 10 ilustra a evolução dinâmica dos perfis de distribuição das variáveis de estado locais na condição da máxima micromistura. Conforme esperado, observa-se que os perfis dinâmicos de distribuições de concentrações e temperaturas locais são uniformes desde a condição de partida do reator. Com o aumento da taxa

local de reação, as populações de elementos fluidos apresentam consumo local gradativo de reagente e aumento da temperatura local, de modo que, no estado estacionário, as distribuições das variáveis de estado locais para as populações de elementos fluidos na saída do reator são equivalentes às variáveis de estado obtidas para um reator do tipo CSTR. As oscilações suaves observadas nos perfis de distribuições, conforme já discutido, devem-se às limitações do polinômio interpolador em aproximar perfis com características de elevada rigidez numérica.

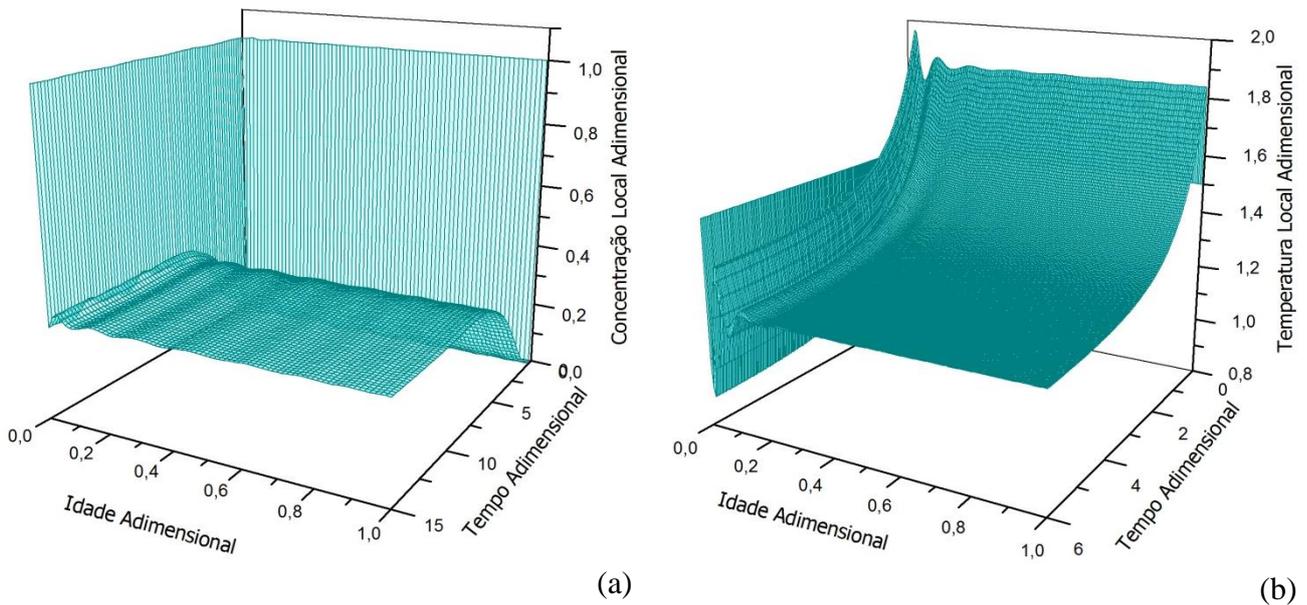


Figura 5. 10: Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição da máxima micromistura ($K_m = 200$): (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

Na Figura 5. 11 apresentam-se as simulações dinâmicas para as variáveis de estado médias para diversos níveis de micromistura do sistema. Na condição de segregação total, comparam-se as soluções obtidas pela técnica de colocação ortogonal (ou seja, a partir da resolução das Equações (E 4. 74), (E 4. 75), (E 4. 79) e (E 4. 80), em que a taxa média é calculada em sua forma explícita), com as soluções obtidas pela integração simultânea da taxa média em sua forma implícita (representada pelas Equações (E 4. 23) e (E 4. 24)) com as equações das variáveis de estado médias (representadas pelas Equações (E 4. 19) e (E 4. 20)), utilizando-se o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989) do tipo BDF (*backward differentiation*) para

problemas de valor inicial. Observa-se que as soluções obtidas por ambas as abordagens numéricas apresentaram excelente concordância. Aumentando-se os níveis de micromistura do sistema, observa-se que os perfis dinâmicos para as conversões e temperaturas médias tendem para os perfis dinâmicos de conversão e temperatura obtidos para o reator CSTR de mistura perfeita.

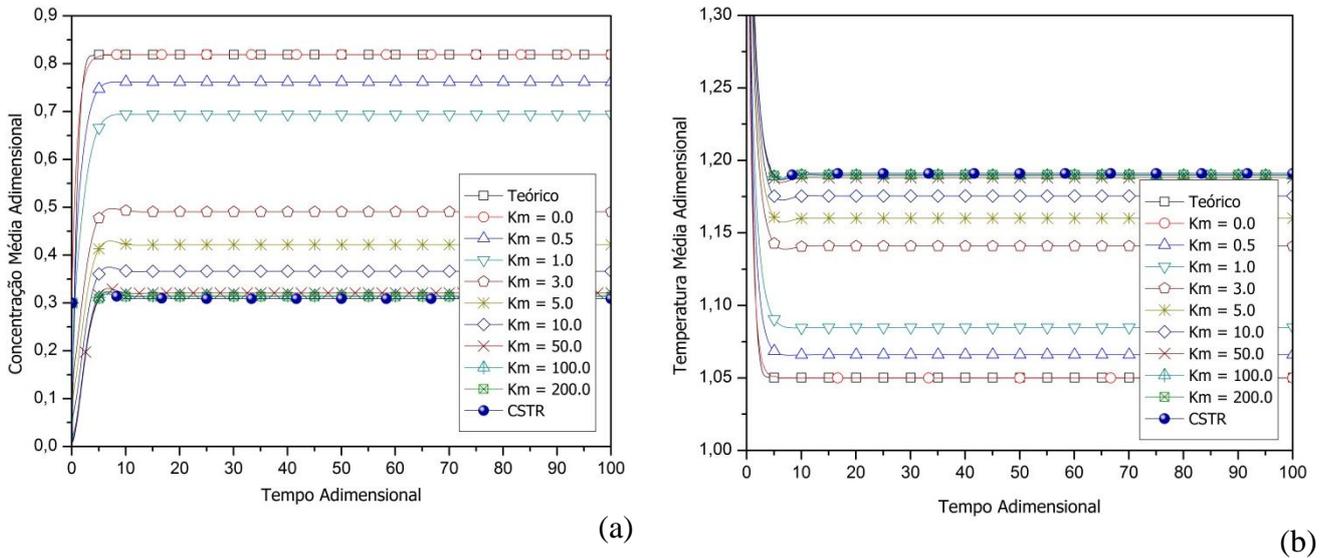


Figura 5. 11: Simulações dinâmicas para as variáveis de estado médias em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local; (b) Temperatura local; ($Da = 0,09$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

5.1.2 Análise de Bifurcações

A Figura 5. 12 ilustra o diagrama de bifurcação para o modelo matemático válido para um reator do tipo CSTR. Neste diagrama é exibido o ramo de soluções estacionárias na forma S clássica, em que foram localizados dois pontos limites. Nesta etapa, utilizou-se o número de Damköhler como parâmetro principal de continuação, enquanto os demais parâmetros do modelo matemático foram mantidos fixos.

Conforme amplamente reportado na literatura (UPPAL *et al.*, 1974) e confirmado na Figura 5. 12, este sistema está sujeito ao aparecimento de múltiplos estados estacionários para certos valores do número de Damköhler. Com o intuito de verificação da consistência do modelo de micromistura, a Figura 5. 13 apresenta o diagrama de bifurcação obtido para este sistema. Nesta etapa, os ramos de soluções

estacionárias foram traçados utilizando-se o parâmetro de micromistura como parâmetro principal de continuação, enquanto o número de Damköhler e os demais parâmetros do modelo foram mantidos fixos nos valores em que o modelo do reator CSTR apresenta multiplicidade de soluções estacionárias. Por motivo de simplicidade, em todas as simulações, considerou-se que $K_m = K_h$; ou seja, todos os elementos fluidos transferem espécie química e calor entre si na mesma ordem de magnitude.

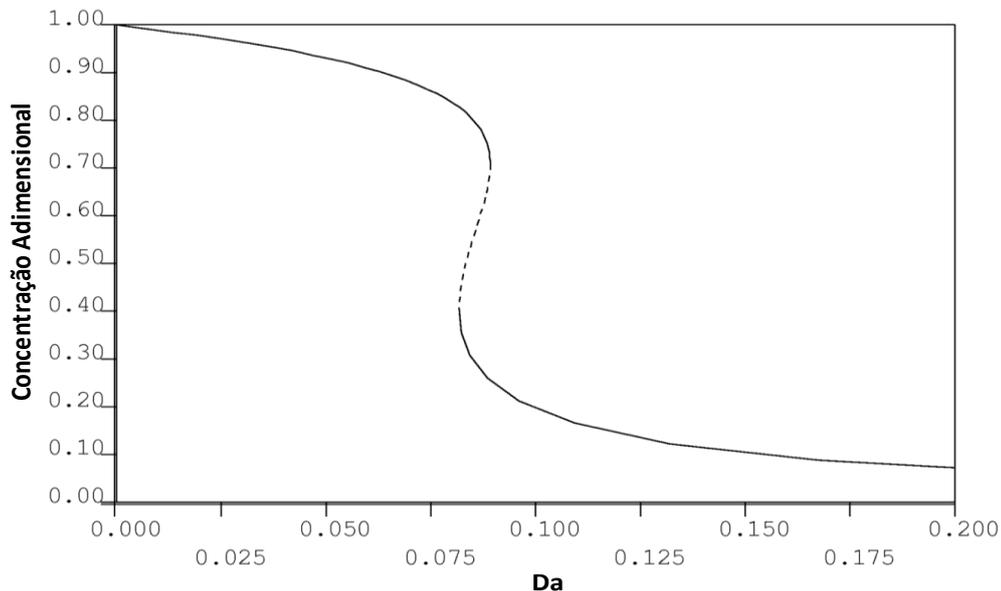


Figura 5. 12: Diagrama de bifurcação para o modelo do reator CSTR: ramo estacionário ($\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$ e $v_c = 1,00$).

Na Figura 5. 13, partindo-se da condição de segregação total, o primeiro ramo de soluções estacionárias converge para a solução estacionária estável inferior observada no diagrama da Figura 5. 12 para um valor fixo do número de Damköhler, quando o parâmetro de micromistura é aumentado ao infinito. Por outro lado, fornecendo-se a solução estacionária estável superior no limite da máxima micromistura, e realizando-se a continuação paramétrica para trás, observa-se um segundo ramo de soluções estacionárias que converge para o ramo de soluções estacionárias instáveis, observada para o reator CSTR. Portanto, observa-se a existência de um grau mínimo de micromistura a partir do qual ocorre o surgimento de múltiplos estados estacionários, que tendem para os mesmos estados estacionários observados para o reator CSTR, quando o parâmetro de micromistura tende ao infinito (limite da máxima micromistura). É importante salientar que este tipo de diagrama de bifurcação e

as informações contidas nele e discutidas anteriormente estão sendo observadas pela primeira vez na análise dinâmica de reatores do tipo tanque agitado.

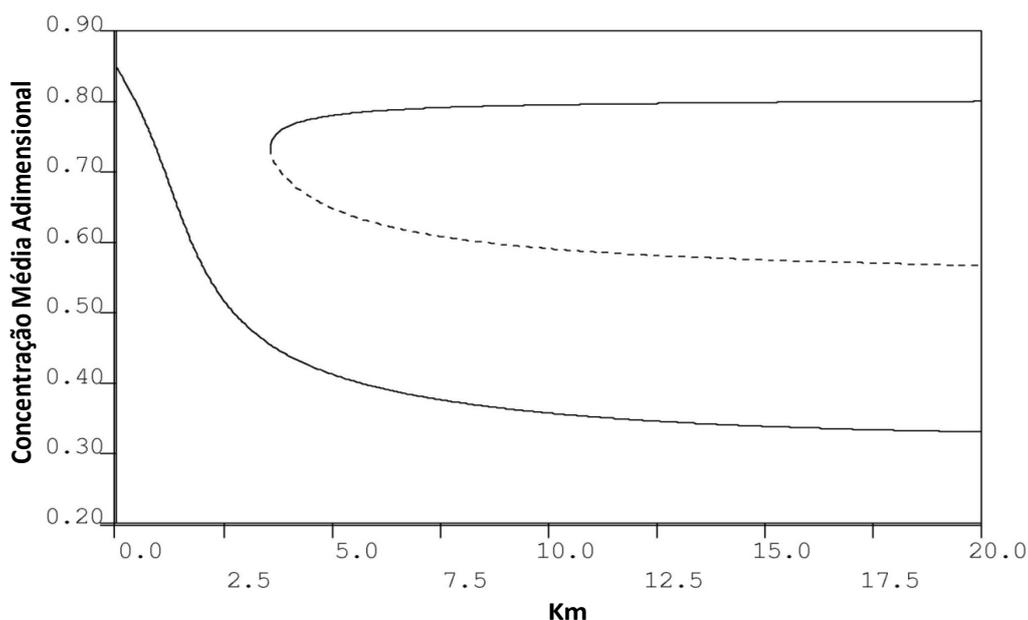


Figura 5. 13: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: Verificação numérica de múltiplos estados estacionários no limite da máxima micromistura ($Da = 0,085$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

Uma vez obtidos os resultados expostos na Figura 5. 13, buscou-se a investigação de conjuntos de parâmetros que levassem ao surgimento de multiplicidade de estados estacionários associados a um grau de micromistura do sistema entre a segregação total e a micromistura perfeita. A Figura 5. 14 exhibe, portanto, o diagrama de bifurcação obtido por intermédio da continuação a dois parâmetros a partir do ponto limite computado na Figura 5. 13. Neste diagrama são apresentadas, portanto, todas as combinações no espaço dos parâmetros K_m e Da que levaram ao aparecimento do ponto limite da Figura 5. 13.

No diagrama da Figura 5. 14, o cômputo do ponto limite terminal dá origem a uma bifurcação do tipo *cusp*. Este tipo de bifurcação ainda não foi observado na literatura aberta associada aos efeitos de micromistura. Observa-se ausência de pontos limites na condição de segregação total. Em outras palavras, novamente observa-se que o aparecimento de múltiplos estados estacionários está relacionado ao requisito da existência de um grau mínimo de micromistura do sistema. É de se esperar, portanto, que a ocorrência de fenômenos dinâmicos não-lineares em reatores químicos possa estar

associada aos mecanismos de transferência de calor e massa entre as populações de elementos fluidos. Na condição de segregação total, portanto, é comum observar ausência de comportamento dinâmico não-linear, visto que, como as populações de elementos fluidos não trocam informação entre si, e os mecanismos de retroalimentação positiva discutidos no Capítulo II não ocorrem.

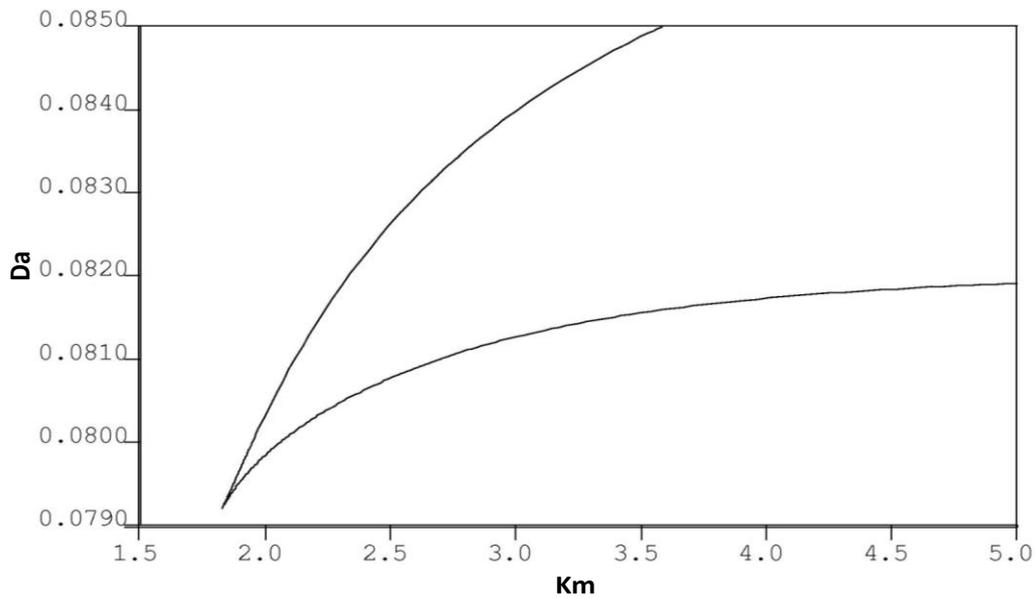


Figura 5. 14: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: continuação do ponto limite a dois parâmetros. ($\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

Pode-se constatar que, numa faixa de valores de Damköehler, o fenômeno de multiplicidade de estados estacionários ocorre somente se o sistema estiver numa condição de segregação parcial, como é possível observar no diagrama da Figura 5. 15. Nesta figura, ilustra-se o diagrama de bifurcação obtido a partir da continuação do parâmetro de micromistura para um valor fixo do número de Damköehler. Neste diagrama, obteve-se o ramo de soluções estacionárias na forma S clássica, onde foram novamente localizados dois pontos limites, ratificando o resultado da Figura 5. 14.

Logo, a partir deste resultado, infere-se a existência de um grau intermediário de micromistura no qual o sistema apresenta multiplicidade de estados estacionários, enquanto que nos limites da segregação total e máxima micromistura o sistema apresenta única solução estacionária. Esse resultado é muito interessante porque mostra que o sistema não ideal pode apresentar comportamento mais complexo que os sistemas extremos de segregação total e mistura perfeita. Por último, a Figura 5. 16 ilustra o

diagrama de bifurcação obtido a partir da continuação paramétrica do número de Damköehler para diferentes níveis de micromistura do sistema.

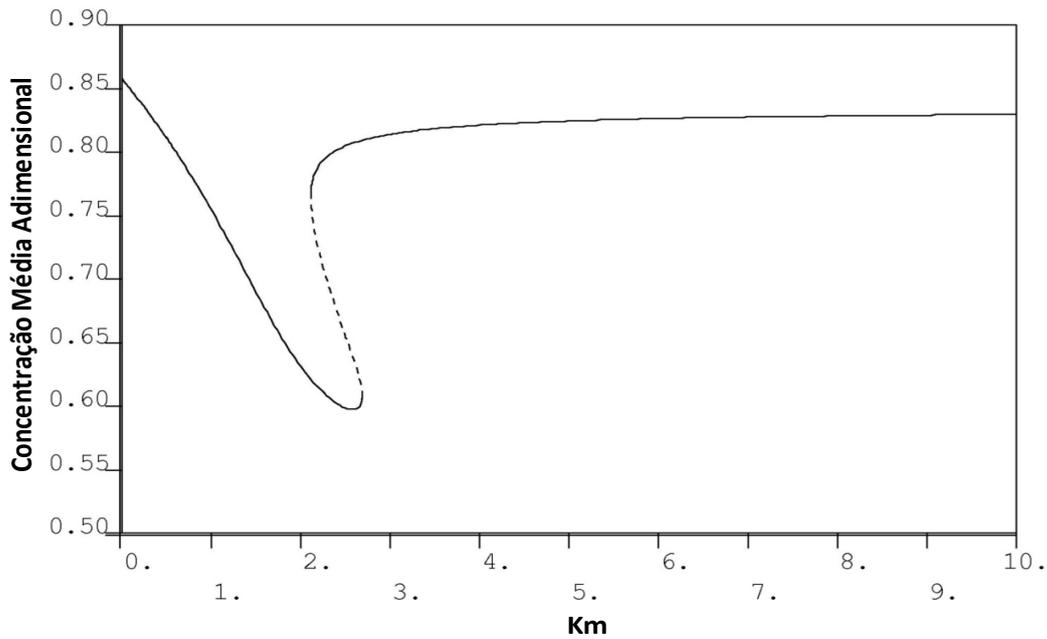


Figura 5. 15: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: Continuação do parâmetro de micromistura ($Da = 0,081$, $\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

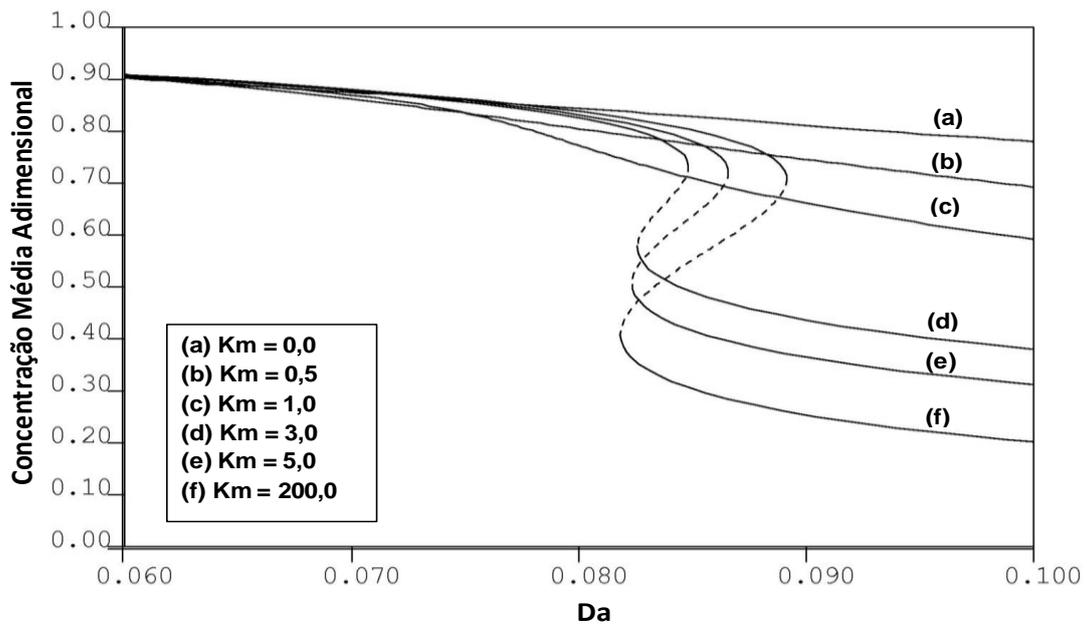


Figura 5. 16: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: ramos estacionários para diversos níveis de micromistura ($\gamma = 20,0$, $B = 0,36$, $\beta = 0,30$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

Estes resultados novamente confirmam que este sistema está sujeito a um grau mínimo de micromistura, a partir do qual se observa o aparecimento de múltiplos estados estacionários. Na condição de segregação total, a ausência de mecanismos de transferência de massa ou calor entre as populações de elementos fluidos limita o aparecimento de bifurcações estáticas, observando-se, portanto, unicidade de soluções quando se traça o ramo de estados estacionários. Para valores maiores do parâmetro de micromistura, o ramo de soluções obtido assemelha-se ao ramo obtido quando se utiliza o modelo matemático válido para o reator do tipo CSTR (*cf.* Figura 5. 12).

Estendeu-se a análise para identificar as bifurcações dinâmicas intrínsecas ao sistema estudado. A Figura 5. 17 apresenta o diagrama de bifurcação típico para o modelo matemático válido para o reator do tipo CSTR. Pode-se observar neste diagrama que, além do ramo de soluções estacionárias com os dois pontos limites característicos, localizou-se um ponto de bifurcação de Hopf para as condições paramétricas consideradas. Neste caso, ramos de órbitas periódicas são traçados a partir do ponto de bifurcação de Hopf, caracterizando o surgimento de soluções dinâmicas oscilatórias, conforme mostrado na Figura 5. 18.

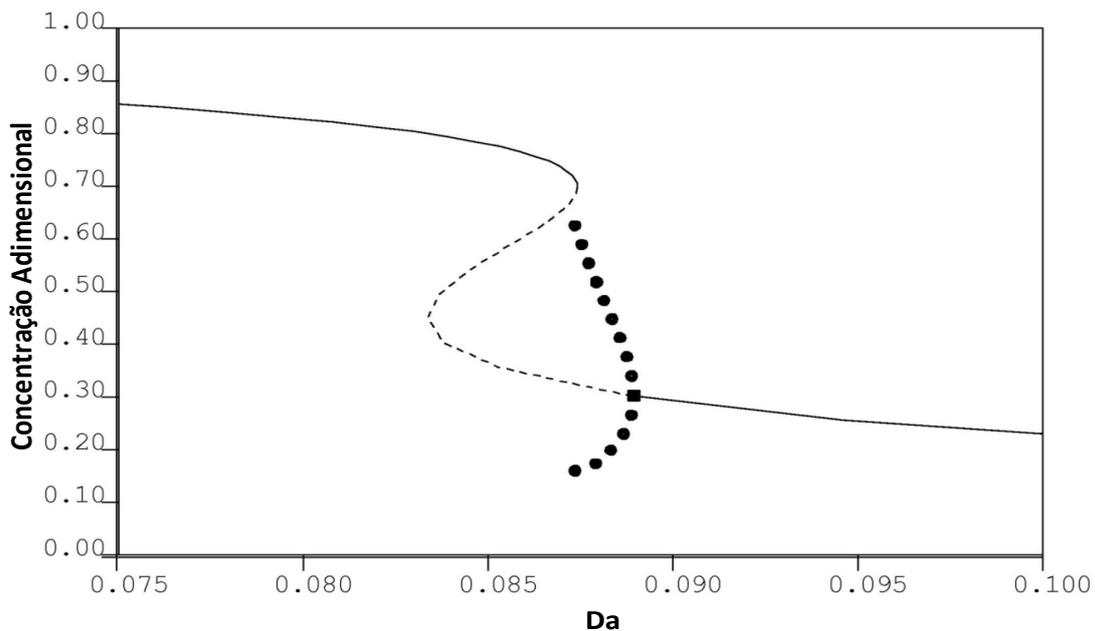


Figura 5. 17: Diagrama de bifurcação para o modelo do reator CSTR: ramo estacionário e órbitas periódicas ($\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$ e $v_c = 1,00$).

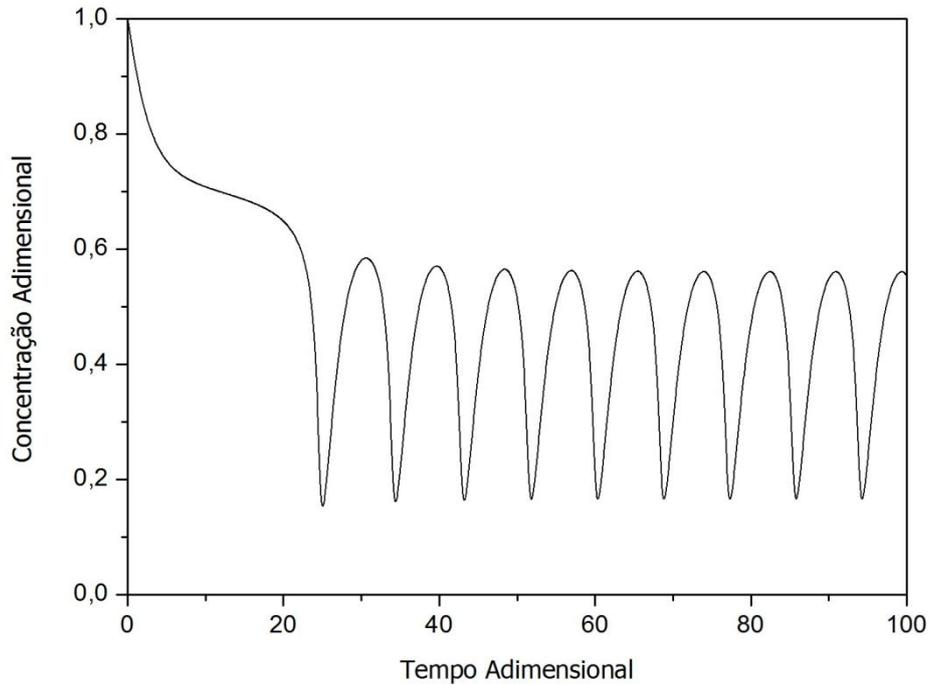


Figura 5. 18: Simulação dinâmica para o modelo do reator CSTR ($Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$ e $v_c = 1,00$).

Conforme amplamente reportado na literatura (UPPAL *et al.*, 1974) e confirmado na Figura 5. 17, o sistema exibe comportamento dinâmico oscilatório para certos valores do número de Damköehler. Com o intuito de verificar se o modelo de micromistura apresenta este mesmo tipo de comportamento no limite da máxima micromistura, realizou-se a análise de bifurcação. A Figura 5. 19 exibe o diagrama de bifurcação obtido para este sistema. O ramo de soluções estacionárias foi traçado utilizando-se o parâmetro de micromistura como parâmetro principal de continuação, enquanto os demais parâmetros do modelo foram mantidos constantes nos valores em que o modelo do reator CSTR apresenta comportamento dinâmico oscilatório.

Na Figura 5. 19, partindo-se da condição de segregação total, detectou-se um ponto de bifurcação de Hopf para um valor intermediário do parâmetro de micromistura. Em seguida, traçaram-se os ramos de órbitas periódicas a partir do ponto de bifurcação de Hopf detectado. Aumentando-se o parâmetro de micromistura, observa-se que, na condição da máxima micromistura, os ramos de órbitas periódicas tendem para as amplitudes de oscilação apresentadas pela simulação dinâmica do reator CSTR (*cf.* Figura 5. 18). Em particular, o diagrama de bifurcação da Figura 5. 19 está sendo observado pela primeira vez na análise dinâmica de reatores químicos.

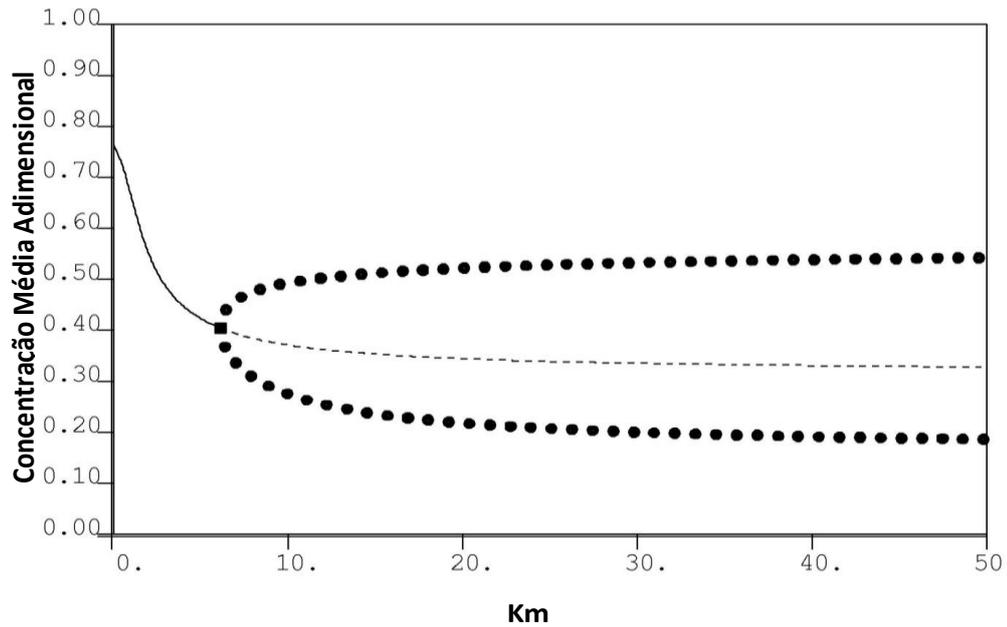


Figura 5. 19: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: ramo estacionário e órbitas periódicas. ($Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

A Figura 5. 20 ilustra as simulações dinâmicas efetuadas para este sistema. A partir destes resultados, verifica-se que o aparecimento de soluções dinâmicas oscilatórias está associado à existência de um grau mínimo de micromistura do sistema. As amplitudes de oscilação aumentam de acordo com o aumento do nível de micromistura do sistema, até alcançarem as amplitudes de oscilação apresentadas pelo reator CSTR na condição da máxima micromistura. Na região da segregação total e suas vizinhanças, o sistema apresenta somente soluções estacionárias estáveis ou soluções oscilatórias amortecidas.

As oscilações que são mostradas para a concentração média (*cf.* Figura 5. 20) estão presentes para todas as populações de elementos fluidos distribuídas no reator, de acordo com sua idade interna (*cf.* Figura 5. 21). Portanto, pode-se inferir que o fenômeno de retroalimentação positiva, responsável pelo comportamento oscilatório destes sistemas, pode ser entendido como resultado dos mecanismos de interação (micromistura) entre as populações de elementos fluidos, que transferem massa e calor entre si.

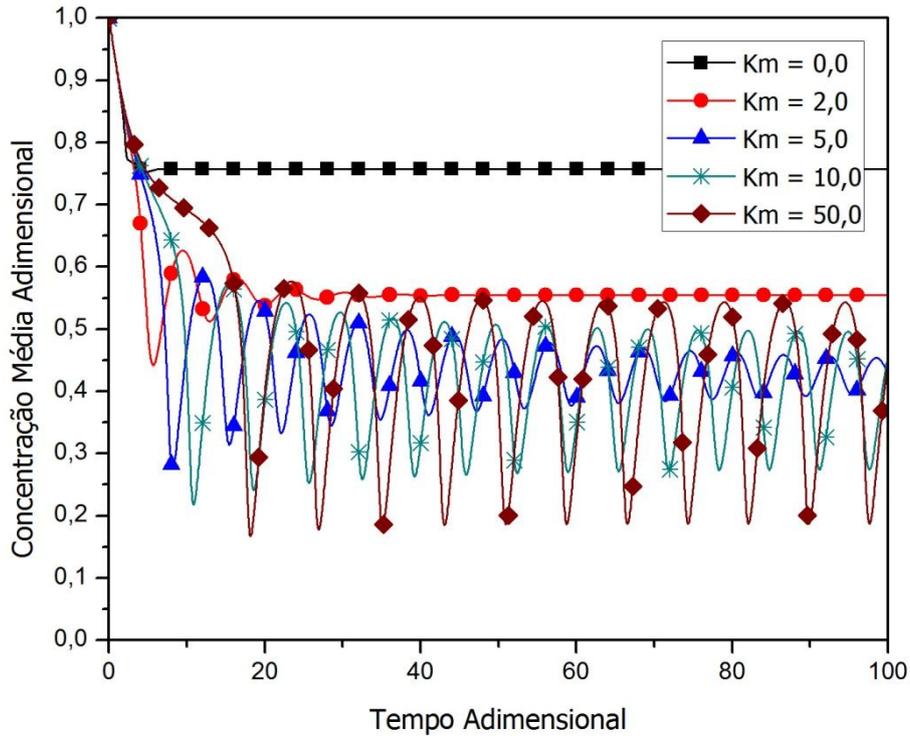


Figura 5. 20: Simulações dinâmicas para o modelo de micromistura ($Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

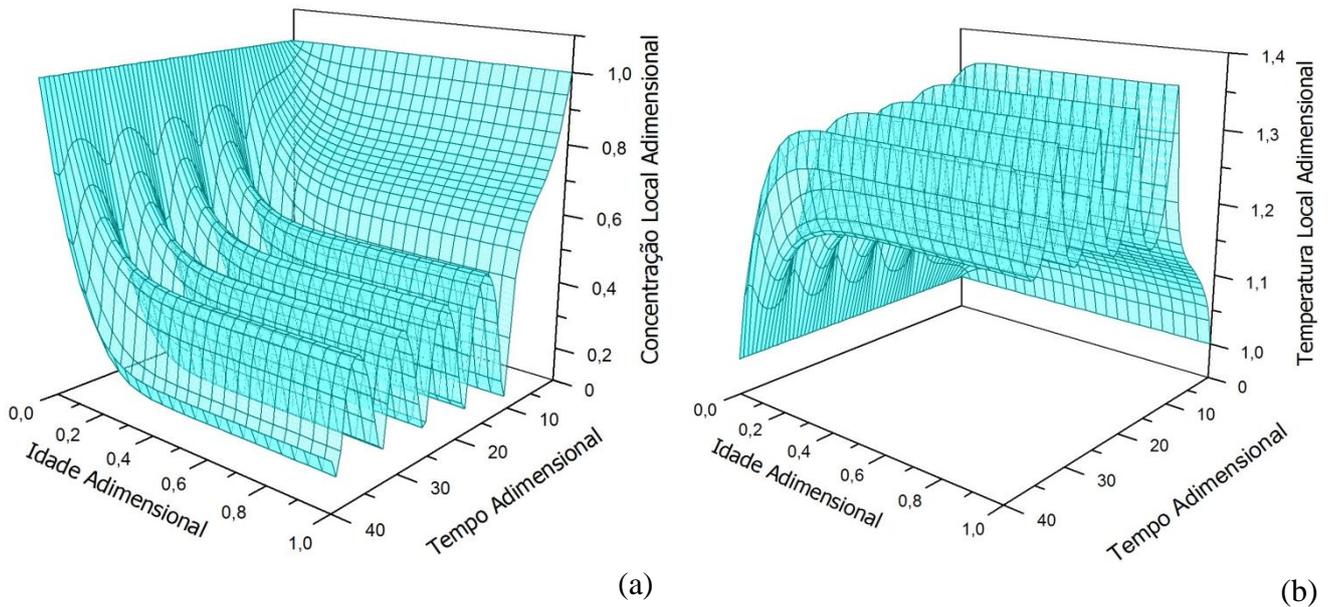


Figura 5. 21: Comportamento oscilatório para as distribuições de variáveis locais: (a) Concentração Local Adimensional; (b) Temperatura Local Adimensional ($K_m = 10,0$, $Da = 0,0877$, $\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

Com a validação de comportamento dinâmico oscilatório para o modelo de micromistura, buscou-se a investigação de condições paramétricas que conduzissem ao aparecimento deste tipo de comportamento associado a um grau intermediário de micromistura do sistema. A Figura 5. 22 ilustra o diagrama de bifurcação obtido por meio da continuação a dois parâmetros (K_m e Da) a partir do ponto de bifurcação de Hopf detectado na Figura 5. 19. Analogamente ao diagrama da Figura 5. 14, a análise do ponto de bifurcação de Hopf detectado é estendida no espaço de parâmetros considerados (K_m e Da).

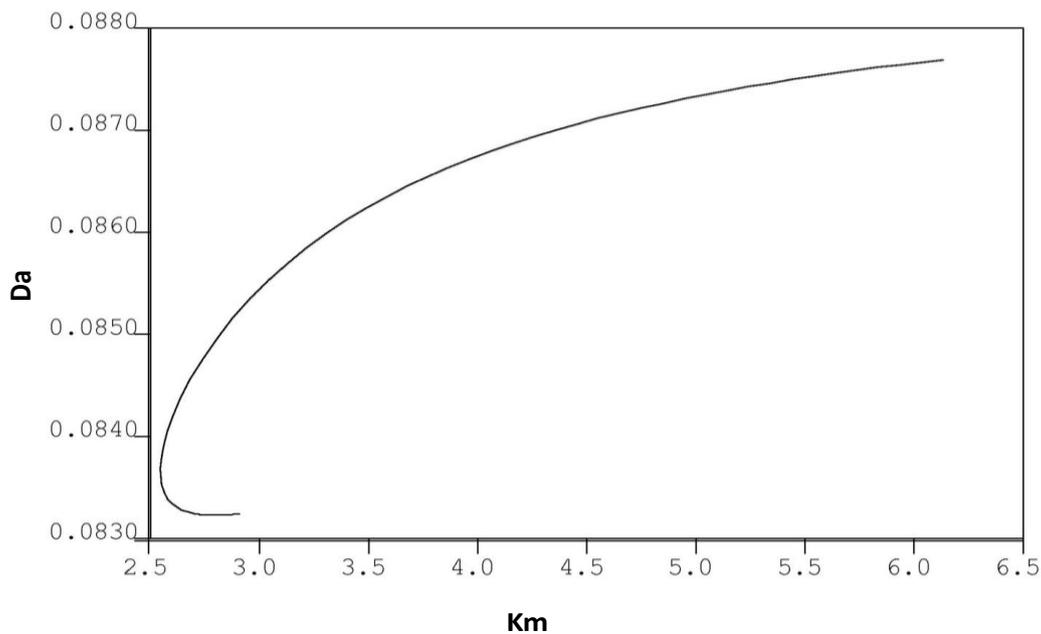


Figura 5. 22: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: continuação do ponto de bifurcação de Hopf a dois parâmetros ($\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$ e $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

No diagrama da Figura 5. 22, conforme esperado, observa-se ausência de pontos de bifurcação de Hopf na condição de segregação total e suas vizinhanças, confirmando a análise numérica apresentada por PINTO (1990b) para modelos de segregação total em sistemas contínuos de polimerização do MVC em suspensão. Fisicamente, a condição de segregação total implica na ausência de mecanismos de interação entre populações de elementos fluidos. Em outras palavras, a ausência de mecanismos de retroalimentação de reagente no interior dos elementos fluidos impede a ocorrência de comportamento oscilatório, visto que todo o reagente presente é consumido e não ocorre nova alimentação de reagente. Portanto, somente soluções estacionárias são previstas

nestas condições. Fixando-se o parâmetro de micromistura e variando-se o número de Damköehler, observa-se que dois pontos de bifurcação de Hopf são detectados para K_m entre 2,5 e 3,0, por exemplo. Para valores de K_m maiores que 3,0, por sua vez, apenas um ponto de bifurcação de Hopf é detectado.

A Figura 5. 23 ilustra o diagrama de bifurcação obtido a partir da continuação paramétrica do número de Damköehler para diferentes níveis de micromistura do sistema, ratificando os resultados mostrados na Figura 5. 22. Novamente, conforme esperado, observa-se ausência de pontos de bifurcação de Hopf na condição de segregação total. Além disso, é interessante notar que, dependendo da magnitude do número de Damköehler, este sistema está sujeito ao aparecimento de comportamento dinâmico oscilatório associado a níveis intermediários de micromistura, observando-se, em contrapartida, apenas soluções estacionárias nos limites da segregação total e máxima micromistura, conforme pode ser visto na Figura 5. 23. Bifurcações do tipo período infinito, discutidas no Capítulo II, são observadas em praticamente todos os casos, visto que os ramos de órbitas periódicas se aproximam assintoticamente dos ramos de soluções estacionárias. É importante salientar que estes tipos de bifurcações ainda não foram mostrados na literatura associados aos efeitos de micromistura.

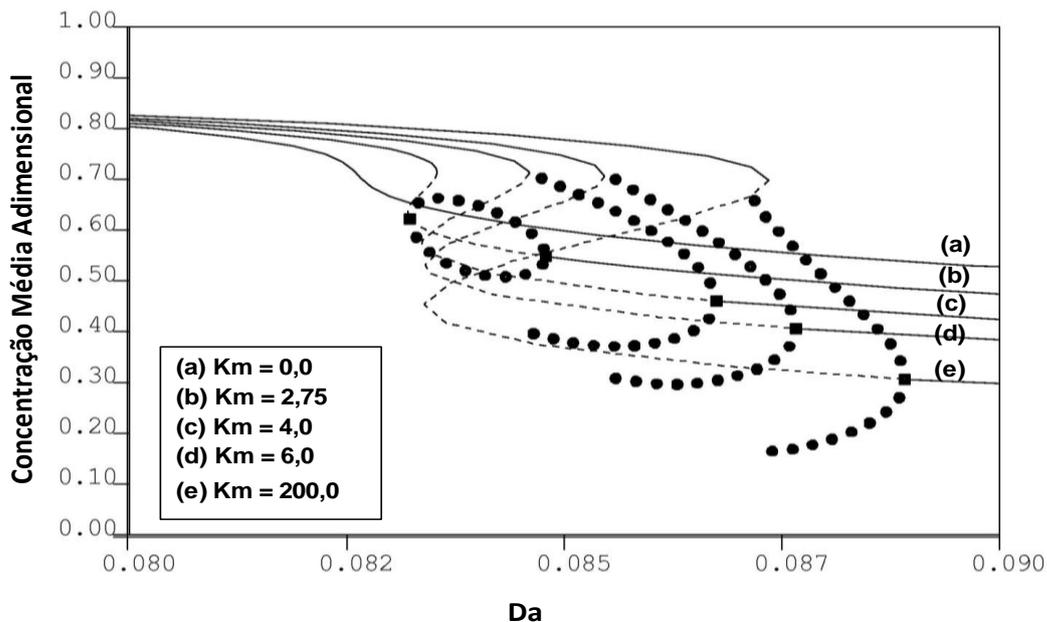


Figura 5. 23: Diagrama de bifurcação para o modelo de micromistura: ramos estacionários e órbitas periódicas para diversos níveis de micromistura. ($\gamma = 15,5$, $B = 0,80$, $\beta = 1,10$, $v_c = 1,00$ e $N = 18$).

5.1.3 Comentários Finais

Esta seção teve como objetivo principal a familiarização com o modelo matemático utilizado e a avaliação do método numérico utilizado para resolução das equações de balanço populacional resultantes do problema de mistura imperfeita. Para isto, considerou-se um sistema composto por uma reação irreversível de 1ª ordem em condições não isotérmicas. Conforme mostrado pelos resultados preliminares, a técnica de colocação ortogonal mostrou boa adequação para representação dos perfis estacionários das distribuições de variáveis de estado locais nas faixas paramétricas consideradas.

Além disso, a partir das análises de bifurcações e simulações dinâmicas conduzidas, confirmou-se a consistência numérica do modelo de micromistura nos limites da máxima micromistura e segregação total, tanto no que concerne à existência de multiplicidade de estados estacionários, quanto ao aparecimento de oscilações periódicas. Observou-se em ambos os casos que tais fenômenos requerem a existência de um grau mínimo de micromistura do sistema.

A técnica de continuação paramétrica a dois parâmetros a partir dos pontos especiais detectados (pontos limites e pontos de bifurcação de Hopf) constituiu uma ferramenta eficiente para análise dinâmica e de estabilidade do efeito do parâmetro de micromistura. Conforme mostrado, fenômenos não-lineares não observados nos limites da máxima micromistura e segregação total podem ser detectados em um nível intermediário de micromistura. Esse fato pode ser bastante relevante em aplicações reais, dado que o comportamento dinâmico do processo pode ser muito sensível às condições de mistura.

É importante ressaltar que as bifurcações ilustradas nas Figura 5. 13, Figura 5. 14, Figura 5. 19 e Figura 5. 23, associadas a um grau intermediário de micromistura do sistema estão sendo observadas pela primeira vez. Isto se deve em virtude da ausência de trabalhos anteriores que tenham realizado uma análise sistemática do comportamento dinâmico de reatores, em que um parâmetro de micromistura tenha sido variado da segregação total à máxima micromistura. Uma análise posterior relevante a ser efetuada para este sistema diz respeito à influência do grau de micromistura do sistema no aparecimento de dinâmica complexa.

Portanto, visto que para um sistema de 1ª ordem relativamente simples, os efeitos de mistura influenciam bastante o comportamento dinâmico do reator, a extensão desta análise para sistemas de polimerização em solução torna-se bastante relevante, visto que para estes sistemas é mais consistente admitir a existência de um grau intermediário de micromistura, em virtude da existência de efeitos viscosos, entre outros.

5.2 SISTEMA DE POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Nesta seção, apresentam-se os resultados obtidos para o sistema de polimerização em solução. Conforme discutido na Seção 4.4.2, o sistema de equações íntegro-diferenciais parciais resultante foi inicialmente discretizado com o auxílio do método de colocação ortogonal. Em virtude da qualidade ruim das aproximações polinomiais diante de perfis com elevados gradientes, a técnica de colocação ortogonal foi adaptada em elementos finitos com o intuito de conciliar a vantagem das técnicas de natureza global (redução do tamanho da malha de discretização) e das técnicas de natureza local (que diminuem as oscilações apresentadas pelos polinômios nas regiões com gradientes acentuados). O sistema de equações diferenciais ordinárias resultantes foi resolvido utilizando o integrador DASSL (PETZOLD, 1989).

Na primeira etapa, avaliou-se o comportamento dinâmico do sistema, variando-se o parâmetro de micromistura entre os limites da segregação total e máxima micromistura. Os perfis estacionários para as distribuições da temperatura local, assim como os perfis dinâmicos para a temperatura média do sistema, são apresentados com o intuito de ilustrar estes efeitos. A análise de convergência das duas técnicas numéricas utilizadas é também apresentada, com o objetivo de mostrar a melhor adequação da técnica de colocação ortogonal em elementos finitos em comparação com a técnica clássica de colocação ortogonal.

Em seguida, efetuou-se a análise de bifurcações estáticas para o modelo de micromistura por intermédio de técnicas de continuação paramétrica, permitindo a validação do modelo matemático. Múltiplos estados estacionários observados na análise de bifurcação para o modelo do reator CSTR (usado como *benchmark*) foram confirmados com o modelo ITM no limite da máxima micromistura, a partir da continuação do parâmetro K_m . Múltiplos estados estacionários e soluções isoladas de

ramos estacionários, por sua vez, foram observados, associados a um grau intermediário de micromistura.

Posteriormente, com o auxílio da análise de bifurcações dinâmicas, realizou-se a validação de oscilações periódicas para o modelo de micromistura. Comportamento dinâmico oscilatório observado na análise de bifurcação do modelo do reator CSTR foi igualmente confirmado com o modelo ITM no limite da máxima micromistura, enquanto ausência deste tipo comportamento foi observada na condição de segregação total. O nascimento de ciclos limites instáveis são ilustrados como função do grau de micromistura do sistema.

Por último, apresentam-se os resultados preliminares obtidos por intermédio da metodologia de mapeamento de soluções dinâmicas complexas, apresentada na seção 4.2.4. Entre os principais resultados obtidos destacam-se o aparecimento de bifurcações do tipo duplicação de período e comportamento dinâmico caótico, que são apresentados igualmente como função do grau de micromistura do sistema.

5.2.1 Simulações Dinâmicas

A Figura 5. 24 apresenta os perfis estacionários obtidos para as distribuições de concentração local de monômero e temperatura local na condição de segregação total e ausência de efeito-gel para valores crescentes do número de pontos de colocação utilizados, por intermédio da simulação dinâmica do sistema de equações diferenciais ordinárias obtido pela aplicação da técnica tradicional de colocação ortogonal. Obteve-se o perfil teórico a partir da integração das equações de balanço populacional para as variáveis de estado locais na condição de segregação total e estado estacionário, utilizando um método numérico do tipo BDF (*backward differentiation*) para problemas de valor inicial como o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989). Conforme pode ser observado, os perfis obtidos a partir das aproximações polinomiais apresentam oscilações na região de elevado gradiente, em virtude das limitações desta técnica nestas regiões, conforme já discutido.

A Figura 5. 25 ilustra a análise de convergência dos perfis estacionários das distribuições de variáveis de estado locais na condição de segregação total, obtidos por intermédio da técnica de colocação ortogonal em elementos finitos. Observa-se ausência de oscilações ou oscilações pouco pronunciadas nas aproximações polinomiais

utilizando-se uma malha de discretização composta por elementos concentrados nas regiões de elevados gradientes. Além disso, os perfis interpolados obtidos apresentaram pouca distorção em comparação com o perfil teórico para uma quantidade razoável de pontos de colocação. É importante salientar que seria possível optar pela resolução do problema utilizando aproximações polinomiais de baixa ordem (*splines*) dispostas em pequenos intervalos (elementos finitos) do domínio original. No entanto, a solução obtida com nove pontos internos de colocação dispostos em três elementos finitos, concentrados na região de elevado gradiente, mostrou-se bastante razoável.

A Tabela 5. 1 ilustra a quantificação dos erros relativos para as concentrações e temperaturas médias estacionárias obtidas pela resolução dinâmica do modelo ITM pelo método da colocação ortogonal em elementos finitos (MCOEF) e os valores médios obtidos integrando-se os perfis estacionários teóricos utilizando-se o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989). Novamente, pode-se afirmar que as aproximações polinomiais obtidas apresentaram boa adequação.

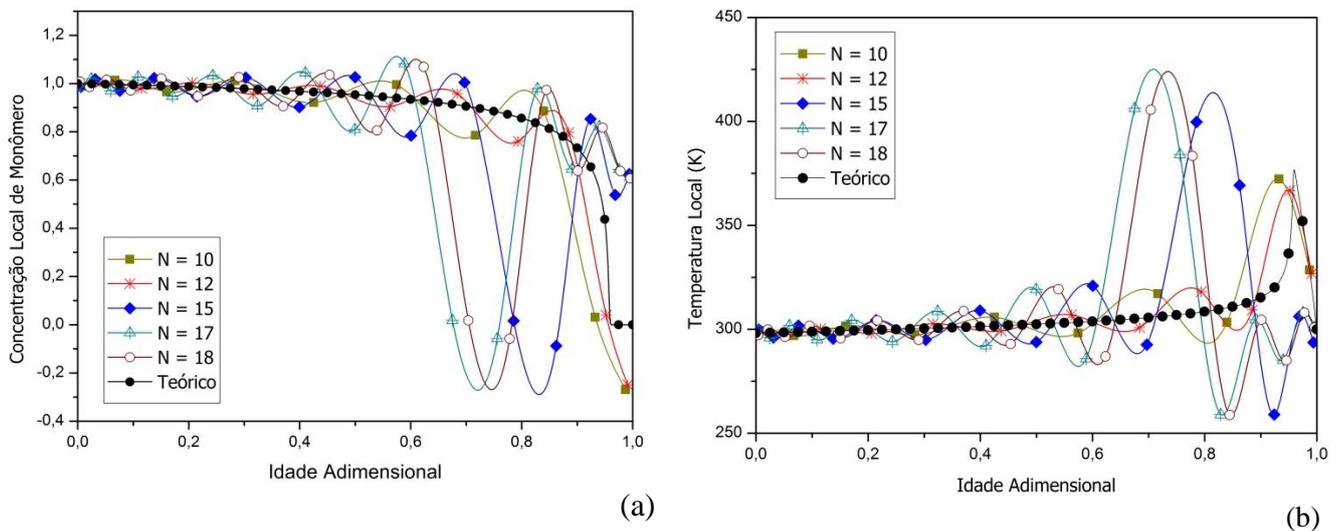


Figura 5. 24: Análise de convergência do método de colocação ortogonal na condição de segregação total: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).

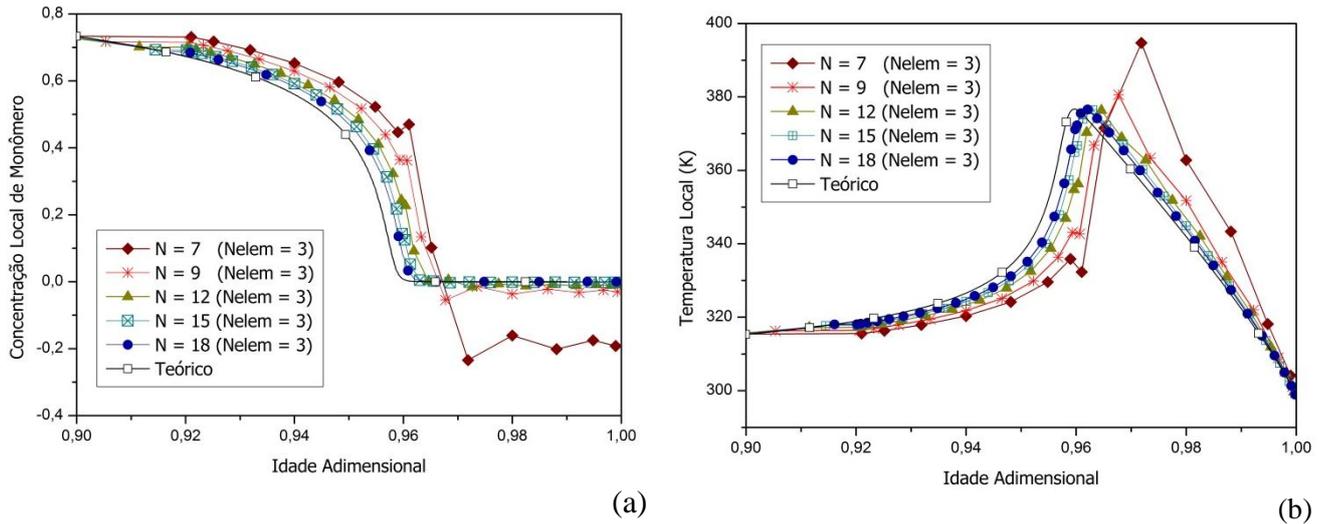


Figura 5. 25: Análise de convergência do método de colocação ortogonal em elementos finitos na condição de segregação total. (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura Local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).

Tabela 5. 1: Erros relativos para as variáveis de estado médias estacionárias.

NPC (Nelem = 3)	AdamsBDF		MCOEF		E.R. (Conc.) (%)	E.R. (Temp.) (%)
	Conc. Média	Temp. Média	Conc. Média	Temp. Média		
7	0,88026	302,77668	0,87514	306,22022	0,581	1,137
9	0,88026	302,77668	0,87993	305,91088	0,000	1,035
12	0,88026	302,77668	0,88008	305,90119	0,000	1,032
15	0,88026	302,77668	0,88012	305,89815	0,000	1,031
18	0,88026	302,77668	0,88028	305,88811	0,000	1,028

Conforme esperado, na ausência de micromistura mássica e térmica entre as populações de elementos fluidos, observa-se uma diminuição da concentração local de monômero de acordo com o envelhecimento do elemento fluido no reator até o total esgotamento de reagente. No que diz respeito aos efeitos térmicos, a temperatura local aumenta de acordo com o consumo de monômero até o seu total esgotamento, devido à liberação de energia da reação. Quando se esgota o monômero nos elementos fluidos mais envelhecidos, a liberação de energia local devida à reação cessa e a temperatura local diminui, devido aos mecanismos de transferência de calor com a camisa de resfriamento.

Na Figura 5. 26, observam-se os perfis de distribuição das concentrações de monômero e temperatura local para diversos níveis de micromistura do sistema, entre a

segregação total e micromistura perfeita. Novamente, nota-se que os perfis adquirem característica uniforme quando o parâmetro de micromistura é aumentado para valores maiores, de modo que as concentrações e temperaturas dos elementos fluidos, independentemente da idade interna, são iguais à concentração e temperatura média do reator; ou seja, iguais à concentração e temperatura válida para o reator do tipo CSTR (usado como *benchmark*). Oscilações suaves são observadas para o perfil interpolado na condição da máxima micromistura nas regiões de elevada rigidez numérica. As baixas conversões e temperaturas médias obtidas justificam-se, pois, nas condições simuladas, as soluções convergiram para o estado estacionário de baixa conversão (extinção) característico de reações de polimerização, como será discutido com maiores detalhes mais adiante.

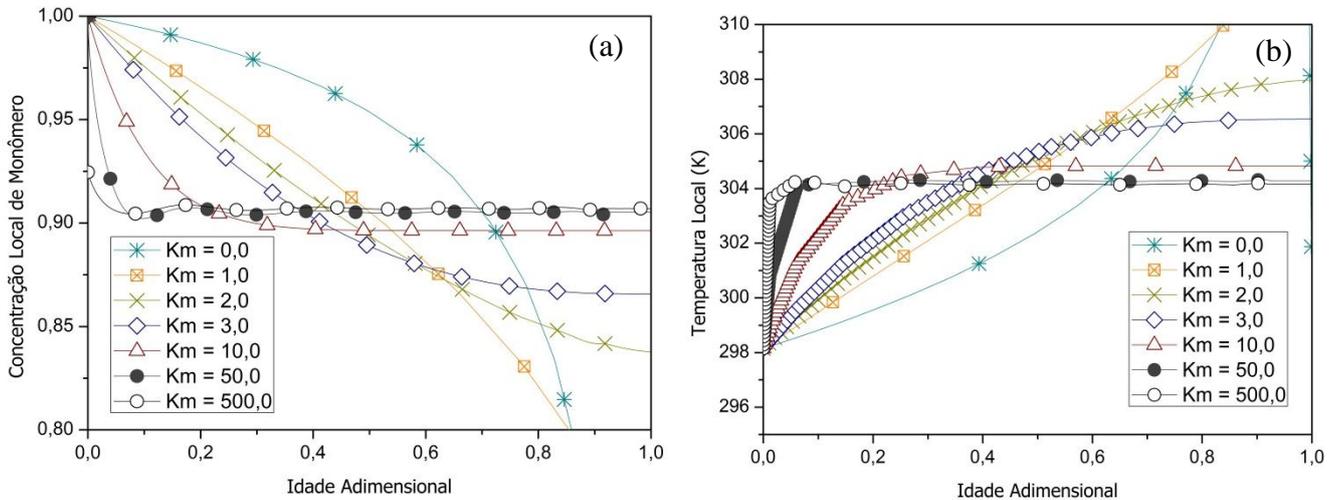


Figura 5. 26: Perfis estacionários para as distribuições das variáveis de estado locais em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).

Nas Figura 5. 27 e Figura 5. 28 apresentam-se os perfis dinâmicos para as distribuições de concentração de monômero e temperatura local nos limites extremos de micromistura do sistema. Na Figura 5. 29 ilustram-se os perfis dinâmicos para as variáveis de estado médias em diversos níveis de micromistura do sistema. É importante salientar que os perfis dinâmicos obtidos quando o parâmetro de micromistura se torna elevado são equivalentes aos perfis obtidos utilizando o modelo do reator CSTR.

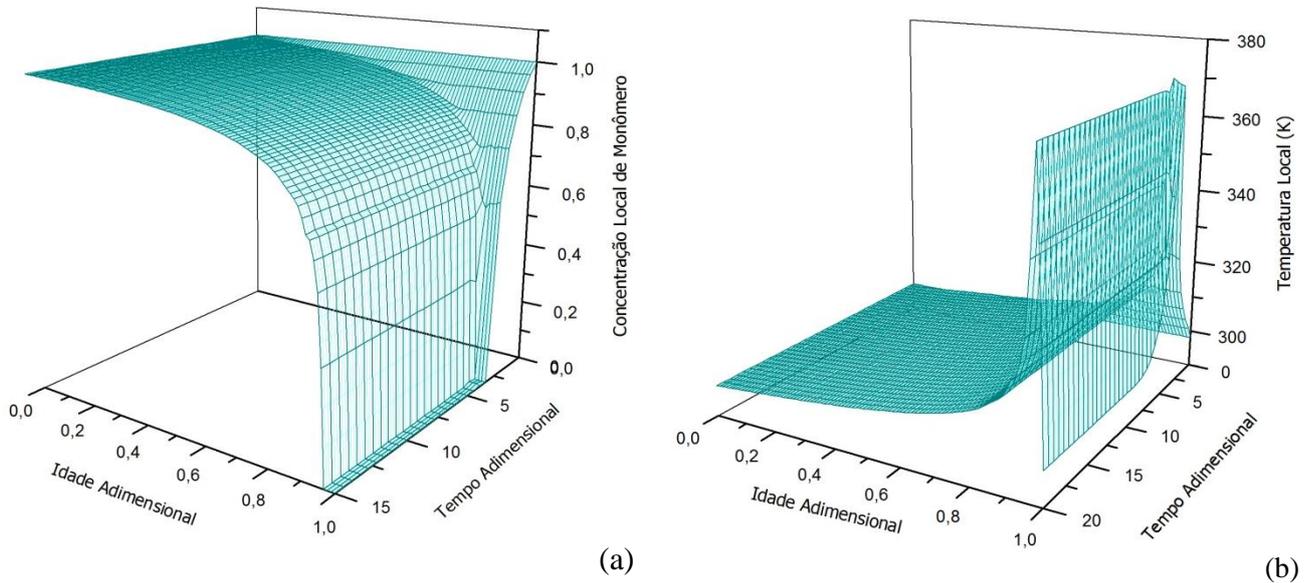


Figura 5. 27: Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição de segregação total ($Km = 0$): (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).

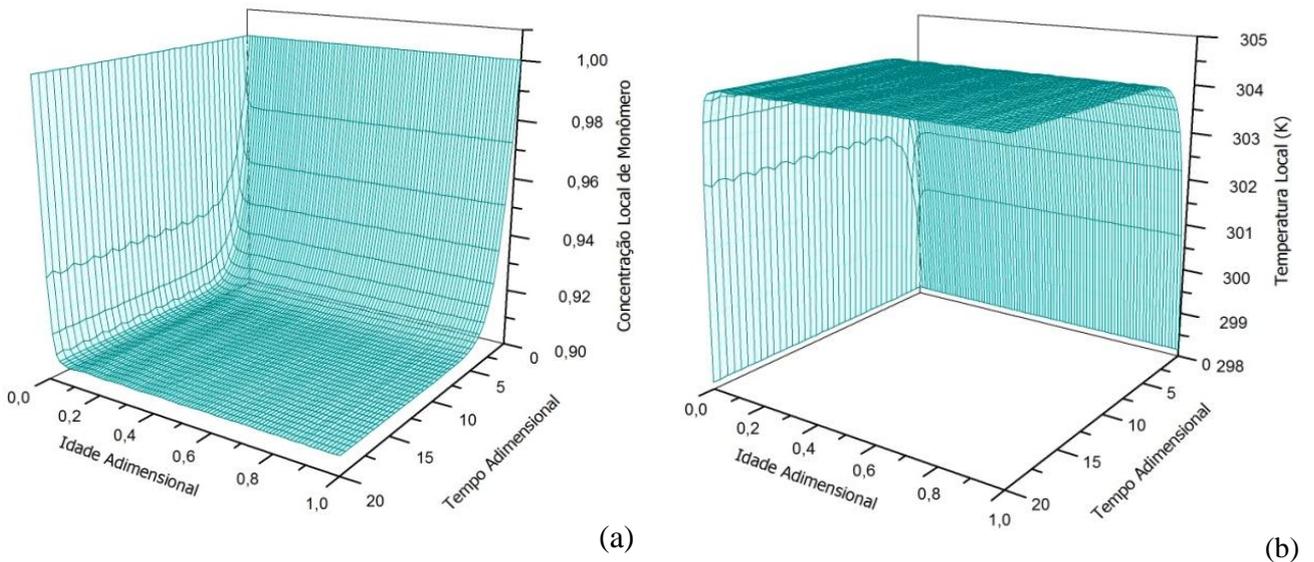


Figura 5. 28: Avaliação dinâmica das distribuições das variáveis de estado locais na condição de máxima micromistura ($Km = 100$): (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).

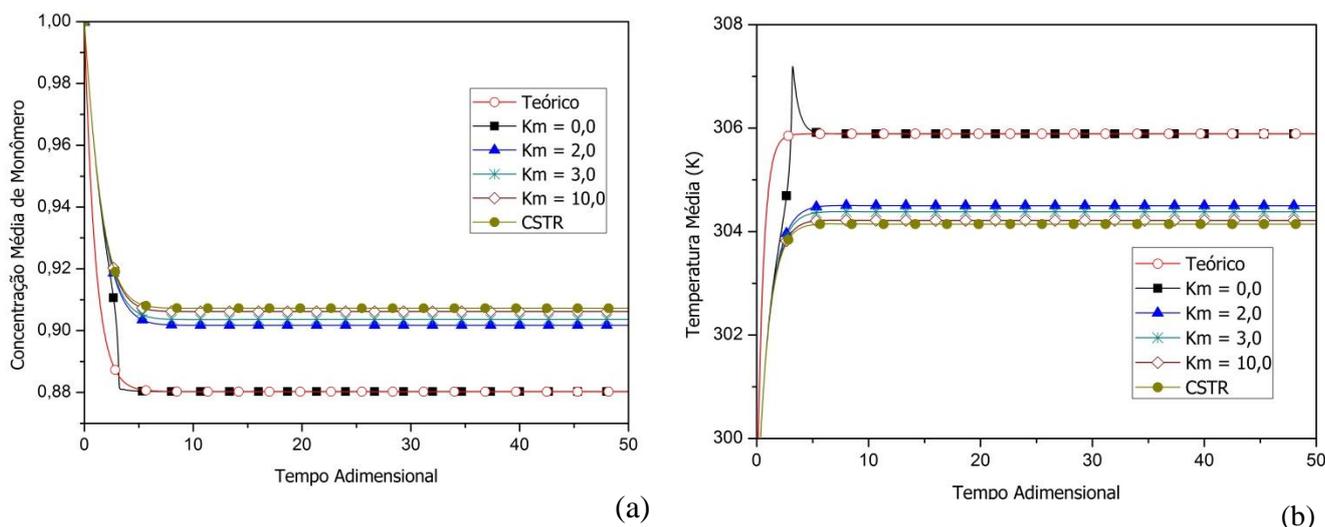


Figura 5. 29: Simulações dinâmicas para as variáveis de estado médias em diversos níveis de micromistura: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).

5.2.2 Análise de Bifurcações

Como o objetivo central desta dissertação é a investigação da influência do fenômeno de micromistura na análise dinâmica de sistemas de polimerização em solução, o parâmetro de micromistura é o parâmetro principal de continuação utilizado neste estudo. Outro parâmetro de continuação escolhido é o tempo de residência médio relacionado com o parâmetro D , seguindo a linha dos trabalhos anteriores do grupo (PINTO, 1991; MELO, 2000; e RODRIGUES, 2011). Por motivos de simplicidade, optou-se por apresentar somente os diagramas de bifurcação para a temperatura do sistema.

A Figura 5. 30 apresenta os diagramas de bifurcação obtidos para o sistema de polimerização em solução na ausência de efeito-gel conduzido no reator CSTR clássico. Conforme já discutido, a adição de solvente às reações de polimerização em massa é atraente do ponto de vista industrial por facilitar o controle de temperatura do processo, visto que o solvente atua como diluente da solução polimérica. Portanto, estes resultados corroboram os mesmos obtidos por MELO *et al.* (2001), observando-se menores temperaturas estacionárias para frações volumétricas inferiores de monômero na alimentação.

Além disso, é possível observar que múltiplos estados estacionários podem existir na faixa intermediária do parâmetro D , sendo o estado estacionário intermediário instável. Inicialmente, avaliou-se a consistência do modelo de micromistura quanto à existência de múltiplos estados estacionários no limite da máxima micromistura. Neste sentido, a Figura 5. 31 apresenta a validação numérica do modelo de micromistura, podendo-se observar a coexistência dos três estados estacionários apresentados na Figura 5. 30 quando o parâmetro de micromistura é aumentado a valores cada vez mais elevados, sendo o estado estacionário intermediário novamente instável.

No entanto, conforme pode ser observado na Figura 5. 31, o procedimento de continuação paramétrica do ramo de soluções estacionárias superior apresentou uma falha que pode estar associada ao aumento abrupto da temperatura estacionária do sistema nas vizinhanças da região de segregação total. Uma alternativa possível para contornar este problema seria a inclusão das equações analíticas para a matriz jacobiana do sistema, uma vez que nestas simulações optou-se pelo cômputo da matriz Jacobiana numérica no AUTO. A inclusão de fatores de escalonamento, conforme descrito por (PINTO, 1991), de maneira a amortecer as variações pronunciadas de temperatura durante o procedimento de continuação paramétrica seria uma alternativa possível.

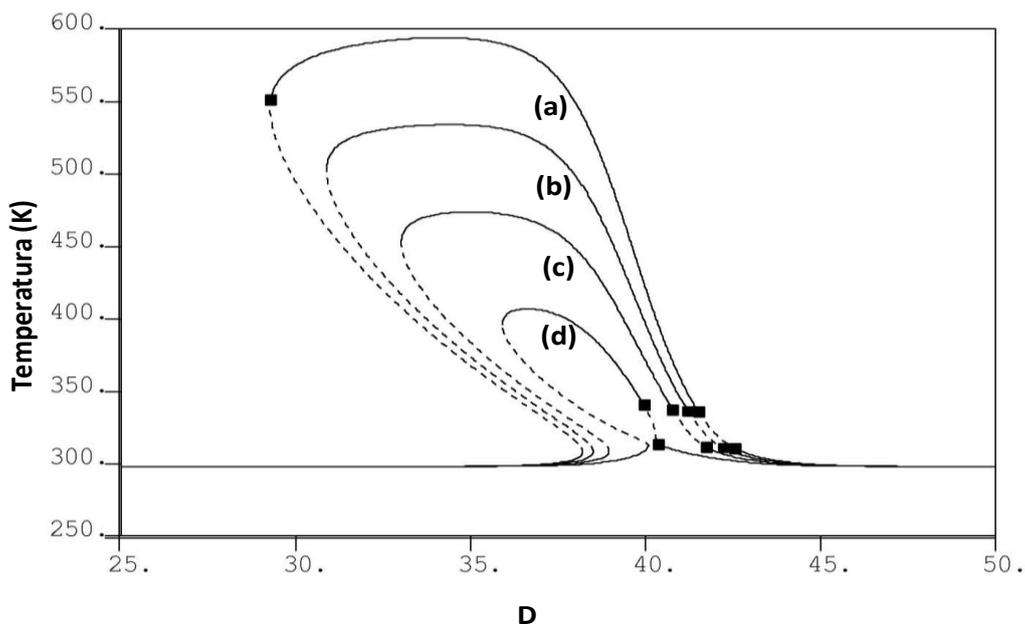


Figura 5. 30: Diagrama de bifurcação para o sistema de polimerização em reatores CSTR ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$; (a) $\alpha = 0,50$; (b) $\alpha = 0,40$; (c) $\alpha = 0,30$; (d) $\alpha = 0,20$).

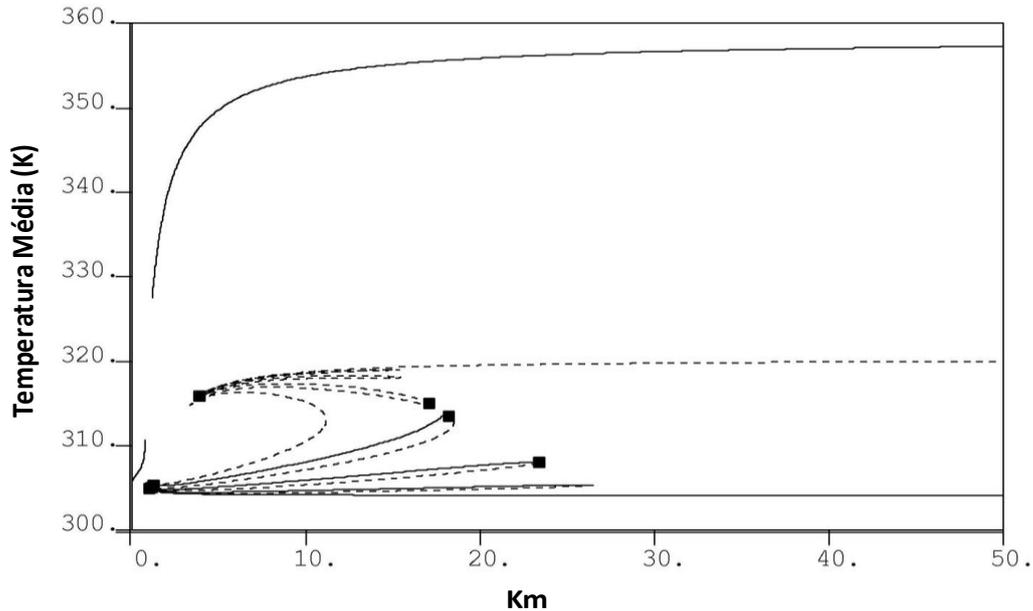


Figura 5. 31: Verificação numérica de múltiplos estados estacionários no limite da máxima micromistura ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).

Ainda em relação à Figura 5. 31 pode-se observar que bifurcações adicionais do tipo ponto limite foram detectadas durante a continuação dos ramos de soluções estacionárias inferior. Portanto, estados estacionários adicionais relacionados ao ramo de baixas conversões e temperaturas são observados, associados ao grau intermediário de micromistura do sistema, conforme pode ser visto com mais clareza na Figura 5. 32. É importante salientar que estes resultados corroboram os resultados apresentados por PINTO (1991), que mostra a partir de uma análise numérica para o modelo matemático escrito para um sistema contínuo de polimerização em suspensão do MVC, que estes sistemas estão sujeitos ao aparecimento de até cinco estados estacionários estáveis. É importante ressaltar que estas bifurcações são inéditas na análise dinâmica de sistemas de polimerização, pois nenhum trabalho anterior mostrou o fenômeno de multiplicidade de até cinco estados estacionários estáveis dependendo do grau de micromistura do sistema.

Além disso, este resultado é importante porque as temperaturas estacionárias adicionais detectadas estão nas vizinhanças da temperatura estacionária intermediária instável, que é normalmente a temperatura atraente na operação industrial, em virtude dos fenômenos de ignição-extinção discutidos no Capítulo I. Portanto, no senso de controle de processos, atenção especial deve ser dada a estas soluções não previstas pela

modelagem clássica, visto que eventuais perturbações podem deslocar o sistema para essa região, o que seria desvantajoso sob o ponto de vista econômico, em virtude das baixas conversões.

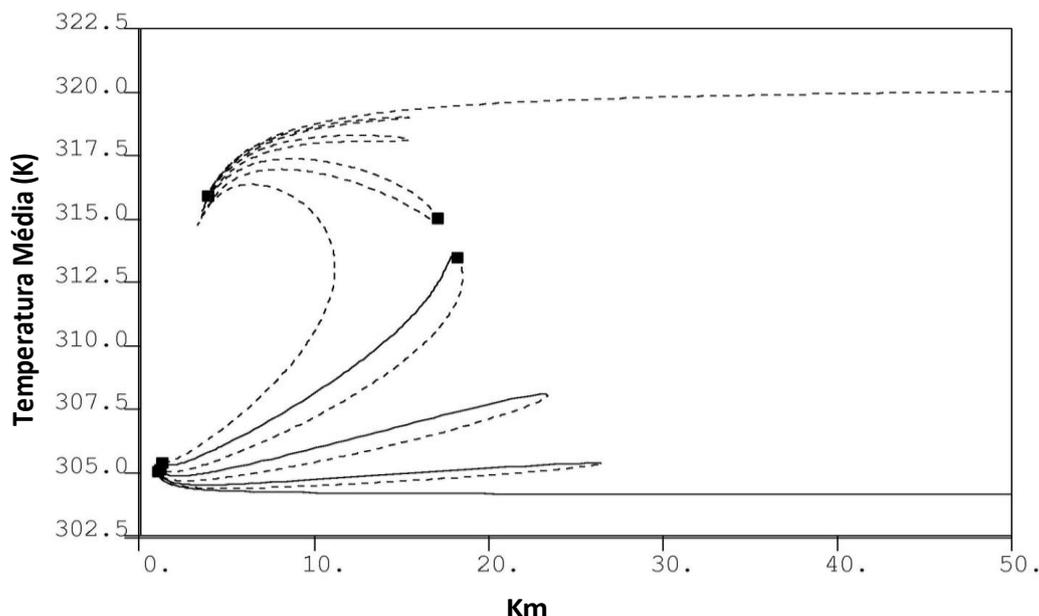


Figura 5. 32: Multiplicidade de estados estacionários associados ao grau intermediário de micromistura ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 3$).

Na Figura 5. 33 apresenta-se uma análise de convergência para o diagrama de bifurcação apresentado na Figura 5. 32. Observa-se, claramente, que a escolha do tamanho da malha de discretização do sistema de equações diferenciais parciais exerce influência direta no diagrama de bifurcação obtido. Bifurcações do tipo ponto limite adicionais são obtidas quando se aumenta o grau do polinômio ortogonal de $N = 10$ para $N = 15$ (cf. Figura 5. 33 (a) e (b)). A partir de $N = 18$, o diagrama de bifurcação permanece inalterado.

Além do fenômeno de multiplicidade de soluções estacionárias, nota-se na análise dinâmica de sistemas de polimerização em reatores CSTR a presença de bifurcações do tipo Hopf no ramo inferior da curva estacionária (cf. Figura 5. 30). Estas bifurcações são detectadas numa faixa do parâmetro D , associados aos tempos de residência, em que a operação industrial pode ser conduzida, considerando-se taxas específicas de decomposição válidas para iniciadores em sistemas reais (MELO *et al.*, 2001).

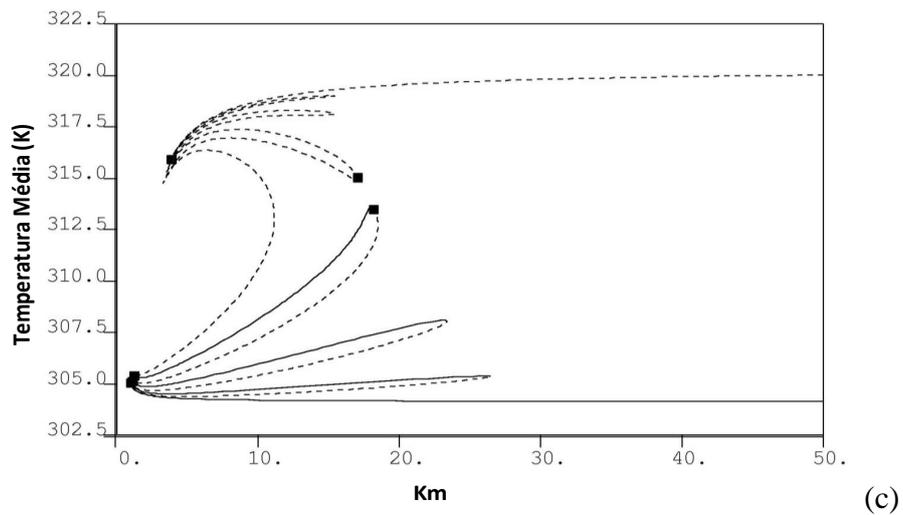
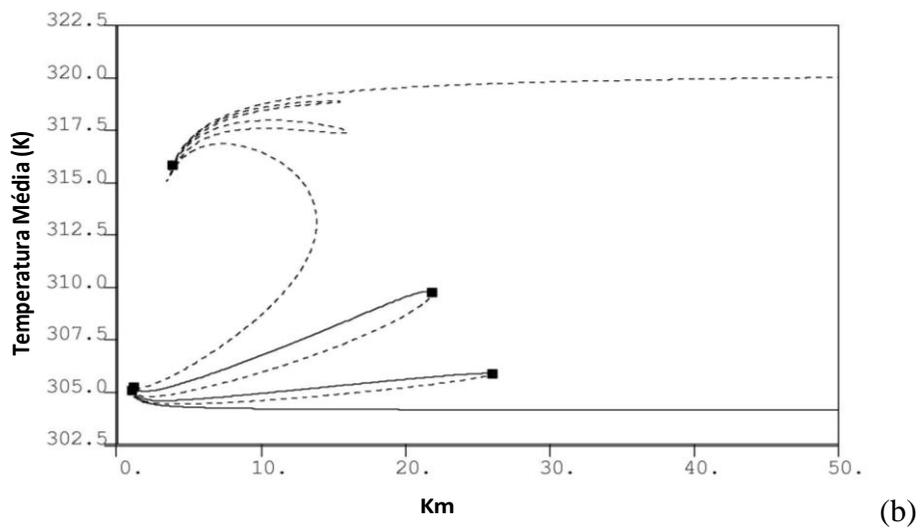
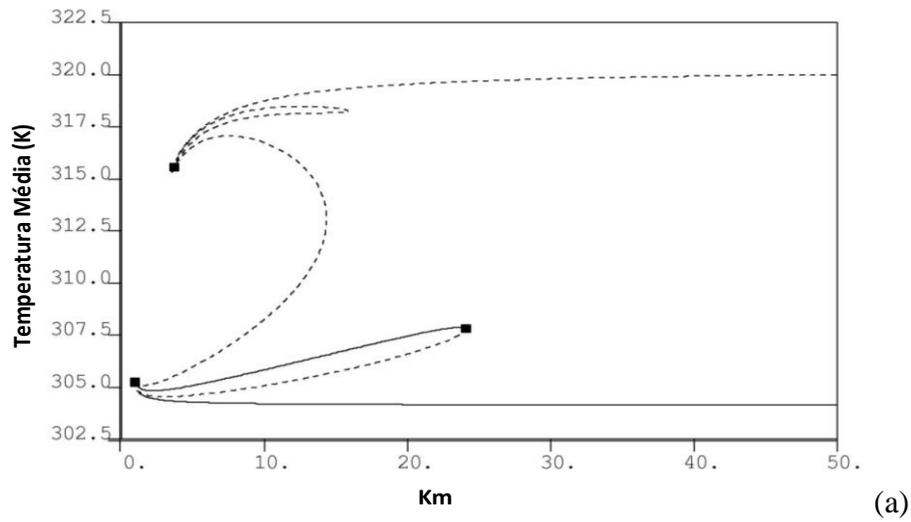


Figura 5. 33: Análise de convergência para o diagrama de bifurcação: ($D = 39,5$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$) (a) $N = 10$ e $Nelem = 3$; (b) $N = 15$ e $Nelem = 3$; (c) $N = 18$ e $Nelem = 3$.

A Figura 5. 34 ilustra de forma ampliada esta região do diagrama de bifurcação, em que o sistema passa a apresentar soluções oscilatórias. Esta região é extremamente relevante, já que os pontos de bifurcação de Hopf são computados em uma região de temperaturas intermediárias, que são atraentes sob o ponto de vista industrial (MELO *et al.*, 2001). Na parte superior da Figura 5. 34, apresenta-se a simulação dinâmica na região de bifurcação de Hopf ($\alpha = 0,20$ e $D = 40,1$), ilustrando que o sistema passa a apresentar comportamento oscilatório nessas condições.

Neste contexto, buscou-se a verificação da consistência do modelo de micromistura quanto ao aparecimento de comportamento oscilatório no limite da máxima micromistura. Inicialmente, realizou-se uma análise de convergência dos perfis estacionários das distribuições das variáveis locais na condição de segregação total, para que uma boa estimativa inicial das variáveis estacionárias fosse fornecida ao AUTO. Assim, a Figura 5. 35 apresenta uma comparação dos perfis estacionários obtidos utilizando-se o método da colocação ortogonal em elementos finitos ao perfil teórico obtido a partir da integração do modelo de segregação na sua forma implícita. A Tabela 5. 2 mostra uma análise dos erros inerentes da técnica de aproximação polinomial em relação ao perfil teórico.

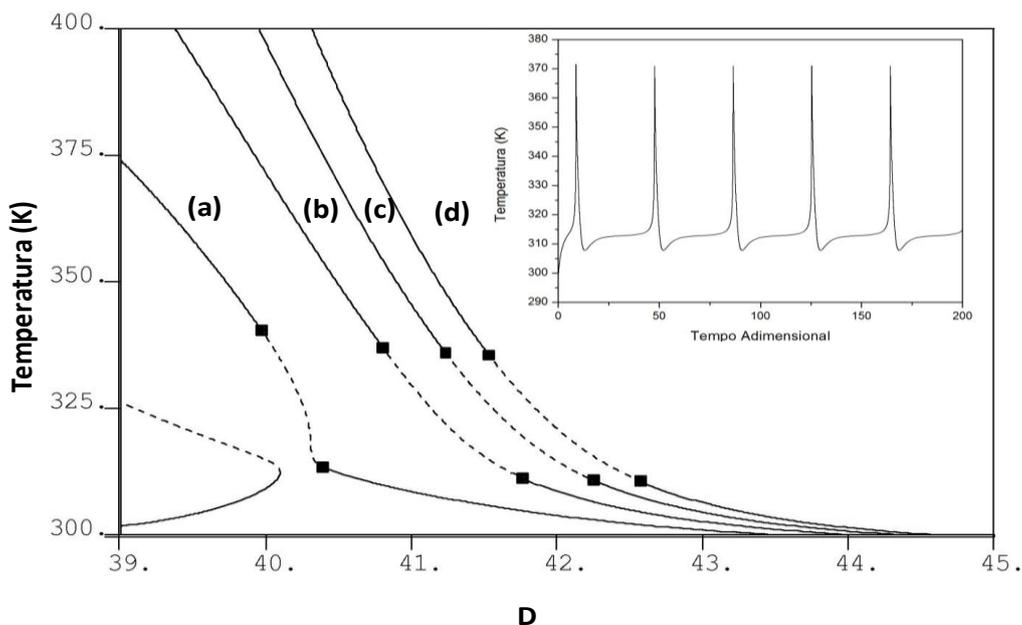


Figura 5. 34: Pontos de bifurcação do tipo Hopf para o sistema de polimerização em reatores CSTR ($A = -9,5$, $B_1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, (a) $\alpha = 0,20$; (b) $\alpha = 0,30$; (c) $\alpha = 0,40$; (d) $\alpha = 0,50$).

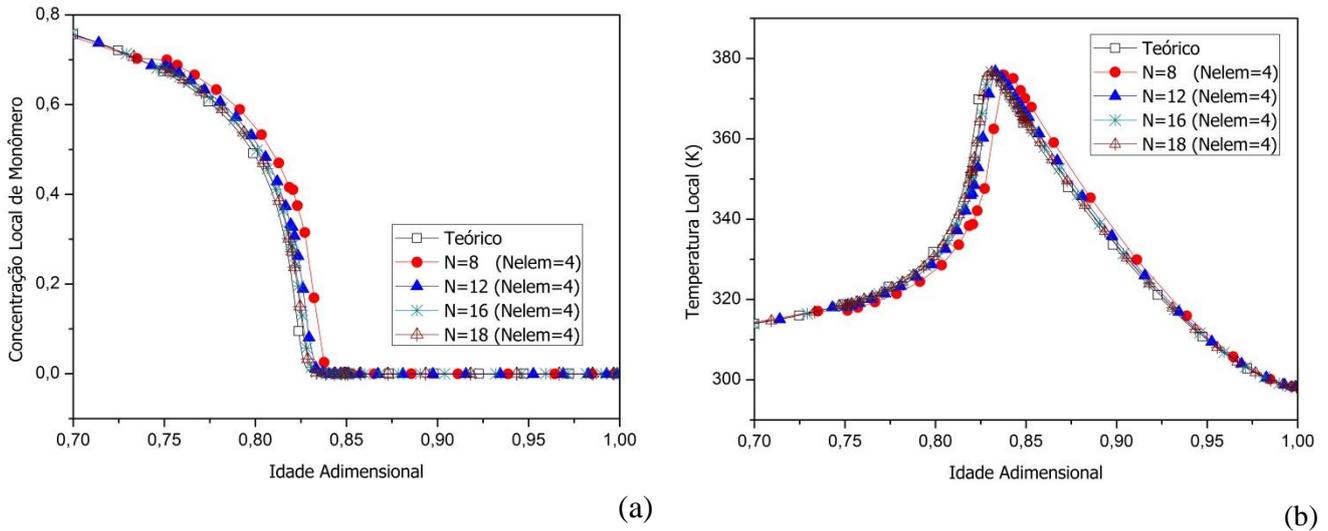


Figura 5. 35: Análise de convergência do método de colocação ortogonal em elementos finitos na condição de segregação total. (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$ e $\alpha = 0,20$).

Tabela 5. 2: Erros relativos para as variáveis de estado médias estacionárias.

NPC (Nelem = 3)	AdamsBDF		MCOEF		E.R. (Conc.) (%)	E.R. (Temp.) (%)
	Conc. Média	Temp. Média	Conc. Média	Temp. Média		
6	0,72314	308,13823	0,71797	311,36579	0,715	1,047
8	0,72314	308,13823	0,72056	311,24435	0,004	1,008
12	0,72314	308,13823	0,72107	311,22042	0,003	1,000
16	0,72314	308,13823	0,72171	311,19055	0,002	0,991
18	0,72314	308,13823	0,72192	311,18057	0,002	0,987

Conforme mostrado na Tabela 5. 2, a utilização de uma malha de discretização composta por 12 pontos de colocação, dispostos em 4 elementos finitos concentrados na região de elevados gradientes, produz o perfil de distribuição das variáveis de estado locais com boa adequação em relação ao perfil teórico. Então, a próxima etapa desta análise consistiu na construção do diagrama de bifurcação para este sistema, utilizando o parâmetro de micromistura como parâmetro principal de continuação, conforme pode ser visto na Figura 5. 36. É importante ressaltar que só foi possível obter o diagrama de bifurcação da Figura 5. 36, mediante a utilização de um fator de escalonamento (neste caso, a temperatura de alimentação) que permitiu o amortecimento dos gradientes pronunciados na continuação das órbitas periódicas.

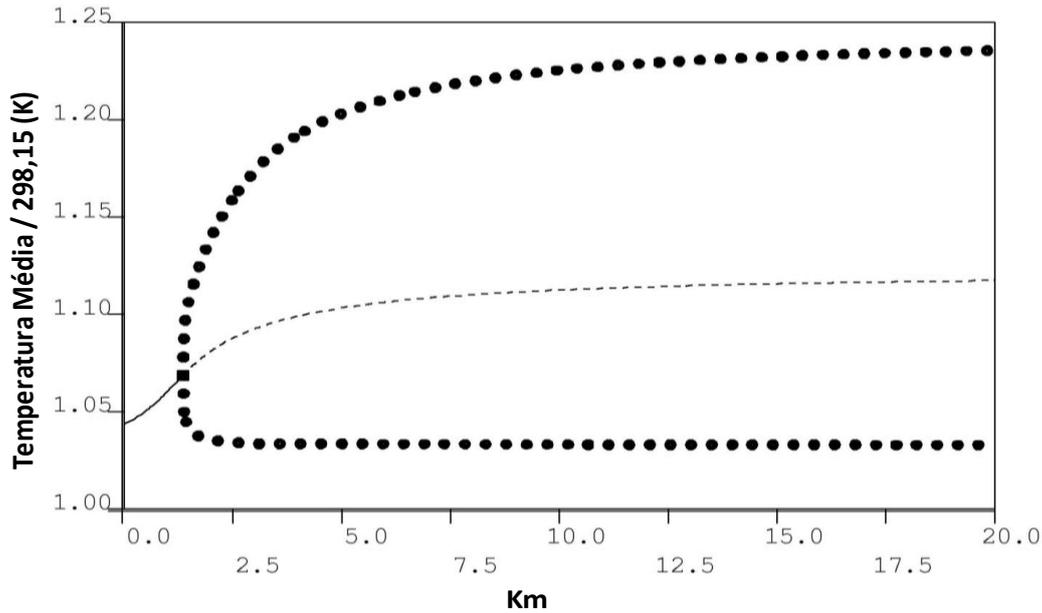


Figura 5. 36: Verificação numérica de comportamento oscilatório no limite da máxima micromistura para sistemas de polimerização em solução ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

Na Figura 5. 36, observa-se que o sistema de polimerização nas vizinhanças da segregação total não apresenta comportamento dinâmico oscilatório. Este resultado corrobora os resultados expostos por PINTO (1990b). Portanto, verifica-se que a condição para que o sistema apresente comportamento dinâmico oscilatório está associada à existência de um grau mínimo de micromistura, em que ocorre a detecção do ponto de bifurcação de Hopf. Em outras palavras, os mecanismos de retroalimentação positiva mencionados no Capítulo I desta dissertação, que estão diretamente relacionados com a dinâmica complexa de sistemas reacionais, só existem se o sistema apresenta um grau mínimo de micromistura. É importante ressaltar que é a primeira vez em que se observa bifurcação do tipo Hopf como função do grau de micromistura em reatores de polimerização em solução.

As Figura 5. 37 e Figura 5. 38 ilustram as simulações dinâmicas para as temperaturas médias deste sistema, onde é possível observar claramente a mudança da natureza das soluções ao deslocar o sistema da condição segregada para a condição de máxima micromistura. Para valores maiores do parâmetro de micromistura, o perfil dinâmico tende para o resultado obtido com o modelo CSTR. As simulações dinâmicas

realizadas para a concentração média de monômero são ilustradas no plano de fase da Figura 5. 39, onde as trajetórias dinâmicas convergem para o ciclo limite.

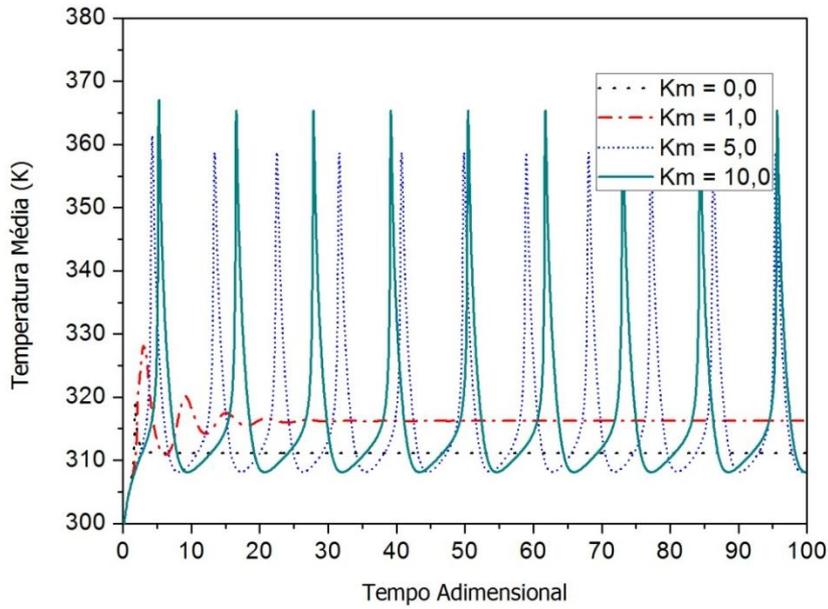


Figura 5. 37: Simulações dinâmicas para a temperatura média do sistema de polimerização em diversos níveis de micromistura ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

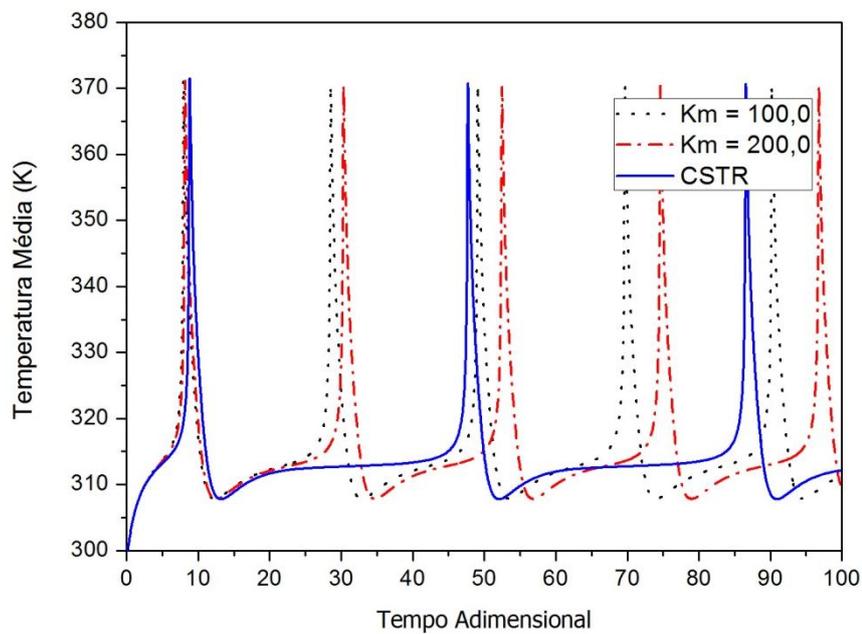


Figura 5. 38: Continuação.

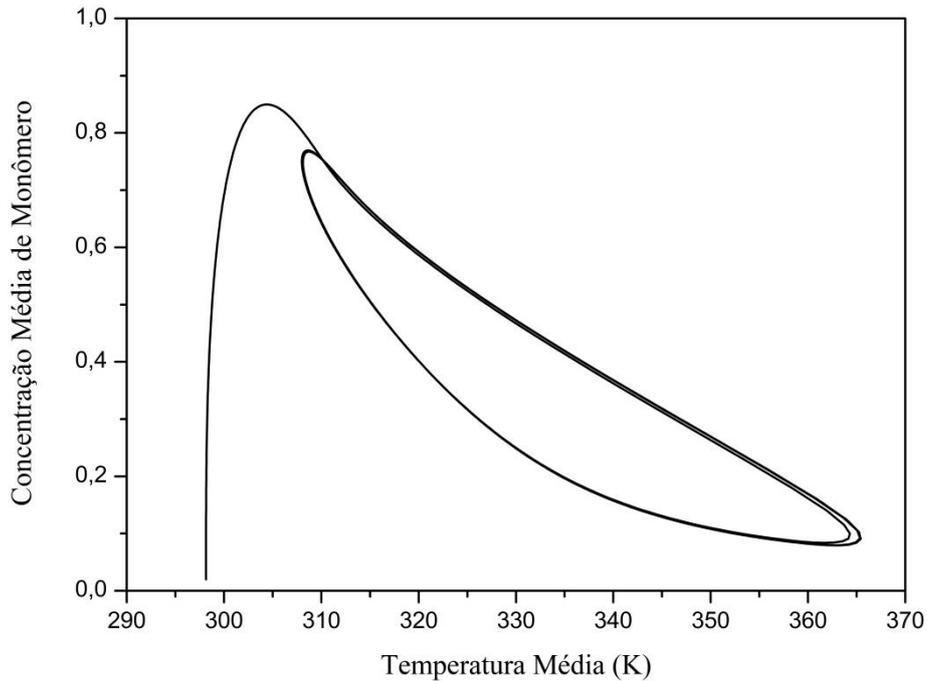


Figura 5. 39: Plano de fase do sistema na condição de segregação parcial ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $K_m = 10,0$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

A Figura 5. 40 ilustra a evolução dinâmica das distribuições de variáveis de estado locais na condição de segregação parcial, onde é possível observar que o comportamento oscilatório é propagado em todos os elementos fluidos com idades distintas no reator. Portanto, da Figura 5. 37 à Figura 5. 40 ilustra-se que a dinâmica do sistema é descrita por um mecanismo do tipo “liga-desliga” típico de reações de polimerização com alta concentração de solvente (PINTO, 1991). No estágio inicial, a reação avança até o esgotamento de monômero, observando-se em seguida um segundo estágio em que a temperatura decresce rapidamente, causando a falsa impressão de ausência de monômero e iniciador. O sistema permanece, então, “desligado” até o instante em que certas concentrações críticas de monômero e iniciador são novamente alcançadas.

Em seguida, buscou-se averiguar a influência do tempo de residência médio do reator (associado ao parâmetro D) na análise de bifurcação do sistema em questão. Com esse intuito, apresentam-se os diagramas de bifurcação para a temperatura média do sistema, obtidos a partir da continuação do parâmetro D para diversos níveis de micromistura do sistema (*cf.* Figura 5. 41).

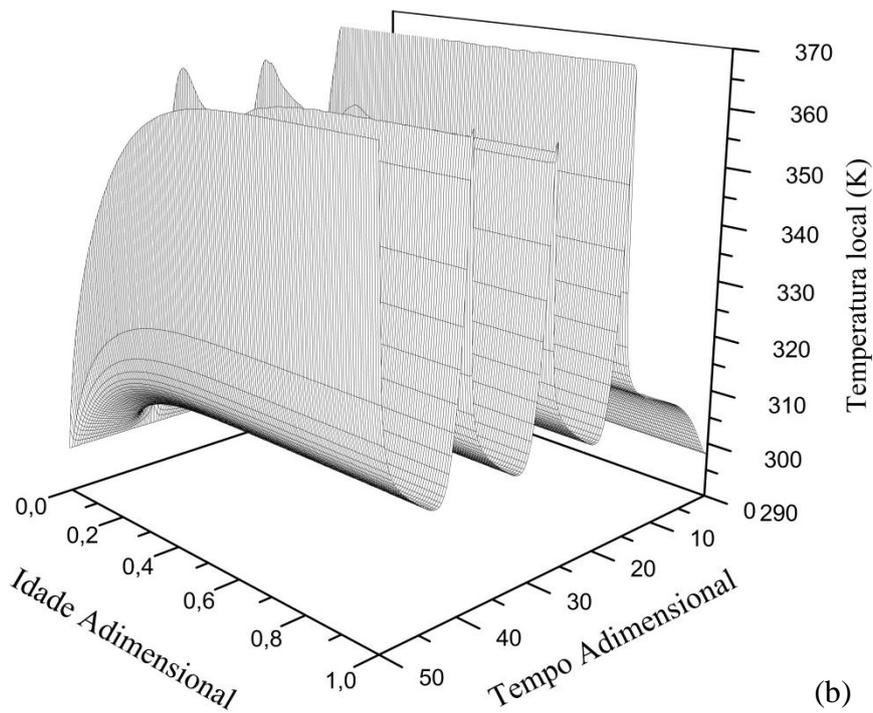
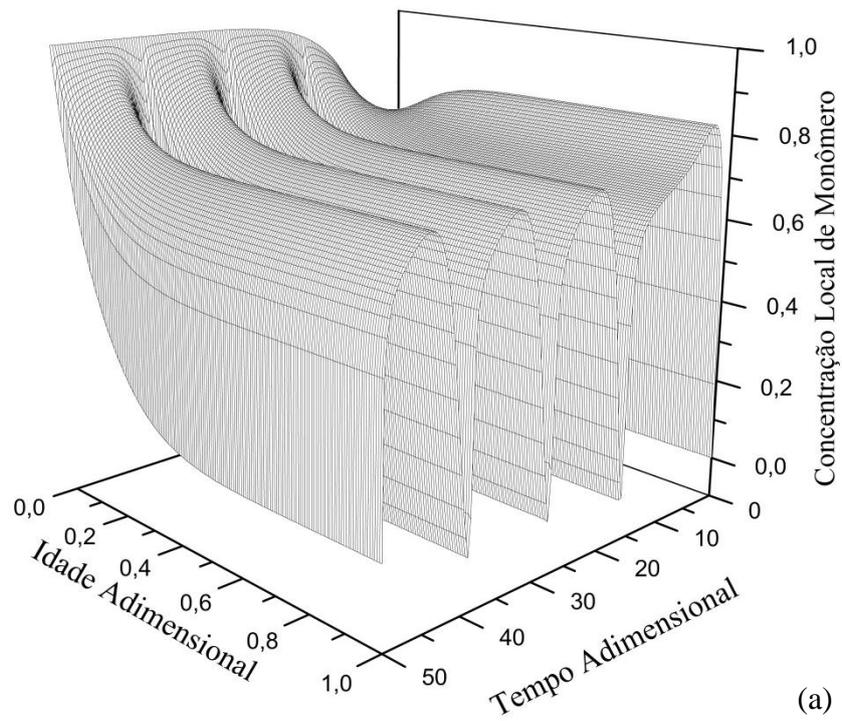


Figura 5. 40: Comportamentos oscilatórios para as distribuições de variáveis de estado locais: (a) Concentração local de monômero; (b) Temperatura local ($D = 40,1$, $A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $K_m = 10,0$, $N = 18$ e $N_{lem} = 4$).

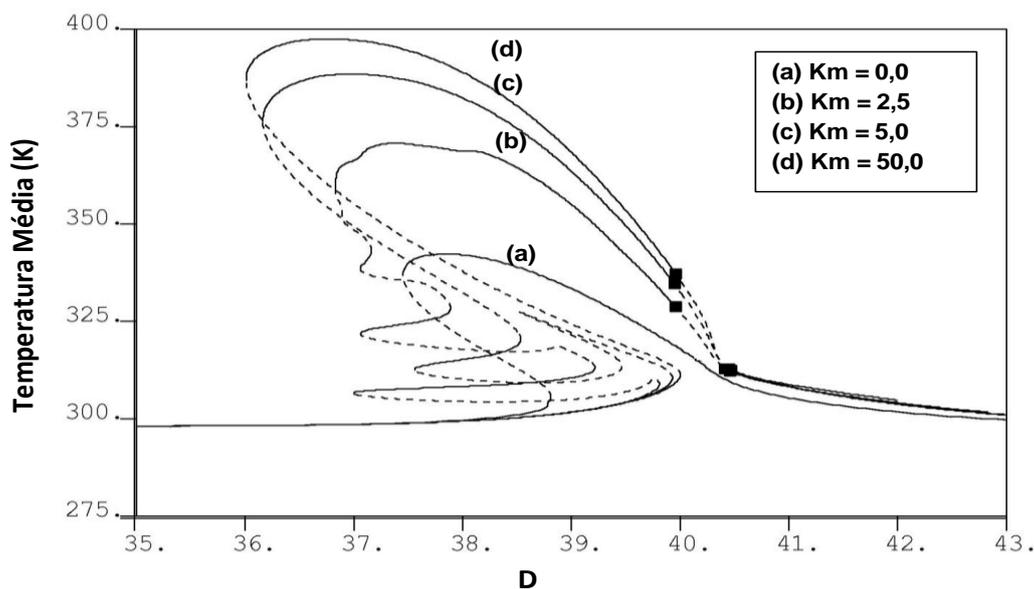


Figura 5. 41: Diagramas de bifurcação para o sistema de polimerização em solução: efeito do parâmetro D ($A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $K_m = 10,0$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

A partir da Figura 5. 41, constata-se que, para valores intermediários do parâmetro D e condição de segregação parcial, obtêm-se novamente estados estacionários adicionais não previstos pela modelagem clássica. Como pode ser observado na Figura 5. 41 (b), até sete estados estacionários foram previstos na condição de segregação parcial. Na Figura 5. 41 (a), admitiu-se máxima micromistura térmica, o que significa dizer que as simulações foram efetuadas para um valor elevado do parâmetro de micromistura térmica. Esta condição é bem próxima dos sistemas reais, visto que em reações de polimerização observa-se maior importância da segregação mássica em relação à segregação térmica. Esta condição, em que as populações de elementos fluidos trocam intensamente energia térmica entre si, é suficiente para que o sistema apresente múltiplos estados estacionários. Estes resultados novamente possuem o suporte do estudo anterior realizado por PINTO (1990b), em que múltiplos estados estacionários foram previstos para um sistema contínuo de polimerização em suspensão de MVC em condições de segregação total mássica e máxima micromistura térmica. Em contrapartida, para valores cada vez maiores do parâmetro de micromistura, o diagrama de bifurcação assemelha-se ao diagrama típico em forma de cogumelo, conforme apresentado na Figura 5. 30.

Contudo, é importante ressaltar as limitações numéricas encontradas na confecção dos diagramas de bifurcação da Figura 5. 41. Uma das dificuldades encontradas no AUTO está relacionada ao fato de que a malha de discretização deve ser mantida fixa durante o procedimento de continuação. O critério de escolha da malha de discretização em todas as análises efetuadas consistiu em variar sistematicamente o parâmetro de micromistura entre os limites da segregação total e máxima micromistura, enquanto os demais parâmetros do modelo foram mantidos fixos. Compararam-se então as soluções obtidas nos dois casos extremos às soluções teóricas, permitindo-se inferir se a malha de discretização era adequada ou não. Quando se realiza a continuação de um segundo parâmetro do modelo, como o parâmetro D , por exemplo, a malha de discretização inicialmente fornecida ao AUTO, eventualmente pode não ser a mais apropriada para outros valores do parâmetro, já que concentrações de monômero negativas e falhas durante o procedimento de continuação paramétrica foram observadas. Nesses casos, o procedimento foi interrompido, de maneira a ser fornecido um novo esquema de discretização e iniciando-se novamente o procedimento de continuação a partir do valor do parâmetro em que o procedimento foi interrompido.

Esse fato sugere, portanto, a implementação de um esquema de continuação adaptativo para que estas análises possam ser realizadas de forma sistemática. A inserção de fatores de escalonamento pode também ser uma alternativa, em virtude de que algumas das falhas observadas podem estar relacionadas ao mal condicionamento das matrizes durante o procedimento de continuação, em virtude dos pronunciados gradientes experimentados.

Na Figura 5. 42 apresentam-se os mesmos diagramas de bifurcação da Figura 5. 41, mas ampliados na região de tempos de residência de interesse industrial, em virtude da ausência de fenômenos do tipo ignição-extinção. Conforme esperado, na condição de máxima micromistura, observou-se a detecção de dois pontos de bifurcação do tipo Hopf, confirmando o resultado exposto na Figura 5. 34, utilizando, no entanto, o modelo do reator CSTR. Aumentando-se o grau de segregação do sistema, observa-se uma diminuição da faixa do parâmetro D em que o sistema apresenta comportamento dinâmico oscilatório. Na condição de segregação total, visualiza-se a coalescência dos pontos de bifurcação do tipo Hopf e a consequente ausência de soluções dinâmicas oscilatórias. Estas bifurcações são inéditas, pois novamente mostram que o aparecimento de ciclos limites em sistemas de polimerização em solução está relacionado aos mecanismos de micromistura do reator.

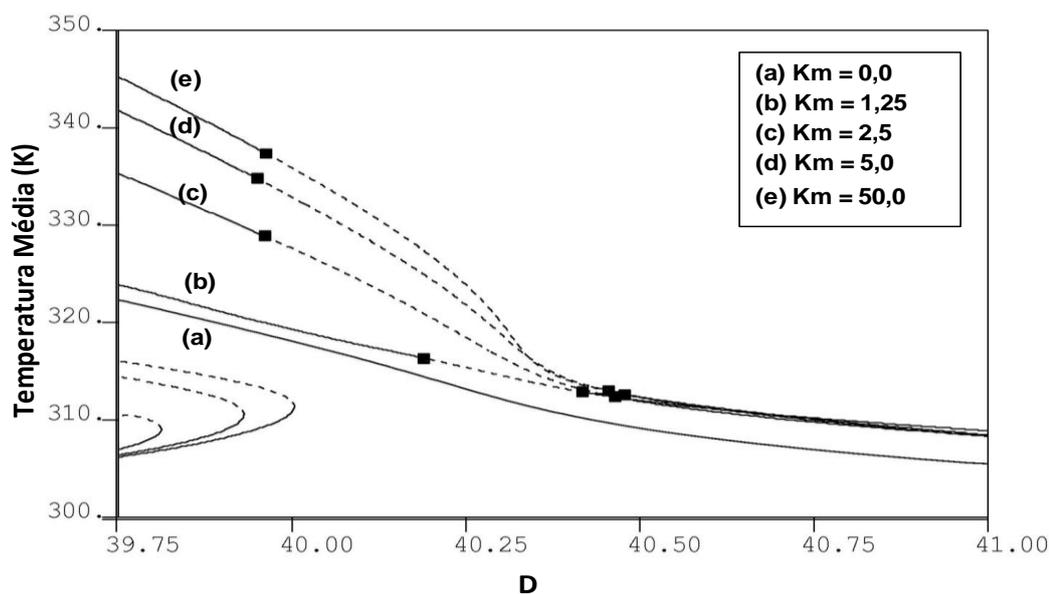


Figura 5. 42: Diagramas de bifurcação para o sistema de polimerização em solução: região do parâmetro D de interesse industrial ($A = -9,5$, $B_1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

Conforme amplamente reportado na literatura, os sistemas de polimerização estão sujeitos à formação de ramos isolados de soluções estacionárias em certas condições operacionais no limite da máxima micromistura, conforme demonstrado por PINTO (1991) e MELO (2000). Assim, ilustra-se a seguir que ramos isolados de soluções estacionárias podem existir em condições de micromistura parcialmente segregadas. Na Figura 5. 43 (a), observa-se a iminência da formação de uma isola estacionária quando se realiza a análise de bifurcação utilizando-se o parâmetro D como parâmetro de continuação. A partir da técnica de continuação a dois parâmetros, variou-se o parâmetro de micromistura, obtendo-se a isola estacionária totalmente formada (*cf.* Figura 5. 43 (b)).

Estes resultados são interessantes e inéditos, pois mostram que estes tipos de estruturas associadas à multiplicidade de estados estacionários são uma função do grau de micromistura do sistema. Particularmente, a isola obtida na Figura 5. 43 (b) é rara em sistemas de polimerização em solução, porque está associada ao ramo intermediário de soluções estacionárias instáveis do diagrama de bifurcação, em que novamente se observou o fenômeno de multiplicidade de cinco e sete estados estacionários.

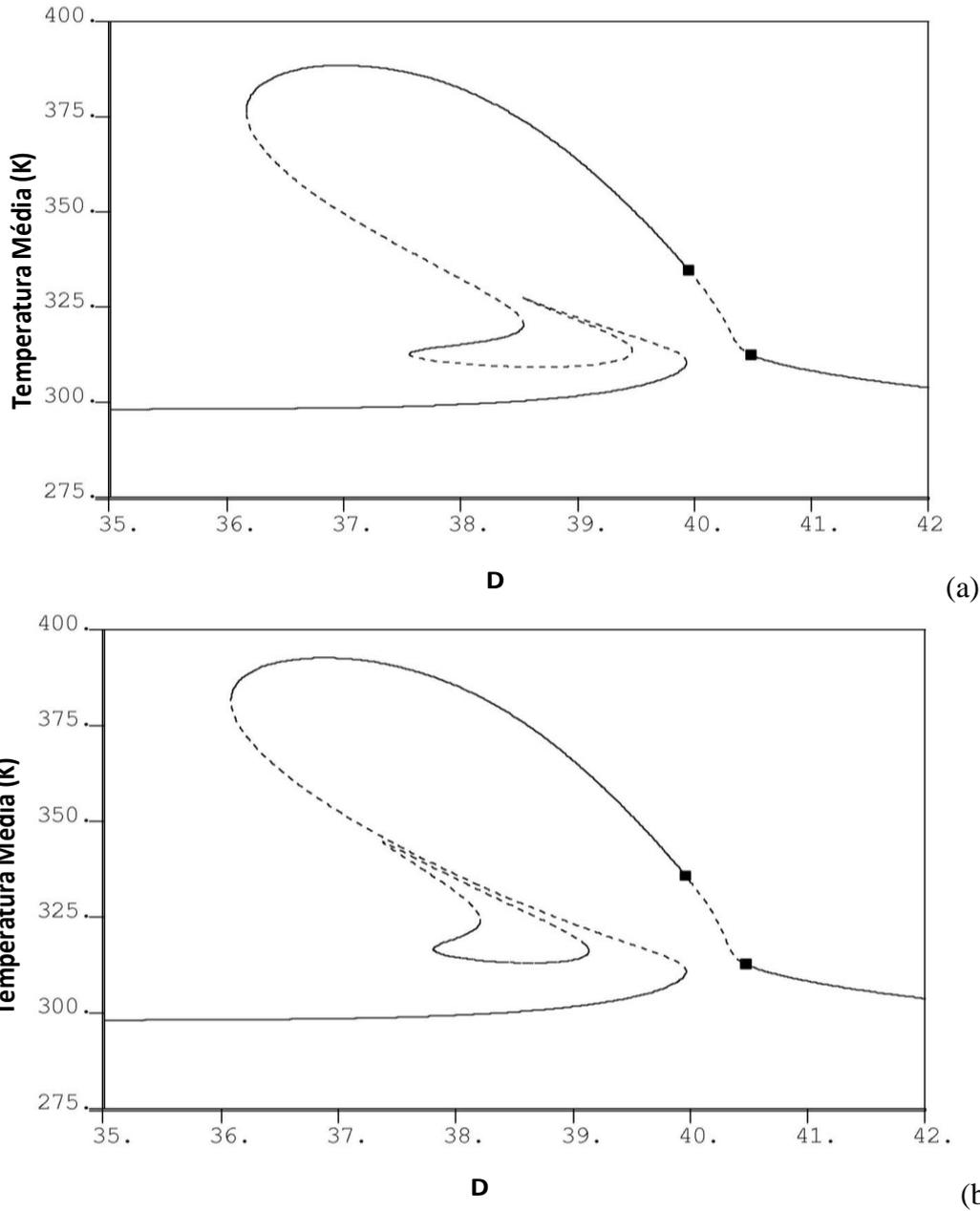


Figura 5. 43: (a) Desprendimento de isola estacionária ($K_m = 5,00$); (b) Isola estacionária ($K_m = 6,52$) ($A = -9,5$, $B1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

A última análise desta seção consistiu na continuação dos ramos de órbitas periódicas a partir dos pontos de bifurcação de Hopf computados na Figura 5. 42. Assim, a Figura 5. 44 ilustra os ramos de órbitas periódicas obtidos para este sistema. Como esperado, novamente observa-se uma condição mínima de micromistura, em que o sistema apresenta soluções dinâmicas oscilatórias (*cf.* Figura 5. 44 (a)). Aumentando-se o grau de micromistura, nota-se que as amplitudes dos picos relacionados com as

temperaturas máximas aumentam até a condição da micromistura perfeita, ratificando os resultados obtidos nas simulações dinâmicas das Figura 5. 37 e Figura 5. 38.

Observa-se ainda o aparecimento de pontos limites periódicos, associados com a mudança qualitativa na estabilidade dos ramos de soluções periódicas. Portanto, do mesmo modo como demonstrado neste trabalho o nascimento de ciclos limites estáveis está associado à existência de um grau mínimo de micromistura do sistema, observa-se o mesmo mecanismo quanto ao aparecimento de ciclos limites instáveis. Logo, na Figura 5. 44 (b), (c) e (d) um ramo de órbitas periódicas instáveis torna-se estável com o cômputo do ponto limite periódico. Assim, existem faixas do parâmetro D , associadas aos diversos níveis de micromistura do sistema, em que se observa ausência de oscilações autossustentadas, em virtude de um ciclo limite estável coexistir com uma solução estacionária estável. Este resultado é inédito na análise dinâmica de sistemas de polimerização em solução e sugere que o aparecimento de bifurcações de órbitas periódicas, incluindo multiplicidade de órbitas periódicas estáveis, isolas de órbitas periódicas e duplicação de período, pode estar associadas ao nível de micromistura do sistema.

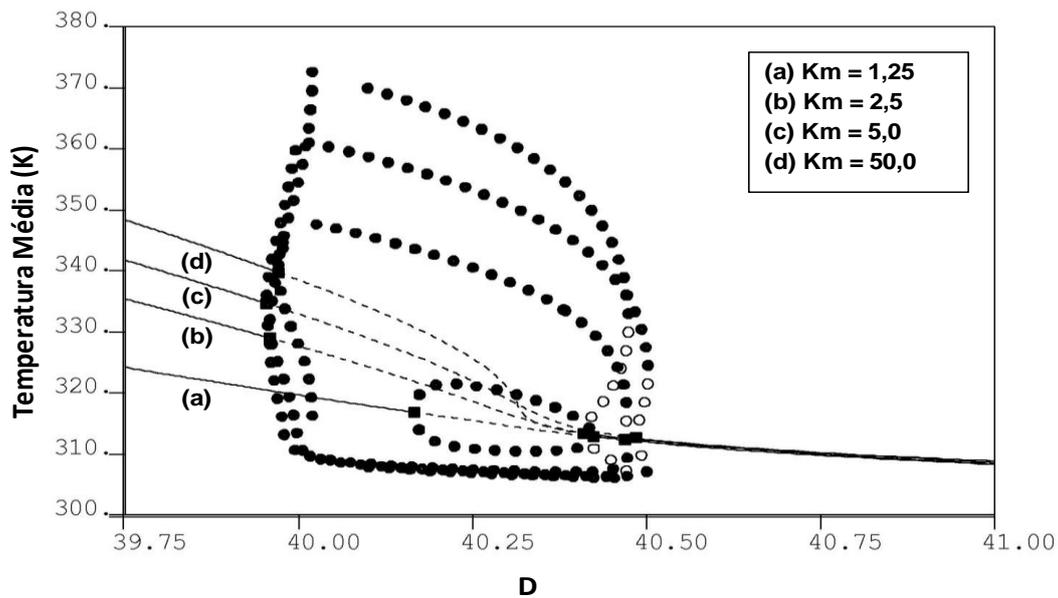


Figura 5. 44: Bifurcações dinâmicas para o sistema de polimerização em solução: região do parâmetro D de interesse industrial ($A = -9,5$, $B_1 = 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9818K$, $\Delta E_2 = 16263K$, $G = -600K$, $\Lambda = 0,0$, $\alpha = 0,20$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

5.2.3 Análise Preliminar sobre Oscilações Caóticas

O objetivo principal desta seção é apresentar resultados preliminares acerca da influência de efeitos de segregação no aparecimento de fenômenos dinâmicos complexos no reator de polimerização em solução, seguindo a metodologia proposta na seção 4.2.4. Como discutido, somente um caso de dinâmica com duplicação de período de oscilação foi mapeado após as simulações realizadas perturbando-se o espaço multidimensional de parâmetros. As Figura 5. 45 e Figura 5. 46 ilustram o diagrama de bifurcação de órbitas periódicas obtido para as temperaturas médias máximas e mínimas, utilizando-se o parâmetro de micromistura como parâmetro principal de continuação.

Na Figura 5. 45, nota-se que nas vizinhanças da segregação total, o reator apresenta somente soluções estacionárias estáveis, conforme já esperado e discutido anteriormente. Nota-se ainda que dois pontos de bifurcação de Hopf são obtidos: um para um valor de $130,0 \leq K_m \leq 135,0$, e outro para $190,0 \leq K_m \leq 200,0$. Logo, somente soluções estacionárias estáveis foram obtidas quando o sistema tende para o limite da máxima micromistura, enquanto que num nível intermediário entre os dois extremos, o sistema apresenta comportamento oscilatório.

A Figura 5. 46, por sua vez, ilustra a região ampliada do diagrama de bifurcação de órbitas periódicas. Observa-se que a partir do ponto de bifurcação de Hopf (HB) detectado emergem ramos de órbitas periódicas estáveis, em que o sistema apresenta soluções oscilatórias com período simples. Para um valor de $139,0 \leq K_m \leq 140,0$, tem-se a detecção de um ponto de duplicação de período (PD), de forma que o ramo de órbitas periódicas sofre uma bifurcação. Ao passar pelo PD, observa-se uma mudança na estabilidade do ramo de órbitas, que passa a ser instável. Para um valor de $149,0 \leq K_m \leq 151,0$, tem-se a detecção de um novo PD, em que o ramo de órbitas periódicas sofre uma nova bifurcação, de forma que o ramo de órbitas periódicas passa a ser estável novamente. É importante salientar que a partir do ponto de duplicação de período detectado emergem ramos adicionais de órbitas periódicas estáveis, onde o sistema passa apresentar soluções oscilatórias com período dois. A continuação destes ramos de órbitas periódicas leva a detecção de pontos de duplicação de período adicionais, em que os ramos sofrem nova bifurcação. Este fenômeno denomina-se cascata de duplicação de período e, conforme já discutido, constitui uma das rotas para

o caos. Por último, ao aproximar-se do outro HB, nota-se a detecção de um ponto limite periódico, em que o sistema apresenta, então, ciclos limites instáveis.

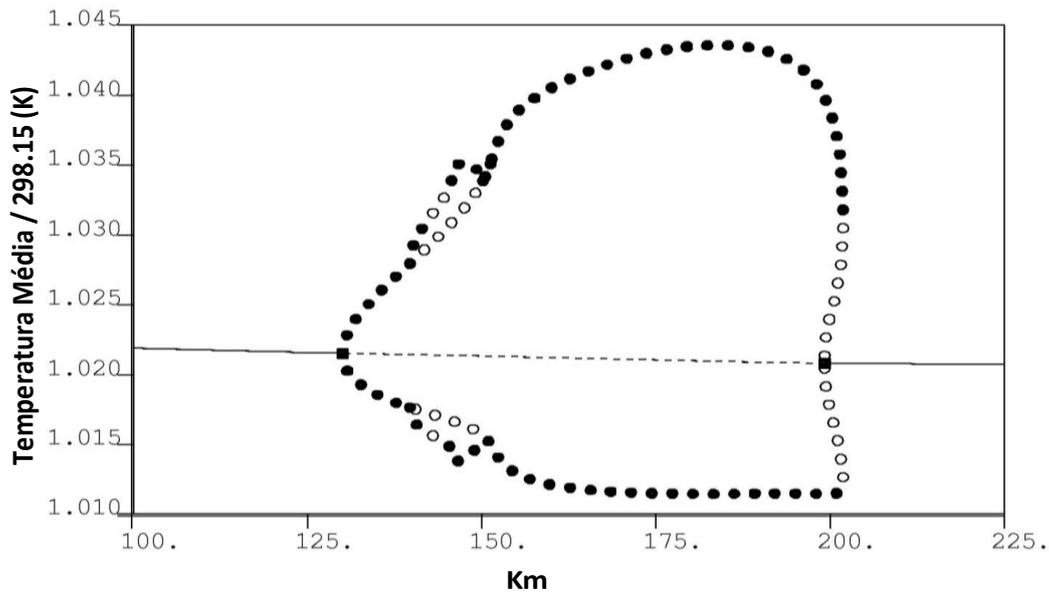


Figura 5. 45: Diagrama de bifurcação de órbitas periódicas referente às temperaturas máximas e mínimas do reator ($D = 42,64335$, $A = -9,857529$, $B1 = 3,221852 \cdot 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9.341,273K$, $\Delta E_2 = 14.604,86K$, $G = -1.261,189K$, $\Lambda = 2,531543$, $\alpha = 0,682316$, $N = 18$ e $Nelem = 4$).

Em relação à Figura 5. 46, verifica-se o confinamento de órbitas periódicas instáveis para valores $142,0 \leq K_m \leq 145,0$, que fornece forte evidência da existência de comportamento caótico nesta região, visto que uma característica importante dos atratores caóticos é possuir uma infinidade de órbitas periódicas instáveis imersas em si (SAVI, 2006). No entanto, conforme já mencionado, o AUTO possui limitações na caracterização de regiões caóticas do diagrama de bifurcação. Em virtude dos perfis dinâmicos de temperatura possuírem características de elevada rigidez numérica e o AUTO utilizar aproximações polinomiais de baixa ordem no cômputo das órbitas periódicas, só foi possível a construção dos diagramas das Figura 5. 45 e Figura 5. 46, mediante a utilização de um fator de escalonamento (neste caso, a temperatura de alimentação).

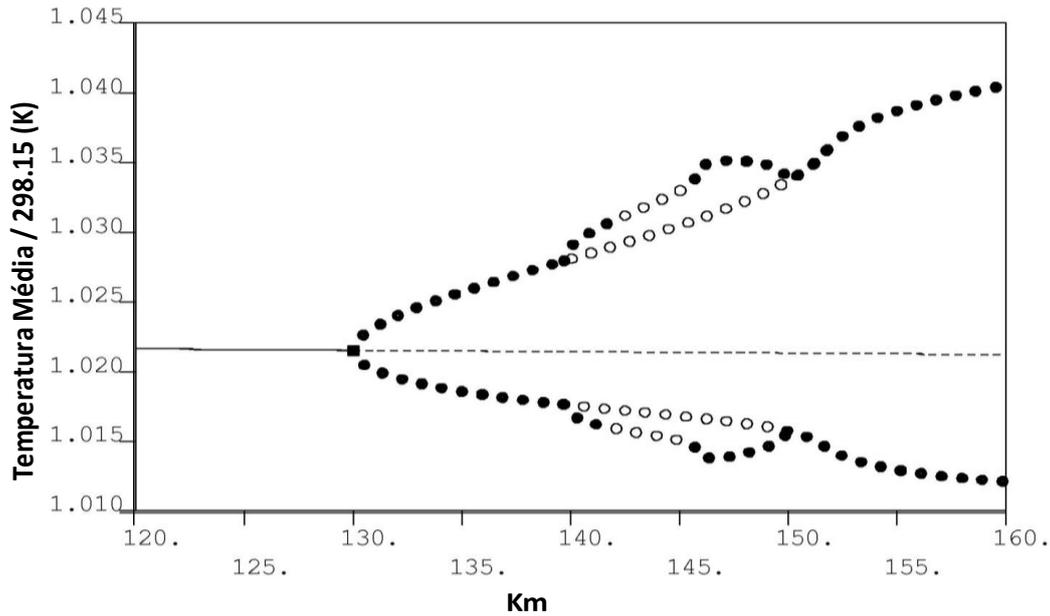


Figura 5. 46: Ampliação da região de bifurcações do tipo duplicação de período ($D = 42,64335$, $A = -9,857529$, $B1 = 3,221852 \cdot 10^{-20}$, $\Delta E_1 = 9.341,273K$, $\Delta E_2 = 14.604,86K$, $G = -1.261,189K$, $\Lambda = 2,531543$, $\alpha = 0,682316$, $N = 10$ e $Nelem = 3$).

É importante ressaltar que nenhum trabalho prévio em sistemas de polimerização em solução apresentou o fenômeno de cascata de duplicação de período como função do grau de micromistura do sistema. Assim, estes resultados são inéditos na análise dinâmica de reatores de polimerização em solução e sugerem que o comportamento dinâmico destes reatores pode ser complexo em condições de mistura não ideal.

A Figura 5. 47, por sua vez, ilustra o diagrama de bifurcação para as temperaturas mínimas de oscilação, obtido a partir do mapeamento das soluções dinâmicas. Observa-se que o diagrama de bifurcação obtido por intermédio das simulações dinâmicas é compatível com o diagrama de bifurcação fornecido pelo AUTO (cf. Figura 5. 48).

As Figura 5. 49, Figura 5. 50 e Figura 5. 51 ilustram o detalhamento da região caótica do diagrama de bifurcação. É interessante notar a riqueza de soluções dinâmicas identificadas. Na Figura 5. 49 visualiza-se que na faixa de $142,0 \leq K_m \leq 142,7$, ocorrem novas bifurcações de duplicação de período, onde o sistema apresenta soluções dinâmicas oscilatórias com período quatro, oito e dezesseis, respectivamente. Na faixa

de $142,7 \leq K_m \leq 145,0$, o sistema apresenta soluções caóticas, representadas por uma nuvem de pontos no diagrama de bifurcação.

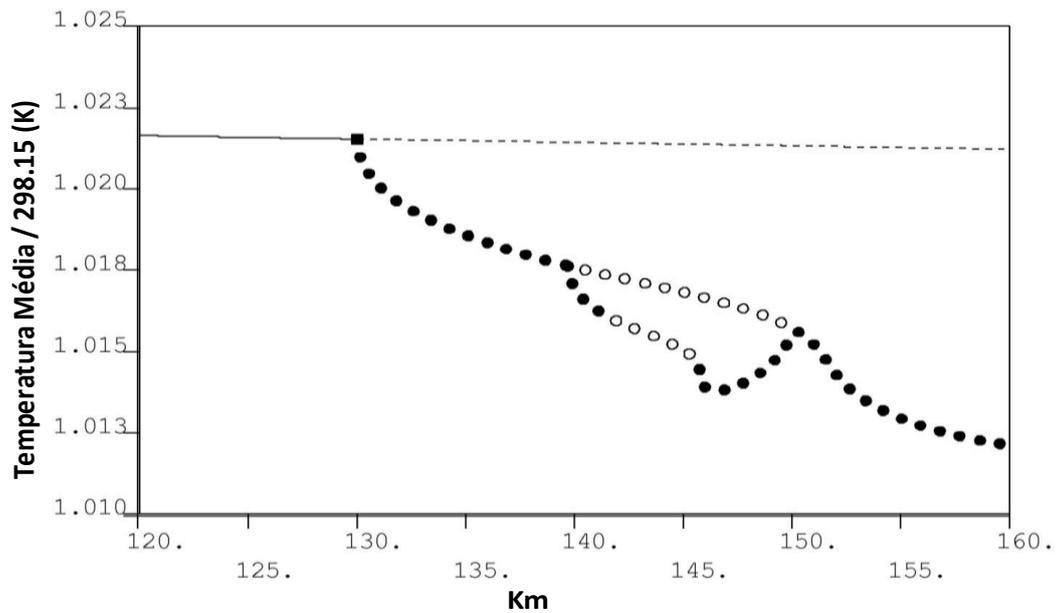


Figura 5. 47: Diagrama de bifurcação de órbitas periódicas referente às temperaturas mínimas do reator

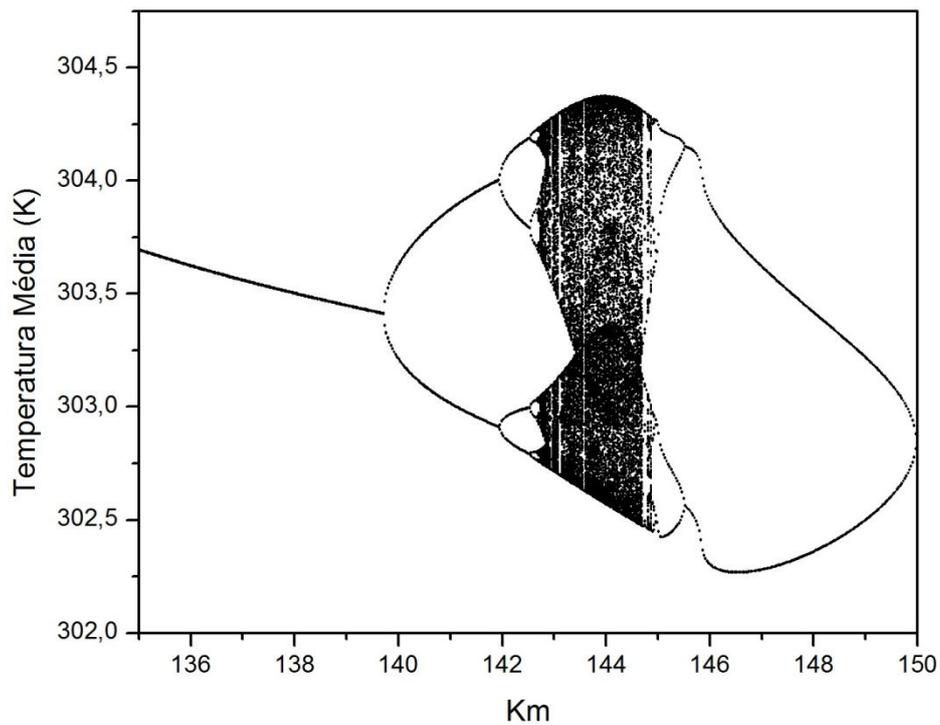


Figura 5. 48: Diagrama de bifurcação para as temperaturas mínimas a partir do mapeamento de soluções dinâmicas.

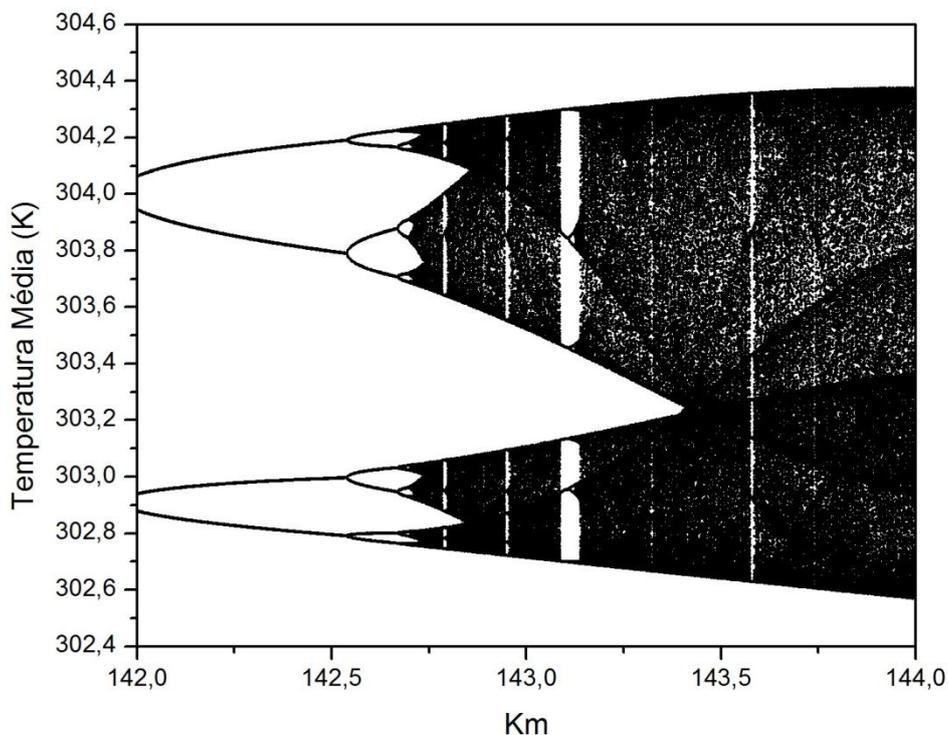


Figura 5. 49: Ampliação da região caótica do diagrama de bifurcação.

A Figura 5. 50 ilustra o aparecimento de janelas periódicas imersas na região de comportamento caótico. Assim, puderam-se observar janelas de período 6 e 7, respectivamente. Por último, na Figura 5. 51, visualiza-se que na faixa de $145,0 \leq K_m \leq 150,0$, o sistema fica sujeito ao aparecimento de bifurcações de duplicação de período reversas, observando-se soluções dinâmicas oscilatórias com período oito, quatro e dois, respectivamente.

A Figura 5. 52 corrobora os resultados ilustrados nos diagramas de bifurcação, em que são apresentadas as simulações dinâmicas e os respectivos planos de fase. É importante ressaltar que as concentrações de monômero obtidas oscilam em uma ordem de grandeza, em que a posterior validação experimental é improvável. No entanto, estes resultados são observados pela primeira vez na análise dinâmica de reatores contínuos de polimerização em solução e mostram que o sistema em condições de segregação exhibe fenômenos dinâmicos complexos, tais como cascata de duplicação de período e caos, enquanto no limite da mistura perfeita, o comportamento dinâmico é estável. Estes resultados são extremamente relevantes, pois sugerem que a mistura não ideal é um aspecto de extrema relevância e deve ser considerada na análise dinâmica de reatores de polimerização em solução.

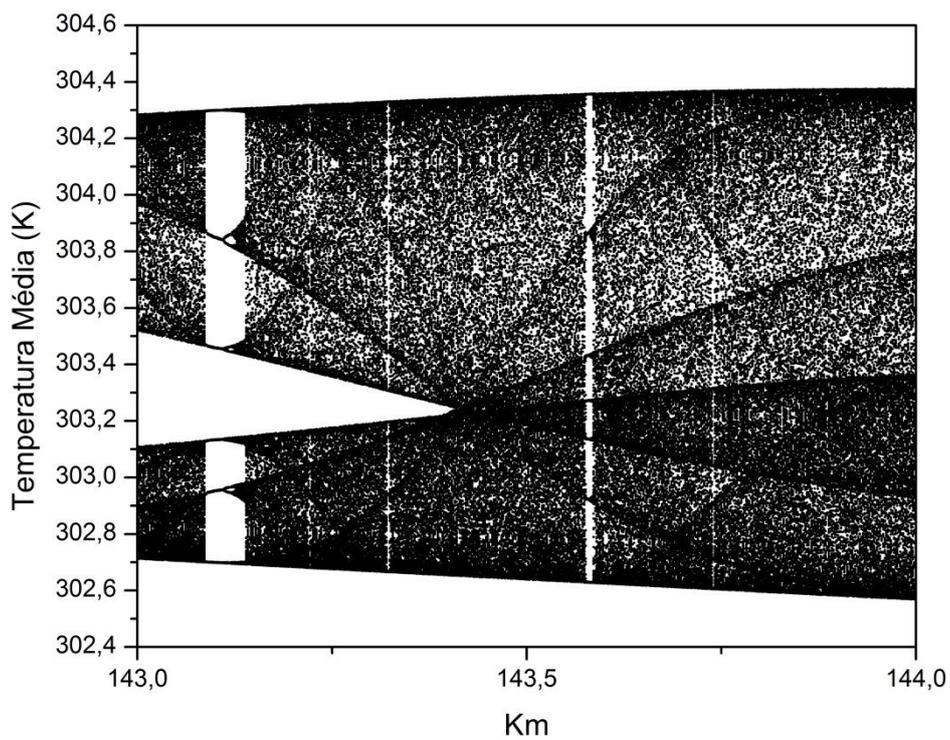


Figura 5. 50: Diagrama de bifurcação ilustrando a presença de janelas de estabilidade.

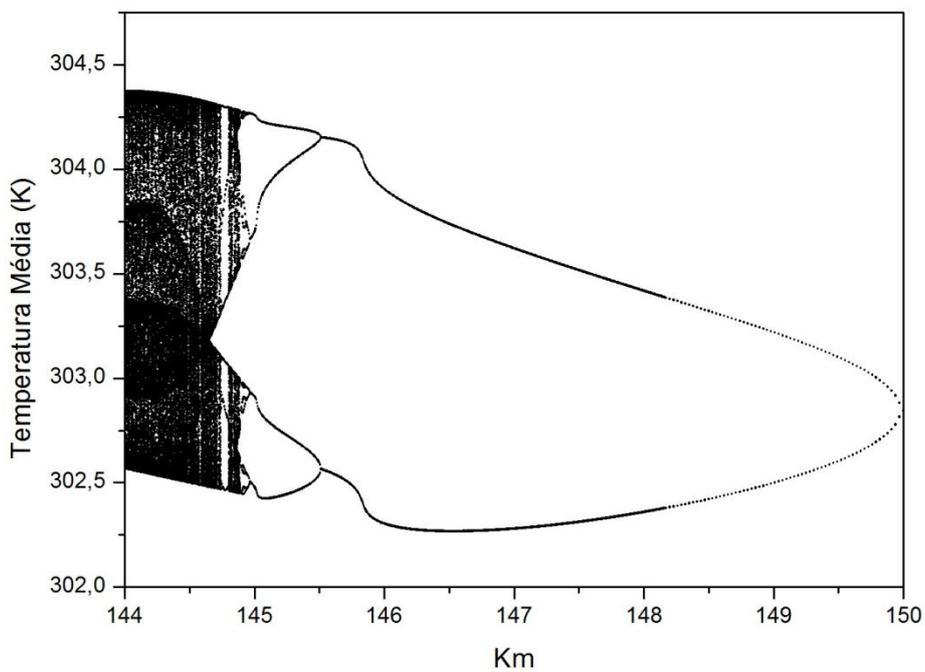


Figura 5. 51: Diagrama de bifurcação ilustrando a presença de bifurcações de duplicação de período reversa.

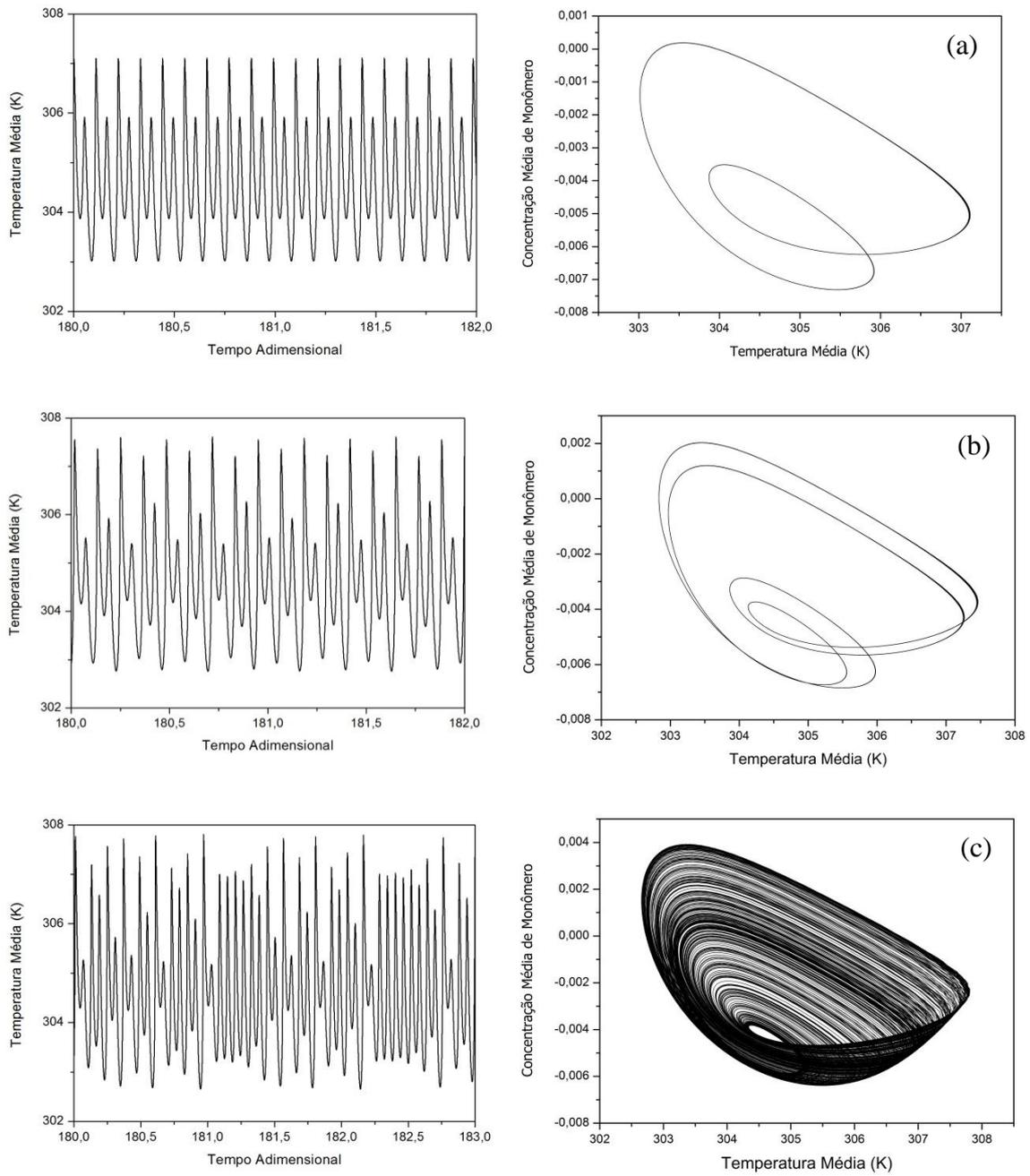


Figura 5. 52: Planos de fases: (a) Período 2 ($K_m = 141,0$); (b) Período 4 ($K_m = 142,2$); (c) Caos ($K_m = 143,4$).

5.2.4 Comentários Finais

Nas seções anteriores o modelo matemático que descreve efeitos de micromistura em reatores contínuos do tipo tanque agitado foi estendido para descrever um sistema de polimerização em solução. O sistema de equações resultante do balanço populacional foi discretizado através da técnica de colocação ortogonal em elementos finitos. Conforme mostrado pelos resultados obtidos, a técnica de discretização utilizada apresentou boa aproximação dos perfis estacionários das distribuições de variáveis de estado locais, sobretudo nas regiões de gradientes pronunciados para as condições paramétricas avaliadas.

A análise de bifurcação, em que se variou sistematicamente o parâmetro de micromistura, confirmou a existência de múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas no limite da máxima micromistura, e unicidade de soluções no limite da segregação total. Portanto, com base nesses resultados, pode-se afirmar que a consistência do modelo matemático utilizado foi confirmada numericamente. Além disso, apresentou-se que múltiplos estados estacionários são observados num grau intermediário de micromistura do sistema. Em particular, observaram-se bifurcações do tipo ponto limite ainda não ilustradas na literatura, em que até cinco estados estacionários estáveis podem existir nas vizinhanças do ramo intermediário de soluções estacionárias instáveis.

Do ponto de vista industrial, esses resultados são interessantes, pois ilustram que se a devida atenção não for dada a estes efeitos, pequenas perturbações nas condições de operação podem conduzir o reator a uma região de baixa conversão (extinção da taxa de polimerização). Além disso, estruturas especiais relacionadas à multiplicidade de estados estacionários, tais como isolas foram observadas associadas ao ramo intermediário de soluções estacionárias instáveis, em que se puderam observar novamente até cinco estados estacionários. É a primeira vez que este tipo de estrutura é observado como função do grau de micromistura do sistema.

No entanto, dificuldades numéricas no procedimento de continuação foram observadas quando se realizou a continuação paramétrica de um segundo parâmetro do modelo como já discutido. Portanto, isto sugere a implementação de um esquema de continuação paramétrica adaptativo para que estas análises possam ser realizadas de forma sistemática e com acurácia no futuro.

A análise de bifurcações de órbitas periódicas mostrou também que o surgimento de ciclos limites instáveis, cascatas de duplicação de período e caos são fenômenos dinâmicos igualmente associados à condição de existência de um grau intermediário de micromistura do sistema. Apesar dos resultados teóricos preliminares quanto à dinâmica complexa serem pouco prováveis de posterior validação experimental, motivam a implementação de uma técnica de discretização mais acurada que permita o mapeamento de soluções dinâmicas complexas no espaço multidimensional paramétrico, incluindo condições de reação mais extremas em que estas soluções são mais prováveis.

No entanto, é importante salientar que estes resultados também são inéditos na literatura de análise dinâmica de sistemas de polimerização em solução, e reforçam que reatores industriais sob condições parcialmente segregadas podem apresentar instabilidades dinâmicas (comportamento oscilatório e caótico), não previstas pela abordagem comum (em que estes efeitos são desconsiderados), e podem representar um risco à operação, em virtude das altas temperaturas que podem ser alcançadas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Resumo: Neste capítulo, dispõem-se as principais conclusões desta dissertação de mestrado, bem como os principais aspectos que devem ser aperfeiçoados e sugestões para trabalhos futuros nesta temática. Busca-se, também, apresentar as principais contribuições obtidas com este trabalho para o entendimento de sistemas de polimerização em solução.

Esta dissertação teve como principal objetivo a investigação de fenômenos dinâmicos não-lineares associados ao grau de segregação da mistura em sistemas de polimerização em solução conduzidos em reatores contínuos do tipo tanque agitado. Neste sentido, o modelo de micromistura apresentado foi estendido para descrever este sistema em particular. O conjunto de equações diferenciais resultante, por sua vez, foi resolvido utilizando-se o tradicional método das linhas. Os resultados preliminares mostraram que a técnica clássica de colocação ortogonal não foi capaz de representar de forma adequada os perfis estacionários para as distribuições das variáveis de estado locais. As características de elevada exotermia das reações de polimerização são responsáveis pela elevada rigidez numérica que estes perfis apresentam, principalmente nas vizinhanças da região de segregação completa.

A fim de resolver este problema, implementou-se, então, a técnica de colocação ortogonal em elementos finitos que, por sua vez, conseguiu representar de forma razoável os mesmos perfis estacionários nas condições paramétricas consideradas. Em contrapartida, a consequência natural da utilização desta técnica de discretização foi o aumento do tamanho da malha de discretização, aumentando-se excessivamente a dimensão do sistema. Com isso, algumas análises de bifurcação, principalmente no que se refere ao cômputo dos ramos de órbitas periódicas tornaram-se dispendiosas do ponto de vista computacional.

Por outro lado, a partir dos resultados expostos, pode-se observar com a realização deste trabalho que os sistemas de polimerização em solução parecem ser mais complexos em comparação aos resultados reportados na literatura até o momento. A análise de bifurcação incluindo o parâmetro de micromistura mostrou que estados estacionários adicionais, não previstos pela modelagem clássica, coexistem na vizinhança do estado estacionário intermediário instável, que é atraente do ponto de vista industrial em virtude da existência dos fenômenos de ignição-extinção. Além disso, mostrou-se que oscilações periódicas observadas na faixa de tempos de residência atraente do ponto de vista industrial são estendidas no espaço de parâmetros ao considerar-se os efeitos de segregação.

A principal contribuição deste trabalho e, portanto, sua relevância, está ao mostrar-se que o surgimento de fenômenos dinâmicos complexos nestes sistemas está relacionado à existência de um grau mínimo de micromistura. Assim, esta dissertação de mestrado apresenta uma boa contribuição em relação à compreensão dos principais fenômenos intrínsecos a estes sistemas, ao mostrar que os mecanismos de realimentação positiva, responsáveis pela dinâmica complexa em sistemas de polimerização, estão intimamente ligados aos efeitos de micromistura.

Portanto, a continuação natural deste trabalho envolve o mapeamento de comportamentos dinâmicos complexos associados a estes efeitos, tais como duplicação de período de oscilação, cascatas de duplicação de período e comportamentos oscilatórios aperiódicos, mais conhecidos como caos. Trabalhos anteriores do grupo já mostraram que sistemas de polimerização em solução estão sujeitos a estes comportamentos, todavia numa faixa muito estreita de tempos de residência, o que inviabiliza a validação experimental dos mesmos. Como se observou a presença de oscilações periódicas numa ampla faixa de micromistura do sistema, espera-se observar o mesmo no que diz respeito à dinâmica complexa. Resultados teóricos preliminares ilustrados nesse trabalho mostram que estes tipos de soluções também estão associados aos efeitos de micromistura do sistema, no entanto observaram-se variações de concentração de monômero e temperatura numa escala em que a posterior validação experimental é improvável.

No entanto, é de comum conhecimento que tais comportamentos ocorrem em condições mais extremas de reação tais como elevadas frações de monômero e elevados calores de reação. Portanto, uma técnica mais acurada para resolução das equações deste modelo deve ser desenvolvida para que as simulações dinâmicas e a análise de

bifurcações possam ser realizadas de modo mais eficiente. Uma possibilidade envolve a implementação de uma técnica adaptativa de uma função peso semelhante à solução teórica que se deseja obter. Com isso seria possível diminuir a dimensão do sistema, e incluir soluções dinâmicas obtidas em condições de reação mais extremas, que foram pouco exploradas nessa dissertação, em virtude das limitações do esquema numérico utilizado. Além disso, como discutido um esquema de continuação paramétrica adaptativo deverá ser implementado para que análises no espaço bidimensional possam também ser realizadas de forma sistemática e acurada.

Outro aspecto inerente à continuação deste trabalho envolve a realização simultânea de experimentos em uma unidade experimental com o objetivo de determinar a distribuição de tempos de residência adequada para estes sistemas. Além disso, a aplicação de técnicas de estimação de parâmetros deve ser realizada com o objetivo de verificar a consistência deste modelo matemático para sistemas reais, possibilitando-se, portanto, a determinação de condições de experimentação em que seja possível efetuar a validação experimental dos fenômenos não-lineares previstos neste trabalho pela Teoria de Bifurcações.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHILIAS, D., KIPARASSIDES, C., 1992. "Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions". *Macromolecules*, v. 25, n. 5, pp. 3739-3750.
- ASUA, J. , 2007. *Polymer Reaction Engineering*. Chennai, Blackwell Publishing.
- BOYCE, W. E., DIPRIMA, R. C., 2010. *Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno*. 9ª ed. Rio de Janeiro, LTC.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., 1999. *Polymer Handbook*. 4. ed. New York, John Wiley and Sons.
- BROOKS, B., 1997. "Why Are Polymerization Reactors Special?" *Ind. Eng. Chem. Res.*,v. 36, pp. 1158-1162.
- CALL, M., KADLEC, R., 1989. "Estimation of micromixing parameters from tracer concentrations fluctuation measurements". *Chemical Engineering Science*, v. 44, pp. 1377-1389.
- CAREY, G. F., & FINLAYSON, B. A., 1975. "Orthogonal Collocation on Finite Elements". *Applied Mathematics and Computation*, v. 180, pp. 516-523.
- CHEN, M., FAN, L., 1971. "A reversed two-environment model for micromixing in a continuous flow-reactor". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 49, pp. 704-708.

- DANCKWERTS, P. V., 1953. "Continuous Flow Systems Distribution of Residence Times". *Chemical Engineering Science*, v. 2, pp. 1-13.
- DANCKWERTS, P. V., 1958. "The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions". *Chemical Engineering Science*, v. 8, pp. 93-102.
- DE MATTIA, G., 2010. *A General Assessment of Plastics Production, Consumption, and Plastics Waste on a Global Scale. Analysis based on the case studies of Brazil, Europe, and the United States*. Master Thesis, Diplomatiscche Akademie Wien, Vienna.
- DOEDEL, E. J., OLDEMAN, B. E., 2009. *AUTO 2007: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations - Users Guide*, Concordia University, Montreal.
- DUDOKOVIC, M., 1977. "Micromixing effects on multiple steady states in isothermal chemical reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 32, pp. 985-994.
- FINLAYSON, B., 1971. "Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation". *Chemical Engineering Science*, v. 26, pp. 1081-1091.
- FOX, R. O., 1989. "Steady-State IEM Model: Singular Perturbation Analysis near Perfect-Micromixing Limit". *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 12, pp. 2831-2841.
- FOX, R., VILLERMAUX, J., 1990a. "Unsteady-State IEM Model: Numerical Simulation and Multiple-Scale Perturbation Analysis near Perfect-Micromixing Limit". *Chemical Engineering Science*, v. 45, pp. 373-386.
- FOX, R., VILLERMAUX, J., 1990b. "Micromixing Effects in the $\text{ClO}_2^- + \text{I}^-$ reaction: Perturbation Analysis and Numerical Simulation of the Unsteady-State IEM Model". *Chemical Engineering Science*, v. 45, pp. 2857-2876.

- FOX, R., CURTIS, W., HALASI, K., 1990. "Linear Stability Analysis of the Unsteady-State IEM Model of Micromixing". *Chemical Engineering Science*, v. 45, pp. 3571-3583.
- FOX, R., ERJAEI, G., ZOU, Q., 1994. "Bifurcation and stability analysis of micromixing effects in the chlorite-iodide reaction". *Chemical Engineering Science*. v. 49, pp. 3465-3484.
- FREITAS FILHO, I., BISCAIA JR, E., PINTO, J., 1994. "Steady-state multiplicity in continuous bulk polymerization reactors - a general approach". *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 22, pp. 3475-3755.
- FROMENT, G., BISCHOFF, K., 1979. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Nova Iorque, John Wiley & Sons.
- HAMER, J. W., AKRAMOV, T. A., & RAY, W. H., 1981. "The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - II. Nonisothermal solution homopolymerization and copolymerization in a CSTR". *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 1897-1914.
- JAISINGHANI, R., & RAY, W. H., 1977. "On the dynamic behavior of a class of homogeneous continuous stirred tank polymerization reactor". *Chemical Engineering Science*, v. 32, pp. 811-825.
- JENSEN, K. F., RAY, W. H., 1982. "The Bifurcation Behavior of Tubular Reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 2, pp. 199-221.
- KATTAN, A., ADLER, R., 1972. "A conceptual framework for mixing in continuous chemical reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1013-1028.
- KOLHAPURE, N., FOX, R., 1999. "CFD analysis of micromixing effects on polymerization in tubular low-density polyethylene reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 54, pp. 3233-3242.

- KOLHAPURE, N., FOX, R., DAIB, A., MÄHLING, F., 2005. "PDF simulations of ethylene decomposition in tubular LDPE reactors". *AIChE Journal*, v. 51, pp. 585-605.
- LIU, C., CHIEN, Y., 1990. "Steady-state multiplicity caused by nonideal mixing in two isothermal CSTR's". *AIChE Journal*, v. 36, pp. 951-954.
- MELO, P. A., 2000. *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MELO, P. A., BISCAIA Jr., E. C., PINTO, J. C., 2003. "The bifurcation behavior of continuous free-radical solution loop polymerization reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 2805-2821.
- MELO, P., SAMPAIO, J., BISCAIA Jr., E., PINTO, J. C., 2001. "Periodic oscillations in continuous free-radical solution polymerization reactors - a general approach". *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 3469-3481.
- MEYER, T., KEURENTJES, J., 2005. *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., v. 1, chapter 1, Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co.
- NAUMAN, E., 1975. "The droplet diffusion model for micromixing". *Chemical Engineering Science*, v. 30, pp. 1135-1140.
- ODIAN, G., 2004. *Principles of Polymerization*. 4^a ed., New Jersey, John Wiley & Sons.
- OTTINO, J. M., 1980. "Lamellar mixing models for structured chemical reactions and their relationship to statistical models; macro- and micromixing and the problem of averages". *Chemical Engineering Science*, v. 35, pp. 1377-1391.
- OURIQUE, C. O., BISCAIA JR., E. C., & PINTO, J. C., 2002. "The Use of Particle Swarm Optimization for Dynamical Analysis in Chemical Process". *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, pp. 1783-1793.

- PAPAVASILIOU, G., & TEYMOUR, F., 2005. "Bifurcation Analysis of Nonisothermal Nonlinear Polymerization". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, pp. 2754-2766.
- PETZOLD, L. R., 1989, DASSL code, version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA , EUA.
- PINTO, J. C., 1991. *Análise do Comportamento Dinâmico de Sistemas de Polimerização pela Teoria de Bifurcações*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- PINTO, J. C., 1990a. "Dynamic behavior of continuous vinyl chloride bulk and suspension polymerization reactors. A simple model analysis". *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n. 5, pp. 291-302.
- PINTO, J. C., 1990b. "Dynamic Behavior of Continuous Vinyl Chloride Suspension Polymerization Reactors: Effects of Segregation". *Polymer Engineering Science*, v. 30, n. 15, pp. 925-930.
- PINTO, J. C., 1994. "Porque a Indústria de Plásticos não Precisa Ter Medo do Caos". *Revista Ciência Hoje*, v. 18, pp. 52-60.
- PINTO, J. C., 1995. "The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - a full bifurcation analysis of a full scale copolymerization reactor". *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 21, pp. 3455-3475.
- PINTO, J. C., 2007. "Carta ao leitor". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3.
- PINTO, J. C., BISCAIA, E. C., 1996. "An Adaptive Orthogonal Collocation Technique for Discrete Distributions on Infinite Domains". *Latin American Applied Research*, v. 26, pp. 1-20.
- PINTO, J. C., LAGE, P. L. C., 2001. *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. Rio de Janeiro, E-papers.

- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1995. "The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors - VII. Experimental study of a copolymerization reactor". *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4, pp. 715-736.
- PINTO, J. C., RAY, W. H. (1996). "The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors - IX. Effects of inhibition". *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 1, pp. 63-79.
- PUHL, A., NICOLIS, G., 1986. "Micromixing and multiple steady state transition in a CSTR". *Chemical Engineering Science*, v. 41, pp. 3111-3117.
- RAMKRISHNA, D., 2000. *Population Balances Theory and Application to Particulate Systems in Engineering*. Londres, A. Press, Ed.
- REICHERT, K., MORITZ, H., 1989. "Polymer Reaction Engineering". *Polymer Reaction Engineering*, v. 3, pp. 1-41.
- RICE, R. G., DO, D. D., 1995. *Numerical Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. 1ª ed. ed. USA: John Wiley and Sons, Inc.
- RODRIGUES, K. K., 2011. *Comportamento Caótico em Reatores Contínuos de Polimerização em Solução Via Radicais Livres*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SAVI, M. A., 2006. *Dinâmica Não-Linear e Caos*. Rio de Janeiro, e-papers.
- SCHMIDT, A. D., RAY, W. H., 1981. "The dynamic behavior of continuous polymerizations reactors - I. Isothermal solution polymerization in a CSTR". *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 1401-1410.
- SCHMIDT, A. D., CLINCH, A. B., RAY, W. H., 1984. "The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - III. An experimental study of multiple steady states in solution polymerization". *Chemical Engineering Science*, v. 39, pp. 419-432.

- SEYDEL, R., 1994, *Practical Bifurcation and Stability Analysis From Equilibrium to Chaos. In: Interdisciplinary Applied Mathematics*, v. 5, 3 ed., chapter 2 and 4, Springer.
- SEYDEL, R., HLAVACEK, V., 1987. "Role of Continuation in Engineering Analysis". *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 6, pp. 1281-1295.
- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1992a. "The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - V. Experimental investigation of limit-cycle behavior for vinyl acetate polymerization". *Chemical Engineering Science*, v. 47, pp. 4121-4132.
- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1989. "The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactor - IV. Dynamic stability and bifurcation analysis of an experimental reactor". *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 9, pp. 1967-1982.
- TEYMOUR, F., & RAY, W. H., 1991. "Chaos, intermittency and hysteresis in the dynamic model of a polymerization reactor". *Chaos, Solitons & Fractals*, v. 1, n. 4, pp. 295-315.
- TEYMOUR, F., & RAY, W. H., 1992b. "The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - VI. Complex dynamics in full-scale reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 15/16, pp. 4133-4140.
- TRISTAN, S., 2009. *Experience Curves in the World Polymer Industry*. Master Thesis, Utrecht University, Faculty of Geoscience, Netherlands.
- TSAI, K., FOX, R., 1996. "PDF modeling of turbulent-mixing effects on initiator efficiency in a tubular LDPE reactor". *AIChE Journal*, v. 42, pp. 2926-2940.
- UPPAL, A., RAY, W. H., & POORE, A. B., 1974. "On the dynamic behaviour of continuous stirred tank reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 29, pp. 967-985.

- VATISTAS, N., MARCONI, P., 1991. "The IEM Mixing Model in Exothermic Reaction". *Chemical Engineering Science*, v. 47, pp. 1727-1731.
- VILLA, C., DIHORA, J., RAY, W. H., 1998. "Effects of Imperfect Mixing on Low-Density Polyethylene Reactor Dynamics". *AIChE Journal*, v. 44, pp. 1646-1656.
- VILLADSEN, J., STEWART, W., 1967. "Solution fo boundary-value problems by orthogonal collocation". *Chemical Engineering Science*, v. 22, pp. 1483-1501.
- VILLERMAUX, J., 1982. *Genie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réactores*. Technique et Documentation, Lavoisier, Paris.
- VILLERMAUX, J., 1986. Micromixing phenomena in stirred reactors. *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, pp. 707-771, Gul, Houston, TX.
- WEINSTEIN, H., ADLER, J., 1967. "Micromixing effects in continuous chemical reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 22, pp. 65-75.
- WELLS, G. J., & RAY, H. R., 2005a. "Methodology for modeling detailed imperfect mixing effects in complex reactors". *AIChE Journal*, v. 51, p. 1508.
- WELLS, G. J., & RAY, W. H., 2005b. "Mixing Effects on Performance and Stability of Low-Density Polyethylene Reactors". *AIChE Journal*, v. 51, pp. 3205-3218.
- ZHANG, S., RAY, H., 1997. "Modeling of imperfect mixing and its effects on polymer properties". *AIChE Journal*, v. 43, pp. 1265-1277.
- ZWIETERING, T., 1959. "The degree of mixing in continuous flow systems". *Chemical Engineering Science*, v. 11, pp. 1-15.