



## ANÁLISE DINÂMICA DE MODELOS DE MISTURA IMPERFEITA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS-LIVRES EM SOLUÇÃO

Bruno Francisco Oechsler

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro  
Maio de 2016

ANÁLISE DINÂMICA DE MODELOS DE MISTURA IMPERFEITA EM  
REATORES DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS-LIVRES EM SOLUÇÃO

Bruno Francisco Oechsler

TESE 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 DOUTOR  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

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

---

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

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Prof. Reinaldo Giudici, D.Sc.

---

Prof. Heloisa Lajas Sanches, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2016

Oechsler, Bruno Francisco

Análise Dinâmica de Modelos de Mistura Imperfeita em Reatores de Polimerização via Radicais-Livres em Solução/Bruno Francisco Oechsler. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXXI, 317 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 289 – 311.

1. Efeitos de mistura. 2. DTRs não ideais. 3. Reatores CSTR de Polimerização. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“O que é já foi, e o que há de ser também já foi... Tudo tem seu tempo determinado... E há tempo para todo propósito debaixo do céu... Há tempo de nascer e tempo de morrer... Tempo de plantar e tempo de colher o que se plantou...”*  
*Eclesiastes, 3, 1-2*

# Agradecimentos

A Deus por seu amor infinito...

A meus pais Braz e Neide pelo amor, apoio e compreensão ao longo destes anos afastado do convívio familiar...

A meus irmãos Matheus e Nathany pelas palavras de incentivo e igual amor e compreensão, mesmo com minha ausência em tantos momentos importantes...

Aos familiares que me acolheram com amor e carinho ao longo destes anos...

Ao Prof. Zé Carlos por acreditar no meu trabalho, pelos ensinamentos, paciência, palavras de incentivo e confiança nos momentos em que nem eu acredito...

Ao Prof. Príamo pelos ensinamentos, paciência e orientação...

À grande Natália pela amizade, amor e carinho incondicionais. Por entender e aceitar o meu jeito estranho de ser e por me mostrar que a vida pode ser mais leve... Aos demais amigos: Fernanda, Thiago, Ilana, Renata, Rodrigo Brackmann e Rodrigo Ponciano, “os PEQueanos”, por me ajudarem a compreender que a vida também é constituída de momentos alegres...

Aos professores Evaristo e Argimiro pelos valiosos ensinamentos nas disciplinas cursadas nos anos de mestrado e doutorado. Aos demais professores do PEQ por todo o conhecimento adquirido ao longo destes anos...

Ao grande Eduardo Lemos (*in memoriam*) pela amizade, ensinamentos, apoio e incentivo. Aos grandes companheiros Cauê, Pedro Alijó, André, Kese e Simone pelo apoio em vários momentos...

À grande Amandinha pela amizade, apoio, conversas, almoços, cafés no Burguesão e ótima parceria na monitoria das disciplinas de Estimação de Parâmetros e Modelagem de Reatores de Polimerização. A Martina, Fred, Débora e Ricardo pelo auxílio e orientação na realização dos experimentos. Aos alunos de iniciação Israel e Rafael pelo auxílio na condução dos experimentos e pela oportunidade concedida na orientação do trabalho final de graduação.

Aos demais companheiros do LMSCP (G130 e I140): Rafael, Alessandra, Maurício, Guilherme, Gobério, Bruno Nogueira, Carol, Rayane, Léo, Letícia, Priscila, pelas experiências e discussões...

Ao CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.

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

## ANÁLISE DINÂMICA DE MODELOS DE MISTURA IMPERFEITA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS-LIVRES EM SOLUÇÃO

Bruno Francisco Oechsler

Maio/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Jr.

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 por um modelo de micromistura detalhado e rigoroso. Neste trabalho, aspectos teóricos e experimentais sobre a operação de mistura em reatores tanque contínuos agitados (CSTRs) de polimerização dispostos em série foram analisados. Modelos de mistura não-ideal foram desenvolvidos para permitir a análise das DTRs (distribuições de tempos de residência) e efeitos de micromistura em reatores contínuos de copolimerização em solução de estireno/DVB (divinilbenzeno). Em especial, os resultados teóricos e experimentais mostram que as distribuições de tempos residência para os reatores podem ser bastantes diferentes do comportamento ideal. Além disso, os dados experimentais, obtidos em reatores contínuos em escala de bancada em condições semelhantes às do processo industrial, mostram que instabilidades dinâmicas estão associadas ao grau de agitação estabelecido para os reatores. Os resultados de simulação mostram que múltiplos estados estacionários e oscilações podem ocorrer em decorrência de efeitos de segregação em reatores de polimerização não-isotérmicos com DTR ideal. Todavia, estes efeitos são pouco significativos em comparação com os efeitos de macromistura nas condições do processo industrial. Portanto, a operação de mistura constitui um aspecto essencial para o processo industrial.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DYNAMIC ANALYSIS OF IMPERFECT MIXING MODELS IN SOLUTION  
FREE-RADICAL POLYMERIZATION REACTORS

Bruno Francisco Oechsler

May/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

The degree of mixing in polymerization reactors 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. In this work, theoretical and experimental aspects of the mixing operation in continuous stirred tank polymerization reactors (CSTRs) arranged in series were analyzed. Non-ideal mixing models have been developed to allow for analyze of DTRs (residence time distributions) and micromixing effects in solution styrene/DVB (divinylbenzene) copolymerization continuous reactors. In particular, theoretical and experimental results show that residence time distributions for these reactors can be very different from ideal behavior. Moreover, the experimental data, obtained in continuous reactors in bench scale under the same conditions of the industrial process, show that dynamic instabilities are associated with the degree of agitation established for the reactors. Simulation results show that multiple steady states and oscillations can develop due to segregation effects in non-isothermal polymerization reactors with ideal DTR. However, these effects are not significant when compared to macromixing effects under the operation conditions of the industrial process. Therefore, the mixing operation constitutes an essential aspect of the industrial process.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xix</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xxii</b>
<b>Lista de Símbolos Gregos</b>	<b>xxviii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xxx</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Comentários Preliminares . . . . .	1
1.2 Processos Contínuos de Polimerização de Estireno . . . . .	10
1.3 Objetivos . . . . .	13
1.4 Organização do Texto . . . . .	15
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>17</b>
2.1 Introdução . . . . .	17
2.2 Estado da Arte da Análise de Reatores Não-Ideais . . . . .	18
2.3 Análise Dinâmica de Reatores Não-Ideais . . . . .	38
2.4 Principais Resultados Experimentais . . . . .	47
2.5 Resultados Teóricos e Experimentais sobre Mistura Imperfeita em Reatores de Polimerização . . . . .	54
2.6 Comentários Finais . . . . .	63
<b>3 Modelagem Matemática e Análise Dinâmica</b>	<b>65</b>
3.1 Introdução . . . . .	65
3.2 Construção do Modelo Matemático . . . . .	66
3.3 Modelo Matemático de Polimerização . . . . .	78
3.3.1 Desenvolvimento da Equação para a Vazão de Saída . . . . .	82
3.3.2 Desenvolvimento da Equação para a Massa Específica . . . . .	84
3.3.3 Adimensionalização do Modelo . . . . .	86
3.4 Metodologia e Abordagens Numéricas . . . . .	90

3.4.1	Método dos Momentos em Elementos Finitos . . . . .	92
3.4.2	Método das Características . . . . .	102
3.4.3	Análise de Estabilidade e Dinâmica Não-Linear . . . . .	105
3.4.4	Análise de Comportamento Dinâmico Complexo . . . . .	108
3.5	Resultados e Discussões . . . . .	110
3.6	Comentários Finais . . . . .	123
<b>4</b>	<b>Unidade Experimental, Procedimento e Resultados Experimentais</b>	<b>124</b>
4.1	Introdução . . . . .	124
4.2	Equipamentos e Operação da Unidade . . . . .	125
4.3	Experimentos Cinéticos . . . . .	129
4.4	Caracterização da Dinâmica Térmica . . . . .	131
4.5	Caracterização das Distribuições de Tempos de Residência . . . . .	132
4.6	Preparação e Purificação dos Reagentes . . . . .	134
4.7	Procedimentos Analíticos . . . . .	136
4.7.1	Análise Gravimétrica . . . . .	136
4.7.2	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) . . . . .	136
4.7.3	Cromatografia Gasosa (GC) . . . . .	138
4.8	Ensaio Experimentais . . . . .	142
4.8.1	Ensaio em Sistema Batelada . . . . .	142
4.8.2	Ensaio de Dinâmica Térmica . . . . .	156
4.8.3	Ensaio de Distribuição de Tempos de Residência . . . . .	159
4.9	Comentários Finais . . . . .	173
<b>5</b>	<b>Análise da Cinética de Copolimerização de Estireno e Divinilben-</b>	
	<b>zeno em Solução</b>	<b>175</b>
5.1	Introdução . . . . .	175
5.2	Construção do Modelo Cinético . . . . .	178
5.2.1	Descrição dos Parâmetros Termo-Cinéticos . . . . .	189
5.2.2	Efeitos Gel e Vítreo . . . . .	191
5.3	Estimação de Parâmetros . . . . .	193
5.3.1	Formulação da Função Objetivo . . . . .	193
5.3.2	A Minimização da Função Objetivo . . . . .	195
5.3.3	Análise Estatística dos Resultados . . . . .	195
5.3.4	Região de Confiança dos Parâmetros Estimados . . . . .	197
5.3.5	Estimativa dos Parâmetros Cinéticos . . . . .	198
5.4	Comentários Finais . . . . .	211

<b>6</b>	<b>Caracterização das Distribuições de Tempos de Residência em Reatores Tanque Contínuos</b>	<b>213</b>
6.1	Introdução . . . . .	213
6.2	Construção dos Modelos Matemáticos . . . . .	215
6.2.1	Modelo de Mistura Perfeita . . . . .	216
6.2.2	Modelo de CSTR com Volume Morto . . . . .	219
6.2.3	Modelo de Tanques com Escoamento Cruzado e Zona Estagnada	220
6.2.4	Modelo de Tanques em Série com Refluxo . . . . .	227
6.2.5	Descrição dos Parâmetros do Modelo de Transferência de Calor	235
6.3	Estimação de Parâmetros . . . . .	236
6.4	Comentários Finais . . . . .	265
<b>7</b>	<b>Análise dos Efeitos de Micromistura em Reatores Contínuos de Copolimerização Isotérmicos</b>	<b>267</b>
7.1	Introdução . . . . .	267
7.2	Construção do Modelo Matemático . . . . .	268
7.3	Abordagens Numéricas . . . . .	276
7.4	Resultados e Discussões . . . . .	278
7.5	Comentários Finais . . . . .	284
<b>8</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>286</b>
8.1	Conclusões . . . . .	286
8.2	Sugestões para Trabalhos Futuros . . . . .	288
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>289</b>
<b>A</b>	<b>Análise do Sistema de Agitação</b>	<b>312</b>
A.1	Introdução . . . . .	312
A.2	Detalhamento do Sistema de Agitação . . . . .	312

# Lista de Figuras

1.1	Mecanismo de realimentação térmica positiva: efeito gel e diminuição da troca térmica. . . . .	5
1.2	Mecanismo de realimentação positiva: contração volumétrica. . . . .	6
1.3	Fluxograma do processo contínuo de polimerização em solução para Poliestireno HIPS. Adaptado de CHEN (2000) . . . . .	12
1.4	Fluxograma da metodologia proposta . . . . .	14
3.1	Efeitos de micromistura em reatores químicos: (a) segregação total. (b) máxima micromistura . . . . .	67
3.2	Figura esquemática mostrando as linhas características no plano $\tau$ - $t$ . Adaptado de (ZACCA, 1995) . . . . .	103
3.3	Diagrama de bifurcação típico para o sistema de polimerização para diferentes valores do parâmetro de micromistura: Ramos de soluções estacionárias (OECHSLER, 2012) . . . . .	106
3.4	Diagrama de bifurcação típico para o sistema de polimerização para diferentes valores do parâmetro de micromistura: Ramos de órbitas periódicas (OECHSLER, 2012) . . . . .	107
3.5	Algoritmo utilizado na investigação de comportamento oscilatório (RODRIGUES, 2011) . . . . .	109
3.6	Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos (N=2) na condição de segregação total: 3.6a Concentração local de monômero; 3.6b Temperatura Local. ( $D = 39,5$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ). . . . .	111
3.7	Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos (N=3) na condição de segregação total: 3.7a Concentração local de monômero; 3.7b Temperatura Local. ( $D = 39,5$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ). . . . .	112

3.8	Perfis estacionários para as distribuições em diversos níveis de micromistura: ( $N = 3$ e $Ne = 60$ ) 3.8a Concentração local de monômero; 3.8b Temperatura Local. ( $D = 39,5$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ).	113
3.9	Simulações dinâmicas para as médias em diversos níveis de micromistura: ( $N = 3$ e $Ne = 60$ ) 3.9a Concentração Média de monômero; 3.9b Temperatura Média. ( $D = 39,5$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ).	114
3.10	Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos na condição de segregação total: ( $N = 2$ ) 3.10a Concentração Média de monômero; 3.10b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ).	115
3.11	Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos na condição de segregação total: ( $N = 3$ ) 3.11a Concentração Média de monômero; 3.11b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ).	116
3.12	Simulações dinâmicas em diversos níveis de micromistura: ( $N = 3$ e $Ne = 60$ ) 3.12a Concentração Média de monômero; 3.12b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ).	117
3.13	Continuação: ( $N = 3$ e $Ne = 60$ ) 3.13a Concentração Média de monômero; 3.13b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,0$ e $\alpha = 0,20$ ).	118
3.14	Simulações dinâmicas para o modelo de micromistura na presença de contração do meio reacional ( $N = 3$ e $Ne = 80$ ) 3.14a Concentração Média de monômero; 3.14b Temperatura Média. ( $D = 40,5$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,36$ e $\alpha = 0,30$ ).	119
3.15	Distribuições: 3.15a Número de elementos fluidos; 3.15b Frações de elementos fluidos para o modelo ITM em diversos níveis de micromistura ( $N = 3$ , $Ne = 80$ , $D = 40,5$ , $A = -9,5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0,0$ , $\varepsilon = 0,36$ e $\alpha = 0,30$ ).	121

3.16	Simulações dinâmicas para o modelo de micromistura: Método dos momentos em elementos finitos ( $N = 3$ , $N_e = 80$ ) e método das características ( $N = 50$ ). 3.16a Concentração média de monômero; 3.16b Temperatura média ( $D = 40, 1$ , $A = -9, 5$ , $B_1 = 10^{-20}$ , $\Delta E_1 = 9818K$ , $\Delta E_2 = 16263K$ , $G = -600K$ , $\Lambda = 0, 0$ , $\varepsilon = 0, 0$ , $\alpha = 0, 20$ e $k_m = 5, 0$ ).	122
4.1	Esquema da unidade experimental	126
4.2	Fases móvel e estacionária na cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2004).	137
4.3	Fracionamento por GPC (LENZI, 2004).	138
4.4	Cromatograma representativo das análises de cromatografia gasosa.	140
4.5	Resultados de cromatografia gasosa para reações de polimerização em sistema batelada na presença de octanol: 4.5a Réplicas; 4.5b Médias.	141
4.6	Resultados de conversão para os experimentos em sistema batelada	143
4.7	Resultados de massas molares médias para os experimentos em sistema batelada: 4.7a Média numérica; 4.7b Média Ponderal.	144
4.8	Resultados de conversão para diferentes concentrações de iniciador.	145
4.9	Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de iniciador com 0,05% de DVB: 4.9a Média numérica; 4.9b Média Ponderal.	146
4.10	Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de iniciador com 0,30% de DVB: 4.10a Média numérica; 4.10b Média Ponderal.	147
4.11	Resultados de conversão para diferentes concentrações de DVB.	148
4.12	Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de DVB com concentração de TBEC de 1,2mM: 4.12a Média numérica; 4.12b Média Ponderal.	149
4.13	Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de DVB com concentração de TBEC de 2,5mM: 4.13a Média numérica; 4.13b Média Ponderal.	150
4.14	Comparação dos resultados das massas molares médias com dados de homopolimerização de estireno com concentração de TBEC de 1,2mM: 4.14a Média numérica; 4.14b Média Ponderal.	151
4.15	Comparação dos resultados das massas molares médias com dados de homopolimerização de estireno com concentração de TBEC de 2,5mM: 4.15a Média numérica; 4.15b Média Ponderal.	152
4.16	Distribuições de Massas Molares: 4.16a Branco; 4.16b Condição R5.	153

4.17	Distribuições de Massas Molares: 4.17a Condição R1; 4.17b Condição R2. . . . .	154
4.18	Distribuições de Massas Molares: 4.18a Condição R3; 4.18b Condição R4. . . . .	155
4.19	Testes de aquecimento e resfriamento com sucessivas perturbações do tipo degrau: 4.19a Reator 1; 4.19b Reator 2. . . . .	156
4.20	Teste de aquecimento com única perturbação do tipo degrau. . . . .	157
4.21	Perfis de temperatura e conversão no teste de perda de calor para o ambiente. . . . .	158
4.22	Resultados de concentração de octanol para o meio com solvente . . .	160
4.23	Resultados para reação em sistema contínuo na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.23a Conversões; 4.23b Temperaturas. . . . .	161
4.24	Resultados para as massas molares do primeiro reator na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.24a $\bar{M}_n$ ; 4.24b $\bar{M}_w$ . . .	162
4.25	Resultados para as massas molares do segundo reator na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.25a $\bar{M}_n$ ; 4.25b $\bar{M}_w$ . . .	163
4.26	Resultados para a concentração de octanol em sistema contínuo na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.26a Reator 1; 4.26b Reator 2. . . . .	164
4.27	Resultados para reação em sistema contínuo na temperatura de 130 °C para diferentes taxas de agitação: 4.27a Conversões; 4.27b Temperaturas. . . . .	166
4.28	Resultados para as massas molares do primeiro reator na temperatura de 130 °C para diferentes taxas de agitação: 4.28a $\bar{M}_n$ ; 4.28b $\bar{M}_w$ . . .	167
4.29	Resultados para as massas molares do segundo reator na temperatura de 130 °C para diferentes taxas de agitação: 4.29a $\bar{M}_n$ ; 4.29b $\bar{M}_w$ . . .	168
4.30	Resultados para a concentração de octanol em sistema contínuo nas temperaturas de 130 °C e 110 °C e elevada taxa de agitação: 4.30a Reator 1; 4.30b Reator 2. . . . .	169
4.31	Resultados para reação em sistema contínuo na temperatura de 120 °C para diferentes taxas de agitação: 4.31a Conversões; 4.31b Temperaturas. . . . .	170
4.32	Resultados para as massas molares do primeiro reator na temperatura de 120 °C para diferentes taxas de agitação: 4.32a $\bar{M}_n$ ; 4.32b $\bar{M}_w$ . . .	171
4.33	Resultados para as massas molares do segundo reator na temperatura de 120 °C para diferentes taxas de agitação: 4.33a $\bar{M}_n$ ; 4.33b $\bar{M}_w$ . . .	172

5.1	Esquema de reações de ligação cruzada inter e intramoleculares. Adaptado de AGUIAR (2013) . . . . .	176
5.2	Etapa de propagação para o mecanismo de copolimerização: 5.2a Radicais $P_{i,j}$ ; 5.2b Radicais $Q_{i,j}$ . . . . .	179
5.3	Etapas de terminação de cadeia por combinação . . . . .	180
5.4	Incorporação de radicais na insaturação terminal das cadeias dormentes	181
5.5	Dados experimentais e predições do modelo matemático para a polimerização térmica do estireno: 5.5a Conversão; 5.5b Massas molares médias. . . . .	199
5.6	Resultados do procedimento de estimação para a polimerização térmica do estireno: 5.6a Índice de Polidispersão; 5.6b Região de confiança dos parâmetros. . . . .	200
5.7	Resultados do procedimento de estimação para a reação R1: 5.7a Conversão; 5.7b $\bar{M}_n$ ; 5.7c $\bar{M}_w$ e 5.7d Índice de Polidispersão. . . . .	202
5.8	Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R1. . . . .	202
5.9	Resultados das massas molares para reações com e sem DVB: 5.9a $\bar{M}_n$ e 5.9b $\bar{M}_w$ . . . . .	203
5.10	Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R2. . . . .	204
5.11	Resultados do procedimento de estimação para a reação R2: 5.11a Conversão; 5.11b $\bar{M}_n$ ; 5.11c $\bar{M}_w$ e 5.11d Índice de Polidispersão. . . . .	205
5.12	Resultados das massas molares para reações com e sem DVB: 5.12a $\bar{M}_n$ e 5.12b $\bar{M}_w$ . . . . .	206
5.13	Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R3. . . . .	207
5.14	Resultados do procedimento de estimação para a reação R3: 5.14a Conversão; 5.14b $\bar{M}_n$ ; 5.14c $\bar{M}_w$ e 5.14d Índice de Polidispersão. . . . .	208
5.15	Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R4. . . . .	210
5.16	Resultados do procedimento de estimação para a reação R4: 5.16a Conversão; 5.16b $\bar{M}_n$ ; 5.16c $\bar{M}_w$ e 5.16d Índice de Polidispersão. . . . .	210
6.1	Esquema de um reator tanque com troca de material com zona estagnada . . . . .	220
6.2	Esquema de um tanques em série com refluxo . . . . .	228
6.3	Dados experimentais e predições do modelo matemático para as DTRs em experimento com solvente: 6.3a Reator 1; 6.3b Reator 2. . . . .	238
6.4	Região de confiança dos parâmetros estimados para o experimento com solvente. . . . .	239
6.5	Perfis de temperatura experimentais e preditos para a reação R1: 6.5a Reator 1; 6.5b Reator 2. . . . .	241

6.6	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para a conversão dos reatores na reação R1. . . . .	242
6.7	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para as massas molares médias para a reação R1: 6.7a Reator 1; 6.7b Reator 2. . . .	242
6.8	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para o índice de polidispersão para a reação R1: 6.8a Reator 1; 6.8b Reator 2. . . .	243
6.9	Dados experimentais e predições do modelo matemático M1 para as DTRs da reação R1: 6.9a Reator 1; 6.9b Reator 2. . . . .	243
6.10	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para a conversão dos reatores na reação R1. . . . .	244
6.11	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para as massas molares médias para a reação R1: 6.11a Reator 1; 6.11b Reator 2. . .	244
6.12	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para o índice de polidispersão para a reação R1: 6.12a Reator 1; 6.12b Reator 2. . . .	245
6.13	Dados experimentais e predições do modelo matemático M4 para as DTRs da reação R1: 6.13a Reator 1; 6.13b Reator 2. . . . .	245
6.14	Região de confiança dos parâmetros estimados do modelo M4 com os dados da reação R1: Concentração de impurezas inicial nos reatores e na alimentação. . . . .	246
6.15	Região de confiança dos parâmetros estimados do modelo M4 com os dados da reação R1: Tempos de residência dos compartimentos no primeiro reator (6.15a) e no segundo reator (6.15b). . . . .	246
6.16	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para a conversão dos reatores na reação R2. . . . .	248
6.17	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para as massas molares médias para a reação R2: 6.17a Reator 1; 6.17b Reator 2. . .	249
6.18	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para o índice de polidispersão para a reação R2: 6.18a Reator 1; 6.18b Reator 2. . . .	249
6.19	Dados experimentais e predições do modelo matemático M1 para as DTRs da reação R2: 6.19a Reator 1; 6.19b Reator 2. . . . .	250
6.20	Perfis experimentais e simulados com o modelo M2 para a conversão dos reatores na reação R2. . . . .	250
6.21	Perfis experimentais e simulados com o modelo M2 para as massas molares médias para a reação R2: 6.21a Reator 1; 6.21b Reator 2. . .	251
6.22	Perfis experimentais e simulados com o modelo M2 para o índice de polidispersão para a reação R2: 6.22a Reator 1; 6.22b Reator 2. . . .	251
6.23	Dados experimentais e predições do modelo matemático M2 para as DTRs da reação R2: 6.23a Reator 1; 6.23b Reator 2. . . . .	252

6.24	Região de confiança dos parâmetros estimados do modelo M2 com os dados da reação R2: Concentrações de impurezas (6.24a) e parâmetros de decaimento dos volumes dos reatores (6.24b). . . . .	252
6.25	Perfis de temperatura experimentais e preditos para a reação R3: 6.25a Reator 1; 6.25b Reator 2. . . . .	254
6.26	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para a conversão dos reatores na reação R3. . . . .	255
6.27	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para as massas molares médias para a reação R3: 6.27a Reator 1; 6.27b Reator 2. . .	255
6.28	Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para o índice de polidispersão para a reação R3: 6.28a Reator 1; 6.28b Reator 2. . . .	256
6.29	Dados experimentais e predições do modelo matemático M1 para as DTRs da reação R3: 6.29a Reator 1; 6.29b Reator 2. . . . .	256
6.30	Perfis experimentais e simulados com o modelo M3 para a conversão dos reatores na reação R3. . . . .	257
6.31	Perfis experimentais e simulados com o modelo M3 para as massas molares médias para a reação R3: 6.31a Reator 1; 6.31b Reator 2. . .	257
6.32	Perfis experimentais e simulados com o modelo M3 para o índice de polidispersão para a reação R3: 6.32a Reator 1; 6.32b Reator 2. . . .	258
6.33	Dados experimentais e predições do modelo matemático M3 para as DTRs da reação R3: 6.33a Reator 1; 6.33b Reator 2. . . . .	258
6.34	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para a conversão dos reatores na reação R3. . . . .	260
6.35	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para as massas molares médias para a reação R3: 6.35a Reator 1; 6.35b Reator 2. . .	261
6.36	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para o índice de polidispersão para a reação R3: 6.36a Reator 1; 6.36b Reator 2. . . .	261
6.37	Dados experimentais e predições do modelo matemático M4 para as DTRs da reação R3: 6.37a Reator 1; 6.37b Reator 2. . . . .	262
6.38	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para a conversão dos reatores na reação R4. . . . .	263
6.39	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para as massas molares médias para a reação R4: 6.39a Reator 1; 6.39b Reator 2. . .	264
6.40	Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para o índice de polidispersão para a reação R4: 6.40a Reator 1; 6.40b Reator 2. . . .	265
6.41	Perfis experimentais e simulados com os modelos M1 e M4 para as conversões da reação R4: 6.41a Reator 1; 6.41b Reator 2. . . . .	265

7.1	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as conversões no experimento R1: 7.1a Reator 1; 7.1b Reator 2. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$ mol/l. . . . .	278
7.2	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as conversões no experimento R2: 7.1a Reator 1; 7.1b Reator 2. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$ mol/l. . . . .	279
7.3	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R1: 7.3a $\overline{M}_n$ no primeiro reator; 7.3b $\overline{M}_n$ no segundo reator; 7.3c $\overline{M}_w$ no primeiro reator e 7.3d $\overline{M}_w$ no segundo reator. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$ mol/l. . . . .	280
7.4	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R2: 7.4a $\overline{M}_n$ no primeiro reator; 7.4b $\overline{M}_n$ no segundo reator; 7.4c $\overline{M}_w$ no primeiro reator e 7.4d $\overline{M}_w$ no segundo reator. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$ mol/l. . . . .	281
7.5	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as conversões no experimento R3: 7.5a Reator 1; 7.5b Reator 2. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$ mol/l. . . . .	282
7.6	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as conversões no experimento R4: 7.6a Reator 1; 7.6b Reator 2. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$ mol/l. . . . .	282
7.7	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R3: 7.7a $\overline{M}_n$ no primeiro reator; 7.7b $\overline{M}_n$ no segundo reator; 7.7c $\overline{M}_w$ no primeiro reator e 7.7d $\overline{M}_w$ no segundo reator. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,0$ mol/l. . . . .	283
7.8	Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R4: 7.8a $\overline{M}_n$ no primeiro reator; 7.8b $\overline{M}_n$ no segundo reator; 7.8c $\overline{M}_w$ no primeiro reator e 7.8d $\overline{M}_w$ no segundo reator. Parâmetros: $\tau_{R1} = 0,9$ ; $\tau_{R2} = 1,5$ ; $C_{zf} = C_{z0} = 0,0$ mol/l. . . . .	284
A.1	Detalhamento do sistema de agitação do primeiro reator: A.1a Dimensões características do impelidor do tipo pá; A.1b Arranjo dos impelidores. . . . .	313
A.2	Dimensões características do impelidor do tipo âncora. . . . .	314

# Lista de Tabelas

3.1	Faixas dos parâmetros físico-químicos para sistemas reais de polimerização via radicais livres em solução (MELO <i>et al.</i> , 2001a) . . . . .	92
4.1	Condições experimentais para as reações de copolimerização em sistema batelada . . . . .	129
4.2	Planejamento experimental para as reações em sistema batelada . . .	130
4.3	Condições experimentais para as reações de copolimerização em sistema contínuo . . . . .	131
4.4	Planejamento experimental para as reações em sistema contínuo . . .	134
4.5	Condições operacionais aplicadas na cromatografia gasosa (GOMES, 2013) . . . . .	142
5.1	Parâmetros para a Homopolimerização de Estireno em Etilbenzeno iniciada por TBEC . . . . .	190
5.2	Parâmetros utilizados para descrição do efeito gel . . . . .	192
5.3	Resultados da estimação de parâmetros para diferentes condições experimentais . . . . .	198
5.4	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da polimerização térmica . . . . .	198
5.5	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da polimerização térmica . . . . .	201
5.6	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R1 . . . . .	201
5.7	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da reação R1 . . . . .	203
5.8	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R2 . . . . .	204
5.9	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da reação R2 . . . . .	206
5.10	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R3 . . . . .	207

5.11	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da reação R3 . . . . .	209
5.12	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R4 . . . . .	209
6.1	Propriedades Termodinâmicas e Parâmetros para o Modelo de Transferência de Calor . . . . .	236
6.2	Planejamento experimental para as reações em sistema contínuo . . .	237
6.3	Resultados da estimação de parâmetros para diferentes condições experimentais no sistema contínuo: . . . . .	237
6.4	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados do experimento com solvente . . . . .	238
6.5	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados do experimento com solvente . . . . .	239
6.6	Resultados da estimação de parâmetros para os dados experimentais da reação R1 . . . . .	239
6.7	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados experimentais da reação R1 . . . . .	240
6.8	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R1 e modelo M1 . . . . .	240
6.9	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R1 e modelo M4 . . . . .	241
6.10	Resultados da estimação de parâmetros para os dados experimentais da reação R2 . . . . .	247
6.11	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados experimentais da reação R2 . . . . .	247
6.12	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R2 e modelo M1 . . . . .	247
6.13	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R2 e modelo M2 . . . . .	248
6.14	Resultados da estimação de parâmetros para os dados experimentais da reação R3 . . . . .	253
6.15	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados experimentais da reação R3 . . . . .	253
6.16	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R3 e modelo M3 . . . . .	254
6.17	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados do experimento R3 e modelo M4 . . . . .	259

6.18	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R3 e modelo M4 . . . . .	259
6.19	Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados do experimento R4 . . . . .	262
6.20	Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R4 e modelo M4 . . . . .	263
A.1	Número de Reynolds para as reações em sistema contínuo . . . . .	315
A.2	Estimativas para o trabalho de eixo para as reações em sistema contínuo	316

# Lista de Símbolos

$A$	Parâmetro relativo à concentração de iniciador na alimentação, p. 87
$A_{k,i}$	Matriz das derivadas de primeira ordem dos polinômios de Lagrange, p. 97
$B_1$	Parâmetro relativo à capacidade de troca térmica, p. 87
$C_s$	Concentração molar de solvente, p. 80
$C_{pol}$	Concentração mássica de polímero, p. 80
$C_{sF}$	Concentração molar de solvente na alimentação, p. 80
$C_p$	Capacidade calorífica, p. 74
$D$	Parâmetro relativo ao tempo de residência médio, p. 87
$F_{obj}$	Função objetivo, p. 194
$G$	Parâmetro relativo à medida de exotermicidade da reação, p. 87
$H$	Entalpia intensiva, p. 74
$H^\circ$	Entalpia intensiva de formação no estado padrão, p. 74
$H_F$	Entalpia intensiva na entrada do reator, p. 74
$I$	Molécula de iniciador, p. 78
$I_F$	Concentração molar de iniciador na alimentação, p. 80
$K'_t$	Constante cinética específica da etapa de terminação na ausência de efeito-gel, p. 90
$K_1$	Constante cinética específica da etapa de iniciação de cadeia, p. 78

$K_d$	Constante cinética específica da etapa de decomposição do iniciador, p. 78
$K_p$	Constante cinética específica da etapa de propagação de cadeia, p. 78
$K_{d0}$	Fator pré-exponencial da taxa específica de decomposição do iniciador, p. 80
$K_{dm}$	Constante cinética específica da etapa de iniciação térmica, p. 178
$K_{dpij}$	Constante cinética específica da etapa de reincorporação do radical $i$ com o cadeia dormente $j$ , p. 178
$K_{p0}$	Fator pré-exponencial da taxa específica de propagação, p. 80
$K_{pij}$	Constante cinética específica da etapa de propagação para o radical $i$ com monômero $j$ , p. 178
$K_{tcij}$	Constante cinética específica da etapa de terminação por combinação do radical $i$ com o radical $j$ , p. 178
$K_{tc}$	Constante cinética específica da etapa de terminação por combinação, p. 78
$K_{tc}$	Constante cinética específica de terminação por combinação, p. 81
$K_{tdij}$	Constante cinética específica da etapa de terminação por desproporcionamento do radical $i$ com o radical $j$ , p. 178
$K_{td}$	Constante cinética específica da etapa de terminação por desproporcionamento, p. 78
$K_{td}$	Constante cinética específica de terminação por desproporcionamento, p. 81
$K_{tmi j}$	Constante cinética específica da etapa de transferência de cadeia do radical $i$ para o monômero $j$ , p. 178
$K_{tzi}$	Constante cinética específica da etapa de transferência de cadeia do radical $i$ para a impureza Z, p. 178
$Kr_i$	Constante cinética específica da etapa de iniciação de cadeia para o monômero do tipo $i$ , p. 178

$M$	Molécula de monômero, p. 78
$M_1$	Molécula de monômero do tipo 1, p. 178
$M_2$	Molécula de monômero do tipo 2, p. 178
$M_F$	Concentração molar de monômero na alimentação, p. 80
$M_i$	Massa molar do componente $i$ , p. 83
$NE$	Número de experimentos, p. 194
$NP$	Número de parâmetros, p. 196
$NY$	Número de variáveis dependentes, p. 194
$N^{V,F}$	Distribuição de tempos de residência na entrada do reator, p. 68
$N^{V,O}$	Distribuição de tempos de residência na saída do reator, p. 68
$N^{V,R}$	Distribuição de tempos de residência dentro do reator, p. 68
$P$	Molécula de polímero vivo, p. 78
$P_{i,j}$	Molécula de polímero vivo contendo $i$ meros do tipo 1 e $j$ meros do tipo 2 incorporando meros do tipo 1, p. 178
$Q_F$	Vazão volumétrica na entrada, p. 68
$Q_O$	Vazão volumétrica na saída, p. 68
$Q_{i,j}$	Molécula de polímero vivo contendo $i$ meros do tipo 1 e $j$ meros do tipo 2 incorporando meros do tipo 2, p. 178
$R^*$	Molécula de radical livre, p. 78
$R_\psi$	Termo de geração ou consumo da propriedade extensiva genérica, p. 71
$T$	Temperatura do reator, p. 74
$T_F$	Temperatura na entrada do reator, p. 75
$T_a$	Temperatura do ambiente, p. 75
$T_{gi}$	Temperatura de transição vítrea, p. 191
$UA$	Coeficiente global de transferência de calor, p. 75

$V$	Volume do reator, p. 68
$W_i$	Pesos da quadratura de Gauss-Radau, p. 99
$Z$	Molécula de impureza, p. 178
$[I]$	Concentração molar de iniciador no reator, p. 80
$[M]$	Concentração molar de monômero no reator, p. 80
$[P]$	Concentração total de polímero vivo, p. 80
$\overline{[I]}$	Concentração molar média de iniciador no reator, p. 80
$\overline{[M]}$	Concentração molar média de monômero no reator, p. 80
$\mathbb{R}_\psi$	Taxa global de micromistura associada a propriedade extensiva genérica, p. 72
$\mathcal{N}^{V,R}$	Distribuição de tempos de residência adimensional, p. 86
$\mathcal{R}$	Taxa local de reação química, p. 72
$\mathcal{R}_i$	Taxa local de consumo de iniciador, p. 80
$\mathcal{R}_m$	Taxa local de consumo de monômero, p. 80
$\overline{\mathcal{R}}$	Taxa média de reação química no reator, p. 73
$R_{T(k)}^{(j,N+1)}$	Momentos da distribuição de temperaturas, p. 99
$R_{\mathcal{N}(k)}^{(j,N+1)}$	Momentos da distribuição de tempos de residência dos elementos fluidos, p. 99
$R_{m(k)}^{(j,N+1)}$	Momentos da distribuição de concentrações de monômero, p. 99
$R_{y(k)}^{(j,N+1)}$	Momentos da distribuição de concentrações de iniciador, p. 99
$Res_{\mathcal{N}}^{(j,N+1)}$	Função residual para o balanço populacional dos elementos fluidos, p. 97
$Res_T^{(j,N+1)}$	Função residual para o balanço populacional de energia, p. 97
$Res_m^{(j,N+1)}$	Função residual para o balanço populacional do monômero, p. 97
$Res_y^{(j,N+1)}$	Função residual para o balanço populacional do iniciador, p. 97

$R_i$	Taxa local reparametrizada de iniciação, p. 88
$R_m$	Taxa local reparametrizada de polimerização, p. 88
$\bar{C}_p$	Concentração mássica média de polímero, p. 80
$\bar{M}_m$	Massa molar do monômero, p. 85
$\bar{M}_s$	Massa molar do solvente, p. 85
$\bar{R}_\psi$	Taxa média genérica de consumo ou geração da propriedade $\psi$ , p. 72
$\bar{T}$	Temperatura média no reator, p. 75
$\bar{R}_i$	Taxa média reparametrizada de iniciação, p. 89
$\bar{R}_m$	Taxa local reparametrizada de polimerização, p. 89
$\bar{m}$	Concentração média de monômero adimensional, p. 86
$\bar{y}$	Concentração média de iniciador adimensional, p. 86
$b_c$	Parâmetro de micromistura associado ao balanço de massa, p. 73
$b_h$	Parâmetro térmico de micromistura, p. 75
$b_\psi$	Parâmetro de micromistura associado a propriedade extensiva genérica, p. 72
$f$	Fator de eficiência do iniciador, p. 81
$g$	Parâmetro do efeito-gel, p. 90
$h$	Entalpia extensiva, p. 74
$h^{V,R}$	Termo de geração ou consumo de elementos fluidos, p. 68
$k_h$	Parâmetro térmico de micromistura adimensional, p. 87
$k_m$	Parâmetro mássico de micromistura adimensional, p. 87
$l_k^j(\eta)$	$k$ -ésimo polinômio interpolador de Lagrange em $\eta$ no elemento finito $j$ , p. 96
$m$	Concentração local de monômero adimensional, p. 86
$n$	Quantidade de matéria, p. 74

$r_{tij}$	Razão de reatividade da etapa de propagação, p. 182
$t$	Tempo cronológico, p. 68
$t_{GL}$	Distribuição t-Student, p. 197
$v_{\xi_i,R}$	Velocidade no espaço de coordenadas internas, p. 68
$y$	Concentração local de iniciador adimensional, p. 86
$\mathbf{B}$	Matriz de sensibilidade, p. 196
$\mathbf{C}$	Distribuição de concentrações de espécies químicas no reator, p. 73
$\mathbf{C}_F$	Concentração de espécies químicas na alimentação do reator, p. 73
$\bar{\mathbf{C}}$	Concentração média de espécies químicas no reator, p. 73
$\mathbf{V}_y$	Matriz de covariância experimental, p. 194
$\mathbf{V}_z$	Matriz de covariância dos desvios de $\mathbf{z}$ , p. 194
$\mathbf{V}_\theta$	Matriz de covariância das incertezas paramétricas, p. 196
$\theta$	Vetor de parâmetros do modelo, p. 195
$\hat{\mathbf{V}}_y$	Matriz de incertezas de predição, p. 197
$\mathbf{y}^m$	Vetor de variáveis independentes preditas, p. 194
$\mathbf{y}^e$	Vetor de variáveis independentes medidas, p. 194
$\mathbf{z}$	Vetor de variáveis dependentes e independentes, p. 194

# Lista de Símbolos Gregos

$\Delta E_1$	Parâmetro relativo à energia de ativação da polimerização, p. 79
$\Delta E_2$	Parâmetro relativo à energia de ativação de composição do iniciador, p. 79
$\Delta E_d$	Energia de ativação da etapa de decomposição do iniciador, p. 73
$\Delta E_p$	Energia de ativação da etapa de propagação, p. 73
$\Delta H_p$	Entalpia da reação de polimerização, p. 73
$\Gamma$	Molécula de polímero dormente, p. 71
$\Gamma_{i,j}$	Molécula de polímero dormente contendo $i$ meros do tipo 1 $j$ meros do tipo 2, p. 139
$\Lambda$	Magnitude do efeito-gel, p. 82
$\alpha$	Fração volumétrica de monômero na alimentação, p. 73
$\alpha_i$	Coefficiente de expansão térmica, p. 144
$\beta$	Coefficiente global de transferência de calor adimensional, p. 79
$\chi_{GL}^2$	Distribuição Chi-Quadrado, p. 149
$\eta$	Variável normalizada para $\theta$ no método dos elementos finitos, p. 88
$\gamma_{k,l}$	Momentos da distribuição de tamanhos de cadeia com incorporação de meros do tipo 2, p. 140
$\lambda_{k,l}$	Momentos da distribuição de tamanhos de cadeia do polímero dormente, p. 140
$\xi$	Vetor de coordenadas internas, p. 60

$\nu$	fracção volumétrica, p. 67
$\bar{\psi}$	Propriedade média genérica, p. 65
$\bar{\psi}_O$	Propriedade média genérica avaliada na saída do reator, p. 65
$\bar{\tau}$	Tempo de residência médio, p. 62
$\pi_{k,l}$	Momentos da distribuição de tamanhos de cadeia com incorporação de meros do tipo 1, p. 140
$\psi$	Distribuição da propriedade extensiva genérica dentro do reator, p. 64
$\psi_F$	Distribuição da propriedade extensiva genérica na entrada do reator, p. 64
$\psi_O$	Distribuição da propriedade extensiva genérica na saída do reator, p. 64
$\psi_{i,j}$	Fator de eficiência relativa da etapa de hetero-terminação, p. 139
$\rho$	Massa específica, p. 67
$\sigma^2$	Variância, p. 147
$\tau$	Tempo de residência, p. 61
$\theta$	Tempo de residência adimensional, p. 78
$\varepsilon$	fator de contração volumétrica, p. 76
$\vartheta_i$	Volume parcial do componente i, p. 75
$\xi$	Tempo adimensional, p. 78

# Lista de Abreviaturas

CFD	Dinâmica dos Fluidos Computacional, p. 35
CR	Coalescência-Redispersão, p. 25
CSTR	Reator Contínuo do Tipo Tanque Agitado, p. 13
DCC	Distribuição de Composição do Copolímero, p. 56
DTR	Distribuição de Tempos de Residência, p. 14
DVB	Divinilbenzeno, p. 66
EPS	Poliestireno Expandido, p. 10
HB	Ponto de bifurcação de Hopf, p. 105
HCSTR	Reator Tanque Contínuo Agitado Homogêneo, p. 56
HIPS	Poliestireno de Alto Impacto, p. 10
IDD	Imersão-Deformação-Difusão, p. 33
ITM	Interação por Transferência com a Média, p. 25
LP	Ponto limite, p. 105
PDF	Função de Densidade de Probabilidades, p. 37
PD	Ponto de bifurcação de duplicação de período, p. 105
PEAD	Poli(etileno) de Alta Densidade, p. 1
PEBD	Poli(etileno) de Baixa Densidade, p. 1
PET	Poli(tereftalato de etileno), p. 2
PFR	Reator de Escoamento Empistonado, p. 13
PP	Poli(propileno), p. 1

PS	Poli(estireno), p. 1
PVC	Poli(cloreto de vinila), p. 1
SCSTR	Reator Tanque Contínuo Agitado Completamente Segregado, p. 56
STR	Reator do Tipo Tanque Agitado, p. 17

# Capítulo 1

## Introdução

*“Yet who would have thought the old man  
to have had so much blood in him?”*

William Shakespeare

**Resumo:** Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução desta tese de doutorado, assim como os fatores que motivam a realização do presente estudo. Apresentam-se, também, os principais objetivos que norteiam este trabalho.

### 1.1 Comentários Preliminares

Plásticos (ou mais formalmente polímeros) são materiais de alta massa molar usados em muitas aplicações distintas, como na construção civil, confecção de embalagens, no transporte, fabricação de eletrônicos e eletrodomésticos, *etc.* Plásticos são geralmente classificados como termoplásticos, resinas termofixas e plásticos de engenharia. Os termoplásticos compreendem materiais que fundem reversivelmente quando aquecidos e resfriados, permitindo a moldagem e apresentando fluidez (KIPARISSIDES, 1996). Estes materiais são produzidos comercialmente em grandes volumes e incluem polímeros tais como poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(etileno) de baixa e alta densidade (PEBD e PEAD), poli(propileno) (PP), poli(estireno) (PS), *etc.* Por outro lado, as resinas termofixas endurecem irreversivelmente por meio de reações químicas de reticulação e, por conseguinte, não podem ser novamente fundidas. Termofixos abrangem resinas fenólicas, resinas amínicas, epóxidos, resinas alquídicas, poliésteres insaturados, poliuretanos, *etc.* Finalmente, os plásticos de engenharia são termoplásticos que, em geral, apresentam propriedades mecânicas diferenciadas (muito maiores) em comparação com as demais resinas plásticas. Como exemplos de plásticos de engenharia, podem ser citados o poli(tereftalato de etileno)

(PET), as poliamidas, os policarbonatos, as polissulfonas, dentre outros (KIPARISIDES, 1996).

Materiais poliméricos podem ser encontrados em ampla variedade de produtos, de maneira que desempenham papel fundamental na vida moderna. A versatilidade destes materiais em termos das propriedades de uso final se deve à variedade e complexidade da microestrutura das cadeias poliméricas. Por sua vez, essa microestrutura é determinada pelas características moleculares e morfológicas do polímero, o modo pelo qual o polímero é processado e os aditivos usados para composição do produto final. As principais características do polímero incluem a composição química, a distribuição das sequências de monômero, as distribuições de massas molares, a arquitetura molecular do polímero, a configuração da cadeia e a morfologia do material (ASUA, 2007). As características moleculares e morfológicas do polímero dependem da formulação (monômeros, catalisadores, iniciadores, *etc*), do processo de polimerização (reator, técnica de polimerização) e das condições de processo (concentrações, temperatura, tempo de residência, *etc*).

A produção anual de polímeros sintéticos, estimada em 100 milhões de toneladas em 1990 e 170 milhões de toneladas no ano de 2000, excede atualmente 200 milhões de toneladas, em virtude da elevada demanda atual. Além disso, a produção de plásticos continua a crescer, apesar da crítica dos ambientalistas (HAMIELEC e TOBITA, 2005).

É importante salientar que todo material plástico, mesmo quando oriundo do pós-consumo, pode ser tratado como matéria-prima, visto que esses materiais são potencialmente recicláveis e reutilizáveis. No campo particular das embalagens e do reuso, os plásticos são imbatíveis, pois apresentam boa resistência mecânica e deformação elástica, quando comparados com a maior parte dos papéis, vidros e cerâmicas. Além disso, plásticos não se decompõem na prateleira, quando acondicionados em ambientes pouco agressivos, ao contrário das latas e dos papéis. Outro aspecto importante é que os processos que produzem plásticos, em geral, requerem relativamente pouca energia, em virtude das reações serem fortemente exotérmicas e gerarem parte da energia necessária para a planta industrial. Adicionalmente, esses processos são pouco poluentes, ao contrário da indústria de latas, vidros e cerâmicas (grandes consumidoras de energia) e da indústria de papel (grande geradora de resíduos poluentes). Em outras palavras, a produção e o uso de plásticos é ambientalmente benéfica (MAGRINI *et al.*, 2012; PINTO, 2007). O destino apropriado aos resíduos de materiais poliméricos tornou-se, portanto, um aspecto urgente para a indústria, proporcionando áreas novas e desafiadoras de pesquisa e desenvolvimento de técnicas de reciclagem, reutilização e degradação. Os princípios técnicos da engenharia de reações poliméricas, sem dúvida, desempenham um papel significativo na solução de alguns destes problemas (HAMIELEC e TOBITA, 2005).

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 deslocamento de produtos com aumento irrelevante dos custos de transporte e consumo de combustíveis. Além disso, os plásticos podem ser usados 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 (MEYER e KEURENTJES, 2005). Isso pode ser creditado à existência de numerosos aspectos moleculares que influenciam as propriedades de aplicação final dos polímeros. Em outras palavras, polímeros devem ser classificados como materiais de desempenho, uma vez que o valor e a demanda do produto dependem usualmente do balanço de um amplo conjunto de variáveis que estão associadas às propriedades finais, tais como as temperaturas de transição, as características reológicas, as propriedades mecânicas, *etc* (LEIZA e PINTO, 2007).

Como discutido por ODIAN (2004), a síntese de polímeros pode ser feita por meio de dois mecanismos cinéticos básicos: (i) polimerização por adição, em que moléculas de monômero são individualmente adicionadas a uma cadeia de polímero, que cresce com a repetição da reação (por exemplo, polimerização por radicais-livres, iônica, transferência de grupo e Ziegler-Natta); e (ii) polimerização por condensação, em que as cadeias poliméricas em crescimento reagem entre si, resultando no aumento de tamanho aos saltos. Uma vez estabelecido o mecanismo cinético por meio do qual um determinado monômero produz um determinado polímero, vários são os processos e reatores possíveis para conduzir a reação. De acordo com o processo e o reator empregados, um mesmo monômero pode produzir polímeros com diferentes características finais. Os processos heterogêneos (polimerizações em emulsão ou suspensão) são usualmente conduzidos em reatores batelada ou semi-batelada, enquanto que os processos em massa e solução são conduzidos predominantemente em reatores contínuos (OLIVEIRA, 2012).

Os principais polímeros comerciais, como poli(etileno), poli(estireno) e poli(metacrilato de metila), por exemplo, são normalmente produzidos por polimerização de adição via radicais livres. Como essas reações apresentam natureza altamente exotérmica, elevadas energias de ativação e apreciável efeito gel, uma das dificuldades inerentes a esses processos é a dissipação de calor, sendo necessário cuidadoso controle de temperatura do reator (LEIZA e PINTO, 2007). 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 nos 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).

Portanto, a operação de reatores de polimerização pode ser bastante complexa devido a um amplo conjunto de razões. Em particular, as condições de operação devem assegurar que muitas propriedades distintas atinjam, simultaneamente, um conjunto de valores desejados após a polimerização, visto que a arquitetura de macromoléculas (por exemplo, a massa molar média, as distribuições de massas molares, de composição de copolímero, de comprimento de sequências de cadeias, de ramificação, estereorregularidade, *etc.*) depende não apenas da natureza química dos monômeros, do tipo de mecanismo de polimerização e o estado físico do sistema reação, mas também do tipo de configuração do reator.

De acordo com KIPARISSIDES (1996), a qualidade do produto polimérico constitui um aspecto muito mais complexo que nos processos reacionais convencionais, visto que as propriedades moleculares e morfológicas de um material polimérico influenciam fortemente as propriedades físicas, químicas, térmicas, reológicas e mecânicas, bem como as aplicações de uso final do material, como já discutido. O valor de mercado do polímero é depreciado se alguma das propriedades finais desejadas não é satisfatória. Melhorias de algumas das propriedades finais são geralmente obtidas com a depreciação simultânea de outras propriedades. Por exemplo, partículas de borracha são usualmente introduzidas nas matrizes poliméricas com o objetivo de aumentar a resistência ao impacto de resinas poliméricas. No entanto, isto normalmente causa a diminuição do módulo de flexão da mistura polimérica, que é frequentemente indesejável. Portanto, as condições ótimas de operação podem somente ser definidas em termos de uma relação de compromisso entre as inúmeras propriedades finais que são necessárias para uma aplicação específica (LEIZA e PINTO, 2007).

Em contrapartida, a operação de reatores contínuos de polimerização está sujeita à ocorrência de diferentes tipos de instabilidades que podem ser causadas por efeitos térmicos, viscosos, cinéticos ou associados às condições de mistura do meio, dentre outras razões. Por exemplo, o aumento da viscosidade do sistema com a conversão de monômero (ou deposição de polímero nas superfícies de troca térmica) pode causar uma redução significativa dos coeficientes de transferência de calor e, conseqüentemente, aumentar a temperatura do reator, conduzindo a sérios riscos de segurança. Portanto, a compreensão adequada dos fenômenos dinâmicos não-lineares associados a estes sistemas é de fundamental importância, uma vez que os esquemas de controle devem também incluir procedimentos de segurança muito rígidos, com o objetivo de garantir que a operação do processo não seja deslocada

para regiões de operação instável.

Neste contexto, 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 (MELO *et al.*, 2001a). FARR e ARIS (1986), em um dos artigos mais famosos sobre dinâmica não-linear em sistemas de engenharia química, apresentam uma metáfora em referência à personagem Lady Macbeth da obra de Shakespeare (conforme a citação que inicia este capítulo), em que chamam a atenção para a riqueza de fenômenos que os sistemas de reação, mesmo os relativamente simples, com cinética de primeira ordem irreversível podem apresentar, em particular em relação ao fenômeno de multiplicidade de estados estacionários. Quase 30 anos passados após a publicação deste artigo, pode-se afirmar que o “homem velho ainda possui muito sangue”, em referência particular aos reatores de polimerização do tipo tanque agitado.

Conforme já salientado, estes processos são conhecidos pelas elevadas exotermicidade (calores de reação da ordem de 100-200 kJ/gmol) e energias de ativação (na faixa de 10-30 kJ/gmol). Por esta razão, estes sistemas estão sujeitos a todos os tipos de instabilidades térmicas, visto que um pequeno aumento da temperatura do reator pode levar a um significativo aumento da taxa de reação (em virtude das elevadas energias de ativação) e, conseqüentemente, a um aumento elevado da taxa de liberação de calor (devido ao elevado calor de reação). Este mecanismo de realimentação térmica (conforme Figura 1.1) positiva pode causar o desenvolvimento de respostas oscilatórias complexas (tais como comportamento oscilatório autossustentado) em reatores contínuos de polimerização e condições de autoaceleração da taxa em reatores de polimerização em batelada (LEIZA e PINTO, 2007).

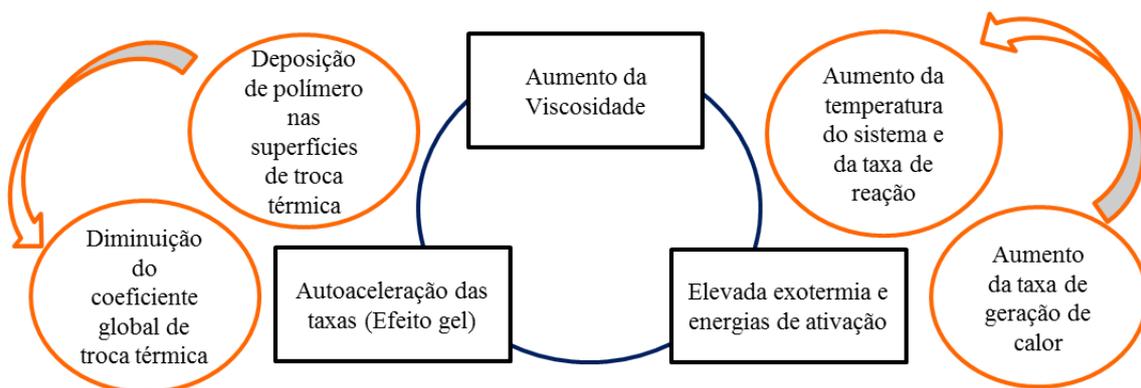


Figura 1.1: Mecanismo de realimentação térmica positiva: efeito gel e diminuição da troca térmica.

De acordo com HUTCHINSON e PENDILIS (2007), além de reduzir os mecanismos de transferência de calor, massa e quantidade de movimento no reator de polimerização, a viscosidade acentuada afeta a cinética de polimerização (diminuição

das taxas específicas de terminação e propagação, mais conhecidos como efeito gel e vítreo), o que resulta em novo mecanismo de retroalimentação térmica positiva. Isto ocorre porque o efeito gel provoca um aumento da taxa de polimerização, já que as taxas de terminação de cadeia são controladas por efeitos difusivos. A alta concentração de polímero pode restringir 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 realimentação positiva (PINTO, 1994).

Polímeros apresentam tendência para aderir na superfície do reator e, frequentemente, formam uma camada dura e crescente de material de elevada massa molar. Isto aumenta a diferença de temperaturas entre a parede do reator e o meio de polimerização. A deposição de polímero na parede do reator também resulta em mecanismo de realimentação térmica positiva. A auto aceleração da taxa de polimerização com a conversão torna a taxa de geração de calor bastante sensível a pequenas perturbações na temperatura do reator. No entanto, a deposição de polímero na camisa e a elevada viscosidade do meio reacional prejudicam os mecanismos de remoção de calor, resultando em novo aumento da geração de calor.

Outro mecanismo semelhante de realimentação ocorre devido à contração do volume reacional com o aumento da massa de polímero no meio (conforme Figura 1.2), que é usualmente mais denso 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 realimentação positiva. Esse efeito pode ser reduzido, quando a quantidade de monômero presente no sistema se esgota, ou se repetir indefinidamente, se houver aumento da disponibilidade de monômero por causa da alimentação (PINTO, 1994).

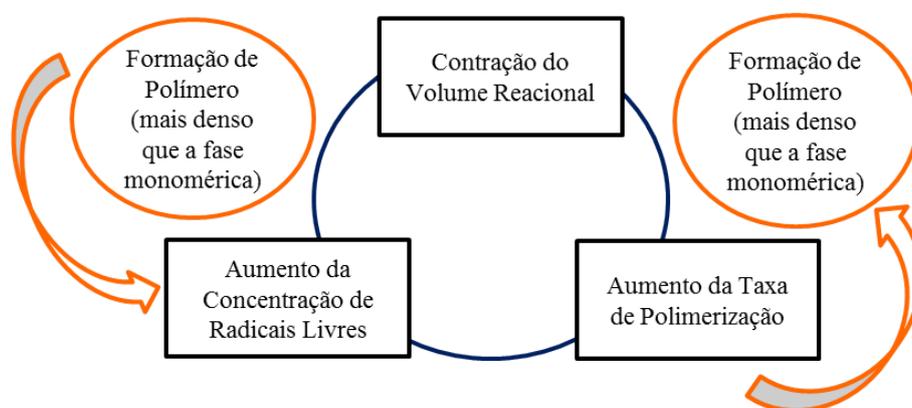


Figura 1.2: Mecanismo de realimentação positiva: contração volumétrica.

Portanto, os sistemas poliméricos estão sujeitos a efeitos não-lineares que resultam no aparecimento de instabilidades estáticas e dinâmicas no comportamento do reator. Conforme ressaltado, as instabilidades dinâmicas dão origem a oscilações de natureza periódica ou aperiódica das variáveis de estado do sistema, de modo que tais oscilações estão associadas aos mecanismos de realimentação térmica positiva, discutidos anteriormente. Instabilidades estáticas, por sua vez, 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 se varia um parâmetro operacional em um sistema contínuo. Isto ocorre em virtude do acoplamento termo-cinético nas taxas específicas expressas pela Lei de Arrhenius e das limitações difusionais, como o efeito-gel. Assim, a taxa de polimerização frequentemente exhibe o comportamento de auto aceleração, de modo que a equação de balanço de massa para o monômero apresenta, para certos valores do tempo de residência médio, múltiplos pontos de operação (estáveis e instáveis), frequentemente denominados como múltiplos estados estacionários (HUTCHINSON e PENDILIS, 2007).

Usualmente, a análise do comportamento estacionário de sistemas de polimerização apresenta múltiplos estados estacionários, que surgem devido aos fenômenos de ignição e extinção da taxa de polimerização. Os pontos de equilíbrio estáveis estão usualmente associados a elevadas e baixas conversões ou temperaturas, respectivamente. Na prática, o projeto do controlador, contudo, tem o objetivo de manter a operação do processo de polimerização em uma conversão ou temperatura intermediária, que está situada nas vizinhanças de um ponto de equilíbrio instável. A operação ao redor de um ponto de equilíbrio instável é porventura atraente, 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 do processo, em virtude da capacidade de resfriamento limitada e da alta viscosidade do sistema (REICHERT e MORITZ, 1989).

Logo, quando a remoção de calor ocorre apenas através das paredes do reator, aumenta-se o risco à segurança do processo, quando se efetuam polimerizações em condições em que a sensibilidade da taxa de geração de calor aos parâmetros de operação é acentuada. Nestes casos, um pequeno aumento na temperatura do sistema requer uma queda acentuada na temperatura de resfriamento para evitar a perda de controle da operação, considerando que existe um limite para a taxa de resposta do sistema de resfriamento. Portanto, a análise do comportamento dinâmico de sistemas de polimerização pode ser plenamente justificada, no sentido de que o mapeamento das regiões em que tais instabilidades ocorrem deve ser realizado para evitar a operação ao redor de soluções estacionárias estáveis (associadas a elevada ou baixa conversão) ou porventura de soluções oscilatórias estáveis, fazendo com que

o processo seja operado de forma estável (RODRIGUES, 2011).

A mistura constitui uma operação unitária elementar na engenharia química e seu efeito é especialmente importante no escalonamento de equipamentos que envolvem reações químicas. Para muitas reações conduzidas em escala de bancada, agitação adequada é facilmente disponível para garantir boa mistura. Em contrapartida, para unidades em escala comercial, os problemas de mistura são frequentemente encontrados e diversas vezes podem constituir graves problemas. Isto ocorre em virtude dos aspectos hidrodinâmicos encontrados nos vasos industriais, que são muito diferentes daqueles encontrados em unidades menores (como os de escala de bancada). O tempo de mistura é tipicamente maior, de modo que as especificações técnico-econômicas obtidas nos sistemas de bancada se tornam mais difíceis de alcançar na escala industrial para muitas reações. Portanto, a mistura se torna um aspecto crucial, em particular a mistura em micro-escala. Estudos intensivos acerca da micromistura são de grande importância para o projeto, otimização e ampliação de escala em reatores do tipo tanque agitado (CHENG *et al.*, 2012).

Em particular, 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 em sistemas de polimerização. 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 podem ser diretamente influenciadas por essas variações (REICHERT e MORITZ, 1989).

A mistura adequada dos reagentes constitui 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 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). Do ponto de vista de mistura, por sua vez, quanto maior a quantidade de diluente, parece mais razoável admitir a existência de elementos de fluido suspensos que interagem (no senso de transferência de massa) parcialmente entre si.

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, para uma distribuição de tempos de residência conhecida, o comportamento real esperado por um reator do tipo tanque contínuo agitado e as propriedades do polímero formado devem estar 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 e MORITZ, 1989). Portanto, os reatores de máxima micromistura e de fluido completamente segregado fornecem os limites superior e inferior do comportamento dinâmico do reator.

A classificação efetiva do estado de mistura do fluido depende de alguns fatores, tais como os coeficientes de difusão das espécies, a magnitude das taxas específicas de polimerização e o tempo de residência médio. Quando a viscosidade é elevada, o tempo de difusão é longo, quando comparado ao tempo de residência, em virtude dos baixos coeficientes de difusão e elevadas taxas de polimerização (etapas de propagação e terminação controladas por efeitos difusionais). Nestes casos, então, o fluido pode ser admitido como segregado (HUTCHINSON e PENDILIS, 2007). Nesse contexto, é importante salientar que as características de mistura do processo, tais como a distribuição de tempos de residência e o grau de micromistura, têm sido reportadas como principais aspectos que influenciam o desempenho dos reatores de polimerização e as propriedades do polímero formado (HAMIELEC e TOBITA, 2005).

Com o aumento da produção em volume das principais mercadorias poliméricas (PEBD, PEAD, PVC, PP e copolímeros de PS), tecnologias envolvendo reatores batelada em escala industrial (por exemplo, na produção do PVC em suspensão) e processos contínuos (como, por exemplo, a produção de PEBD em reatores de leito-fluidizado) estão sendo continuamente desenvolvidas (HAMIELEC e TOBITA, 2005; SCHNEIDERBAUER *et al.*, 2015). Diante deste cenário, esforços significativos têm sido feitos para o desenvolvimento de processos contínuos eficientes em tanques agitados (MELO *et al.*, 2001a; TOBITA, 2014). Nesse contexto, a fim de projetar e operar os reatores com sucesso, torna-se necessário desenvolver modelos matemáticos úteis, capazes de representar de forma adequada os complexos 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). Além disso, o desenvolvimento de modelos matemáticos abrangentes, capazes de prever a qualidade do polímero em termos das condições de operação do processo em um reator de polimerização, é fundamental para garantir eficiência e qualidade da produção,

permitindo a melhoria da operabilidade e economia da planta (KIPARISSIDES, 1996).

Conforme destacado por HAMIELEC e TOBITA (2005), por mais detalhado que seja o modelo de processo, as taxas de polimerização e as propriedades do polímero não podem ser controladas em tempo real sem a realimentação de dados a partir de sensores em linha. A variabilidade nos níveis de impureza nas correntes de alimentação afetam as taxas de polimerização, de modo que os parâmetros cinéticos de um modelo de processo devem ser ajustados periodicamente, permitindo a estimação adequada das variáveis de estado e o controle do processo.

## 1.2 Processos Contínuos de Polimerização de Estireno

O poliestireno é uma das resinas termoplásticas mais produzidas no mundo, sendo comercializado atualmente em três principais tipos: poliestireno cristal, poliestireno expandido (EPS) e poliestireno de alto impacto (HIPS). O poliestireno cristal e de alto impacto são frequentemente chamados de poliestireno sólido, denominação utilizada para diferenciar estes materiais do poliestireno expandido (CHEN, 2000).

Embora o termo cristal seja usado para descrever a clareza óptica do produto, o poliestireno cristal não é cristalino, mas completamente amorfo. Uma grande variedade de produtos é formada por moldagem à injeção, incluindo copos, utensílios de jantar, utilidades domésticas, brinquedos, embalagens de cosméticos, entre outros. As aplicações médicas incluem vários itens esterilizados por radiação ionizante (pipetas, placas de Petri, instrumentos). O poliestireno expandido, por sua vez, é utilizado para produzir vários produtos. Entre os produtos estão copos descartáveis, embalagens almofadadas e isolamento térmico usado na indústria de construção. Folhas de espuma extrusadas são convertidos por termoformagem em embalagens para ovos, carne e aves, bandejas e embalagens para *fast-food* (ODIAN, 2004).

No processo de poliestireno EPS, os grânulos de polímero são produzidos por polimerização em suspensão em reatores do tipo batelada, sendo em seguida, impregnados com um agente de expansão, como o pentano. O poliestireno sólido, por sua vez, é geralmente produzido por polimerização em massa ou solução em reatores contínuos. Neste caso, o processo contínuo é mais conveniente, em virtude das vantagens relacionadas à flexibilidade de produção, capacidade produtiva, custos de operação e investimento (CHEN, 2000). Conforme discutido por MOORE (1989), todos os processos em massa de poliestireno sólido devem ser considerados processos em solução. Como a polimerização em massa do estireno apresenta uma pequena quantidade de etilbenzeno residual, oriundo do processo de obtenção do próprio esti-

reno, todo processo contínuo de polimerização em massa é efetivamente um processo em solução.

O processo contínuo de polimerização em solução do estireno envolve tipicamente dois tipos de reatores: reatores do tipo tanque agitado e tubular com reciclo (reator *loop*). O reator do tipo tanque agitado constitui um típico exemplo de um reator de mistura completa, enquanto que os reatores tubulares com reciclo são reatores de mistura parcial. Por definição, os reatores tubulares com reciclo apresentam boa mistura na direção radial, porém a mistura é prejudicada na direção axial. Conforme discutido por CHEN (2000), os processos contínuos incluem uma etapa de pré-polimerização, conduzida em reatores do tipo tanque ou tubular com reciclo. Este aspecto confere flexibilidade nas transições de *grade*<sup>1</sup>, permitindo a estabilização de propriedades cruciais do poliestireno sólido. Por exemplo, no processo de poliestireno HIPS, a grafitização de estireno à borracha, inversão de fase e dimensionamento da partícula de borracha são usualmente realizadas no reator de pré-polimerização. O projeto dos reatores da etapa de pós-polimerização é o que diferencia as tecnologias existentes para os processos contínuos. Uma revisão completa destas tecnologias para polimerização em solução de estireno pode ser encontrada em CHEN (2000).

A Figura 1.3 ilustra um fluxograma de processo contínuo para polimerização de estireno da Union Carbide. Os processos de poliestireno HIPS e cristal são essencialmente os mesmos, diferindo somente em relação à linha de alimentação. A seção de polimerização é constituída por um reator CSTR no ponto de bolha do monômero, alinhado em série com quatro reatores de mistura idênticos. Cada reator da etapa de pós-polimerização é constituído por três módulos e dois feixes de tubo em cada módulo. Esta configuração permite boa transferência de calor e mistura para a solução polimérica com alta viscosidade. O fluido térmico remove calor do meio reacional com auxílio dos tubos, enquanto que a mistura é realizada pelo movimento da solução polimérica na superfície externa dos tubos. Este tipo de reator permite distribuição de tempos de residência uniforme e excelente controle de temperatura.

A iniciação da polimerização do estireno é essencialmente térmica, de modo que a conversão do estireno a poliestireno é controlada apenas pela temperatura de reação e o tempo de residência. Portanto, as condições reacionais do processo são fixadas de acordo com a massa molar desejada, enquanto o tempo de residência dos reatores é fixado de acordo com a taxa de produção desejada. O intervalo típico de temperaturas de reação é de 120 °C a 180 °C para reação exclusivamente térmica (MOORE, 1989). Quando um iniciador químico é adicionado, este intervalo pode diminuir até cerca de 90 °C. Iniciadores do tipo peróxido são geralmente utilizados para elevar a produção e melhorar as propriedades do polímero.

---

<sup>1</sup>*Grade* é o termo industrial usado para descrever um tipo comercial do produto polimérico

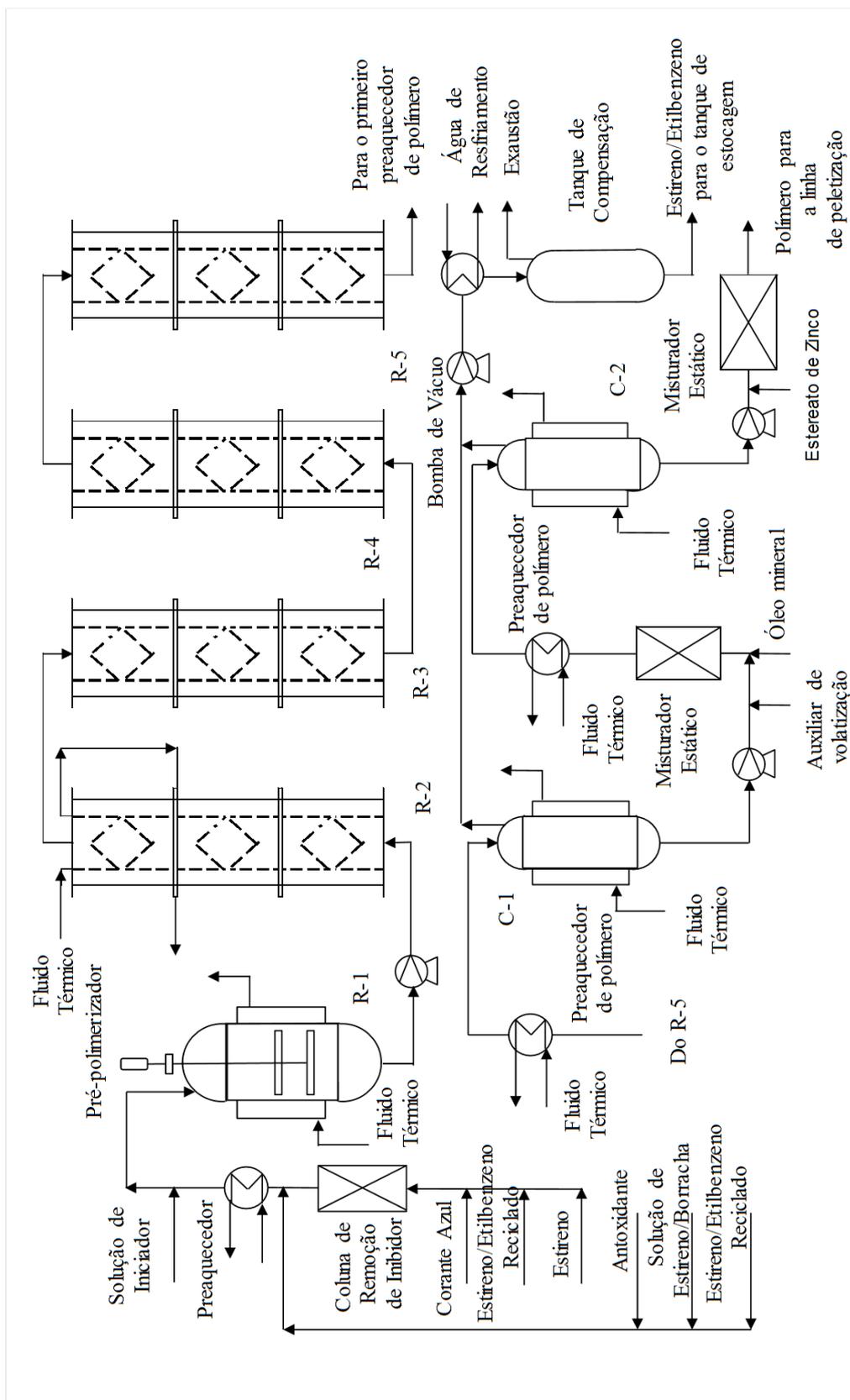


Figura 1.3: Fluxograma do processo contínuo de polimerização em solução para Poliestireno HIPS. Adaptado de CHEN (2000)

A quantidade de solvente utilizada (usualmente etilbenzeno) pode variar de 2 a 30% em massa. O solvente é utilizado primeiramente para controlar a viscosidade do meio reacional. A quantidade de solvente adicionada é determinada pelo ajuste entre os balanços de massa, para a taxa de produção e a massa molar média desejada, e o balanço de energia, para a capacidade de remoção de calor dos reatores. A função secundária do solvente é controlar as massas molares médias pela transferência de cadeia, embora agentes de transferência de cadeia sejam também utilizados, por serem mais efetivos no controle das massas molares (ODIAN, 2004).

Em virtude da iniciação térmica pronunciada do estireno, usualmente são adicionados inibidores durante a fabricação e estocagem do monômero. Portanto, antes da seção de reação, a corrente de alimentação de estireno passa por uma coluna de adsorção para a retirada dos inibidores que afetam a capacidade produtiva da planta, assim como o comportamento dinâmico e a estabilidade do processo (CHEN, 2000; PINTO e RAY, 1996).

A etapa de desvolatização é necessária antes da peletização (granulação) do polímero. Esta etapa consiste na remoção de voláteis da corrente proveniente da seção de reação, proporcionando a obtenção do polímero na sua forma de uso. A quantidade total de voláteis no grânulo é controlada pelo equilíbrio líquido-vapor e pela eficiência do equipamento. Evaporadores do tipo *flash* são os equipamentos mais simples e amplamente utilizados na desvolatização. Este processo é baseado na transferência de calor para aquecer a corrente proveniente da etapa de reação das temperaturas de 150-180 °C até as temperaturas em que o polímero fundido possa ser bombeado (220-260 °C). Os desvolatizadores operam a pressão reduzida, geralmente abaixo de 4kPa, para favorecer a remoção dos voláteis (MOORE, 1989). O critério utilizado para escolha do número de evaporadores é o conteúdo de sólidos existente na corrente proveniente da etapa de reação. Um único evaporador é adequado se o teor de sólidos é igual ou maior a 80% em massa. Dois evaporadores em série são geralmente necessários se o teor de sólidos é igual ou menor a 70% em massa (CHEN, 2000).

### 1.3 Objetivos

Os modelos do reator ideal de escoamento empistonado (PFR) e do reator ideal de mistura perfeita (CSTR) são dois modelos clássicos simples e usados amplamente para descrever sistemas em reatores tubulares e do tipo tanque agitados, respectivamente. No modelo PFR, admite-se que o campo de escoamento pode ser descrito por um escoamento empistonado; ou seja, um perfil de velocidades axial uniforme ao longo do diâmetro do tubo, sendo que as concentrações de reagente e produto variam ao longo do eixo axial do tubo. 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 e 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. No modelo CSTR, por sua vez, as concentrações são admitidas idênticas em qualquer ponto do vaso reacional. Em outras palavras, os efeitos de macro e micromistura apresentam eficiências infinitas (VIANNA e NICHELE, 2010).

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho consiste em avaliar os graus de macro e micromistura em uma unidade contínua de polimerização de estireno em escala de bancada, composta por dois reatores do tipo tanque agitados conectados em série. A metodologia geral deste trabalho é apresentada na Figura 1.4.

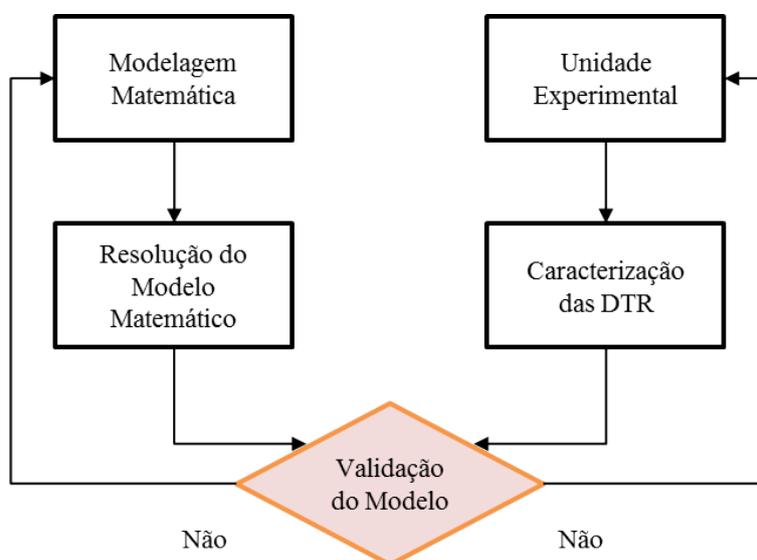


Figura 1.4: Fluxograma da metodologia proposta

Assim, inicialmente a modelagem matemática do sistema foi efetuada, levando em consideração a não-idealidade da mistura reacional. Portanto, foram propostos modelos matemáticos para descrever a influência de efeitos de macro (distribuição de tempos de residência - DTR) e micromistura nas variáveis operacionais e nas propriedades do polímero formado. Esquemas numéricos adequados foram propostos para possibilitar a resolução do modelo matemático no domínio do tempo, permitindo a obtenção das DTRs simuladas.

Paralelamente, experimentos usando injeção de traçador em perturbação degrau foram realizados para diagnosticar, caracterizar e permitir a aquisição de dados experimentais das distribuições de tempos de residência na saída dos dois reatores. O modelo e os dados experimentais constituem a base para implementação de uma metodologia de estimação dos parâmetros de macro e micromistura do reator, a partir dos experimentos de DTR realizados para o sistema, permitindo a validação experimental do modelo matemático proposto.

## 1.4 Organização do Texto

Este primeiro capítulo mostra a importância e relevância dos plásticos como materiais de engenharia, assim como apresenta os aspectos que motivam a realização deste trabalho, relacionado à investigação de efeitos de mistura sobre o comportamento dinâmico de reatores de polimerização em solução. Em seguida, no Capítulo 2 apresenta-se a revisão da literatura no campo da modelagem de sistemas de mistura imperfeita, assim como os principais trabalhos a respeito da influência de efeitos de mistura na análise dinâmica de reatores de polimerização. Neste capítulo, também são apresentados os principais trabalhos experimentais reportados na literatura a respeito da influência do grau de mistura do sistema sobre o comportamento dinâmico e estacionário de reatores.

No Capítulo 3, com base na literatura consultada, apresenta-se um modelo matemático detalhado, oriundo da abordagem do balanço populacional, capaz de descrever efeitos de micromistura em um reator contínuo do tipo tanque agitado, perfeitamente misturado no senso da macromistura. Neste capítulo, o modelo de micromistura é estendido para descrever um reator contínuo de polimerização via radicais livres em solução. Neste capítulo, apresentam-se ainda as abordagens numéricas apropriadas que foram empregadas neste trabalho para a resolução do modelo matemático proposto.

O modelo de mistura proposto no Capítulo 3 foi confrontado e validado por técnicas de estimação de parâmetros a partir de dados experimentais obtidos em uma unidade em escala de bancada. Para este propósito, a unidade experimental e as principais técnicas de operação do processo, usadas na etapa de aquisição de dados são apresentadas de forma detalhada no Capítulo 4. No Capítulo 5 desenvolve-se o modelo matemático para a cinética de copolimerização e valida-se o modelo experimentalmente a partir dos dados experimentais disponíveis. No Capítulo 6 apresenta-se uma análise das distribuições de tempos de residência com base nos dados experimentais obtidos e os modelos matemáticos propostos. No Capítulo 7 uma análise dos efeitos de macro e micromistura é efetuada, utilizando-se os dados experimentais disponíveis de conversão e massas molares médias e os modelos matemáticos propostos. Por fim, o Capítulo 8 apresenta as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

É importante salientar que as atividades referentes ao desenvolvimento deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) e no Laboratório de Engenharia de Polimerização (EngePol) do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luís Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (PEQ/COPPE), pertencente à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), com orientação dos professores José Carlos Costa

da Silva Pinto e Príamo Albuquerque Melo Jr. Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), beneficiando-se também de recursos associados a um projeto da Petrobrás para implantação de sistemas contínuos de polimerização.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

*“A man’s mind is stretched by a new idea  
or sensation, and never shrinks  
back to its former dimensions.”*

Oliver Wendell Holmes

**Resumo:** Este capítulo apresenta o estado da arte no que se refere à modelagem matemática da não idealidade da mistura em reatores químicos contínuos do tipo tanque agitado. Um enfoque especial é dado também aos principais trabalhos reportados na literatura que ilustram a influência da mistura imperfeita sobre o comportamento dinâmico destes reatores.

### 2.1 Introdução

Conforme já discutido, a maioria dos sistemas de interesse da engenharia de reações químicas é descrita com base na modelagem clássica de reatores ideais. Nesse contexto, distinguem-se duas classes principais de sistemas:

- ◇ Sistemas com mistura perfeita, que incluem os reatores do tipo tanque em batelada (STR) e os reatores contínuos do tipo tanque agitado (CSTR);
- ◇ Sistemas com escoamento empistonado, que incluem os reatores tubulares homogêneos e heterogêneos (reatores de leito fixo).

No caso de reatores contínuos de mistura perfeita, a principal hipótese simplificadora é admitir que todos os níveis de mistura são perfeitos, de maneira que as concentrações no interior do reator são idênticas às concentrações na corrente de saída. No caso dos reatores de escoamento empistonado, por sua vez, admite-se a hipótese de fluxo completamente segregado, em que não há variações radiais das propriedades. Estes dois exemplos constituem a base para a modelagem dos padrões

de escoamento de reatores ideais. No entanto, observa-se frequentemente que os reatores industriais apresentam um comportamento muito diferente daquele esperado pela idealidade.

Portanto, a descrição de reatores não-ideais requer a utilização de um nível mais sofisticado de aproximação, que envolve o uso da informação da macromistura (a partir das distribuições de tempo de residência), no caso de sistemas contínuos ou semi-contínuos, e da informação da mistura em microescala (ou seja, a micromistura). Na Seção 2.2 é apresentado o estado da arte sobre a descrição de reatores químicos de mistura imperfeita, com enfoque particular nos reatores do tipo tanque agitado. Apresentam-se também os conceitos básicos da teoria desta classe de sistemas. Na Seção 2.3, por sua vez, apresentam-se os principais trabalhos que buscaram associar a influência dos padrões de mistura ao comportamento dinâmico dos reatores. Na Seção 2.4 são apresentados os principais trabalhos com caráter experimental e enfoque nos efeitos da não-idealidade da mistura no comportamento dinâmico de reatores químicos. Por último, na Seção 2.5 são apresentados os principais trabalhos teóricos e experimentais cujo enfoque tenha sido a análise de efeitos de mistura no comportamento dinâmico de reatores de polimerização.

## 2.2 Estado da Arte da Análise de Reatores Não-Ideais

Conforme apresentado por FOGLER (2012), a ideia de utilizar a distribuição de tempos de residência para a análise do desempenho de reatores químicos foi aparentemente proposta em um trabalho pioneiro de MacMullin e Weber, publicado na década de 1930. Contudo, o conceito ganhou força com os trabalhos publicados pelo Prof. P.V. Danckwerts no início dos anos 1950, quando o assunto foi apresentado de forma estruturada e organizada. Em seu primeiro artigo, DANCKWERTS (1953) apontou que o escoamento de material em estado-estacionário através de um tubo ou um tanque é usualmente associado a condições de mistura perfeita ou apresenta escoamento empistonado. No primeiro caso, a homogeneidade da mistura implica que as propriedades são uniformes e idênticas às propriedades da corrente de saída do sistema. Em contrapartida, o escoamento é dito empistonado, quando os elementos de fluido que entram no sistema ao mesmo tempo se movem com velocidade constante e saem do sistema ao mesmo tempo.

No entanto, existem muitos sistemas em que nenhum desses tipos de escoamento corresponde ao comportamento real observado. Em reatores de leito catalítico, por exemplo, o fluido reagente não escoar de maneira uniforme através do reator. Ao invés disso, observam-se seções do leito que oferecem pouca resistência ao escoamento, de

maneira que os elementos de fluido que seguem esses caminhos preferenciais não permanecem tanto tempo no reator como aqueles elementos de fluido que escoam através das regiões de elevada resistência ao escoamento. Portanto, ao contrário de um reator ideal de escoamento empistonado ou um reator batelada, em que os elementos de fluido estão sujeitos ao mesmo tempo de residência, as demais classes de reatores apresentam uma distribuição de tempos de residência (DTR); ou seja, apresentam uma distribuição de intervalos de tempo que os elementos de fluido permanecem no reator (FOGLER, 2012).

DANCKWERTS (1953) apresentou de forma sistemática como obter as expressões analíticas para as funções de distribuição de tempos de residência para alguns sistemas em escoamento da engenharia de processos, como o tanque de mistura perfeita, o leito empacotado, a tubulação com escoamento laminar e reatores do tipo tanque e dispersão axial com cinética de primeira ordem. Neste trabalho, foram apresentadas as relações entre as funções de distribuição de idades internas (associadas ao material presente no interior do sistema) e as distribuições de tempo de residência ou idade externa (associadas ao material escoando para fora do sistema).

Em trabalho posterior, DANCKWERTS (1958) apontou que a mistura em escala molecular (micromistura) é um dos aspectos mais importantes para a predição do desempenho de reatores químicos. Em outras palavras, em um sistema contínuo a taxa média de reação depende do grau de mistura do sistema em escala molecular. Assim, o desempenho do processo não pode ser descrito exclusivamente a partir das distribuições de tempo de residência. Os sistemas de 1ª ordem, no entanto, constituem exceção a essa regra. Neste trabalho, DANCKWERTS (1958) 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. Isso 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 a mistura com moléculas circundantes torna-se relevante. No entanto, é importante salientar que as expressões integrais para as distribuições de tempos de residência, sobretudo para sistemas com cinética de 1ª ordem, já haviam sido apresentadas na literatura por GILLILAND e MASON (1952) em estudos sobre o grau de mistura em reatores contínuos de leito fluidizado.

Portanto, conforme discutido por FOGLER (2012), os modelos de reatores não ideais para descrever as reações que não sejam de primeira ordem precisam conter informação acerca da macromistura e da micromistura. O conceito de macromistura está associado às distribuições de tempos de residência sem, contudo, especificar como elementos fluidos de diferentes idades se encontram no reator. Por sua vez,

a micromistura estabelece os mecanismos de interação existentes entre elementos fluidos de diferentes idades no sistema. Neste contexto, DANCKWERTS (1958) introduziu 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, quando comparada ao volume total do sistema ou à escala de segregação, é grande o suficiente para conter muitas moléculas). Neste trabalho, DANCKWERTS (1958) definiu um fator, denominado grau de segregação (limitado entre zero e um), em que é possível variar o estado do sistema desde a micromistura perfeita até a completa segregação. O grau de segregação é definido como a razão entre a variância da média das idades dos elementos fluidos no reator e a variância da idade de todos os elementos fluidos no sistema. O autor mostrou que a taxa total de reação após o processo de mistura pode ser menor que no estado segregado, se a reação apresentou 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.

DANCKWERTS (1958) e ZWIETERING (1959) apresentaram os princípios de desempenho de reatores na presença de mistura completamente segregada. O modelo de segregação completa pode ser usado para descrever o comportamento de populações de elementos fluidos com diferentes idades que não interagem entre si. Outro exemplo de sistema completamente segregado é o reator tubular com escoamento empistonado, usado por ZWIETERING (1959).

ZWIETERING (1959) introduziu 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 rea-

tor. Na entrada do reator, a expectativa de vida gera uma distribuição equivalente à DTR. Neste trabalho, ZWIETERING (1959) propôs a modelagem dos efeitos de mistura em escala molecular para os casos extremos de segregação total e máxima micromistura em termos das distribuições de expectativa de vida para uma DTR arbitrária. A modelagem do caso de segregação total foi realizada idealizando-se o sistema como um reator clássico do tipo tubular com escoamento empistonado 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.

Em contrapartida, no caso da máxima micromistura, a modelagem foi 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. Além disso, ZWIETERING (1959) generalizou o conceito de grau de segregação, apresentado por DANCKWERTS (1958) para sistemas com DTR arbitrária.

CHAUHAN *et al.* (1972) analisaram o efeito da micromistura sobre a conversão de reatores contínuos homogêneos, em condições isotérmicas, sem variação do volume devido à reação e em estado estacionário. Utilizando os modelos de mistura imperfeita propostos por DANCKWERTS (1958) e ZWIETERING (1959) para os casos limites de completa segregação e máxima micromistura, mostrou-se que a micromistura ótima depende da propriedade de convexidade das expressões cinéticas para a taxa de reação. Assim, por intermédio da análise matemática do modelo, verificou-se que a conversão é máxima em duas circunstâncias: (i) na condição de micromistura perfeita, quando a função que descreve a taxa de reação em termos da concentração de reagente é côncava para baixo; (ii) na condição de segregação completa, quando a função que descreve a taxa de reação em termos da concentração de reagente é côncava para cima. CHAUHAN *et al.* (1972) apresentaram, portanto, uma análise que generaliza os resultados preliminares obtidos por DANCKWERTS (1958) e ZWIETERING (1959).

NAUMAN (1969), por sua vez, estendeu a teoria clássica de distribuição de tempos de residência para descrever reatores contínuos do tipo tanque de mistura em condições instáveis. Com isso, o trabalho apresentou o tratamento de soluções periódicas instáveis, utilizando os modelos teóricos para as distribuições de tempos

de residência nas condições de máxima micromistura e completa segregação. A condição formal para que uma solução seja periódica foi aplicada aos modelos de máxima micromistura e completa segregação, de maneira a prever as funções de distribuição na saída do reator sob estas condições.

CHEN (1971) apresentou pela primeira vez uma abordagem genérica dos modelos de DANCKWERTS (1958) e ZWIETERING (1959) para reatores contínuos em condições não-estacionárias. A partir da equação do balanço populacional, os modelos clássicos de segregação completa e máxima micromistura foram generalizados para o caso em que o reator é admitido em condições não-estacionárias. Soluções particulares foram obtidas para estes dois casos extremos a partir da aplicação do método das características. Foram também obtidas as distribuições de tempo de residência em condições não-estacionárias para os reatores ideais (CSTR e PFR). O balanço populacional de energia foi também mostrado para reatores completamente segregados. Por último, foram obtidas as respostas dos modelos para os testes típicos de perturbação (degrau e impulso) de traçador na alimentação do reator.

Como discutido por CALL e 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 hipóteses utilizadas, 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. Conforme CALL e KADLEC (1989), os modelos do tipo ambiente são definidos como aqueles que dividem o reator em um número especificado de ambientes (ou câmaras), dentro dos quais o estado pode ser de completa segregação ou máxima mistura. Nestes modelos, 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 e ADLER (1967) apontam que os modelos para fluxo segregado e máxima micromistura, desenvolvidos por ZWIETERING (1959), podem ser combinados para fornecer uma base para um modelo de mistura generalizado, que permite representar estados intermediários de micromistura. Neste sentido, WEINSTEIN e ADLER (1967) apresentaram duas abordagens para caracterização da micromistura de forma aproximada. Na primeira abordagem, foi proposta uma idade intermediária que divide o reator em dois compartimentos: o fluido é alimentado no primeiro compartimento que contém elementos fluidos mais jovens que esta idade em condição de segregação completa, seguido de outro compartimento que contém elementos de fluido com idade superior em condição de máxima micromistura. Esta simplificação consistiu no desenvolvimento de modelos de reatores ideais combinados em série.

Na segunda abordagem, o fluido na entrada pode ser alimentado em dois com-

partimentos: o primeiro compartimento com tempo de residência menor que uma certa idade intermediária em condição de segregação completa e o segundo compartimento com tempo de residência maior que esta idade e em condição de máxima micromistura. Esta aproximação resultou no desenvolvimento de modelos de reatores ideais combinados em paralelo. Entre os principais resultados, observou-se que reações isotérmicas são afetadas fracamente pela micromistura, mas são substancialmente afetadas pela macromistura, enquanto que reações não-isotérmicas são afetadas fortemente tanto pela macromistura como pela micromistura. Em contrapartida, reações de primeira ordem em condições isotérmicas são afetadas somente pela macromistura, conforme já apontado por DANCKWERTS (1958).

VILLERMAUX e ZOULALIAN (1969) apontaram uma inconsistência em um dos termos do modelo apresentado por WEINSTEIN e ADLER (1967). Conforme reportado por DANCKWERTS (1953), a integral da DTR no domínio de zero a infinito é igual a 1, que pode ser interpretado que a fração de material que permaneceu no reator por um tempo infinito é igual a zero. Contudo, no trabalho de WEINSTEIN e ADLER (1967) esta propriedade foi aplicada de forma equivocada para calcular a concentração de um componente na saída do primeiro ambiente, uma vez que a DTR neste caso estava contida no domínio de zero até uma idade intermediária. VILLERMAUX e ZOULALIAN (1969) propuseram um modelo genérico, de maneira que a abordagem de reatores em série e paralelo de WEINSTEIN e ADLER (1967) tornou-se um caso particular desta nova abordagem. Além disso, os autores mostraram que os perfis para reações de segunda ordem em condições isotérmicas variam monotonicamente, conforme o grau de segregação é modificado, ao contrário dos resultados publicados por WEINSTEIN e ADLER (1967).

Diversos outros trabalhos foram publicados seguindo essa temática. Conforme discutido por FOGLER (2012), um número ilimitado de combinações de compartimentos descritos como reatores ideais podem ser feitas para descrever os efeitos de mistura em reatores não-ideais. Entre alguns exemplos, METHOT e ROY (1970) estudaram efeitos de mistura não-ideal em reatores contínuos homogêneos isotérmicos com cinética irreversível de segunda ordem, a partir de modelos do tipo ambiente em paralelo. CHEN e FAN (1971), por sua vez, utilizaram um modelo do tipo ambiente reverso, combinando os modelos de ZWIETERING (1959) 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. RITCHIE e TOBGY (1979) desenvolveram um modelo com três ambientes para analisar a influência dos efeitos de mistura sobre o desempenho de reatores químicos, com duas entradas de reagente e com vazão e DTR arbitrária. A formulação do modelo

admite que os reagentes são alimentados separadamente em dois compartimentos de entrada completamente segregados e que subsequentemente são transferidos para o compartimento de saída bem misturado.

Merece também destaque o trabalho de NISHIMURA e MATSUBARA (1970), que desenvolveram funções para descrever o grau de segregação em cada parte infinitesimal de um sistema, descrito por dois ambientes, e onde ocorre uma reação de segunda ordem irreversível. A função de segregação foi definida como a fração de elementos de fluido com certa idade e expectativa de vida, que reside no primeiro ambiente. Em outras palavras, esta função expressa a distribuição de material entre as câmaras de entrada e saída. Portanto, trata-se de um modelo de dois ambientes generalizado, de maneira que todos os modelos desta categoria descritos anteriormente são caso particulares desta abordagem, uma vez escolhida a função de segregação adequada. No entanto, NISHIMURA e MATSUBARA (1970) apontaram que esta abordagem, embora permita a descrição quase completa da micromistura, é carente de universalidade devido à hipótese inicial de existência de dois compartimentos. Além disso, a identificação destas funções para sistemas com reações mais complexas pode ser um fator limitante.

Em relação aos modelos do tipo ambiente, NAUMAN e BUFFHAM (1983) apontaram que o parâmetro de micromistura é expresso pela divisão de fluxo entre os dois elementos de mistura e pode ser usado para variar os estados de micromistura entre os extremos da segregação completa e a máxima micromistura, uma vez estabelecida a DTR. No entanto, estes modelos, que são classificados pelos autores como modelos empíricos ajustáveis, apresentam como limitação a dificuldade de gerar correlações fundamentadas para os parâmetros. Conforme NAUMAN e BUFFHAM (1983), estes modelos, descritos com poucos parâmetros, podem fornecer um excelente ajuste para uma reação e ajuste ruim para outra reação que ocorrem em um mesmo vaso reacional. Isto ocorre porque a micromistura é um fenômeno complexo que não pode ser caracterizada por poucos parâmetros ajustáveis. Mesmo com a restrição de DTR estabelecida, a descrição completa da micromistura parece exigir um número infinito de parâmetros.

Além disso, NAUMAN e BUFFHAM (1983) apontaram que estes modelos são essencialmente empíricos, uma vez que possuem uma faixa limitada sobre a qual a micromistura pode ser variada. Portanto, não são modelos genéricos. Por exemplo, a abordagem baseada na construção de dois ambientes em série apresenta como limitação o fato de que o maior grau de micromistura ocorre quando os dois ambientes são bem misturados. Contudo, é importante salientar que este grau máximo de micromistura (obtido quando dois tanques bem misturados são conectados em série) é menor que a máxima micromistura descrita por DANCKWERTS (1958) e ZWIETERING (1959), equivalente a um único tanque bem misturado. Assim, o

limite teórico da máxima micromistura não é obtida neste tipo de abordagem.

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 não-ideais, 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 e 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 CR descrevem a micromistura em termos da frequência dos fenômenos de coalescência e redispersão que ocorrem entre elementos de fluidos. O fluido dentro do reator é constituído por um número elevado de elementos de fluido, que são muito pequenos, se comparados ao reator, e contêm um número elevado de moléculas. Admite-se que o tamanho do elemento de fluido é uniforme, que o número de elementos de fluido dentro do reator permanece constante e que cada elemento de fluido comporta-se como um reator batelada bem misturado.

Portanto, o fluido na entrada do reator é imediatamente dividido numa coleção de elementos de fluido que apresentam o mesmo tempo de residência. 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).

O trabalho pioneiro na descrição da micromistura por modelos do tipo coalescência-redispersão pode ser atribuído a CURL (1963). Neste trabalho, um modelo matemático foi apresentado para descrever os efeitos simultâneos de reação, transferência de massa e mistura na fase dispersa em reatores contínuos do tipo tanque de mistura. O modelo apresentado por CURL (1963) está baseado nas seguintes hipóteses:

- ◇ A fase dispersa é constituída por um número bastante elevado de gotas, com mesmo tamanho e quantidade em número no sistema reacional;
- ◇ As gotas coalescem aos pares ao mesmo tempo e se redispersam instantaneamente para formar duas gotas idênticas;
- ◇ A coalescência e redispersão ocorrem somente entre gotas com a mesma expectativa de vida, ou seja, as gotas podem coalescer se estiverem numa mesma

zona do reator, a despeito de suas idades;

- ◇ A taxa de coalescência das gotas é constante; contudo, a probabilidade de coalescência é a mesma para todas as gotas;
- ◇ Não há perfil de concentração dentro de cada gota e a reação ocorre somente nas gotas;
- ◇ A fase contínua é homogênea e quimicamente inerte.

Conforme discutido por CURL (1963), a solução do problema de micromistura na fase dispersa acoplado à descrição da fase fluida com distribuição de tempo de residência arbitrária deve fornecer uma generalização do problema de mistura (macro e micromistura) apresentado por ZWIETERING (1959) para sistemas homogêneos. No âmbito de sistemas de polimerização, é fácil entender o argumento de CURL (1963), uma vez que é possível imaginar um sistema de polimerização em solução como um caso particular de um sistema de polimerização em suspensão com pequena quantidade de solvente adicionada.

Contudo, conforme discutido por CALL e KADLEC (1989), os modelos do tipo coalescência-redispersão são obtidos a partir da aplicação das técnicas de balanço populacional e resultam em sistemas de equações íntegro-diferenciais, que apresentam solução analítica somente no caso de reação com cinética de primeira ordem, como mostrado por CURL (1963). A solução particular pode ser obtida, uma vez que o grau de micromistura não afeta a conversão média. No entanto, a extensão do modelo para descrever reações múltiplas ou reações com cinética complexa dá origem a integrais múltiplas no termo de mistura, tornando a solução numérica do problema bastante complicada. Neste contexto, a solução do problema somente pode ser obtida por métodos não-determinísticos, visto que não é possível obter soluções analíticas e a aplicação dos métodos numéricos tradicionais de integração pode ser bastante complexa.

SPIELMAN e LEVENSPIEL (1965) desenvolveram uma solução para modelos de coalescência-redispersão baseada na aplicação do método de Monte Carlo, que permite obter a simulação direta do escoamento e dos eventos de mistura para um número representativo de gotas. Neste trabalho, as simulações estocásticas foram usadas para estudar a influência da coalescência no avanço de reações que ocorrem na fase dispersa em tanques de mistura. Dois diferentes tipos de reação química foram avaliadas na fase dispersa: (i) reações de ordem zero e (ii) reações de segunda ordem, com alimentação de um único componente ou alimentação segregada de dois componentes.

KATTAN e ADLER (1972) desenvolveram uma abordagem conceitual para tentar descrever a mistura não-ideal em sistemas contínuos de forma genérica. Esta

abordagem é baseada nos conceitos de distribuição de tempos de residência e nos fenômenos de coalescência e redispersão em elementos de fluido. Em outras palavras, KATTAN e ADLER (1972) propuseram a modelagem da micromistura por mecanismos de coalescência-redispersão em reatores com distribuição de tempo de residência arbitrária. Um modelo determinístico foi desenvolvido, portanto, a partir da técnica de balanço populacional. A partir da imposição de hipóteses simplificadoras adequadas, mostrou-se que alguns dos modelos clássicos de mistura não-ideal apresentados na literatura, como o modelo de CURL (1963) e os modelos de ZWIERING (1959) para sistemas completamente segregados e com micromistura perfeita, são casos particulares deste modelo. Novamente, a resolução do modelo foi obtida por técnicas de simulação de Monte-Carlo, em virtude da simplicidade de implementação.

Nesta mesma temática, o trabalho de TRELEAVEN e TOBGY (1972) merece atenção especial, por desenvolver um modelo estocástico do tipo coalescência e redispersão para descrever reatores com múltiplas entradas e distribuições de tempos de residência distintas. Na verdade, o modelo desenvolvido neste trabalho é uma extensão do modelo desenvolvido por KATTAN e ADLER (1972). O parâmetro de micromistura foi descrito como a média do número de colisões que cada elemento de fluido experimenta durante sua permanência no vaso reacional, de maneira que uma taxa de colisão infinita corresponde ao cenário de micromistura perfeita. Novamente, as respostas do modelo foram obtidas por técnicas de simulação de Monte-Carlo.

RAO e EDWARDS (1971) efetuaram uma comparação entre os modelos de coalescência e redispersão e os modelos do tipo ambiente (com dois ambientes) para três sistemas distintos (reação com cinética de segunda ordem, reações de segunda ordem consecutivas e reação de polimerização por adição sem etapa de terminação) em reatores do tipo CSTR. Os autores verificaram que os modelos apresentaram concordância, uma vez estabelecido o mesmo grau de micromistura, quando a alimentação dos reagentes era pré-misturada. Contudo, no caso de alimentação segregada dos reagentes, observou-se que os modelos apresentam resultados divergentes, uma vez estabelecido o mesmo grau de micromistura.

Os modelos de interação por transferência com a média (ITM) 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 trocasse parte de seu conteúdo original com um meio que contém a concentração média de todos os elementos contidos no reator (CALL e KADLEC, 1989).

Conforme CALL e KADLEC (1989), o desenvolvimento deste modelo pode ser atribuído aos trabalhos pioneiros e independentes de HARADA *et al.* (1962), VILLERMAUX e DEVILLON (1972) e COSTA e TREVISSOI (1972a). COSTA e TREVISSOI (1972a) desenvolveram um modelo do tipo ITM para descrever efeitos de micromistura em reações de segunda ordem com efeitos autocatalíticos e variação de volume, para um reator contínuo do tipo tanque agitado com macromistura perfeita. O modelo ITM foi também utilizado por COSTA e TREVISSOI (1972b) para verificar a influência da mistura imperfeita no desempenho de reações de primeira ordem reversíveis em condições isotérmicas e conduzidas em CSTR. No modelo ITM, o grau de segregação parcial é avaliado por um fator que descreve a transferência de espécies químicas por mecanismo de interação entre os elementos de fluido e a fase fluida, que pode ser variado de zero (segregação completa) a infinito (máxima micromistura).

DAVID e VILLERMAUX (1975) utilizaram o modelo ITM para analisar a influência da micromistura em reações de segunda ordem consecutivas-paralelas. Neste trabalho, os autores mostraram que o modelo ITM apresentou resultados equivalentes aos modelos de coalescência-redispersão, que demandam maior tempo computacional em virtude da solução do modelo ser obtida por simulações de Monte Carlo. FOX (1989) aplicaram o método da expansão de perturbações para obter a solução numérica do modelo ITM estacionário no limite da micromistura perfeita, que ocorre quando o parâmetro de micromistura se aproxima do infinito. Neste limite, o sistema de equações diferenciais apresenta elevada rigidez numérica, de maneira que a solução numérica torna-se difícil de ser obtida. A técnica foi aplicada para um sistema específico com duas reações consecutivas que exibem dois estados estacionários estáveis e para reações de ordem fracionária. Em geral, os resultados obtidos foram concordantes com os trabalhos anteriores para estes sistemas, usando modelos do tipo CR.

FOX e VILLERMAUX (1990a), por sua vez, desenvolveram uma versão não-estacionária do modelo ITM, adequada para análise dos efeitos de micromistura no comportamento dinâmico de sistemas reacionais. O método da expansão de perturbações foi aplicado no limite da micromistura perfeita, devido ao índice de rigidez numérica elevado apresentado por estas equações. Os resultados foram obtidos para uma reação química simples com alimentação misturada e segregada dos reagentes. As simulações dinâmicas apresentaram excelentes resultados, quando comparados aos resultados obtidos em trabalhos anteriores que utilizaram o modelo de CR. Neste caso, a principal vantagem foi o tempo computacional reduzido, em comparação com as simulações estocásticas do modelo de CR. Além disso, as predições do comportamento dinâmico foram similares aos resultados experimentais encontrados em trabalhos publicados anteriormente. É importante salientar que

nestes trabalhos os autores utilizaram a função de decaimento exponencial, obtida por DANCKWERTS (1958), para descrever o reator de macromistura perfeita em condições de escoamento estacionário.

O modelo de retromistura, proposto por ZWIETERING (1984), também constitui um exemplo de modelo do tipo interação por difusão. O conceito deste modelo se baseia na hipótese de que a corrente de alimentação é dividida em elementos de fluido pela ação do agitador ou turbulência. Em seguida, os elementos de fluido formados são misturados com suas vizinhanças. Nesta abordagem, cada elemento de fluido pode se expandir, devido à diluição com o fluido que o circunda. O processo de expansão do volume dos elementos de fluido é repetidamente interrompido pela ação do agitador ou turbulência, ocasionando uma nova divisão dos elementos de fluido.

O modelo de ZWIETERING (1984) apresenta estreita semelhança com o modelo de CR. A distinção consiste no caráter descontínuo do modelo CR, que é especialmente notável para os elementos de fluido recentemente introduzidos no reator, que após curto período de tempo são diluídos com uma quantidade igual de elemento de fluido com idade mais elevada. No caso de um processo meramente de mistura, no modelo de CR a distribuição de concentração na entrada é descontínua, enquanto que no modelo de retromistura existe uma distribuição contínua, devido ao caráter gradual do processo de diluição. Nos casos em que o processo de mistura na entrada do reator é fundamental, a descrição contínua pode ser mais realística, como no caso da mistura de dois gases que formam uma mistura explosiva.

Em comparação ao modelo ITM, a principal diferença é que a corrente de alimentação não se expande durante a mistura. Todos os elementos de fluido mantêm o volume até deixarem o reator. Portanto, de acordo com ZWIETERING (1984), a negligência deste efeito pode levar à conclusão da existência de uma menor região de mistura. O modelo foi utilizado para descrever efeitos de mistura em dois sistemas: (i) reações consecutivas e paralelas e (ii) reações de polimerização do etileno a elevadas pressões.

Por último, CALL e KADLEC (1989) definiram 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, em que algum grau intermediário de micromistura ocorre dentro de cada ambiente.

Nesta temática, GOTO e MATSUBARA (1975) apontaram as limitações dos modelos do tipo duplo-ambiente e do tipo coalescência-redispersão. De acordo com os autores, nos modelos do tipo CR os elementos de fluido introduzidos no sistema são usualmente compostos por moléculas com a mesma idade, enquanto que os elementos de fluido na saída do reator são compostos por moléculas com a mesma

expectativa de vida. Portanto, a distribuição de idades e de expectativas de vida das moléculas dentro do elemento de fluido é gradualmente ampliada e estreitada, respectivamente, durante a permanência no reator. No modelo do tipo duplo-ambiente e coalescência-redispersão, no entanto, o estreitamento da distribuição de expectativas de vida ocorre durante uma certa fração do tempo de residência, iniciando-se então o alargamento da distribuição de idades. Para o modelo de CR, o estreitamento da distribuição de expectativas de vida ocorre assim que o elemento de fluido entra no sistema. Neste ponto, o modelo de duplo-ambiente é mais adequado que o modelo do tipo CR. Contudo, se duas ou mais correntes de alimentação distintas com distribuições de concentração não-uniformes são introduzidas no sistema, os modelos do tipo CR apresentam a vantagem de permitir a especificação de vários níveis de concentração em cada elemento de fluido introduzido ao reator, uma vez que a simulação é estocástica. Em contrapartida, os modelos do tipo duplo-ambiente somente podem ser aplicados aos casos em que as correntes de fluido na entrada do sistema são perfeitamente misturadas.

Portanto, GOTO e MATSUBARA (1975) propuseram um modelo do tipo composto baseado no modelo do tipo duplo-ambiente generalizado de NISHIMURA e MATSUBARA (1970), com o intuito de superar tais limitações. De acordo com essa abordagem, a mistura ocorre em cada ambiente por um mecanismo do tipo coalescência-redispersão. Na câmara de entrada, a micromistura ocorre entre elementos de fluido de idade equivalente, enquanto que na câmara de saída o processo de micromistura ocorre entre elementos de fluido com igual expectativa de vida. No entanto, como apontado pelos próprios autores, este tipo de abordagem resulta em modelos com uma estrutura bastante complexa, de maneira que as soluções somente são disponíveis a partir de técnicas estocásticas, como a simulação de Monte-Carlo.

CALL e KADLEC (1989) desenvolveram um modelo genérico que admite a forma dos diversos modelos apresentados previamente como casos especiais. Neste modelo, admite-se que o fluido a partir de duas entradas segregadas é introduzido numa câmara de entrada. Em seguida, pode ser transferido à câmara de saída e deixa o reator por ambos os ambientes. No ambiente de entrada, os processos de mistura ocorrem entre elementos de fluido com a mesma idade e expectativa de vida, enquanto que no ambiente de saída a mistura ocorre entre elementos de fluido com a mesma expectativa de vida. A mistura pode ser descrita por um mecanismo de coalescência-redispersão ou de transferência com a média. Dados experimentais gerados por simulações estocásticas do modelo de um reator CSTR dinâmico, com a mistura sendo descrita por um mecanismo de CR, foram utilizados para estimar os parâmetros de micromistura de três modelos (Modelo de ITM, Modelo de CR e os Modelos do tipo ambiente com dois, três e quatro ambientes, respectivamente).

ZHANG e 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. Estes modelos podem ser classificados em modelos do tipo ambiente e modelos compartimentados. Os principais trabalhos que utilizaram modelos do tipo ambiente foram discutidos anteriormente.

Os modelos compartimentados, amplamente reportados na literatura e em livros textos populares, como o de FROMENT e 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.

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 e RAY (1997) definiram 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. Alguns destes modelos são baseados na microturbulência e difusão molecular dos elementos de fluido.

NAUMAN (1975) propôs um modelo de difusão molecular em elementos de fluido rígidos para descrever efeitos de micromistura. Este modelo admite que a corrente de alimentação (que pode ser bem misturada ou não) é imediatamente dispersa em elementos de fluido que mantêm a identidade durante a permanência no sistema. O processo de mistura entre os elementos ocorre por difusão. Os elementos de fluido são descritos como esferas e, assim, apresentam somente um ponto de contato entre si. A transferência de massa ocorre por difusão entre os elementos esféricos e um fluido intersticial quimicamente homogêneo, que atua como veículo para transferência de massa. Portanto, quando o elemento de fluido apresenta concentração mais elevada que o fluido intersticial, há um fluxo de transporte do elemento de fluido para o fluido, e reciprocamente em caso contrário. A equação dinâmica de difusão-reação radial no elemento é integrada sobre o volume da gota para obter a concentração média no elemento de fluido de idade arbitrária. A concentração média para todos os elementos que deixam o sistema pode ser obtida, por sua vez, inte-

grando a concentração média no elemento de fluido sobre a distribuição de tempos de residência.

Para o caso de um sistema multicomponente com diferentes difusividades, a equação de difusão pode ser escrita para cada componente e as equações são resolvidas simultaneamente. Se existirem diversas correntes de alimentação, equações de difusão individuais devem ser escritas para os elementos a partir das diferentes correntes de alimentação. O modelo de difusão-reação em elementos de fluido esféricos foi utilizado para prever a influência da segregação parcial na distribuição de produtos em reações consecutivas e paralelas nos trabalhos de NAUMAN (1975) e BELEVI *et al.* (1981).

BELEVI *et al.* (1981) apontaram que os modelos do tipo CR descrevem o fenômeno de mistura entre regiões de fluido pelo mecanismo de coalescência numa frequência determinada pelo fenômeno de turbulência, (por exemplo, pela taxa de dissipação de energia, mas não pela viscosidade, quando os turbilhonamentos coalescem). Em relação aos modelos do tipo ITM, a transferência de massa nesta classe de modelos é descrita somente pela resistência externa entre o elemento de fluido e a fase *bulk*, de modo que a convecção se torna a etapa limitante de transferência de massa. No entanto, os autores argumentaram que a resistência interna, descrita pela difusão, é mais significativa que a convecção, em virtude do tamanho reduzido dos elementos de fluido.

NAUMAN e BUFFHAM (1983) argumentaram também que soluções exatas das equações de movimento, energia e massa estão disponíveis somente para sistemas com geometria simples, tais como tubos. Soluções acuradas em geometrias complexas apresentam elevado custo computacional. Assim, modelos simplificados são fontes úteis para análise. Uma classe adequada de modelos aproximados são os denominados modelos de mistura lamelar (ou seja dividido em lâminas). Estes modelos, que admitem que o estado local de mistura em qualquer ponto do espaço e tempo é representado por uma estrutura lamelar, foram investigados intensivamente por OTTINO *et al.* (1979) e OTTINO (1980). Estes modelos foram originalmente restritos à determinação da espessura de lâminas e áreas interfaciais entre componentes inicialmente não misturados. Estas duas grandezas são definidas e relacionadas entre si a partir de modelos fluido-mecânicos nas abordagens Lagrangiana e Euleriana e permitem apontar o estado de segregação do sistema.

OTTINO *et al.* (1979) admitiram que a espessura das lâminas e a área interfacial são localmente definidas em qualquer estrutura lamelar e em circunstâncias dinâmicas se comportam como uma função suave. Neste trabalho, os autores definiram relações a partir da mecânica dos fluidos para o alongamento das linhas materiais e áreas interfaciais. Adimitiu-se que os efeitos de difusão e reação ocorrem nas lâminas de fluido alongadas. As propriedades do fluido, como viscosidade

e massa específica, por sua vez, foram admitidas como uniformes no meio contínuo.

Devido à hipótese de estrutura lamelar, os perfis de concentração apresentam aparência de planos materiais superpostos em forma de onda. A deformação e alongamento da estrutura lamelar é ocasionada pela ação do campo local de fluxo durante a operação de mistura. O campo de fluxo pode ser caracterizado por uma distribuição espaço-temporal expressa em termos da espessura da lâmina (OTTINO, 1980). Utilizando a abordagem Lagrangeana, o modelo resulta em um conjunto de equações do tipo difusão-reação na estrutura lamelar. Nesta abordagem, a intensidade de segregação é determinada pela difusão em escala molecular na estrutura lamelar. CHELLA e OTTINO (1984), por sua vez, aplicaram esta abordagem para descrever efeitos de mistura em reações bimoleculares, competitivas, consecutivas e competitivas-consecutivas. Os parâmetros do modelo incluem as razões adimensionais dos tempos característicos para difusão, reação química e movimento local do fluido.

SHEIKH e VIGIL (1998) argumentaram que a abordagem lamelar apresenta a vantagem de permitir a simulação de mecanismos importantes de transferência de massa acoplados aos mecanismos de transferência de quantidade de movimento, evitando os problemas associados à resolução direta das equações de Navier-Stokes. Porém, a aplicação direta deste tipo de modelagem a um sistema físico particular requer a especificação da função de distribuição espaço-temporal para o alongamento das lâminas, além da espessura inicial das lâminas, que não constitui uma tarefa trivial.

Outra categoria de modelos de difusão molecular são os chamados modelos de imersão-deformação-difusão (IDD - *engulfment-deformation-diffusion model*), que buscam descrever o mecanismo completo de micromistura. O desenvolvimento destes modelos pode ser atribuído aos trabalhos de POHORECKI e BAKLYGA (1983a,b) e BALDYGA e BOURNE (1984a,b). POHORECKI e BAKLYGA (1983a) descreveram um novo modelo de micromistura baseado na interpretação espectral da mistura em um campo turbulento isotrópico. O modelo admite que o reator é constituído de duas zonas: zona de segregação completa e zona de dissipação molecular. Portanto, o modelo é constituído por uma equação que descreve a influência da mistura no volume da zona completamente segregada, de maneira que este volume pode expandir-se ou contrair-se. Para descrever o processo de mistura com reação química na zona de dissipação molecular, um modelo adequado de micromistura deve ser utilizado. Neste trabalho, os autores utilizaram a abordagem do modelo ITM para descrever o mecanismo de transferência de massa na zona de dissipação molecular.

POHORECKI e BAKLYGA (1983a), por sua vez, utilizaram o modelo de imersão-difusão para descrever efeitos de mistura em reatores do tipo tanque agitado

em modo batelada, semi-contínuo e contínuo. O modelo foi utilizado para prever a influência da mistura na conversão e seletividade destes reatores. Os resultados experimentais obtidos para reações de hidrólise e neutralização confirmaram a validade do modelo. Em particular, os autores investigaram os efeitos das taxas de alimentação de reagente e da taxa de agitação sobre a distribuição dos produtos da reação.

BALDYGA e BOURNE (1984a,b) descreveram que a micromistura envolve três mecanismos: imersão (*engulfment*), deformação e difusão. Imersão de um fluido por outro é causada pela vorticidade. Deformação, que pode ser causada por cisalhamento e alongamento do fluido, proporciona a dissipação irreversível da energia cinética na forma de calor e acelera os mecanismos de difusão. Por último, a difusão é o mecanismo pelo qual as moléculas, inicialmente segregadas, podem interagir entre si. Esta descrição de micromistura resulta em conjunto de equações diferenciais parciais parabólicas que expressa a difusão e reação transiente em uma estrutura lamelar, conforme descrito por OTTINO (1980), sujeita à deformação por imersão em um escoamento turbulento. Este modelo pode ser considerado um caso particular do modelo lamelar de OTTINO (1980). Os autores utilizaram esta abordagem para verificar os efeitos de micromistura sobre a distribuição de produtos em reações competitivas-consecutivas.

BALDYGA e BOURNE (1989a,b) observaram sob o ponto de vista teórico e experimental que a deformação e a difusão não constituem etapas limitantes da taxa de micromistura em duas circunstâncias: (i) o número de Schmidt é suficientemente pequeno e (ii) quando a mistura perfeita é alcançada por mais que duas imersões entre os fluidos. Neste cenário, a equação de difusão-reação é substituída por um simples balanço de massa, que expressa o crescimento da zona de reação por imersão. Este crescimento é governado pela taxa de imersão que, por sua vez, está relacionada com a viscosidade cinemática e a taxa de dissipação de energia turbulenta. Esta abordagem simplificada resulta em um modelo matemático constituído por um conjunto de equações diferenciais ordinárias, que é denominado modelo de imersão (*engulfment model*). Entre os principais resultados, os autores mostraram que esta abordagem apresenta boa capacidade preditiva das distribuições de produto em reações competitivas-consecutivas em reatores do tipo tanque agitado em modo de operação batelada, semi-batelada e contínuo.

BALDYGA e BOURNE (1990) realizaram uma comparação entre o modelo de imersão e o modelo ITM, mostrando que, para um sistema de reações consecutivas e competitivas, os dois modelos podem apresentar resultados bem distintos. Em particular, os autores mostraram que, para esta classe de reações, o modelo ITM pode apresentar conversões bem menores que a prevista por Levenspiel. No entanto, dois aspectos importantes precisam ser levados em consideração. É importante

salientar que a formulação do modelo ITM usa a hipótese de que a macromistura do sistema é perfeita, enquanto que o modelo de imersão é espacialmente distribuído por definição. A combinação da equação da difusão-reação com o modelo ITM para a micromistura introduz um termo de difusão, mesmo quando o coeficiente de difusão é nulo, de maneira que resultados inconsistentes podem ser obtidos. BALDYGA e BOURNE (1990) não deixaram claro qual função de DTR deveria ser utilizada para o cômputo da concentração média de elementos de fluido.

Conforme descrito por VIANNA JR. (2003), o estudo da micromisturação pode ser inserido no contexto da turbulência. Em particular, a revisão de OTTINO (1994) mostrou que as abordagens possíveis para esta temática podem ser divididas em vários tópicos, incluindo a estabilidade hidrodinâmica, a visão estatística, o escalonamento, a formação de estruturas, a transição de fluxo, a relação da mistura com o caos e o uso de modelos para o meio de mistura. Para maiores detalhes sobre cada uma destas abordagens, o leitor mais interessado deve consultar os trabalhos de OTTINO (1994) e VIANNA JR. (2003).

O desenvolvimento mais recente no campo da modelagem de mistura imperfeita é a dinâmica dos fluidos computacional (CFD) para resolução das equações gerais de fenômenos de transporte para a conservação da quantidade de movimento, calor e massa, possibilitando a obtenção do campo completo do escoamento. De acordo com WELLS e RAY (2005a), estes avanços permitem a modelagem detalhada da mistura imperfeita e da reação. No entanto, as técnicas de CFD podem ser computacionalmente intensivas e abordagens mais simples, como modelos compartimentados, podem ser usados para compreensão dos aspectos mais fundamentais da mistura imperfeita em sistemas reacionais.

Uma abordagem mais geral, no entanto, consiste em integrar diretamente os resultados obtidos por técnicas de CFD em estudos de simulação de processos ou na seleção de modelos computacionalmente reduzidos. A integração dos modelos de mistura obtidos diretamente por técnicas de CFD em simulação de processos computacionalmente eficientes pode potencializar a investigação da influência de efeitos de mistura em diversas aplicações. Conforme discutido por WELLS e RAY (2005a), possíveis aplicações incluem a análise de estabilidade e o comportamento dinâmico do sistema por técnicas de continuação, ou a modelagem de distribuições de produtos, como aquelas resultantes de processos de polimerização.

Diversos trabalhos têm sido publicados com o objetivo geral de combinar o nível de detalhamento obtido pelas simulações CFD com modelos tradicionais de processos químicos. Neste senso, RAHIMI e MANN (2001) e ZAHRADNIK *et al.* (2001) aplicaram o modelo de redes de zonas modelo para simular campos de escoamento em sistemas reacionais. Esta abordagem é bastante geral, sendo tipicamente implementada usando zonas com formas e volumes escolhidos *a priori*, que são baseados

em algumas informações sobre a característica do campo de escoamento. Como resultado deste esquema, milhares de volumes de controle são necessários para resolver o campo de escoamento. Em comparação com os modelos homólogos que resolvem integralmente as equações gerais de conservação, estes modelos são menos custosos sob o ponto de vista computacional (pois são descritos por uma rede de equações diferenciais ordinárias), embora ainda sejam computacionalmente intensivos. Isto limita, portanto, a aplicação destes modelos em estudos de estabilidade e continuação paramétrica. Estes modelos podem ser compreendidos como uma extensão dos modelos compartimentados, em que milhares de compartimentos perfeitamente misturados são utilizados.

RAHIMI e MANN (2001) mostraram que um modelo do tipo de redes de zonas pode ser usado para prever o rendimento dos produtos de múltiplas reações em reatores semi-batelada. Os efeitos da posição de injeção do reagente e da inerente segregação parcial nos campos de concentração foi avaliado para reações de diazotação. Portanto, esta abordagem pode ser utilizada de forma apropriada para simular o comportamento da macromistura em reatores. ZAHRADNIK *et al.* (2001) apontaram que, em bio-reatores industriais, a avaliação dos efeitos de macromistura e segregação devido ao borbulhamento de oxigênio na fase líquida requer uma análise do escoamento das bolhas, além dos efeitos de transferência de massa do oxigênio presente nas bolhas para a fase líquida, em que ocorrem as reações de crescimento celular, consumo de substrato e formação de produto. Assim, um modelo de rede foi aplicado para formular estes aspectos, usando uma sub-divisão espacial na ordem de 1000 compartimentos.

BEZZO *et al.* (2000) desenvolveram uma abordagem híbrida que integra os resultados obtidos por intermédio de modelos tridimensionais com técnicas de CFD, usando modelos simplificados para simulação dinâmica dos processos. Esta abordagem foi utilizada para descrever um reator bifásico, em que um conjunto de reações exotérmicas complexas ocorrem na fase líquida, em equilíbrio termodinâmico com a fase vapor. Neste caso, o balanço detalhado para a quantidade de movimento foi empregado para obter o campo completo de velocidades por técnicas de CFD. Por outro lado, os fenômenos de transferência de calor e massa foram descritos por modelos dinâmicos de mistura perfeita.

Uma das principais hipóteses deste trabalho foi admitir que os fenômenos descritos pelo modelo de CFD apresentaram dinâmica muito rápida, quando comparada com a dinâmica descrita pelos modelos de simulação de processos. Portanto, isso equivale a admitir que o campo de velocidades apresenta resposta transiente às perturbações externas em tempo muito menor que o tempo das constantes de tempo características associadas com as dinâmicas de massa e energia. Os modelos são resolvidos de forma sequencial. Desta forma, os modelos de CFD são utilizados para

computar os balanços de quantidade de movimento e os coeficientes de transferência de calor, parâmetros necessários nos modelos concentrados.

Trabalhos adicionais a esse respeito foram apresentados por BEZZO *et al.* (2003, 2004), que apresentaram uma abordagem híbrida, combinando modelos compartimentados e modelos de CFD em bio-reatores. Em particular, os autores apontaram que uma limitação fundamental dos modelos compartimentados é a dificuldade em caracterizar os fluxos de transferência de calor e massa entre zonas adjacentes. Assim, uma estimativa *a priori* destes parâmetros poderia ser obtida por meio cálculos preliminares de CFD, baseados em propriedades físicas representativas, como a massa específica e a densidade do fluido.

No caso específico da modelagem de bio-reatores aeróbios, um aspecto crítico é a estreita interação entre o fluido e as reações enzimáticas que ocorrem no interior das células. Em particular, o aumento da taxa de fermentação exerce um grande efeito sobre a viscosidade do meio que, por sua vez, afeta a taxa de transferência de oxigênio da fase gás para a fase líquida. Assim, os autores aplicaram modelos compartimentados para descrever os fenômenos de mistura na fase fluida, enquanto que as simulações de CFD foram utilizadas para fornecer estimativa dos fluxos entre zonas adjacentes e de propriedades, como a tensão de cisalhamento, que exercem efeitos importantes sobre o comportamento do processo dentro de cada zona.

Conforme discutido, os modelos de CFD são aplicados para descrever o campo de escoamento em problemas de mistura. FOX (1992) apontou que, em escoamentos turbulentos não-reativos, técnicas de CFD têm se mostrado extremamente eficazes para a descrição dos padrões de macromistura em aplicações industriais. Todavia, em casos de escoamentos com reações químicas rápidas, a técnica de CFD apresenta limitações para a predição dos rendimentos de produtos e seletividades. Esta deficiência pode ser atribuída à maneira com que as expressões de taxas de natureza não-linear são discretizadas no procedimento de solução: a discretização dos gradientes de concentração não ocorre no comprimento de escala da micromistura. Assim, as taxas de reação locais não-lineares foram substituídas por médias na escala de macromistura.

Os efeitos na escala da micromistura podem ser tratados de forma elegante recorrendo-se aos métodos do tipo PDF (Função de Densidade de Probabilidades), reportados por POPE (1985). Combinados com a abordagem de CFD para descrever o fenômeno de turbulência e prever, portanto, a macromistura, os métodos PDF fornecem uma abordagem computacionalmente tratável para computar efeitos de micromistura em geometrias complexas. Os métodos PDF empregam modelos padrões de turbulência para calcular a velocidade média, a energia cinética turbulenta e os campos de dissipação de energia. Em particular, métodos estocásticos, como o algoritmo de Monte-Carlo, podem ser utilizados para descrever os gradientes

de concentração.

Diversos modelos de micromistura têm sido utilizados para o fechamento do termo de micromistura em modelos do tipo PDF. Para uma revisão completa dos principais métodos de fechamento de PDF, o trabalho de CHENG *et al.* (2012) faz uma descrição bastante adequada. Alguns métodos em desenvolvimento são capazes de prever a forma limitante da PDF em campo de escoamento homogêneo turbulento; porém, ainda apresentam como deficiências os requisitos de elevados tempos computacionais, quando comparados com o modelo ITM. De acordo com FOX (1992), outra deficiência da maioria dos métodos de fechamento, que resultam na ausência de informação acerca do gradiente de uma grandeza escalar, é a incapacidade de prever a taxa de dissipação dessa mesma grandeza escalar.

## 2.3 Análise Dinâmica de Reatores Não-Ideais

Um dos trabalhos pioneiros acerca da existência de multiplicidade de estados estacionários e da análise de estabilidade em reatores químicos foi conduzido por UP-PAL *et al.* (1974, 1976). Estes trabalhos descreveram diversos tipos distintos de comportamentos dinâmicos não-lineares com base na Teoria de Bifurcações (HIRSCH e SMALE, 1974; PINTO, 1991; SEYDEL, 1994), quando uma reação de 1<sup>a</sup> ordem irreversível e exotérmica é conduzida em um reator do tipo tanque agitado de mistura perfeita. Nestes trabalhos foram reportados 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 estáticas, como múltiplos estados estacionários e comportamento dinâmico oscilatório.

Desde então, diversos trabalhos foram reportados na literatura a respeito do comportamento dinâmico não-linear e da análise de estabilidade em reatores do tipo tanque agitado a partir de modelos de mistura perfeita. Contudo, nesta seção, será dado enfoque somente aos trabalhos que tenham mostrado os efeitos da não-idealidade da mistura sobre o comportamento dinâmico e a estabilidade destes sistemas.

Um dos primeiros trabalhos que examinaram os efeitos da micromistura sobre o desempenho de sistemas reacionais foi realizado por DUDOKOVIC (1977). Neste trabalho, o desempenho do reator CSTR para vários graus de segregação foi avaliado para uma reação enzimática inibida pela presença de substrato, descrita por uma cinética expressa na forma do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, em condições isotérmicas. Para este propósito, os modelos de fluxo segregado e máxima micromistura em série e em paralelo, propostos por WEINSTEIN e ADLER (1967), foram utilizados. A macromistura, por sua vez, foi admitida como equivalente à de um reator bem misturado, com DTR descrita pelo decaimento exponencial. Multiplici-

dade 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.

MARCONI e VATISTAS (1980) analisaram a influência do fenômeno de quebra e coalescência de gotas no aparecimento de múltiplos estados estacionários em um reator isotérmico no qual a reação ocorre na fase dispersa, com taxa de reação descrita por um modelo cinético típico encontrado em sistemas heterogêneos e em reações enzimáticas inibidas pela presença de substrato. Neste trabalho, o modelo CR de CURL (1963) foi utilizado para descrever efeitos de micromistura em um reator cuja fase contínua foi admitida perfeitamente misturada. Técnicas de simulação estocástica foram utilizadas para mostrar que este sistema particular apresenta múltiplos estados estacionários numa faixa de taxas de coalescência, enquanto que na condição em que a taxa de coalescência é infinita, somente um estado estacionário é possível.

Os autores discutem que a condição física para existência de múltiplos estados estacionários requer um mecanismo de realimentação entre os elementos com diferentes tempos de residência no sistema. Estes fenômenos resultam da mistura de calor e matéria. Na fase dispersa de um reator, este mecanismo de realimentação pode estar presente em diversos níveis. Portanto, se cada gota presente no sistema não transfere calor nem massa com a fase contínua, não existe realimentação, pois o sistema é completamente segregado. Contudo, se cada gota está em equilíbrio com a fase contínua, a temperatura e concentração são as mesmas em ambas as fases e, portanto, a mistura é perfeita.

HORSTHEMKE e HANNON (1984) utilizaram um modelo estocástico para descrever efeitos de mistura turbulenta sobre o comportamento dinâmico de reatores do tipo CSTR. Neste caso, o modelo para a função de densidade de probabilidade em escoamento estacionário admitiu um mecanismo do tipo dispersão axial para descrever os efeitos de macromistura, a partir de uma abordagem teórica associada aos efeitos de turbulência. Assim, a abordagem proposta contemplava efeitos de mistura a longo alcance (devido ao movimento em grande escala de vórtices turbulentos) e a curto alcance (como resultado da difusão molecular). A micromistura, por sua vez, resultou de uma abordagem do tipo coalescência-redispersão. O método da expansão de perturbações foi aplicado para obter a solução do modelo nas condições de mistura perfeita (ou agitação intensa). Entre os principais resultados, observou-se que o aumento da taxa de agitação diminui a região dos diagramas de bifurcação (variáveis de estado médias em função da taxa de reação) em que múltiplos estados estacionários são observados. É importante salientar que estes resultados estão em

concordância com os resultados experimentais obtidos por ROUX *et al.* (1983).

DEWEL *et al.* (1985) apresentaram uma discussão sobre a importância de analisar a influência dos efeitos de mistura no comportamento dinâmico de reatores do tipo CSTR. Os autores apontaram que a maioria dos trabalhos na literatura admite que a agitação é suficientemente elevada para garantir a homogeneidade de concentrações no interior do sistema. Neste caso, os modelos propostos impõem que o aparecimento de múltiplos estados estacionários são independentes da taxa de agitação imposta ao sistema. Porém, os resultados de ROUX *et al.* (1983) mostram que a diminuição da taxa de agitação diminui a região em que dois estados estacionários são possíveis para uma condição de operação estabelecida.

Neste senso, os autores propuseram descrever tais sistemas a partir de uma abordagem baseada na teoria de mistura associada à turbulência. Assim, partindo de um reator ideal, esta abordagem ilustra como a distribuição de concentrações pode ser afetada pela diminuição da taxa de mistura (associada à turbulência) a partir da diminuição da taxa de agitação. Contudo, BOISSONADE e KEPPEL (1987) apontaram que esta abordagem permite somente a descrição dos gradientes macroscópicos entre a alimentação e a fase *bulk*. Além disso, a modelagem de sistemas com diversas correntes de alimentação a partir desta abordagem não é imediata, de maneira que os parâmetros do modelo parecem ser difíceis de serem relacionados às grandezas físicas.

KUMPINSKY e EPSTEIN (1985) propuseram uma abordagem macroscópica para descrever efeitos de mistura imperfeita em reatores do tipo CSTR. A micromistura foi admitida homogênea, enquanto a macromistura foi descrita por um modelo do tipo compartimentado, composto por dois tanques bem misturados interconectados. Novamente, o trabalho teve como principal objetivo elucidar os resultados experimentais reportados por ROUX *et al.* (1983), acerca da influência da taxa de agitação no aparecimento de múltiplos estados estacionários em reações envolvendo íons clorito e iodeto. As análises foram estendidas para reações envolvendo íons bromato, brometo e manganês, que também apresentaram a dependência do surgimento de múltiplos estados estacionários com a taxa de agitação do sistema. Os resultados previstos pelo modelo matemático apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

NICOLIS e FRISCH (1985) avaliaram o efeito da agitação sobre o surgimento de múltiplos estados estacionários em reações exotérmicas com ignição térmica, bem como em reações em condições isotérmicas. A abordagem proposta baseou-se na proposição das equações de Navier-Stokes para a quantidade de movimento (em condições estacionárias e ausência de campos externos), para a massa de uma espécie química e a energia. As equações de fluxo na fronteira do reator também foram propostas; isto é, fluxo nulo de espécie química e fluxo de calor descrito pela lei de

resfriamento de Newton (devido à transferência de calor com a camisa de resfriamento). As equações de balanço de massa e energia foram integradas sobre o volume médio do reator, obtendo-se as equações para a concentração e temperatura média no volume, quando o processo era descrito por difusão turbulenta.

Neste caso, o fluxo de calor em regime turbulento foi descrito por um equação do tipo Fourier, exibindo um coeficiente de condutividade térmica turbulento, correlacionado com o grau de agitação do sistema. Entre os principais resultados, os autores mostraram o aparecimento de bifurcações do tipo ponto limite, cogumelo e isolas estacionárias para valores intermediários do coeficiente de transferência de calor, que correspondem a sistemas com agitação imperfeita. Além disso, a análise matemática do traço da matriz Jacobiana mostrou que estes sistemas estão sujeitos ao aparecimento de bifurcações do tipo Hopf. É importante salientar que todas as análises neste trabalho foram literais.

HANNON e HORSTHEMKE (1987) usaram um modelo do tipo coalescência-redispersão para avaliar o efeito de segregação no fluxo de entrada sobre o aparecimento de múltiplos estados estacionários no reator CSTR. O sistema escolhido envolvia a oxidação do iodeto a iodato e a redução de iodo por ácido arsênico. Entre os principais resultados obtidos, constatou-se que a região de multiplicidade era menor para reatores com fluxo de entrada segregado, em comparação aos reatores com fluxo de entrada perfeitamente misturado. Além disso, os resultados teóricos foram concordantes com as descobertas experimentais de MENZINGER *et al.* (1986) para reações envolvendo íons clorito e iodeto, pelo menos sob o ponto de vista qualitativo. Os resultados sugerem que a não-homogeneidade da mistura introduzida no fluxo de entrada pode exercer grande importância na análise do comportamento do reator.

PUHL e NICOLIS (1986) empregaram uma versão modificada do modelo de ZWIETERING (1984) para descrever efeitos de mistura imperfeita em reações consecutivas realizadas em um reator CSTR. Entre os principais resultados, os autores descobriram diferenças notáveis nos diagramas de bifurcação, inerentes ao aparecimento de múltiplos estados estacionários devido ao efeito de agitação, dependendo se a alimentação dos reagentes era perfeitamente misturada ou segregada. Em particular, em contraste com a condição em que a alimentação dos reagentes era segregada, o modelo com alimentação perfeitamente misturada não previa uma redução significativa da região do diagrama de bifurcação com múltiplos estados estacionários. Este comportamento foi confirmado pelas observações experimentais de MENZINGER *et al.* (1986). Por sua vez, os resultados para o sistema com alimentação segregada mostraram-se de acordo com as descobertas experimentais de KUMPINSKY e EPSTEIN (1985) para o sistema reacional bromato-brometo-manganês.

No entanto, FOX e VILLERMAUX (1990b) observaram que o modelo modificado proposto por PUHL e NICOLIS (1986) não previa a condição de macromistura

perfeita. Além disso, argumentaram que a modificação do tempo de residência médio por um fator proporcional ao tempo de micromistura é inconsistente, pois a vazão volumétrica e o volume são grandezas constantes. Portanto, as descobertas dos autores acerca da mistura imperfeita eram inconsistentes, visto que este parâmetro foi utilizado para a construção dos diagramas de bifurcação.

BOISSONADE e KEPPEL (1987) utilizaram duas abordagens para descrever efeitos de micromistura em reações envolvendo íons clorito e iodeto: o modelo de CR e o modelo ITM. Os autores afirmaram que o modelo de CR era mais adequado para descrever o processo de micromistura, uma vez que o modelo ITM apresentava algumas discrepâncias em comparação com os dados experimentais. Os autores apontaram que o modelo predizia a transição bastante pronunciada entre os estados estacionários (numa condição de vazão volumétrica constante), induzida pela diminuição da taxa de agitação. Além disso, o deslocamento do ponto de transição (entre os estados estacionários) saturava quando o parâmetro de micromistura diminuía, em contradição com as observações experimentais de KUMPINSKY e EPSTEIN (1985). Por estas razões, os autores afirmaram que a utilização do modelo de ITM parecia ser questionável. Por outro lado, o modelo de CR apresentou boa concordância com os dados experimentais, apresentados por MENZINGER *et al.* (1986), tanto no que concerne à multiplicidade de estados estacionários, quanto ao comportamento dinâmico.

LIOU e CHIEN (1990) empregaram uma variação dos modelos do tipo compartimentado, conhecida como Modelo de Cholette. Este modelo descreve a mistura não-ideal a partir de dois tanques bem misturados, acoplados em série com correntes de *bypass* em ambos os tanques. Neste trabalho, o modelo foi utilizado para examinar efeitos de mistura não ideal sobre a multiplicidade de estados estacionários em sistemas sujeitos a uma cinética química do tipo Langmuir-Hinshelwood em condições isotérmicas. A análise matemática formal das equações estacionárias mostrou a possibilidade de existência de até nove estados estacionários para estes reatores em condições de mistura não ideal.

FOX *et al.* (1990) argumentaram que as técnicas de continuação paramétrica ou de análise de estabilidade não podem ser aplicadas ao modelo CR, ao contrário do modelo ITM, que apresenta relativa simplicidade no que concerne à aplicação da análise de estabilidade. Além disso, os autores afirmaram que os resultados obtidos por BOISSONADE e KEPPEL (1987) com o modelo ITM foram baseados na formulação estacionária do modelo ITM, que é numericamente instável longe do limite da micromistura perfeita. Por último, os autores afirmaram que ambos os modelos na região distante da micromistura perfeita são aproximações (visto que soluções analíticas não estão disponíveis), de maneira que possíveis diferenças nas soluções entre as duas abordagens são de pouca importância.

FOX e VILLERMAUX (1990b) empregaram a versão não-estacionária do modelo ITM para estudar os 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, os autores mostraram que o modelo é capaz de prever o comportamento dinâmico observado experimentalmente por MENZINGER *et al.* (1986). O método da expansão de perturbações foi aplicada para a obtenção das soluções dinâmicas do modelo, em que foi possível observar que estes sistemas estão sujeitos ao aparecimento de múltiplos estados estacionários, confirmando as evidências experimentais e teóricas reportadas por ROUX *et al.* (1983) e BOISSONADE e KEPPEL (1987). Além disso, o modelo ITM foi capaz de prever qualitativamente os resultados experimentais de LUO e EPSTEIN (1986), no que concerne ao aparecimento de oscilações dinâmicas. A única discrepância foi que o modelo apresentou um período maior de oscilações, quando comparado aos dados experimentais. Os resultados das simulações dinâmicas também foram comparados com os resultados experimentais obtidos por MENZINGER e GIRAUDI (1987). Neste trabalho, os autores reportaram evidências experimentais de oscilações dinâmicas para estes sistemas ao variar a taxa de agitação. Novamente, o modelo ITM foi capaz de prever qualitativamente as oscilações dinâmicas observadas experimentalmente.

Conforme discutido GYÖRGY e FIELD (1988), evidências experimentais de oscilações caóticas em tanques contínuos agitados envolvendo a reação de Belousov-Zhabotinskii são amplamente reportadas na literatura. Contudo, os modelos de mistura perfeita não têm sido capazes de prever de forma adequada tais comportamentos. Em geral, embora as amplitudes de oscilação previstas por estes modelos tenham sido similares às observadas experimentalmente, o mesmo não se pode dizer a respeito do comportamento aperiódico. Neste senso, os autores sugerem que a fonte de comportamento aperiódico nestas reações se deve ao acoplamento de regiões do reator com diferentes composições (ou seja, existem regiões que possuem mecanismos de realimentação positiva independentes), resultante da formação de turbilhões e zonas mortas decorrente da mistura do material introduzido no sistema com o material presente no seio da mistura reacional.

Neste contexto, GYÖRGYI e FIELD (1989) propuseram um modelo compartimentado para descrever efeitos de macromistura nestes sistemas. A abordagem admite a existência de um pequeno volume na entrada do tanque que apresenta composição diferente daquela observada na corrente de alimentação ou no seio da mistura reacional na zona de reação. Os autores admitiram que o volume da zona morta é menor que 1% do volume total do reator, sendo descrita como um pequeno tanque agitado. A circulação de material ocorre entre os dois compartimentos, de maneira a descrever efeitos de difusão. Neste trabalho, por razões de simplicidade, os efeitos de segregação não foram considerados. O modelo proposto foi capaz de

predizer as diferentes rotas de bifurcação para o caos reportadas nos experimentos (por intermédio de perturbações na vazão volumétrica de entrada) envolvendo este sistema particular.

FOX *et al.* (1990) desenvolveram uma técnica numérica para investigação da estabilidade linear do modelo ITM e comparação com as simulações obtidas através das equações dinâmicas do modelo. Contudo, o caráter íntegro-diferencial das equações do modelo torna a análise de estabilidade mais complicada, quando comparada ao modelo clássico de mistura perfeita. A aplicação da análise de estabilidade resulta numa equação integral de Volterra com uma integral de convolução. A aplicação da transformação de Laplace resulta em uma matriz de transferência com dependência temporal, cujos pólos são computados a partir de um procedimento numérico. Esta abordagem foi empregada para análise de estabilidade do sistema de PUHL e NICOLIS (1986), envolvendo reações consecutivas. Em particular, a análise de estabilidade permitiu a construção dos diagramas de bifurcação, a partir dos quais foi possível verificar as condições de micromistura em que ocorre o aparecimento de bifurcações do tipo ponto limite e do tipo Hopf. O aparecimento de múltiplos estados estacionários e de oscilações foi confirmado a partir das simulações dinâmicas conduzidas com o modelo, nas condições de micromistura previstas pela análise de estabilidade.

FOX (1991) novamente analisou o comportamento dinâmico das reações consecutivas estudadas por PUHL e NICOLIS (1986) em condições de micromistura imperfeita e alimentação segregada dos reagentes, utilizando as técnicas numéricas propostas anteriormente (FOX *et al.*, 1990). Neste trabalho, o principal objetivo foi a construção dos diagramas de bifurcação a dois parâmetros, em que se torna possível mostrar a dependência das bifurcações do tipo ponto limite e Hopf com os seguintes parâmetros: taxa de micromistura e tempo de residência médio. Os diagramas obtidos pelo autor mostraram que, para valores especificados dos parâmetros cinéticos, as bifurcações do tipo ponto limite e Hopf são estendidas para condições de segregação parcial. Em particular, bifurcações do tipo *cusp* foram observadas nos diagramas a dois parâmetros. Estes resultados sugerem que a diminuição da taxa de agitação pode levar o sistema a exibir comportamento dinâmico complexo.

No entanto, a análise matemática da matriz de transferência obtida para este sistema sugere que o efeito individual da micromistura parece incapaz de aumentar a dimensão dinâmica deste sistema, visto que o número de singularidades encontradas para a matriz permaneceu igual para diferentes taxas de agitação. Portanto, este fator limita o aparecimento de comportamento dinâmico mais complexo, de maneira que os reatores de macromistura perfeita e com pobre micromistura podem, por exemplo, não apresentar comportamento caótico. No entanto, esta afirmação vale apenas para este sistema reacional específico. Sistemas com cinética mais com-

plexa, que apresentam caos no limite da máxima micromistura, podem, portanto, apresentar a dependência deste tipo de fenômeno dinâmico com o grau de agitação.

VATISTAS e MARCONI (1992) estenderam o modelo ITM para descrever o efeito de micromistura em sistemas com macromistura perfeita sujeitos a reações de segunda ordem em condições não-isotérmicas e alimentação segregada dos reagentes. Os autores propuseram um modelo do tipo ITM estacionário e não-isotérmico, em que se observou que o aumento da segregação mássica e térmica diminui o número de estados estacionários detectados (três, no limite da máxima micromistura, para um, no limite da segregação completa). Além disso, constatou-se que o aumento da transferência de calor com o meio externo (condição diatérmica) diminui a faixa do parâmetro de segregação em que o sistema apresenta multiplicidade de estados estacionários.

ALI e MENZINGER (1991, 1992) descreveram efeitos de mistura em tanques contínuos agitados processando reações consecutivas por modelos do tipo compartimentado. ALI e MENZINGER (1991) compararam as abordagens propostas por KUMPINSKY e EPSTEIN (1985) e GYÖRGYI e FIELD (1989) e mostraram que o primeiro modelo falha na predição de formação de isolas de soluções estacionárias, observadas experimentalmente para estas reações.

No trabalho posterior de ALI e MENZINGER (1992), a não-homogeneidade que surge a partir da alimentação segregada dos reagentes foi descrita por dois tanques bem misturados de volumes conhecidos, acoplados em série com o tanque principal também bem misturado. O tempo de residência médio e a razão entre o volume dos compartimentos de entrada e o volume do tanque principal foram os parâmetros utilizados para a construção dos diagramas de bifurcação. Em particular, observou-se que a inserção da não homogeneidade deslocou os ramos de estados estacionários no espaço paramétrico, quando comparados com os mesmos diagramas construídos a partir de um modelo de mistura perfeita. Além disso, variando o grau de segregação do sistema, observou-se o desprendimento de isolas de soluções estacionárias nos diagramas de bifurcação (utilizando-se o tempo de residência médio como parâmetro de continuação). Os resultados obtidos pelo modelo mostraram-se concordantes com as observações experimentais.

PINTO (1990a,b) analisou a estrutura dinâmica de reatores contínuos de polimerização em suspensão do PVC, utilizando modelos de segregação completa e micromistura perfeita. Em geral, os resultados mostraram que o comportamento dinâmico para esta classe de reatores, obtidos com modelos de segregação completa, é muito similar aos resultados obtidos com modelos de micromistura perfeita. Em particular, reatores completamente segregados também podem apresentar multiplicidades e formação de isolas de soluções estacionárias. Além disso, o mecanismo de formação de isola por pinçamento foi observado de modo similar, tendo no caso

de segregação completa quanto no caso de mistura perfeita. No entanto, é importante salientar que o balanço de energia do reator foi admitido em condição de máxima micromistura. A maior diferença entre os dois modelos é que o modelo de segregação completa nunca apresenta comportamento oscilatório. Além disso, o limite máximo de conversão possível para reatores completamente segregados foi abaixo de 1, quando o reator foi operado de modo adiabático, enquanto que o limite máximo foi sempre igual a 1 se o reator era perfeitamente misturado.

HAUSER *et al.* (1992) propuseram um modelo do tipo compartimentado constituído por três tanques bem misturados de volumes conhecidos para descrever os efeitos de mistura devido à alimentação segregada dos reagentes em sistemas envolvendo reações de oxidação de  $Br^-$  por  $BrO_3^-$  catalisada por  $Ce^{+3}$  em solução ácida. Estes sub-volumes no fluxo de entrada transferem material com o meio *bulk*, que foi representado como um tanque agitado com o volume equivalente ao da fase *bulk*. As taxas de transferência de material entre os volumes descrevem o processo de mistura a nível macroscópico. Neste trabalho, as taxas de transferência entre os compartimentos foram expressas em termos de um único parâmetro de mistura, que podia ser correlacionado com a taxa de agitação, o diâmetro do agitador e o volume total do reator. Os autores apresentaram os diagramas de continuação a dois parâmetros dos pontos de bifurcação do tipo Hopf para ilustrar a região no espaço para a vazão de alimentação e o grau de mistura em que estes sistemas apresentam oscilações dinâmicas.

FOX *et al.* (1994) realizaram uma análise de bifurcação completa para o modelo ITM usando um modelo cinético detalhado para reações envolvendo íons clorito e iodeto. Técnicas de continuação paramétrica e de análise de estabilidade foram utilizadas para construir os diagramas de bifurcação utilizando respetivamente um e dois parâmetros de continuação. O tempo de residência médio e a taxa de micromistura foram utilizados como parâmetros de continuação. Neste trabalho, a utilização de aproximações polinomiais de Laguerre reduziu o sistema de equações íntegro-diferenciais parciais a um sistema n-dimensional de equações diferenciais ordinárias, para o qual foi possível realizar a continuação paramétrica dos ramos de órbitas periódicas. Soluções periódicas estáveis e instáveis foram analisadas em função do parâmetro de micromistura. Soluções caóticas também foram detectadas para certos valores dos parâmetros do modelo. Além disso, os resultados obtidos mostraram-se concordantes com os dados experimentais e resultados teóricos prévios reportados por MENZINGER e DUTT (1990), ALI e MENZINGER (1991) e ALI e MENZINGER (1992).

Recentemente, OECHSLER *et al.* (2016) realizaram uma investigação dos efeitos de micromistura no comportamento dinâmico de reatores químicos não-isotérmicos com DTR ideal. O modelo ITM foi utilizado para descrever efeitos de micromistura

associados às limitações de transferência de calor e massa entre os elementos fluidos, num sistema com reação de primeira ordem irreversível exotérmica. Os métodos tradicionais de continuação paramétrica foram utilizados para mostrar que múltiplos estados estacionários e oscilações periódicas puderam ser observados em condições de segregação parcial, enquanto que os casos de máxima micromistura não apresentaram tais comportamentos. Deste modo, sistemas reacionais relativamente simples sujeitos a efeitos de segregação térmicos podem apresentar comportamento bastante distinto do previsto pelos modelos tradicionais de máxima micromistura.

## 2.4 Principais Resultados Experimentais

Nesta seção são apresentados os principais resultados experimentais sobre os efeitos da não-idealidade da mistura no desempenho de processos químicos. GOTO *et al.* (1975) efetuaram um trabalho de avaliação de modelos de micromistura para a reação de saponificação do acetato de etila por hidróxido de sódio em condições isotérmicas. Os experimentos foram conduzidos em um reator contínuo do tipo tanque de mistura com alimentação segregada dos reagentes. A resposta da concentração de hidróxido de sódio na saída, frente a uma perturbação do tipo degrau na concentração de entrada, foi medida por condutividade elétrica e titulação. A agitação do sistema foi moderada, para que fosse possível observar uma condição experimental de segregação parcial. A partir dos dados experimentais, os parâmetros dos modelos foram determinados por técnicas de estimação de parâmetros. Neste trabalho, os autores avaliaram três modelos: (i) modelo do tipo duplo-ambiente; (ii) modelo de coalescência-redispersão; (iii) modelo do tipo duplo-ambiente generalizado. Apesar do modelo do tipo duplo-ambiente generalizado apresentar uma qualidade de ajuste superior à dos demais, sob o ponto de vista de discriminação de modelos, todos os modelos puderam ser considerados adequados.

RITCHIE e TOBGY (1979) obtiveram dados de conversão a partir de experimentos, conduzidos em um reator com entradas segregadas de reagentes. O sistema analisado envolveu a reação do sal de sódio do ácido de Schaffer com reagentes obtidos da diazotização do ácido sulfanílico ou 4-toluidina. A medição das concentrações na saída do sistema foi efetuada por fotometria. Os dados experimentais para diferentes condições de vazão de entrada dos reagentes foram acoplados às simulações do modelo do tipo três ambientes, permitindo a obtenção do parâmetro de micromistura para cada condição, utilizando técnicas de estimação de parâmetros.

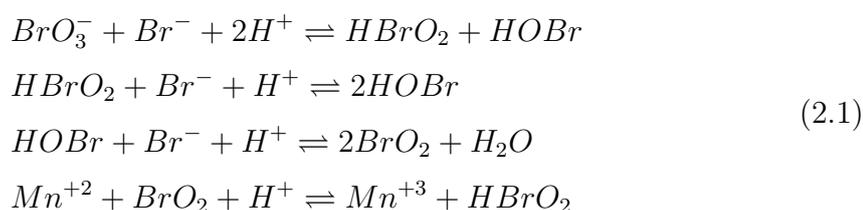
AUBRY e VILLERMAUX (1975) utilizaram dados experimentais para verificar a capacidade do modelo ITM em descrever os processos de coalescência e redispersão em uma suspensão líquido-líquido, que apresentava características de mistura imperfeita bem definidas. A macromistura perfeita foi garantida, pois os experimentos

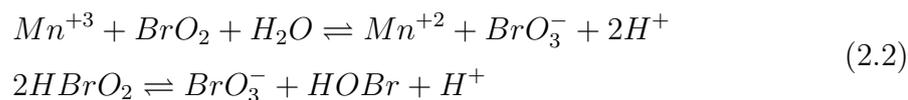
foram conduzidos em um pequeno reator esférico em que a emissão de jatos de líquido a partir de duas seringas com agulhas produziam agitação espontânea. Contudo, as vazões de injeção foram definidas de modo a garantir que a micromistura parcial ocorresse. As medidas de concentração foram monitoradas por uma microsonda de condutividade conectada a um analisador. Assim, diversos experimentos foram realizados para verificar a influência da mistura imperfeita sobre a conversão e a seletividade de diversas reações químicas, a saber:

- ◇ reação instantânea do fenol e hidróxido de sódio, com alimentação segregada dos reagentes;
- ◇ reação de segunda ordem (hidrólise alcalina do nitrometano) com alimentação segregada e pré-misturada dos reagentes;
- ◇ reação de segunda ordem consecutiva-paralela (hidrólise alcalina do glicol diacetato) com alimentação segregada e pré-misturada dos reagentes.

Os resultados experimentais foram analisados com o auxílio do modelo ITM, de forma que, em cada condição experimental, a estimação do parâmetro de micromistura foi efetuada. Os valores obtidos a partir de diferentes condições experimentais mostraram uma consistência razoável do modelo, comprovando a validade do modelo ITM e sua utilidade no projeto de reatores de mistura imperfeita.

Alguns sistemas clássicos da engenharia de reações químicas apresentam instabilidades estáticas e dinâmicas, mesmo quando a reação é conduzida em condições isotérmicas. O aparecimento de fenômenos dinâmicos complexos nessas reações deve-se principalmente à característica de efeito autocatalítico inerente a estes sistemas. Neste contexto, são citados alguns trabalhos experimentais que reportaram o aparecimento destes fenômenos. ROUX *et al.* (1983), por exemplo, realizaram experimentos para reações envolvendo íons clorito e iodeto, em que mostraram que o aumento da agitação expande a região do diagrama de bifurcação em que se observa a existência do fenômeno de histerese, quando se aumenta a vazão volumétrica de alimentação. KUMPINSKY e EPSTEIN (1985) apresentaram dados experimentais para reações envolvendo íons bromato, brometo e manganês (cujo mecanismo é apresentado nas Equações (2.1) e (2.2)), em que também observaram o fenômeno de histerese associado à taxa de agitação do sistema reacional.

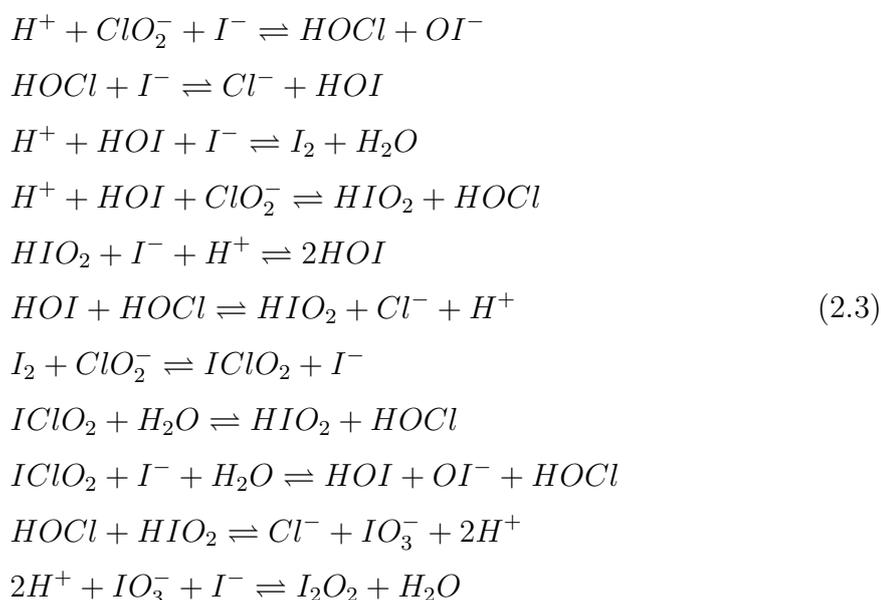


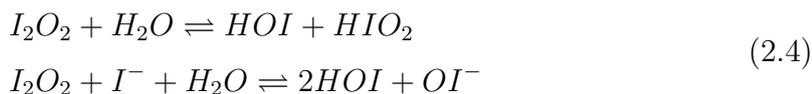


MENZINGER *et al.* (1986) também observaram evidências experimentais de múltiplos estados estacionários em reações envolvendo iodeto e clorito e dependência do aparecimento deste tipo de resposta com o grau de agitação do sistema. Os autores constataram que, em condições em que a alimentação dos reagentes era completamente segregada, o ramo de estados estacionários inferior era extremamente dependente da velocidade de agitação, de maneira que a transição para a região contendo somente um estado estacionário era deslocada para valores menores de vazão volumétrica, quando a velocidade de agitação diminuía. Assim, observaram que um aumento de 20% na velocidade de agitação podia resultar numa expansão da região de multiplicidade por uma fator de 4. Além disso, este ramo foi deslocado para valores inferiores, quando a taxa de agitação diminuiu.

Por outro lado, os experimentos realizados com alimentação homogênea da mistura de íons clorito e iodeto mostraram que as respostas são pouco sensíveis ao grau de agitação e que a transição para a região com um único estado estacionário era deslocada para valores de vazão volumétrica acima da capacidade nominal das bombas, exceto para as condições em que a taxa de agitação era bastante baixa.

LUO e EPSTEIN (1986) mostraram evidências experimentais do aparecimento de comportamento oscilatório associado ao estado de mistura do sistema e em condições com alimentação perfeitamente misturada ou segregada dos reagentes em um reator do tipo CSTR. Estas observações experimentais foram obtidas para o sistema de reação envolvendo íons clorito e iodeto (cujo mecanismo é descrito nas Equações 2.3 e 2.4).





Os resultados experimentais de LUO e EPSTEIN (1986) sugerem a existência de diversos tipos de bifurcações, tais como bifurcações do tipo Hopf e sela-nó, que mostraram o surgimento de múltiplos estados estacionários e ciclos limites estáveis e instáveis associados ao estado de mistura do sistema. Em outras palavras, os autores mostraram que existe uma taxa crítica de agitação em que estes sistemas apresentam o nascimento ou desaparecimento de comportamento dinâmico oscilatório, dependendo das demais condições operacionais, tais como concentrações de reagentes na alimentação, vazão volumétrica e alimentação dos reagentes em condições de mistura perfeita ou segregação completa.

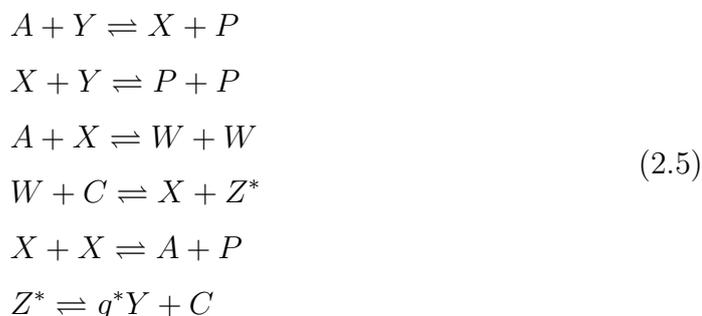
MENZINGER e JANKOWSKI (1986) e SEVCÍK e ADAMCÍKOVA (1988) reportaram evidências experimentais de instabilidades dinâmicas associadas à taxa de agitação nas reações de Belousov-Zhabotinsky catalisada por ferroína em tanques contínuos agitados. Os resultados mostram que a taxa de agitação influencia a amplitude e o período das oscilações dinâmicas observadas experimentalmente. Logo, os resultados sugerem que a mistura imperfeita desempenha um papel fundamental no comportamento dinâmico desta classe de reatores.

MENZINGER e GIRAUDI (1987) investigaram o efeito da taxa de agitação no comportamento dinâmico oscilatório exibido por reações envolvendo íons clorito e iodeto. Neste trabalho, observou-se que, em condições de alimentação segregada dos reagentes, as oscilações dinâmicas ocorrem somente numa faixa estreita da taxa de agitação (entre 300 e 415 rpm). Dependendo da taxa de agitação, as amplitudes de oscilação e periodicidade eram alteradas. Portanto, fenômenos dinâmicos complexos, como multiplicidade de dinâmica oscilatória e duplicação de período, são observados quando se varia a taxa de agitação. Por outro lado, quando os experimentos foram efetuados em condições de alimentação perfeitamente misturada dos reagentes, não se observou comportamento dinâmico oscilatório na faixa experimental analisada para as taxas de agitação.

Em suma, os autores descobriram a existência de uma taxa mínima de agitação, de maneira que o sistema apresentava um único atrator em condições abaixo deste valor. Para valores de taxa de agitação acima desta condição crítica, o sistema apresentava comportamento dinâmico oscilatório. Aumentando-se o valor da taxa de agitação, as amplitudes e período das oscilações aumentaram. Além disso, os autores constataram a existência de um valor máximo de agitação em que as oscilações cessavam e o sistema passava a apresentar novamente um único estado estacionário.

De acordo com GYÖRGY e FIELD (1988), apesar da forte evidência do efeito

potencial da agitação, poucos trabalhos têm investigado o efeito da agitação sobre o comportamento caótico de reações de Belousov-Zhabotinskii em tanques contínuos agitados. O mecanismo cinético destas reações, conhecido como Oregonator, é descrito na Equação 2.5:



em que  $A$  representa o íon  $BrO_3^-$ ,  $C$  representa o catalisador  $Ce(III)$ ,  $P$  representa  $HOBr$ ,  $W$  representa o radical  $BrO_2^*$ ,  $X$  representa  $HBrO_2$ ,  $Y$  representa o íon  $Br^-$ ,  $Z^*$  é a forma oxidada do catalisador  $Ce(IV)$  e  $g^*$  é um fator estequiométrico.

Neste cenário, ARGOUL *et al.* (1987) realizaram experimentos em que a taxa de agitação foi modificada, mantendo-se os demais parâmetros operacionais fixos. Os resultados sugeriram que a diminuição da taxa de agitação pode ser responsável pela transição do comportamento dinâmico, que inicialmente apresentava oscilações aperiódicas, para um posterior estado em que oscilações periódicas foram observadas.

A relação entre o comportamento aperiódico e a taxa de agitação na reação de Belousov-Zhabotinskii também foi investigada por FREUND *et al.* (1986 *apud* GYÖRGY e FIELD, 1988). Estes autores constataram que o grau de aperiodicidade diminui em condições de alimentação homogênea dos reagentes. Além disso, o cômputo dos expoentes de Lyapunov foram apresentados nos experimentos com comportamento dinâmico caótico, realizados em diversas condições de agitação, com vazão volumétrica e concentrações de alimentação estabelecidas. Estes autores descobriram que o maior expoente de Lyapunov era sempre positivo em condições de elevada agitação. Em contrapartida, em condições de agitação menos intensa, a variância no cálculo do expoente de Lyapunov foi elevada. Portanto, estes resultados sugeriram claramente que o comportamento caótico neste sistema reacional específico era dependente das condições de agitação. Evidências experimentais de comportamento caótico associado ao grau de agitação do sistema para esta classe de reações também foram reportadas por STRIZHAK (1995). Em particular, observou-se a existência de uma taxa mínima de agitação, a partir da qual o sistema reacional apresentava oscilações caóticas.

DUTT e MENZINGER (1990) mostraram evidências experimentais de histerese na reação de Belousov-Zhabotinskii em tanques contínuos agitados, como função

da taxa de agitação. Entre os principais resultados, os autores verificaram que, em condições de alimentação bem misturada dos reagentes e elevados valores de vazão de alimentação, a diminuição da taxa de agitação estendia o ramo superior de estados estacionários, enquanto o ramo inferior desaparecia. Por outro lado, os diagramas experimentais de bifurcação, utilizando a vazão de alimentação como parâmetro de bifurcação, mostraram que a diminuição da agitação aumentava a faixa experimental para a vazão de alimentação em que dois estados estacionários eram observados.

Neste trabalho, os efeitos de mistura associados à alimentação bem misturada ou segregada dos reagentes no comportamento dinâmico do sistema também foram avaliados. Em particular, os diagramas experimentais de bifurcação (com a vazão de alimentação como parâmetro de bifurcação) mostraram que a região em que dois estados estacionários eram observados era maior quando a alimentação dos reagentes era bem misturada. Além disso, os autores analisaram simultaneamente os efeitos da configuração de mistura na corrente de alimentação e taxa de agitação. Nos experimentos com alimentação segregada dos reagentes, o aumento da taxa de agitação diminuiu a região de multiplicidade de estados estacionários nos diagramas experimentais de bifurcação. Em contrapartida, nos experimentos com alimentação bem misturada dos reagentes, o aumento da taxa de agitação aumentou a região de multiplicidade do diagrama de bifurcação. Portanto, estes resultados sugerem que, para esta classe de reações, os efeitos de agitação elevada e alimentação bem misturada não são equivalentes.

MENZINGER e JANKOWSKI (1990) mostraram para esta classe de reações evidências experimentais de multiplicidade de oscilações dinâmicas com o grau de agitação do sistema. Novamente, observou-se a dependência da amplitude e periodicidade das oscilações dinâmicas com a taxa de agitação do sistema.

OCHIAI e MENZINGER (1990) argumentaram que os modelos de micromistura que avaliam efeitos de agitação focam nos turbilhonamentos em microescala originados da dissipação de energia turbulenta, usualmente admitindo que os gradientes macroscópicos estão ausentes. Os modelos de macromistura, por sua vez, apontam na direção oposta; ou seja, admitem a existência de gradientes macroscópicos, mas admitem que a mistura na escala molecular é perfeita. Porém, a descrição adequada da situação física real requer a utilização de uma abordagem que esteja situada entre estes dois extremos, uma vez que o reator pode apresentar mistura imperfeita tanto no senso da macromistura quanto da micromistura.

Neste senso, MENZINGER e DUTT (1990) realizaram uma varredura ao longo da seção transversal de um tanque agitado contínuo com eletrodos de Pt com o objetivo de analisar os efeitos dos gradientes macroscópicos de concentração no comportamento dinâmico do reator. Os resultados mostraram uma dependência do potencial do eletrodo com a distância radial a partir do eixo do agitador, sugerindo

uma similar dependência radial da concentração. Estes efeitos foram observados em reações envolvendo íons cloreto e iodeto. O efeito da configuração da alimentação (bem-misturada ou não) e da taxa de agitação foram igualmente analisados. Em todos os experimentos a leitura do potencial do eletrodo apresentou dependência espacial.

Além disso, diagramas de bifurcação (usando a vazão de alimentação como variável manipulada) foram apresentados a partir dos dados experimentais obtidos da leitura feita com detectores posicionados no centro e numa região afastada do reator, respectivamente. Os resultados sugeriram que estes gradientes também influenciam o comportamento dinâmico e a estabilidade do reator. Em particular, os autores verificaram que a forma do fenômeno de histerese dependia da posição do detector. O ramo inferior de estados estacionários não apresentou dependência espacial; contudo, a forma do ramo superior de estados estacionários em termos da vazão de alimentação foi alterada, conforme mudou a posição do detector. Na região em que a agitação era elevada, o potencial medido foi superior e permaneceu constante, quando a vazão de alimentação foi aumentada. Por outro lado, na região de pobre mistura, observaram-se valores inferiores para o potencial medido e diminuição gradativa, quando a vazão de alimentação foi aumentada. Estes resultados sugeriram, portanto, a existência de um acoplamento entre os fenômenos de macro e micromistura e o comportamento dinâmico do reator. OCHIAI e MENZINGER (1990) confirmaram os resultados de MENZINGER e DUTT (1990) quanto à existência de gradientes espaciais em tanques contínuos agitados, usando a técnica de espectroscopia por absorção na faixa de comprimento de onda do UV/vis.

ALI e MENZINGER (1991) reportaram evidências experimentais do aparecimento de isolas e ramos de soluções estacionárias do tipo cogumelo em condições de baixas vazões de alimentação em reações envolvendo íons cloreto e iodeto. Particularmente, os autores observaram que a isola é formada a baixas taxas de agitação, devido à desestabilização do ramo superior de estados estacionários.

O efeito da taxa de agitação no comportamento dinâmico de reatores do tipo tanque de mistura também foi reportado por HAUSER *et al.* (1992). Em particular, os autores mostram evidências experimentais de que a taxa de agitação influencia a janela de condições experimentais de vazão de alimentação em que oscilações dinâmicas são observadas para reações de oxidação de  $Br^-$  por  $BrO_3^-$  catalisada por  $Ce^{+3}$  em solução ácida.

## 2.5 Resultados Teóricos e Experimentais sobre Mistura Imperfeita em Reatores de Polimerização

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 e RAY (1977), em que múltiplos estados estacionários e bifurcações do tipo Hopf foram detectadas para as polimerizações em massa do metacrilato de metila (MMA) e do estireno em condições isotérmicas. Nos trabalhos seguintes do grupo da Universidade de Wisconsin, 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 (HAMER e RAY, 1981; SCHMIDT e RAY, 1981). A validação experimental do fenômeno de multiplicidade de estados estacionários, em concordância com as predições do modelo matemático, foi apresentada pela primeira vez por SCHMIDT e RAY (1981).

TEYMOUR e 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 e 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 preditas como função do tempo de residência médio para polimerizações em reatores industriais (TEYMOUR e RAY, 1992b, 1991).

PINTO e RAY (1995) estenderam a análise de bifurcações para sistemas de copolimerização em solução do acetato de vinila e metacrilato de metila, 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 reais de polimerização.

PINTO e 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 *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, pode inibir o aparecimento destes fenômenos.

MELO *et al.* (2001a) estenderam o trabalho de FREITAS *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, independentemente 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 inibiu o aparecimento de soluções oscilatórias auto-sustentadas. 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 buscaram 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 (1990a) 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, 1990b). 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 micromisturação perfeita.

Um dos trabalhos pioneiros acerca dos efeitos de mistura em reatores de polimerização pode ser atribuído a TADMOR e BIESENBERGER (1966). Neste trabalho, os efeitos de mistura nas distribuições de massas molares em reatores contínuos do tipo tanque agitado foram avaliados. A análise dos casos extremos de micromistura pode fornecer a base para a compreensão do desempenho real de polimerizações em reatores do tipo tanque agitado. Um exemplo industrial de reação em tanque contínuo agitado completamente segregado (SCSTR) é a polimerização em suspensão em operação contínua com coalescência, que induz a micromistura. Polimerizações em massa ou solução em tanques contínuos agitados homogêneos (HCSTR), por sua vez, apresentam um estado de mistura que está situado entre os dois casos extremos de mistura, em virtude da segregação parcial resultante da pobre mistura em condições de elevada viscosidade.

Em particular, as predições para as distribuições de massas molares usando o modelo de segregação completa foram comparadas com as predições obtidas com os modelos do reator batelada e do reator HCSTR. Três mecanismos de polimerização foram avaliados: adição por etapas sem terminação, condensação e adição com terminação por combinação. Entre os principais resultados, observou-se que para tempos de vida das cadeias suficientemente longos, quando comparados com o tempo de residência médio, a distribuição no reator SCSTR é mais larga que no reator batelada, porém mais estreita que no reator HCSTR. Para tempos de vida das cadeias curtos, as distribuições de massas molares são mais largas que aquelas obtidas para os reatores batelada e HCSTR.

DRISCOLL e KNORR (1969) avaliaram os efeitos da não-idealidade da mistura em sistemas de copolimerização por radicais livres. As conversões, composição média do copolímero formado, bem como as distribuições de composição do copolímero (DCC), foram descritas para três sistemas particulares: reator batelada e reatores contínuos completamente segregados (SCSTR) e homogêneos (HCSTR). Os resultados indicaram que a conversão e composição média do copolímero não são fortemente dependentes do grau de mistura no reator. Em contrapartida, a distribuição de composição do copolímero é fortemente afetada pela mistura em todos os sistemas em que a composição varia com a conversão. A magnitude do efeito

de mistura na DCC aumenta com a conversão. No limite do reator completamente segregado em condições de elevada conversão, a DCC foi similar àquela observada para um reator batelada. Por outro lado, a DCC de um reator de micromistura perfeita foi monodispersa.

SZABO e NAUMAN (1969) também avaliaram os efeitos de micromistura na DCC. Em particular, os autores observaram que um copolímero completamente uniforme é formado na condição de micromistura perfeita, enquanto que na condição de micromistura completamente segregada, a DCC torna-se mais larga e substancialmente mais ampla que aquela encontrada em um reator de escoamento empistonado.

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. MARINI e GEORGAKIS (1984a) usaram um modelo composto por três compartimentos em série com reciclo para representar a mistura imperfeita na corrente de alimentação em reatores de PEBD do tipo autoclave. A região de alimentação foi descrita por dois tanques perfeitamente misturados conectados em série a um compartimento maior bem misturado. O principal parâmetro do modelo foi a taxa de reciclo de material do compartimento principal ao compartimentos situados na alimentação. Os autores observaram que o modelo de mistura perfeita ajustava bem os dados experimentais obtidos em reações de polimerização em baixas temperaturas, mas falhava ao quantificar o aumento do consumo de iniciador observado em elevadas temperaturas. O modelo de mistura imperfeita, por sua vez, mostrou excelente ajuste aos dados experimentais.

Os efeitos de mistura no comportamento de estabilidade do sistema também foi avaliado. Em especial, os autores observaram que o modelo de mistura perfeita prediz que o estado estacionário é instável na faixa de temperatura de interesse. Por outro lado, o modelo de mistura imperfeita apresenta um efeito de estabilização no comportamento dinâmico do reator. Em particular, observou-se que a introdução de elementos de segregação reduz o valor do maior valor característico, que é alterado de um valor positivo para um valor negativo, dentro da região de temperatura de interesse.

MARINI e GEORGAKIS (1984b) avaliaram os efeitos de mistura imperfeita nas propriedades do PEBD em reatores do tipo tanque agitado. O modelo matemático proposto preliminarmente, que levava em consideração as limitações de mistura no ponto de alimentação do iniciador, foi utilizado para descrever as distribuições de massas molares. Os autores constataram que, em baixas temperaturas, o índice de polidispersão previsto pelo modelo de mistura imperfeita era aproximadamente igual ao do modelo de mistura perfeita (CSTR). Todavia, quando a temperatura de reação aumentava, as distribuições de massas molares previstas pelo modelo de mistura imperfeita tornavam-se mais amplas.

TOSUN (1992) propôs um modelo matemático com o objetivo de descrever efeitos de macro e micromistura em reatores de homopolimerização por radicais livres do tipo semibatelada. O modelo proposto diferia do modelo de MARINI e GEORGAKIS (1984a) nos seguintes aspectos:

- ◇ os volumes dos compartimentos situados na alimentação podiam se expandir ou contrair exponencialmente, de maneira similar aos modelos de IDD;
- ◇ cada compartimento transferia massa com o seio da fase *bulk*, bem como com os demais compartimentos. Portanto, este modelo reunia características dos modelos de interação por difusão como o modelo ITM;

Os principais resultados mostraram que a massa molar numérica não dependia muito das condições de mistura. Por outro lado, a massa molar ponderal era fortemente dependente das condições de mistura. Em comparação com os resultados de mistura ideal, o índice de polidispersão podia aumentar fortemente quando a mistura se tornava pobre, dependendo das condições de vazão e taxa específica de decomposição do iniciador.

CHAN *et al.* (1993) desenvolveram um modelo matemático para a copolimerização por radicais livres em reatores autoclave a elevada pressão. O modelo descrevia a mistura imperfeita para representar o efeito de agitação dentro do reator. O modelo consistiu em dividir o reator em um número de compartimentos perfeitamente misturados, seguido de uma seção de escoamento do tipo empistonado. O modelo matemático foi acoplado às equações de um controlados do tipo PID, para manter a operação num estado estacionário intermediário instável. Um estudo de sensibilidade foi realizado a partir dos parâmetros de mistura e alguns dos parâmetros cinéticos.

Outros trabalhos envolvendo o uso de modelos compartimentados que merecem destaque incluem ZHANG e RAY (1997), que sugeriram 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 era 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

KIM e LAURENCE (1998) propuseram um modelo compartimentado para descrever efeitos de mistura em reatores de polimerização de MMA. Para descrever

a mistura imperfeita no reator de polimerização, uma configuração usando dois compartimentos em série foi adotada. Os diagramas de bifurcação foram desenvolvidos por técnicas de continuação paramétrica, utilizando como parâmetros de continuação as razões de transferência e de volumes dos compartimentos. Entre os principais resultados, múltiplos estados estacionários foram detectados em condições de macromistura imperfeita na forma de bifurcações do tipo S e isolas. Bifurcações do tipo Hopf deram origem a ramos de soluções periódicas instáveis, que também foram encontrados em condições de macromistura imperfeita.

VILLA *et al.* (1998) também empregaram modelos compartimentados para realizar uma análise de estabilidade completa em reatores do tipo autoclave para produção de PEBD. Os autores observaram que o reator perfeitamente misturado possui uma faixa pequena de condições estáveis de operação. Contudo, quando um modelo constituído por três compartimentos foi usado, os diagramas de bifurcação mostraram uma ampliação da faixa de condições estáveis de operação, quando existe mistura imperfeita. Em particular, os autores mostraram que a existência de mistura imperfeita estabiliza as condições de operação do processo. A explicação física pode ser atribuída à existência de pequenas regiões na alimentação do reator, que diminuem significativamente as concentrações de radicais e iniciador que alcançam as regiões maiores do reator. Isto causa uma redução na eficiência do iniciador, quando comparada à situação de mistura perfeita, e conseqüentemente reduz a geração de calor e efeitos de autoaceleração. Esta situação é similar ao efeito estabilizante de um controlador que reduz a concentração de iniciador na alimentação, quando a temperatura de operação do reator aumenta demasiadamente.

Também merecem destaque os trabalhos reportados na literatura e que utilizaram a abordagem de mistura lamelar. ATIQULAHH e NAUMAN (1990) apresentaram um modelo para reatores CSTR baseado no alongamento das camadas (estrias), distribuições de tempos de residência e difusão transiente entre as camadas e o fluido intersticial com uma composição média. Os autores utilizaram medições da DCC por cromatografia para estimar a espessura das lâminas, que é uma medida do grau de micromistura do sistema. CHELLA e OTTINO (1983) e FIELDS e OTTINO (1987a,b), por sua vez, propuseram modelos que descrevem os mecanismos de difusão e reação dentro de estruturas lamelares. Estes modelos foram utilizados para descrever efeitos de micromistura em reações de polimerização. Os autores admitiram somente a existência de deformação da estrutura lamelar e ausência de convecção em seus trabalhos. Estes modelos expressam as conversões e massas molares médias como funções do tempo, espessura das camadas e do espaço lamelar.

Entre os trabalhos que utilizaram técnicas de CFD para a avaliação de efeitos de mistura em reatores de polimerização, TOSUN e BAKKER (1997) aplicaram um modelo tridimensional no campo de escoamento turbulento para descrever efei-

tos de macromistura em reatores de polimerização de PEBD do tipo autoclave em escala comercial, com alimentação de iniciador e monômero bem misturada. O modelo de CFD foi constituído pela solução sequencial das equações que descrevem o escoamento, seguido pela solução dos balanços de massa e energia para a homopolimerização por radicais livres num campo de escoamento estabelecido. Admitiu-se que efeitos térmicos e reativos não afetam o campo de escoamento. As respostas do modelo CFD foram comparadas com as predições do modelo de mistura perfeita e se mostraram significativamente diferentes das respostas obtidas com o segundo modelo. Os resultados foram expressos em termos dos efeitos das não homogeneidades da concentração e temperatura em escalas macro e micro. Em particular, o modelo de CFD prediz a existência de uma concentração mínima de iniciador quando se aumenta a temperatura do sistema. Além disso, os efeitos de micromistura puderam ser considerados negligenciáveis, em comparação com os efeitos de macromistura.

VIVALDO-LIMA *et al.* (1998a) apresentaram uma estratégia para o cálculo da distribuição de tamanhos de partícula em reatores de polimerização em suspensão em condições de mistura não-homogênea. A estratégia consiste no uso da técnica do balanço populacional e modelos de mistura compartimentados para quantificar a mistura não-homogênea. A estratégia consistiu em dividir o reator em duas ou mais regiões homogêneas, porém distintas entre si no senso da intensidade de mistura (regiões com diferentes valores de dissipação de energia). Os valores da taxa de dissipação de energia de cada compartimento foram estimadas a partir de simulações de CFD, que levaram em consideração a geometria do reator e do agitador. As predições do modelo mostraram-se concordantes com os dados experimentais obtidos para as distribuições de tamanho de partícula em reatores de copolimerização em suspensão do estireno com divinilbenzeno.

Outro trabalho importante a respeito de efeitos de mistura em reatores de polimerização em suspensão pode ser atribuído a MAGGIORIS *et al.* (1998, 2000). Os autores desenvolveram um modelo com dois compartimentos para representar a não-homogeneidade do campo de escoamento turbulento em reatores batelada para o processo de polimerização em suspensão do PVC. Nesta abordagem, um dos comportamentos corresponde à região do impelidor e o outro referente ao volume remanescente do reator. Além disso, o modelo levou em consideração a variação das propriedades físicas, tais como a densidade da fase dispersa, a viscoelasticidade e a tensão interfacial durante a polimerização. A técnica de balanço populacional foi aplicada para descrever as taxas de quebra e coalescência da fase dispersa em termos das propriedades hidrodinâmicas e físicas envolvidas. Alguns parâmetros do modelo, como o volume dos compartimentos, as taxas de dissipação de energia e os fluxos de transferência de material entre os compartimentos, foram estimadas a partir de simulações CFD. O modelo teórico foi capaz de prever razoavelmente bem as não-

homogeneidades observadas experimentalmente para a distribuição de tamanhos de gota, assim como a evolução da distribuição de tamanhos das partículas.

Em particular, os autores avaliaram o efeito da taxa de agitação na distribuição de tamanhos de partículas, sendo possível observar que o tamanho médio da gota alcançava um valor mínimo quando se aumentava a taxa de agitação do sistema. Os dados teóricos e experimentais mostraram uma redução dos tamanhos das gotas, característico de um regime controlado pela quebra das gotas, e tendências gerais de mistura imperfeita em condições de taxa de agitação reduzida. Por outro lado, um ligeiro aumento do diâmetro médio de gota com o tempo de agitação foi observado em condições de taxa de agitação mais elevadas, o que indica a transição para um regime dominado por coalescência.

Na temática de reatores de polimerização heterogêneos, NETO *et al.* (2005) desenvolveram um modelo para a copolimerização do etileno/1-buteno em um reator industrial de polimerização para síntese do PEBD. O modelo proposto foi capaz de descrever a evolução dinâmica das massas molares médias, da composição do comonômero, dos tamanhos médios de partículas, do índice de fluidez e da densidade da resina polimérica final. A abordagem do balanço populacional foi aplicada para descrever a evolução dinâmica das distribuições de tamanhos de partícula. O modelo foi capaz de descrever de forma adequada os dados da evolução das propriedades do polímero ao longo do tempo de campanha da operação industrial. Neste trabalho, o uso de modelos compartimentados mostrou que a existência de regiões segregadas no vaso reacional (cerca de 2 % do volume total do reator) pode provocar sérios problemas de operação, como a aglomeração de partículas e o alargamento das distribuições de massas molares.

WELLS e RAY (2005a) propuseram um método de seleção de modelos compartimentados simplificados a partir das simulações de CFD para o fluido reacional, que exibem as zonas do reator em que a composição, temperatura e taxas de reação são aproximadamente uniformes. Após a seleção destas zonas aproximadamente uniformes, elas podem ser representadas como tanques perfeitamente misturados em um modelo compartimentado. Em particular, esta abordagem foi aplicada para a investigação da polimerização de PEBD em reatores do tipo autoclave para ilustrar que os campos detalhados de composição e temperatura no reator influenciam substancialmente as taxas de reação. Em virtude das baixas conversões observadas para essas reações, duas hipóteses foram admitidas neste trabalho:

- ◇ os efeitos viscosos e de contração do meio reacional puderam ser negligenciados;
- ◇ todas as taxas de reação são limitadas pela reação química; ou seja, os efeitos de difusão molecular e micromistura puderam ser negligenciados.

Em outras palavras, isto significa que o movimento do fluido influencia as taxas de

reação somente por mecanismo convectivo. Essas hipóteses, em geral, são válidas em sistemas com alimentação perfeitamente misturada e campos de fluxo turbulentos. Isto significa que a macromistura imperfeita em comprimento de escala maior que os vórtices turbulentos pode ser representada por modelos compartimentados. Os resultados a partir dos modelos compartimentados selecionados mostraram que estes modelos são capazes de capturar com acurácia o detalhamento das simulações de CFD sobre uma ampla faixa da operação do reator.

WELLS e RAY (2005b) avaliaram efeitos de mistura induzidos pela alimentação do iniciador sobre a estabilidade de reatores adiabáticos usados para a produção de PEBD. Os autores utilizaram novamente a metodologia que sugere o uso combinado de modelos simplificados de simulação de processos, como os modelos compartimentados, com os detalhes de mistura obtidos por intermédio da fluidodinâmica computacional. Os resultados indicam que o volume efetivo para a propagação de cadeia nestes reatores pode se expandir e contrair em modo contínuo, conforme ocorrem as mudanças nas condições de operação. Quando a mistura se torna pobre, o volume efetivo de reação diminui, causando uma redução na eficiência do iniciador, mas uma expansão na região de operação estável do reator.

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 foi 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.

WELLS e RAY (2005c) examinaram o efeito da mistura do reator nas propriedades do polímero formado. Em particular, os autores avaliaram o efeito de mistura no surgimento de distribuições de massas molares multimodais em reatores de PEBD do tipo autoclave. Entre os principais resultados, os autores observaram que os efeitos cinéticos governam a existência de distribuições de massas molares multimodais, mesmo em condições de operação distantes da macromistura perfeita. Novamente, a metodologia para descrição de mistura imperfeita se baseou na utilização combinada de modelos compartimentados e simulações de CFD. O surgimento de distribuições multimodais ocorrem quando o meio reacional apresenta uma elevada concentração média de radicais e elevado teor médio de polímero. Todavia, os autores mostraram que, em reatores adiabáticos, a mistura imperfeita aumenta a possibilidade de

surgimento de distribuições multimodais.

## 2.6 Comentários Finais

O fenômeno de micromistura em reatores contínuos depende do histórico de cada elemento de fluido durante sua permanência no sistema; ou seja, das colisões entre os elementos com valores distintos de avanço de reação. Portanto, é quase impossível descrever o comportamento detalhado de cada elemento de fluido. Assim, o desenvolvimento de um modelo de micromistura satisfatório constitui um problema bastante difícil. Neste senso, qualquer modelo de micromistura proposto apresenta limitações.

Conforme bem discutido na literatura consultada, observa-se que várias abordagens são propostas para descrever o grau de micromistura em sistemas contínuos. Grande parte dos trabalhos descreve a mistura não-ideal por intermédio de combinações de compartimentos, admitidos em estado de completa segregação ou máxima micromistura. Entende-se que este tipo de abordagem permite a descrição somente da mistura não-ideal ao nível de macromistura, de maneira que a descrição do grau de segregação não é contemplada. Esta afirmação pode ser justificada, uma vez que o reator pode ser bem misturado sob o ponto de vista da mistura a nível macroscópico e parcialmente segregado ou completamente segregado a nível molecular (micromistura). Além disso, é relevante perceber que a utilização destes tipos de modelo é questionável, devido à existência de diversos trabalhos que apontam inconsistências nestes modelos. Conforme reportado em alguns trabalhos, outra limitação fundamental deste tipo de abordagem é a dificuldade de caracterizar os fluxos de transferência de calor e massa entre zonas adjacentes. Uma estimativa *a priori* destes parâmetros poderia ser obtida por meio cálculos preliminares de CFD, baseados em propriedades físicas representativas, como a massa específica e a densidade do fluido.

Os modelos do tipo interação por difusão, por sua vez, apresentam maior potencial para descrever o fenômeno de micromistura por admitirem em primeiro lugar que a distribuição de tempos de residência no vaso reacional pode ser arbitrária. Em segundo lugar, a descrição da micromistura por meio de eventos de colisão no interior do vaso reacional parece ser mais realística que as abordagens utilizadas por modelos do tipo ambiente. Conforme visto, os modelos do tipo coalescência-redispersão resultam em sistemas de equações íntegro-diferenciais que são resolvidos predominantemente por simulações estocásticas. No caso dos propósitos desse trabalho (que incluem a análise dinâmica e de estabilidade, além da estimação de parâmetros), a aplicação de simulações estocásticas para resolução do modelo pode ser bastante custosa sob o ponto de vista computacional.

Por outro lado, os modelos do tipo interação por transferência com a média apresentam aspectos bastante favoráveis aos propósitos desse trabalho, que envolve a análise dinâmica e de estabilidade de reatores contínuos do tipo tanque em condições de mistura imperfeita. A relativa simplicidade destes modelos permite o natural acoplamento com técnicas de continuação paramétrica e de simulação dinâmica. Embora a grande maioria dos trabalhos tenha descrito o reator em condições de macromistura perfeita, o modelo pode ser estendido para sistemas que apresentam DTR que não seja o decaimento exponencial.

Outras abordagens, como os modelos de difusão, introduzem um termo de difusão mesmo quando o sistema apresenta segregação completa. Com base na literatura consultada, foi possível observar a proposição de diversas abordagens para a descrição dos efeitos de mistura imperfeita em reatores químicos até a década de 1990. Com o advento das técnicas de fluidodinâmica computacional, os trabalhos envolvendo modelos de CFD e PDF tornaram-se predominantes na literatura. Estes modelos, apesar de possibilitarem a obtenção da descrição detalhada dos padrões de macro e micromistura, respectivamente, apresentam limitações no que concerne aos estudos de análise dinâmica de processos e de estimação de parâmetros, em virtude dos tempos computacionais demasiadamente longos. Em geral, tais abordagens são bastante úteis por fornecerem um diagnóstico dos níveis de mistura do sistema. A partir de técnicas de CFD, um modelo compartimentado mais realístico acerca dos padrões de mistura a nível macroscópico pode ser selecionado, por exemplo, visando aplicações em análise dinâmica e de estabilidade de processos.

## Capítulo 3

# Modelagem Matemática e Análise Dinâmica

*“Although this may seem a paradox, all exact science is dominated by the idea of approximation.”*

Bertrand Russell

**Resumo:** Neste capítulo apresenta-se a modelagem matemática para descrever efeitos de mistura (macro e micromistura) em reatores de polimerização em solução. As equações do modelo e as principais hipóteses simplificadoras são apresentadas a partir da abordagem do balanço populacional. São apresentados os modelos matemáticos para a descrição da polimerização do estireno em solução, bem como as estratégias de parametrização e adimensionalização das equações. Por último, são apresentadas as abordagens numéricas utilizadas para a discretização das equações de balanço populacional, visando à obtenção de um sistema de equações diferenciais ordinárias, requisito básico para a realização da análise dinâmica e de bifurcações por técnicas de continuação paramétrica e simulação dinâmica.

### 3.1 Introdução

O objetivo principal deste capítulo é mostrar que o comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução pode ser bastante complexo e influenciado por efeitos de mistura, em particular devido ao aumento da viscosidade do sistema com o avanço da reação. Uma das motivações para a realização desta análise é que estes sistemas podem apresentar múltiplos estados estacionários (a partir dos fenômenos de ignição/extinção) e comportamento dinâmico oscilatório, conforme os diversos resultados teóricos e experimentais reportados na literatura.

Por outro lado, a aparente ausência de resultados teóricos e experimentais publicados na literatura aberta acerca da influência dos aspectos de mistura imperfeita sobre o aparecimento destes fenômenos dinâmicos surge como a principal motivação para a realização deste trabalho.

Em particular, o sistema escolhido neste trabalho envolve a polimerização do estireno e a copolimerização com divinilbenzeno (DVB) em solução. As reações de copolimerização/ligação cruzada ocorrem quando um monômero (com uma ligação dupla), neste caso o estireno, reage com outro monômero (com duas ligações duplas) (MIKOS *et al.*, 1986). Neste caso, o segundo monômero atua como comonômero e como agente de reticulação. Os polímeros reticulados apresentam aplicações tecnológicas em áreas como a medicina, biomedicina, agricultura, entre outros, constituindo materiais com elevada resistência mecânica e estabilidade térmica. O polímero final, o poli(estireno-co-divinilbenzeno), é um polímero reticulado usado em aplicações cromatográficas e como precursor para resinas de troca iônica, entre outras aplicações. Além disso, estes polímeros são utilizados como materiais de construção, tintas ou revestimentos, borrachas, resinas de troca iônica, absorventes, embalagens de alimentos, sensores, entre outros (QUINTERO-ORTEGA *et al.*, 2005).

Na Seção 3.2 apresenta-se o modelo matemático desenvolvido para descrever efeitos de mistura em reatores químicos em geral. Na Seção 3.3 desenvolve-se o modelo para um reator de polimerização em solução genérico. Na Seção 3.4 são apresentadas as abordagens numéricas utilizadas para resolver o modelo matemático obtido, e as técnicas envolvidas nos estudos de dinâmica e estabilidade. Em particular, o pacote computacional AUTO foi a ferramenta utilizada na construção dos diagramas de bifurcação, a partir de técnicas de continuação paramétrica. Por fim, na Seção 3.5 são apresentados alguns resultados obtidos por simulação dinâmica, a partir dos quais é possível observar que o comportamento dinâmico de reatores não-isotérmicos de polimerização pode ser bastante influenciado por efeitos de micromistura.

## 3.2 Construção do Modelo Matemático

O modelo dinâmico ITM descreve efeitos de micromistura em um reator contínuo do tipo tanque agitado, em que a principal hipótese para o desenvolvimento deste modelo é 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 3.1 ilustra os casos limites da segregação total e da máxima micromistura previstos pelo modelo ITM.

O modelo ITM é proveniente da abordagem do balanço populacional, em que o conteúdo de qualquer reator químico pode ser visualizado como uma população de entidades, cujas características principais devem variar continuamente, devido às reações químicas, mecanismos de transferência de calor e massa, além dos processos de quebra e coalescência. Dependendo do tipo de sistema que está sendo modelado, diferentes balanços populacionais podem ser desenvolvidos: partículas poliméricas (no caso de sistemas heterogêneos), elementos de fluido (no caso reatores completamente ou parcialmente segregados) ou moléculas de polímero (no caso de distribuições de propriedades do polímero) (ZACCA, 1995). Os balanços desenvolvidos neste capítulo são aplicados para o caso de elementos fluidos em reatores parcialmente ou completamente segregados; porém, os mesmos princípios básicos podem ser aplicados de forma análoga para outros casos.

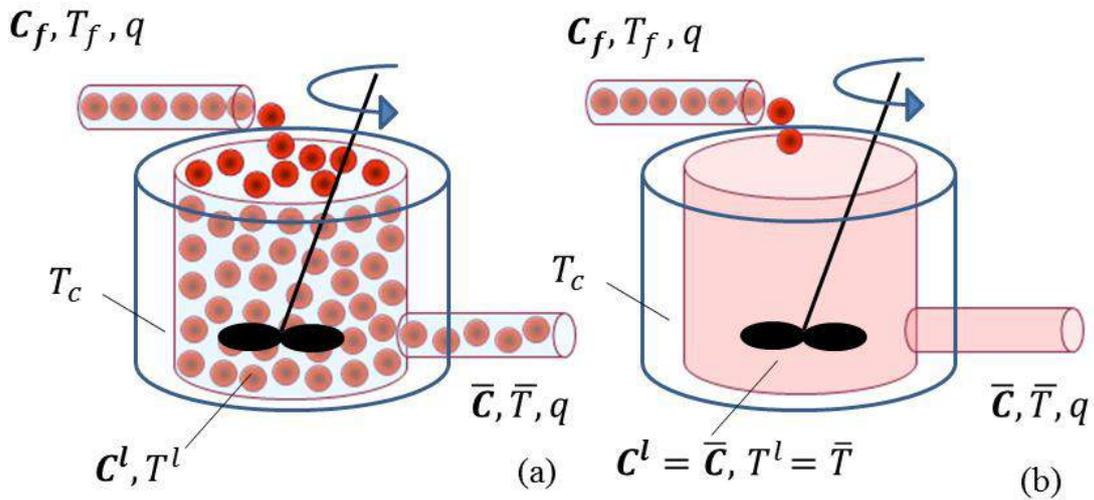


Figura 3.1: Efeitos de micromistura em reatores químicos: (a) segregação total. (b) máxima micromistura

Conforme discutido por ZACCA (1995), a equação geral do balanço populacional obtida a partir da integração do balanço diferencial sobre o volume do reator é dada pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [V N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi})] = & -V \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \xi_i} [v_{\xi_i, R} N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi})] + \sum_{i=1}^{\text{Entradas}} Q_{F_i} N^{V, F_i}(t, \boldsymbol{\xi}) \\ & - \sum_{i=1}^{\text{Saidas}} Q_{O_i} N^{V, O_i}(t, \boldsymbol{\xi}) + V h^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

em que  $N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi})$  representa a distribuição de tempos de residência para o número de elementos de fluido por unidade de volume no espaço de coordenadas internas ( $\boldsymbol{\xi}$ ) e um dado tempo  $t$ . Logo,  $N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi})$  é uma distribuição de probabilidades do

tipo densidade e representa uma distribuição média no volume do reator, visto que a Equação (3.1) é a equação de balanço populacional para sistemas concentrados, em que a distribuição não apresenta qualquer dependência com as coordenadas espaciais do sistema.

Na Equação (3.1), o primeiro termo do lado esquerdo da equação representa a variação temporal do número de elementos de fluido. O segundo termo do lado esquerdo, por sua vez, representa o fluxo de elementos de fluido no espaço das coordenadas internas  $\xi$ . Neste caso,  $v_{\xi,R}$  é a velocidade com que estes elementos se movem no espaço de coordenadas internas. No lado direito, os dois termos de somatório representam o fluxo advectivo de elementos de fluido na entrada e saída do sistema. O termo fonte, dado por  $h^{V,R}$ , representa a taxa de geração ou consumo de elementos de fluido. O sobrescrito ou subscrito  $V$  indica que as distribuições são médias sobre o volume do reator.  $R$  indica que a distribuição é calculada dentro do reator,  $F$  indica a distribuição na entrada do reator e  $O$  indica a distribuição na saída do reator. Para os balanços populacionais desenvolvidos nesta tese, o espaço de coordenadas internas é composto pelo tempo de residência ( $\tau$ ). É importante salientar que  $v_{\tau,R}$  não apresenta qualquer dependência espacial (para maiores detalhes, ver ZACCA (1995)), e portanto é válida a seguinte equação:

$$v_{\tau,R} = \frac{d\tau}{dt} = 1 \quad (3.2)$$

A Equação (3.2) simplesmente aponta que o tempo de residência e o tempo cronológico variam a uma mesma taxa. Como há somente uma única entrada e saída de material e o nascimento e morte de elementos de fluido são desprezíveis em sistemas homogêneos ( $h^{V,R}(t, \tau) = 0$ ), a Equação (3.1) pode ser simplificada, dando origem à seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [V N^{V,R}(t, \tau)] &= -V \frac{\partial}{\partial \tau} N^{V,R}(t, \tau) + Q_F N^{V,F}(t, \tau) \\ &- Q_O N^{V,O}(t, \tau) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Conforme discutido por ZACCA (1995), a Equação (3.3) representa uma generalização das distribuições de tempos de residência. Esta equação se aplica ao caso de reatores não-estacionários que não são necessariamente bem misturados no senso da macromistura. Por outro lado, se o reator for bem misturado no senso da macromistura, as distribuições internas e externas são equivalentes, ou seja ( $N^{V,R}(t, \tau) = N^{V,O}(t, \tau)$ ).

Outra distribuição importante descrita na literatura de reatores químicos é a fração de elementos de fluido, designada neste trabalho como  $f^{V,R}(t, \tau)$ . Se o

número total de elementos de fluido pode ser calculado pela integral da distribuição  $N^{V,R}(t, \tau)$  sobre o domínio  $\tau$ , a fração de elementos de fluido, portanto, é definida como:

$$f^{V,R}(t, \tau) = \frac{N^{V,R}(t, \tau)}{\int_0^{\infty} N^{V,R}(t, \tau) d\tau} \quad (3.4)$$

Se  $f^{V,R}(t, \tau)d\tau$  representa a probabilidade ou a fração de encontrar elementos de fluido no sistema com tempos de residência no intervalo  $(\tau, \tau + d\tau)$ , o somatório de todas as probabilidades ou frações de elementos de fluido no sistema com tempos de residência distintos deve ser igual à unidade (NAUMAN e BUFFHAM, 1983), ou seja:

$$\int_0^{\infty} f^{V,R}(t, \tau) d\tau = 1 \quad (3.5)$$

Conforme discutido por FOX e VILLERMAUX (1990a), todos os elementos de fluido são alimentados no reator com idade igual a zero e, a um tempo  $t$ , apresentam tempo de residência  $\tau$ , o que é equivalente a afirmar que o sistema apresenta uma condição de alimentação singular. Isso significa que a distribuição de tempos de residência dos elementos de fluido na entrada do reator é descrita por uma perturbação do tipo impulso. Portanto, é conveniente escrever a função de distribuição de tempos de residência na entrada do reator como uma distribuição do tipo delta de Dirac que apresenta as seguintes propriedades:

$$N^{V,F_i}(t, \tau) = \delta(\tau) = \begin{cases} \infty, & \tau = 0 \\ 0, & \tau \neq 0 \\ \text{com,} & \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\tau) d\tau = 1 \end{cases} \quad (3.6)$$

Formalmente, a distribuição delta de Dirac constitui uma classe de equivalência de sequências de funções  $\phi_n(x)$  convergentes para a mesma relação  $\delta(x)$  (ANTOSIK *et al.*, 1973), ou seja:

$$\delta(x) = \{ \{ \phi_n(x) \} \mid \{ \phi_n(x) \} \rightrightarrows \delta(x) \} \quad (3.7)$$

Logo, utilizando-se as propriedades da distribuição delta de Dirac para tempos de residência entre zero e infinito, a Equação (3.3) é rescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} [V N^{V,R}(t, \tau)] = -V \frac{\partial}{\partial \tau} N^{V,R}(t, \tau) - Q_O N^{V,R}(t, \tau) \quad (3.8)$$

Se a hipótese de controle de nível do reator for utilizada, o volume  $V$  do reator pode ser admitido constante. Além disso, se a hipótese de fluido incompressível for utilizada, a densidade do fluido também pode ser admitida constante. A imposição dessas duas hipóteses implica, portanto, que as vazões de entrada e saída são iguais, ou seja  $Q_F = Q_O$ . Logo, a Equação (3.8) pode ser simplificada como:

$$\frac{\partial}{\partial t} N^{V,R}(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} N^{V,R}(t, \tau) = -\frac{1}{\bar{\tau}} N^{V,R}(t, \tau) \quad (3.9)$$

Na Equação (3.9),  $\bar{\tau}$  é o tempo de residência médio do reator. Conforme apresentado por ZACCA (1995), a condição de contorno na alimentação pode ser obtida a partir da forma estacionária da Equação (3.3), dada por:

$$V \frac{\partial}{\partial \tau} N^{V,R}(t, \tau) = Q_F N^{V,F}(t, \tau) - Q_O N^{V,O}(t, \tau) \quad (3.10)$$

A integração da Equação (3.10) em relação ao tempo de residência do reator ( $\tau$ ) no intervalo  $(-\epsilon, +\epsilon)$ , incluindo a origem, fornece:

$$V[N^{V,R}(t, \tau = +\epsilon) - N^{V,R}(t, \tau = -\epsilon)] = Q_F - Q_O \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} N^{V,O}(t, \tau) d\tau \quad (3.11)$$

Aplicando o limite  $\epsilon \rightarrow 0$  na Equação (3.11) e admitindo que as funções de distribuições de idades interna e externa são contínuas no intervalo  $(-\epsilon, +\epsilon)$ , a Equação (3.11) pode ser rescrita como:

$$N^{V,R}(t, \tau = 0^+) - N^{V,R}(t, \tau = 0^-) = \frac{1}{\bar{\tau}} \quad (3.12)$$

Uma vez que não existem elementos fluidos com tempos de residência negativos, a condição de contorno na alimentação é dada por:

$$N^{V,R}(t, \tau = 0) = \frac{1}{\bar{\tau}} \quad (3.13)$$

Como mostrado por ZACCA (1995), a equação geral da distribuição de tempos de residência, expressa pela Equação (3.3), é uma equação diferencial parcial hiperbólica que exhibe frentes móveis nas duas variáveis independentes (o tempo cronológico e o tempo de residência). Esta situação representa desafios significativos no que concerne ao desenvolvimento de uma solução numérica eficiente e precisa para

o problema, visto que, em geral, não existem soluções analíticas disponíveis para este problema. Se condições não-estacionárias também se aplicam à fase fluida, um acoplamento não linear entre as equações usadas para a modelagem da fase fluida e as distribuições de tempo de residência pode ocorrer. Em particular, o sistema formado pelas Equações (3.9) e (3.13) constituem uma exceção. Aplicando-se o Método das Características (para maiores detalhes, favor consultar ZACCA (1995)), a distribuição de tempos de residência para o reator CSTR é dada por:

$$N^{V,R}(t, \tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{\tau}{\bar{\tau}}\right) \quad (3.14)$$

É importante salientar que a distribuição de tempos de residência dada pela Equação (3.14) foi proposta por DANCKWERTS (1953) e somente é válida em condições de macromistura perfeita e propriedades físicas do meio constantes. Além das distribuições de tempos de residência, é importante descrever o desempenho de reatores químicos em condições de segregação parcial. Nestes casos, os balanços para uma propriedade extensiva  $\psi$ , associada a cada elemento fluido, são necessários. Portanto, se  $\psi$  representa a razão entre uma propriedade extensiva e o número de elementos fluidos no espaço de coordenadas internas  $\boldsymbol{\xi}$ , o balanço populacional genérico é expresso de acordo com a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [V N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi}) \psi(t, \boldsymbol{\xi})] &= -V \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \xi_i} [v_{\xi_i, R} N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi}) \psi(t, \boldsymbol{\xi})] \\ &+ \sum_{i=1}^{\text{Entradas}} Q_{F_i} N^{V, F_i}(t, \boldsymbol{\xi}) \psi_{F_i} - \sum_{i=1}^{\text{Saídas}} Q_{O_i} N^{V, O_i}(t, \boldsymbol{\xi}) \psi_{O_i} + V N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi}) R_{\psi} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Aplicando a regra da cadeia em ambos os termos do lado direito da Equação (3.15) e substituindo na Equação (3.1), a Equação (3.15) pode ser simplificada para fornecer:

$$\begin{aligned} V N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi}) \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \boldsymbol{\xi}) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial \xi_i} [v_{\xi_i, R} \psi(t, \boldsymbol{\xi})] \right\} &= \\ \sum_{i=1}^{\text{Entradas}} Q_{F_i} N^{V, F_i}(t, \boldsymbol{\xi}) [\psi_{F_i} - \psi(t, \boldsymbol{\xi})] &+ \sum_{i=1}^{\text{Saídas}} Q_{O_i} N^{V, O_i}(t, \boldsymbol{\xi}) [\psi(t, \boldsymbol{\xi}) - \psi_{O_i}] \\ + V N^{V,R}(t, \boldsymbol{\xi}) R_{\psi} & \end{aligned} \quad (3.16)$$

A Equação (3.16) representa a generalização não-estacionária de modelos que

permitem representar a macro e a micromistura. Para reatores bem misturados, no senso da macromistura, os valores da propriedade na saída ( $\psi_O$ ) coincidem com os valores no interior do reator ( $\psi$ ). Novamente, admite-se que o espaço de coordenadas internas é composto pelo tempo de residência ( $\tau$ ). Além disso, aplicando-se as propriedades da distribuição delta de Dirac (conforme descrito na Equação (3.6)), a Equação (3.16) pode ser simplificada para um sistema com entrada e saída única, como segue:

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}\psi(t, \tau) = R_\psi \quad (3.17)$$

No caso do balanço de massa de uma espécie química, a propriedade extensiva  $\psi$  é a quantidade em massa ou mol desta espécie em uma população de elementos de fluido com tempo de residência  $\tau$ , a um certo tempo  $t$ . Além disso, o termo fonte ( $R_\psi$ ) é composto pela taxa local de reação química ( $\mathcal{R}$ ) e pela taxa global de micromistura. De acordo com o modelo ITM, a taxa global de micromistura, associada à propriedade extensiva ( $\psi$ ), pode ser definida como:

$$\mathbb{R}_\psi = b_\psi[\bar{\psi}(t) - \psi(t, \tau)]V \quad (3.18)$$

A taxa de micromistura, descrita pela Equação (3.18), pode ser interpretada como uma taxa global linear de transferência da propriedade  $\psi$ , devido à diferença da propriedade existente entre um elemento de fluido com tempo de residência  $\tau$  e os demais elementos da população com tempos de residência distintos presentes no reator, representados pela média estatística da distribuição de tempos de residência. Por definição, a propriedade média da distribuição é obtida integrando-se a propriedade sobre a distribuição de tempos de residência no reator:

$$\bar{\psi}(t) = \int_0^\infty \psi(t, \tau)N^{V,R}(t, \tau)d\tau \quad (3.19)$$

É importante salientar que, na definição acima, a propriedade média representa uma propriedade extensiva por unidade de volume. A propriedade média  $\bar{\psi}$  pode também ser obtida integrando-se a Equação (3.15) de zero a infinito, de modo que:

$$\frac{d}{dt}[V\bar{\psi}(t)] = \sum_{i=1}^{Entradas} Q_{F_i}\psi_{F_i} - \sum_{i=1}^{Saidas} Q_{O_i}\bar{\psi}_{O_i}(t) + V\bar{R}_\psi \quad (3.20)$$

A Equação (3.20) também pode ser interpretada como um balanço global da propriedade  $\psi$  no reator, em que  $\bar{\psi}_O$  indica que a propriedade média foi obtida na

saída do reator, enquanto que  $\bar{R}_\psi$ , por sua vez, indica a taxa média de consumo ou geração da propriedade  $\psi$ , sendo definidos pelas seguintes equações:

$$\bar{\psi}_O(t) = \int_0^\infty \psi_O(t, \tau) N^{V,O}(t, \tau) d\tau \quad (3.21)$$

$$\bar{R}_\psi = \int_0^\infty R_\psi(t, \tau) N^{V,R}(t, \tau) d\tau \quad (3.22)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{C}(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} \mathbf{C}(t, \tau) = \mathcal{R}(\mathbf{C}, \mathbf{T}) + b_c [\bar{\mathbf{C}}(t) - \mathbf{C}(t, \tau)] \quad (3.23)$$

sujeita à seguinte condição de contorno:

$$\mathbf{C}(t, \tau = 0) = \mathbf{C}_F \quad (3.24)$$

O balanço global de massa para espécies químicas para o reator de macromistura perfeita, por sua vez, é dado por:

$$\frac{d}{dt} [V \bar{\mathbf{C}}(t)] = \sum_{i=1}^{Entradas} Q_{F_i} \mathbf{C}_{F_i} - \sum_{i=1}^{Saidas} Q_{O_i} \bar{\mathbf{C}}(t) + V \bar{\mathcal{R}} \quad (3.25)$$

em que a taxa média de reação ( $\bar{\mathcal{R}}$ ) é calculada por:

$$\bar{\mathcal{R}} = \int_0^\infty \mathcal{R} N^{V,R}(t, \tau) d\tau \quad (3.26)$$

Na Equação (3.23),  $\mathbf{C}$  é um 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. No caso do balanço de energia, a propriedade extensiva  $\psi$  é a energia total associada aos elementos fluidos no balanço populacional. A energia total inclui as seguintes formas de energia: a energia interna ( $U$ ), a energia cinética ( $\frac{v^2}{2}$ ) e a energia potencial ( $\Psi$ ) devido à existência de campos externos, como o gravitacional, por exemplo. Para o sistema considerado, as energias cinética e potencial podem ser negligenciadas (BIRD *et al.*, 2004; SMITH *et al.*, 2005). Outra forma de energia que deve ser

considerada no balanço populacional é o trabalho ( $pV$ ), que também pode incluir diversas formas. Os elementos fluidos podem eventualmente realizar trabalho de expansão ou contração no caso de sistemas gasosos. Além disso, existe o trabalho de escoamento, realizado por forças normais, que incluem as forças de pressão. Portanto, de acordo com a relação fundamental da Termodinâmica, o termo de trabalho pode ser combinado com a energia interna para fornecer entalpia (BIRD *et al.*, 2004; SMITH *et al.*, 2005). Logo, após estas simplificações, a propriedade extensiva  $\psi$  é entalpia extensiva ( $h$ ), definida para um sistema multicomponente como:

$$h = nH = V \sum_{i=1}^{Ncomp} C_i H_i \quad (3.27)$$

em que  $H$  representa a entalpia intensiva.

Logo, o balanço populacional de energia é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ V \sum_{i=1}^{Ncomp} C_i(t, \tau) H_i(t, \tau) \right] + \frac{\partial}{\partial \tau} \left[ V \sum_{i=1}^{Ncomp} C_i(t, \tau) H_i(t, \tau) \right] = R_h \quad (3.28)$$

Aplicando a regra da cadeia nos dois termos diferenciais do lado direito da Equação (3.28), obtém-se:

$$\begin{aligned} & V \sum_{i=1}^{Ncomp} C_i(t, \tau) \left[ \frac{\partial}{\partial t} H_i(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} H_i(t, \tau) \right] + \\ & V \sum_{i=1}^{Ncomp} H_i(t, \tau) \left[ \frac{\partial}{\partial t} C_i(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} C_i(t, \tau) \right] = R_h \end{aligned} \quad (3.29)$$

A substituição da equação do balanço populacional para a massa de uma espécie química, Equação (3.23), na Equação (3.29), fornece:

$$V \sum_{i=1}^{Ncomp} C_i(t, \tau) \left[ \frac{\partial}{\partial t} H_i(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} H_i(t, \tau) \right] = -V \sum_{i=1}^{Ncomp} H_i(t, \tau) \mathcal{R}_i + R_h \quad (3.30)$$

Como o escoamento ocorre a pressão constante, a relação fundamental para a variação de entalpia é dada por:

$$dH_i = C p_i dT \quad (3.31)$$

A substituição da Equação (3.31) na Equação (3.30) resulta em:

$$\rho C_p V \left[ \frac{\partial}{\partial t} T(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} T(t, \tau) \right] = -V \sum_{i=1}^{N_{comp}} H_i^o \mathcal{R}_i + R_h \quad (3.32)$$

em que:

$$\rho C_p = \sum_{i=1}^{N_{comp}} C_i C_{p_i} = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \nu_i \rho_i C_{p_i} \quad (3.33)$$

Na Equação (3.32),  $H_i^o$  denota a entalpia de formação do componente na temperatura de referência. No caso do balanço de energia, o termo fonte na Equação (3.30) é constituído pela taxa de transferência de calor de um elemento fluido com suas vizinhanças e pela taxa de transferência de calor entre um elemento fluido e os demais elementos com tempos de residência distintos que constituem a população, devido aos mecanismos de micromistura. Logo:

$$R_h = UA[T(t, \tau) - T_a] + b_h[\bar{T}(t) - T(t, \tau)] \quad (3.34)$$

Em relação ao termo de transferência de calor com as vizinhanças (jaqueta e o ar ambiente), é importante ressaltar que uma das hipóteses utilizadas é a de que os elementos de fluido com certa idade no reator trocam calor constantemente com as vizinhanças. Em outras palavras, admite-se que a probabilidade de contato entre os elementos de fluido e a vizinhança é elevada o suficiente para permitir a ausência de efeitos de segregação entre eles. Portanto, a magnitude da transferência de calor entre os elementos de fluido e as vizinhanças é designada somente pela distribuição de tempos de residência. Assim, a equação de balanço populacional integral para a distribuição de temperaturas nos elementos de fluido, envolvendo efeitos de micromistura, é apresentada como:

$$\rho C_p V \left[ \frac{\partial}{\partial t} T(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} T(t, \tau) \right] = -V \sum_{i=1}^{N_{comp}} H_i^o \mathcal{R}_i + UA[T(t, \tau) - T_a] + b_h[\bar{T}(t) - T(t, \tau)] \quad (3.35)$$

sujeita à seguinte condição de contorno:

$$T(t, \tau = 0) = T_F \quad (3.36)$$

O balanço de energia global para o reator de macromistura perfeita, por sua vez,

é dado por:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ V \sum_{i=1}^{Ncomp} \bar{C}_i(t) \bar{H}_i(t) \right] &= \sum_{i=1}^{Entradas\ Ncomp} \sum_{j=1}^{Entradas\ Ncomp} Q_{F_i} C_{i,F_j} H_{i,F_j} \\ &- \sum_{i=1}^{Saidas\ Ncomp} \sum_{j=1}^{Saidas\ Ncomp} Q_{O_i} \bar{C}_{i,j}(t) \bar{H}_{i,j}(t) + UA[\bar{T}(t) - T_a] \end{aligned} \quad (3.37)$$

Diferenciando-se o primeiro termo do lado direito da Equação (3.37) e substituindo-se as Equações (3.25) e (3.31), obtém-se:

$$\begin{aligned} \overline{\rho C p} V \frac{d}{dt} \bar{T}(t) &= \sum_{i=1}^{Entradas\ Ncomp} \sum_{j=1}^{Entradas\ Ncomp} Q_{F_i} C_{i,F_j} [H_{i,F_j} - H_{i,j}^o] \\ &- \sum_{i=1}^{Saidas\ Ncomp} \sum_{j=1}^{Saidas\ Ncomp} Q_{O_i} \bar{C}_{i,j}(t) [\bar{H}_{i,j}(t) - H_{i,j}^o] - V \sum_{i=1}^{Ncomp} H_i^o \bar{\mathcal{R}}_i + UA[\bar{T}(t) - T_a] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Se a dependência da capacidade calorífica com a temperatura for considerada, o balanço global de energia é rescrito como:

$$\begin{aligned} \overline{\rho C p} V \frac{d}{dt} \bar{T}(t) &= \sum_{i=1}^{Entradas} Q_{F_i} (\rho C p)_F (T_F - T_o) - \sum_{i=1}^{Saidas} Q_{O_i} (\rho C p) [\bar{T}(t) - T_o] \\ &- V \sum_{i=1}^{Ncomp} H_i^o \bar{\mathcal{R}}_i + UA[\bar{T}(t) - T_a] \end{aligned} \quad (3.39)$$

em que:

$$(\rho C p)_F = \sum_{j=1}^{Ncomp} \nu_{F_j} \rho_j \left[ \frac{\int_{T_o}^{T_F} C p_j(\theta) d\theta}{T_F - T_o} \right] \quad (3.40)$$

$$(\rho C p) = \sum_{j=1}^{Ncomp} \bar{\nu}_j \rho_j \left[ \frac{\int_{T_o}^{\bar{T}(t)} C p_j(\theta) d\theta}{\bar{T}(t) - T_o} \right] \quad (3.41)$$

$$\overline{\rho C p} = \sum_{j=1}^{Ncomp} \bar{\nu}_j \rho_j C p_j(\bar{T}) \quad (3.42)$$

Uma das vantagens da abordagem de micromistura por um mecanismo do tipo interação por transferência com a média é a sua relativa simplicidade, envolvendo somente dois parâmetros para representar as taxas de micromistura mássica e térmica ( $b_c, b_h$ ), possibilitando a utilização destes parâmetros na análise de estabilidade do

sistema (FOX *et al.*, 1994). Além disso, o modelo ITM apresenta um caráter genérico, sendo capaz de representar o grau de micromistura do sistema entre os limites da segregação completa e da máxima micromistura. Portanto, ao analisar as Equações (3.23) e (3.35), impondo valores nulos para os parâmetros de micromistura, observa-se a condição de segregação completa, na qual os elementos de fluido comportam-se como micro-reatores em 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 de fluido a cada instante devem-se somente ao “envelhecimento” dos mesmos e ao avanço da reação (PINTO, 1990a). Nota-se, portanto, neste caso, que as equações do modelo de micromistura estão desacopladas das equações diferenciais que descrevem as médias das distribuições. Admitindo-se o estado pseudo-estacionário para os elementos de fluido, as equações do modelo de balanço populacional para o reator bem misturado, no senso da macromistura e segregação completa, tornam-se:

$$V \frac{d}{d\tau} N^{V,R}(\tau) = -Q_O N^{V,R}(\tau) \quad (3.43)$$

$$\frac{d}{d\tau} \mathbf{C}(\tau) = \mathcal{R}(\mathbf{C}, \mathbf{T}) \quad (3.44)$$

$$\rho C_p V \frac{d}{d\tau} T(\tau) = -V \sum_{i=1}^{N_{comp}} H_i^o \mathcal{R}_i + UA[T(\tau) - T_a] \quad (3.45)$$

Portanto, neste caso, as Equações (3.43) a (3.45) podem ser resolvidas diretamente, utilizando as condições de alimentação como condições iniciais de integração para fornecer as taxas médias de reação química, que são necessárias nos balanços globais, expressos pelas Equações (3.25) e (3.41). É importante salientar que, no caso de sistemas de polimerização, as propriedades do meio, como a massa específica, alteram-se de forma significativa com o avanço da reação. Como restrição do aparato experimental, o volume do reator deve permanecer constante. Portanto, a vazão volumétrica de saída deve ser calculada a partir do balanço de massa global para manter o volume constante. Conforme já mencionado, estas equações estão fracamente 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, 1990a).

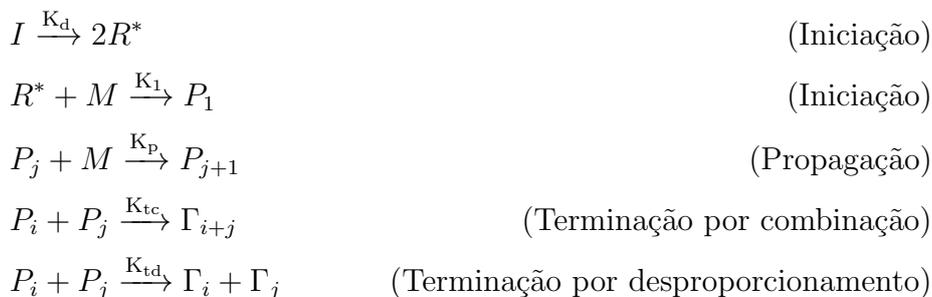
Por outro lado a imposição de valores cada vez maiores para os parâmetros de micromistura faz com que o sistema atinja a condição de máxima micromistura, caracterizada pela rápida transferência de calor e massa entre os elementos fluidos

na entrada do reator e a presença de perfis uniformes para as distribuições das variáveis de estado, que rapidamente tendem para os valores médios.

As Equações (3.25) e (3.41) permitem a avaliação dinâmica das variáveis médias de estado em 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 balanço populacional ocorre no termo de taxa de micromistura e na taxa de reação química, descrita por uma taxa média global, calculada como uma integral sobre a distribuição de taxas de reação nos elementos fluidos com uma distribuição de tempos de residência distintos presentes no reator.

### 3.3 Modelo Matemático de Polimerização

Nesta seção, as equações do balanço populacional são estendidas para descrever efeitos de mistura em um sistema de polimerização em solução em reatores contínuos do tipo tanque agitado. O modelo apresentado nesta seção pode ser utilizado para descrever a polimerização do estireno em solução ou de outro sistema de homopolimerização linear, mediante a escolha dos parâmetros termo-cinéticos adequados. Conforme apresentado por FREITAS *et al.* (1994), o mecanismo clássico de polimerização via radicais livres incluem etapas de iniciação, propagação e terminação de cadeia:



Na etapa de iniciação, 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 taxa específica  $K_p$ . Neste mecanismo, considera-se que a reatividade do macro-radical independe do tamanho  $j$ , dependendo somente da última unidade adicionada à cadeia. Dessa forma, a taxa específica de propagação é a mesma para qualquer tamanho de cadeia  $j$  (FREITAS *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) ou de duas cadeias de polímero morto a uma taxa específica  $K_{td}$  (terminação por desproporcionamento).

Conforme discutido por PINTO (1990b), etapas mecanísticas adicionais que influenciam a taxa de polimerização, tais como iniciação térmica e inibição, ou que influenciam a distribuição de massas molares do polímero, tais como formação de cadeias longas ou reações de transferência de cadeia, não foram considerados 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 e não influenciam a análise de multiplicidade de estados estacionários nem o comportamento dinâmico complexo. No entanto, como mostrado por PINTO e RAY (1996), o comportamento dinâmico 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.

Neste caso, o balanço populacional é composto por quatro equações integro-diferenciais parciais não-lineares de primeira ordem acopladas para as distribuições de tempos de residência, concentrações de solvente, iniciador, monômero e temperatura. As equações são apresentadas abaixo:

**Balanço para a distribuição de tempos de residência:**

$$V \frac{\partial}{\partial t} N^{V,R}(t, \tau) + V \frac{\partial}{\partial \tau} N^{V,R}(t, \tau) = -Q_O N^{V,R}(t, \tau) \quad (3.46)$$

**Balanço de massa para o solvente nos elementos de fluido:**

$$\frac{\partial}{\partial t} C_s(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} C_s(t, \tau) = b_s [\overline{C}_s(t) - C_s(t, \tau)] \quad (3.47)$$

**Balanço de massa para o iniciador nos elementos de fluido:**

$$\frac{\partial}{\partial t} [I](t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} [I](t, \tau) = \mathcal{R}_i([I], T) + b_i [\overline{[I]}(t) - [I](t, \tau)] \quad (3.48)$$

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

$$\mathcal{R}_i([I], T) = -K_{d0} \exp \left[ \frac{-\Delta E_d}{T(t, \tau)} \right] [I](t, \tau) \quad (3.49)$$

**Balanço de massa para o monômero nos elementos de fluido:**

$$\frac{\partial}{\partial t} [M](t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau} [M](t, \tau) = -\mathcal{R}_m([I], [M], T) + b_m [\overline{[M]}(t) - [M](t, \tau)] \quad (3.50)$$

**Balanço de massa para o polímero nos elementos de fluido:**

$$\frac{\partial}{\partial t}C_{pol}(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}C_{pol}(t, \tau) = \mathcal{R}_m([I], [M], T)\overline{M}_m + b_m[\overline{C}_{pol}(t) - C_{pol}(t, \tau)] \quad (3.51)$$

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

$$\mathcal{R}_m([I], [M], T) = K_{p0} \exp\left[\frac{-\Delta E_p}{T(t, \tau)}\right] [P](t, \tau)[M](t, \tau) \quad (3.52)$$

**Balço de energia nos elementos de fluido:**

$$\begin{aligned} \rho C_p V \left[ \frac{\partial}{\partial t}T(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}T(t, \tau) \right] &= -V\alpha\Delta H_p \mathcal{R}_m([I], [M], T) \\ &+ UA[T(t, \tau) - T_a] + b_h[\overline{T}(t) - T(t, \tau)] \end{aligned} \quad (3.53)$$

sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$N^{V,R}(t, \tau = 0) = \frac{1}{\overline{\tau}} \quad (3.54)$$

$$C_s(t, \tau = 0) = C_{sF} \quad (3.55)$$

$$[I](t, \tau = 0) = I_F \quad (3.56)$$

$$[M](t, \tau = 0) = M_F \quad (3.57)$$

$$C_p(t, \tau = 0) = 0 \quad (3.58)$$

$$T(t, \tau = 0) = T_F \quad (3.59)$$

Na Equação (3.52), admitiu-se que o consumo de monômero na etapa de iniciação de cadeia é pouco representativa. 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 de cadeia longa”, é usualmente válida para qualquer sistema em que um polímero de alta massa molar está sendo produzido (ASUA, 2007).

Na etapa de propagação da cadeia polimérica, os radicais formados são quase instantaneamente consumidos. Logo, a taxa global de formação de radicais livres 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 destas espécies está essencialmente numa situação de equilíbrio, mais conhecida como

hipótese do estado quase-estacionário, em que a taxa da etapa de iniciação é igual à taxa de terminação. Portanto, a concentração total de radicais livres presentes no sistema é calculada pela expressão clássica de Flory:

$$[P](t, \tau) = \left( \frac{2fK_d[I](t, \tau)}{K_t} \right)^{0.5} \quad (3.60)$$

Na Equação (3.60),  $K_t$  é a taxa específica global de terminação, expressa como uma combinação das taxas específicas de terminação por combinação e desproporcionamento, ou seja:

$$K_t = K_{tc} + K_{td} \quad (3.61)$$

As equações de balanço global para as variáveis médias de estado no reator, por sua vez, são equações íntegro-diferenciais ordinárias de primeira ordem para as concentrações médias de iniciador, monômero e temperatura. As equações são descritas abaixo, em que os termos integrais são representados pelos termos médios:

**Balanço global de massa para o solvente:**

$$V \frac{d}{dt} \bar{C}_s(t) = Q_F C_{sF} - Q_O \bar{C}_s(t) \quad (3.62)$$

**Balanço global de massa para o iniciador:**

$$V \frac{d}{dt} \bar{[I]}(t) = Q_F I_F - Q_O \bar{[I]}(t) - V \bar{\mathcal{R}}_i \quad (3.63)$$

**Balanço global de massa para o monômero:**

$$V \frac{d}{dt} \bar{[M]}(t) = Q_F I_F - Q_O \bar{[M]}(t) - V \bar{\mathcal{R}}_m \quad (3.64)$$

**Balanço global de massa para o polímero:**

$$V \frac{d}{dt} \bar{C}_{pol}(t) = -Q_O \bar{C}_{pol}(t) + V \bar{\mathcal{R}}_m \bar{M}_m \quad (3.65)$$

**Balanço global de energia:**

$$\bar{\rho} \bar{C}_p V \frac{d}{dt} \bar{T}(t) = Q_F (\rho C_p)_F [T_F - \bar{T}(t)] - V \alpha \Delta H_p \bar{\mathcal{R}}_i - UA [\bar{T}(t) - T_a] \quad (3.66)$$

As condições iniciais do sistema de equações íntegro-diferenciais parciais são dadas pelas seguintes equações:

$$N^{V,R}(t = 0, \tau) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau}\right) \quad (3.67)$$

$$C_s(t = 0, \tau) = C_{sF} \quad (3.68)$$

$$[I](t = 0, \tau) = I_F \quad (3.69)$$

$$[M](t = 0, \tau) = M_F \quad (3.70)$$

$$C_p(t = 0, \tau) = 0 \quad (3.71)$$

$$T(t = 0, \tau) = T_F \quad (3.72)$$

$$\bar{C}_s(t = 0) = C_{sF} \quad (3.73)$$

$$\bar{[I]}(t = 0) = I_F \quad (3.74)$$

$$\bar{[M]}(t = 0) = M_F \quad (3.75)$$

$$\bar{C}_p(t = 0) = 0 \quad (3.76)$$

$$\bar{T}(t = 0) = T_F \quad (3.77)$$

Na partida do sistema, é bastante razoável admitir que o sistema apresenta condições de mistura perfeita, em virtude da baixa viscosidade e variação pouco pronunciada da massa específica do meio em baixas conversões. Por esta razão, a DTR na partida do sistema é dada pela DTR equivalente à de um reator de micromistura perfeita.

### 3.3.1 Desenvolvimento da Equação para a Vazão de Saída

Conforme discutido por TEYMOUR (1989), duas hipóteses são necessárias para o desenvolvimento da equação para a vazão volumétrica de saída. Em primeiro lugar, admite-se que o volume do reator permanece constante durante a polimerização. Essa é uma restrição imposta pelo aparato experimental, dado que a vazão de saída dos reatores ocorre por transbordamento. No entanto, conforme já discutido, visto

que a massa específica do meio reacional varia de forma significativa com o avanço da reação, a vazão de saída é uma variável a ser calculada, a fim de que o balanço de massa global seja satisfeito. Outra hipótese que será admitida é a aditividade em volume; ou seja, o volume total do reator é dado pelo somatório dos volumes parciais médios dos componentes, calculados a partir dos valores locais nos elementos fluidos, que seguem uma distribuição de tempos de residência. Como as quantidades adicionadas de iniciador são pequenas, o volume parcial médio de iniciador é desprezível no cálculo do volume do sistema. Por definição, o volume parcial molar médio de um componente  $i$  é dado por:

$$\bar{v}_i = \frac{V\bar{C}_iM_i}{\rho_i} \quad (3.78)$$

Consequentemente, a fração volumétrica do componente  $i$  é dada por:

$$\bar{v}_i = \frac{\bar{C}_iM_i}{\rho_i} \quad (3.79)$$

sujeito à seguinte restrição:

$$\sum_{j=1}^{N_{comp}} \bar{v}_j = 1 \quad (3.80)$$

A diferenciação da Equação (3.79) em relação ao tempo fornece:

$$\frac{d}{dt}\bar{v}_i(t) = \frac{M_i}{\rho_i} \frac{d}{dt}\bar{C}_i(t) + \rho_i\bar{v}_i \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\rho_i} \right] \quad (3.81)$$

Na Equação (3.81), o termo  $\frac{d}{dt}\bar{C}_i(t)$  pode ser obtido a partir das equações globais de balanço de massa, enquanto que o termo diferencial referente à massa específica quantifica os efeitos de expansão térmica resultante da dinâmica térmica. Portanto, se a massa específica for uma função da temperatura, este termo é reescrito como:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\rho_i} \right] = \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_i} \right] \frac{dT}{dt} \quad (3.82)$$

No entanto, conforme discutido por TEYMOUR (1989), os efeitos térmicos podem ser negligenciados, quando comparados aos termos de transporte convectivo e reação, tanto em condições de regime estacionário como em condições de regime

oscilatório. Em seguida, a diferenciação da Equação (3.80) fornece:

$$\sum_{j=1}^{N_{comp}} \frac{d}{dt} \bar{v}_i = 0 \quad (3.83)$$

Substituindo-se as equações globais de balanço de massa em termos das frações volumétricas dos componentes na Equação (3.81) e explicitando-se a vazão volumétrica de saída, obtém-se:

$$Q_O = Q_F \left\{ \frac{\rho_f}{\rho_f(T)} + \bar{\tau} M_m \bar{\mathcal{R}}_m \left[ \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_m} \right] \right\} \quad (3.84)$$

em que:

$$\frac{\rho_f}{\rho_f(T)} = \bar{v}_m \frac{\rho_{mf}}{\rho_m} + \bar{v}_s \frac{\rho_{sf}}{\rho_s} \quad (3.85)$$

A Equação (3.85) calcula o efeito de contração do volume reacional diretamente a partir do taxa de reação em um dado instante  $t$ . Portanto, esta equação permite calcular a vazão volumétrica de saída de modo a manter a restrição do volume constante ao longo da dinâmica experimentada pelo sistema. Conforme mostrado por TEYMOUR (1989), a Equação (3.85) pode ser reescrita na forma de uma correlação baseada na conversão do sistema em estado estacionário:

$$Q_O = Q_F (1 - \varepsilon \bar{X}) \quad (3.86)$$

em que o fator de contração volumétrica ( $\varepsilon$ ) é definido como:

$$\varepsilon = [M]_F M_m \left[ \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p} \right] \quad (3.87)$$

A conversão do monômero, por sua vez, é dada por:

$$\bar{X} = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_p + [M] M_m} \quad (3.88)$$

### 3.3.2 Desenvolvimento da Equação para a Massa Específica

Nesta seção, os balanços populacionais serão desenvolvidos para expressar as relações para a massa específica do sistema. Se o balanço populacional for escrito para a massa total do elemento fluido, a Equação (3.17), admitindo que o volume

do elemento de fluido é constante, deve ser rescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}\rho(t, \tau) = 0 \quad (3.89)$$

A Equação (3.89) indica que a massa específica de um elemento fluido não depende do tempo de residência deste no sistema. Esta é uma consequência natural do princípio de conservação da massa, visto que a massa não pode ser criada nem destruída no interior de um elemento. Portanto, o termo fonte da Equação (3.17) é nulo. No caso do sistema de polimerização, admitindo-se que os efeitos do iniciador no volume do sistema são desprezíveis, a massa específica da mistura é calculada pela seguinte equação:

$$\rho(t, \tau) = C_s(t, \tau)\bar{M}_s + [M](t, \tau)\bar{M}_m + C_p(t, \tau) \quad (3.90)$$

A substituição da Equação (3.90) na Equação (3.89) fornece:

$$\begin{aligned} \bar{M}_s \left\{ \frac{\partial}{\partial t}C_s(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}C_s(t, \tau) \right\} + \bar{M}_m \left\{ \frac{\partial}{\partial t}[M](t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}[M](t, \tau) \right\} \\ + \left\{ \frac{\partial}{\partial t}C_p(t, \tau) + \frac{\partial}{\partial \tau}C_p(t, \tau) \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.91)$$

Substituindo as equações dos balanços populacionais (Equações (3.48), (3.51) e (3.52), respectivamente) na Equação (3.91), admitindo-se um único parâmetro de micromistura ( $b_m$ ) para o solvente, monômero e polímero, obtêm-se:

$$\begin{aligned} b_m \{ C_s(t, \tau)\bar{M}_s + [M](t, \tau)\bar{M}_m + C_p(t, \tau) \} \\ - b_m \{ \bar{C}_s(t)\bar{M}_s + \bar{[M]}(t)\bar{M}_m + \bar{C}_p(t) \} = 0 \end{aligned} \quad (3.92)$$

Portanto:

$$\rho(t, \tau) = \bar{\rho}(t) \quad (3.93)$$

De acordo com a Equação (3.93), observa-se, portanto, que a massa específica de um elemento fluido não depende da taxa de micromistura, nem da permanência deste elemento no sistema. A massa específica é um valor constante e igual à média de todos os elementos fluidos presentes no reator num instante  $t$ . O balanço global para a massa total presente no reator, por sua vez, na condição de macromistura

perfeita, é dado por:

$$\frac{d}{dt}[V\bar{\rho}(t)] = Q_F\rho_F - Q_O\bar{\rho}(t) \quad (3.94)$$

Conforme discutido por MELO *et al.* (2001a), a dinâmica induzida pela equação (3.94) pode ser negligenciada, de maneira que a seguinte correlação para a massa específica do sistema pode ser obtida, após a substituição da Equação (3.86):

$$\frac{Q_O}{Q_F} = \frac{\rho_F}{\bar{\rho}(t)} = 1 - \varepsilon\bar{X} \quad (3.95)$$

### 3.3.3 Adimensionalização do Modelo

A partir do desenvolvimento das relações para a massa específica e vazão volumétrica na saída em termos da vazão volumétrica na entrada e conversão do sistema, o objetivo desta seção é apresentar o modelo matemático na sua forma adimensional e parametrizada. Conforme discutido por TEYMOUR e RAY (1989), a motivação em usar variáveis adimensionais é simplificar as equações sempre que possível, assim como evitar o mau condicionamento da matriz Jacobiana. Neste trabalho, adotou-se a seguinte parametrização e mudança de variáveis independentes:

#### Tempo adimensional

$$\xi = \frac{t}{\bar{\tau}} \quad (3.96)$$

#### Tempo de residência adimensional

$$\theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}} \quad (3.97)$$

#### Tempo de residência médio

$$\bar{\tau} = \frac{V}{Q_F} \quad (3.98)$$

#### Distribuição de tempos de residência adimensional

$$\mathcal{N}^{V,R} = \bar{\tau}N^{V,R} \quad (3.99)$$

#### Concentração local de iniciador adimensional

$$y = \frac{[I]}{I_F} \quad (3.100)$$

**Concentração média de iniciador adimensional**

$$\bar{y} = \frac{[\bar{I}]}{I_F} \quad (3.101)$$

**Concentração local de monômero adimensional**

$$m = \frac{[M]}{M_F} \quad (3.102)$$

**Concentração média de monômero adimensional**

$$\bar{m} = \frac{[\bar{M}]}{M_F} \quad (3.103)$$

**Parâmetro mássico de micromistura adimensional**

$$k_m = \bar{\tau} b_m \quad (3.104)$$

**Parâmetro térmico de micromistura adimensional**

$$k_h = \frac{\bar{\tau} b_h}{\rho_F C_p V} \quad (3.105)$$

**Coefficiente global de transferência de calor adimensional**

$$\beta = \frac{UA}{\rho_F C_p V} \quad (3.106)$$

Os novos parâmetros de operação são dados por:

$$D = \ln(K_{d0} \bar{\tau}) \quad (3.107)$$

$$A = \ln \left( K_{p0} \sqrt{\frac{2f I_F}{K_{d0} K_{t0}}} \right) \quad (3.108)$$

$$B_1 = \frac{\beta}{-G K_{d0}} \quad (3.109)$$

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

$$-G = \frac{\Delta H}{\rho_F C_p} \quad (3.110)$$

$$-\Delta E_1 = \frac{0,5\Delta E_t - 0,5\Delta E_d - \Delta E_p}{R} \quad (3.111)$$

$$-\Delta E_2 = \frac{-\Delta E_d}{R} \quad (3.112)$$

É importante salientar que esta estratégia de modelagem da reação, proposta por FREITAS *et al.* (1994) e adaptada por MELO *et al.* (2001a), 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. Portanto, as equações para o modelo de micromistura na forma parametrizada tornam-se:

**Balço para a distribuição de tempos de residência:**

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \theta) = - [1 - \varepsilon \bar{X}] \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \theta) \quad (3.113)$$

**Balço de massa para o iniciador nos elementos de fluido:**

$$\frac{\partial}{\partial \xi} y(\xi, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} y(\xi, \theta) = -R_i(y, T) + k_m[\bar{y}(\xi) - y(\xi, \theta)] \quad (3.114)$$

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

$$R_i(y, T) = y(\xi, \theta) \exp \left[ \frac{-\Delta E_2}{T(\xi, \theta)} + D \right] \quad (3.115)$$

**Balço de massa para o monômero nos elementos de fluido:**

$$\frac{\partial}{\partial \xi} m(\xi, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} m(\xi, \theta) = -R_m(y, m, T) + k_m[\bar{m}(\xi) - m(\xi, \theta)] \quad (3.116)$$

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

$$R_m(y, m, T) = m(\xi, \theta) [y(\xi, \theta)]^{0,5} g^{-0,5} \exp \left[ \frac{-\Delta E_1}{T(\xi, \theta)} + A + D \right] \quad (3.117)$$

**Balço de energia nos elementos de fluido:**

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} T(\xi, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} T(\xi, \theta) &= \{ \alpha G R_m(y, m, T) \} [1 - \varepsilon \bar{X}] \\ &- \{ B_1 G \exp(D) [T_c - T(\xi, \theta)] + k_h [\bar{T}(\xi) - T(\xi, \theta)] \} [1 - \varepsilon \bar{X}] \end{aligned} \quad (3.118)$$

sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$\mathcal{N}^{V,R}(\xi, \theta = 0) = y(\xi, \theta = 0) = m(\xi, \theta = 0) = 1 - \exp \left( \frac{-t}{\delta} \right) \quad (3.119)$$

$$T(\xi, \theta = 0) = T_F \left[ 1 - \exp \left( \frac{-t}{\delta} \right) \right] \quad (3.120)$$

e às seguintes condições iniciais:

$$\mathcal{N}^{V,R}(\xi = 0, \theta) = \exp(-\theta) \quad (3.121)$$

$$y(\xi = 0, \theta) = m(\xi = 0, \theta) = 1 \quad (3.122)$$

$$T(\xi = 0, \theta) = T_F \quad (3.123)$$

Com o objetivo de evitar a presença de descontinuidades durante a integração do sistema dinâmico, as condições de alimentação do reator devem ser ponderadas por funções de regularização, conforme pode ser observado na Equação (3.119), em que o parâmetro  $\delta$  é a constante de tempo que designa quão rápida é a resposta do sistema. Para maiores detalhes, favor consultar VIEIRA (1998). Além disso, na partida do sistema é razoável admitir que as condições de macromistura do reator são ideais, uma vez que, na ausência de polímero, as viscosidades são baixas. Logo, as massas específicas das correntes de entrada e saída são equivalentes, assim como, por consequência, as vazões volumétricas. Por esta razão, a função de DTR na condição inicial é descrita pelo decaimento exponencial. As equações globais para as variáveis de estado médias, por sua vez, tornam-se:

**Balço global de massa para o iniciador:**

$$\frac{d}{d\xi} \bar{y}(\xi) = 1 - (1 - \varepsilon \bar{X}) \bar{y}(\xi) - \bar{R}_i \quad (3.124)$$

**Balço global de massa para o monômero:**

$$\frac{d}{d\xi} \bar{m}(\xi) = 1 - (1 - \varepsilon \bar{X}) \bar{m}(\xi) - \bar{R}_m \quad (3.125)$$

**Balço global de energia:**

$$\frac{d}{d\xi} \bar{T}(\xi) = \{ [T_F - \bar{T}(\xi)] - \alpha G \bar{R}_m - B_1 \exp(D) [T_c - \bar{T}(\xi)] \} [1 - \varepsilon \bar{X}] \quad (3.126)$$

em que as taxas médias de consumo de iniciador e monômero são dadas por:

$$\bar{R}_i = \int_0^\infty R_i \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \theta) d\theta \quad (3.127)$$

$$\bar{R}_m = \int_0^\infty R_m \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \theta) d\theta \quad (3.128)$$

Nas equações (3.114) a (3.118),  $D$  é uma medida do tempo de residência médio,  $A$  expressa a concentração de iniciador na alimentação,  $B_1$  representa a capacidade de troca térmica,  $G$  é uma medida da exotermicidade da reação,  $\Delta E_1$  representa a energia de ativação da cinética de polimerização, enquanto  $\Delta E_2$  representa a energia de ativação da cinética de decomposição do iniciador.

O efeito gel é atribuído à diminuição da taxa específica de terminação ( $K_t$ ) causada por uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, associada ao aumento da concentração de polímero (TEYMOUR e RAY, 1989). Assim, as taxas de reação tornam-se limitadas pela difusão, 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 do Livre (O'NEIL *et al.*, 1998). Neste trabalho, o cômputo do efeito gel foi efetuado utilizando uma correlação proposta por FREITAS *et al.* (1994):

$$K_t = K'_t g \quad (3.129)$$

em que:

$$g = (1 - \alpha X)^\Lambda \quad (3.130)$$

onde  $\alpha$  é a fração de monômero na alimentação e  $\Lambda$  é um parâmetro cinético que caracteriza o sistema reacional.

Na Equação (3.129),  $K'_t$  é a taxa específica de terminação na ausência de efeito-gel. O parâmetro  $\Lambda$  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  $\alpha$ ), quatro grupos termo-cinéticos ( $-G$ ,  $-\Delta E_1$ ,  $-\Delta E_2$  e  $\Lambda$ ) e dois parâmetros de micromistura ( $k_m$  e  $k_h$ ).

### 3.4 Metodologia e Abordagens Numéricas

A metodologia empregada neste trabalho consiste, inicialmente, na construção do modelo matemático e implementação da solução dinâmica das equações do modelo 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 or-

dinárias, a partir da discretização da variável tempo de residência adimensional. A discretização da variável tempo de residência adimensional foi efetuada utilizando técnicas de Resíduos Ponderados (FINLAYSON, 1972). Mais especificamente, duas técnicas numéricas para discretização de equações diferenciais parciais foram empregadas neste trabalho: o método dos momentos em elementos finitos e o método das características. Os detalhes da implementação destas técnicas serão discutidos nas próximas seções.

Em seguida, o sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi resolvido, utilizando métodos de integração para problemas de valor inicial. Em particular, o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989), para resolução de problemas algébrico-diferenciais, foi empregado para obtenção da solução dinâmica do problema, mediante condições iniciais apropriadas. A análise de estabilidade e investigação de fenômenos não-lineares do conjunto de equações diferenciais ordinárias resultante foi realizada no pacote computacional AUTO (DOEDEL e OLDEMAN, 2009). Maiores detalhes sobre a implementação de um sistema dinâmico no AUTO serão discutidos na próxima seção.

A validação numérica do modelo ITM nos casos limites da segregação total (ausência de micromistura) e da máxima micromistura foi efetuada por OECHSLER (2012) por intermédio de técnicas de continuação paramétrica e simulações dinâmicas. Múltiplos estados estacionários e comportamento oscilatório, observados com o modelo clássico do reator CSTR, foram confirmados ao realizar a análise de bifurcação do modelo ITM no AUTO para o sistema de homopolimerização em solução. Além disso, múltiplos estados estacionários, comportamento oscilatório periódico e aperiódico foram também observados na condição de segregação parcial. Estes resultados teóricos preliminares servem como motivação para realização de um estudo de validação experimental destes resultados em uma unidade contínua de polimerização em escala de bancada. O modelo preliminar, apresentado na seção anterior, leva em consideração os efeitos de contração do meio reacional, que não foram considerados no modelo preliminar apresentado por OECHSLER (2012). Este modelo deverá ser estendido para descrever o sistema de copolimerização do estireno e DVB.

No trabalho de OECHSLER (2012), a técnica de colocação ortogonal em elementos finitos foi utilizada para discretizar as equações do modelo. Nesta tese, a técnica de resíduos ponderados foi aprimorada a partir da aplicação da técnica de momentos, com o objetivo de aumentar a robustez da técnica numérica de discretização. Conforme reportado por OECHSLER (2012), a construção de alguns diagramas de bifurcação apresentaram falhas durante o procedimento de continuação paramétrica devido a instabilidades numéricas decorrentes do esquema de discretização, quando o parâmetro de micromistura foi utilizado como parâmetro de continuação. Estas

falhas foram observadas principalmente nas vizinhanças das condições de segregação completa, em que as distribuições na variável tempo de residência apresentam gradientes pronunciados. Inicialmente, testes preliminares com esta técnica foram realizados com o intuito de validar resultados prévios obtidos por MELO *et al.* (2001a) para o reator CSTR clássico, por intermédio de simulações dinâmicas realizadas com o modelo ITM no limite da máxima micromistura. A próxima etapa envolveu a realização de testes preliminares, incluindo procedimentos de continuação paramétrica, para verificar a eficácia do esquema numérico proposto para discretização das equações.

É importante salientar que os valores dos parâmetros termo-cinéticos utilizados nas simulações estão situados dentro de uma faixa de valores válidos para sistemas reais, que foram obtidos de BRANDRUP *et al.* (1999 *apud* MELO *et al.*, 2001a) e são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Faixas dos parâmetros físico-químicos para sistemas reais de polimerização via radicais livres em solução (MELO *et al.*, 2001a)

Parâmetro	Valor	Unidade
$\Delta E_1$	8.493,0 - 11.141,0	K
$\Delta E_2$	14.120,0 - 17.727,0	K
$-G$	176,0 - 1.636,0	K
$\Lambda$	0,0 - 5,35	Adimensional

A investigação da existência de fenômenos dinâmicos complexos associados ao grau de micromistura do sistema foi efetuada a partir da busca intensiva do espaço de parâmetros do modelo, após validação dos modelos de macromistura, da cinética da reação e transferência de calor. O objetivo foi o de identificar soluções dinâmicas caracterizadas ao menos pela ocorrência de duplicação de período. Em seguida, a análise de bifurcações foi realizada no AUTO, com o objetivo de validar estas soluções no âmbito da continuação paramétrica. Por último, experimentos foram conduzidos com o intuito de verificar se estes fenômenos dinâmicos podem ser obtidos experimentalmente.

### 3.4.1 Método dos Momentos em Elementos Finitos

Diversos problemas da Engenharia Química requerem o cômputo de funções de densidade, também conhecidas como distribuições, definidas como funções que descrevem a frequência com que um 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 e 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 de uma coluna de destilação por estágios de equilíbrio ou na modelagem das curvas de distribuição de massas molares, 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 e BISCAIA (1996) citam algumas destas técnicas amplamente difundidas na literatura, entre as quais se destacam as transformações de Fourier, Laplace e Z, métodos de Monte Carlo, o popular método dos momentos, métodos de resíduos ponderados e aproximações polinomiais.

PINTO e BISCAIA (1996) fizeram uma análise crítica de todos estes métodos, apontando as limitações de cada um. Neste sentido, transformações 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. Além disso, os métodos estocásticos não são prontamente adaptados à aplicação de técnicas de continuação paramétrica. O método dos momentos, apesar de ser bastante popular na resolução de problemas que envolvem distribuições de massas molares, apresenta limitações em problemas envolvendo mecanismos cinéticos mais complexos. O trabalho recente de LEMOS *et al.* (2014), contudo, aplicou a técnica de momentos com sucesso para o cálculo de distribuições em domínio contínuo, como os problemas transientes de difusão de calor e massa em uma partícula de catalisador e o reator tubular pseudo-homogêneo com transporte advectivo-difusivo axial.

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 dos estados estacionários é normalmente caracterizada por intermédio dos valores característicos calculados a partir da linearização das equações diferenciais ordinárias obtidas pelos métodos de aproximação polinomial. JENSEN e 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 diferenciais 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 aspectos parecem também recomendar o uso de aproximações polinomiais para calcular numericamente funções de distribuição.

A aplicação do método dos resíduos ponderados consiste, basicamente, na aproximação das variáveis dependentes do problema por expansões em série de funções conhecidas, com coeficientes a serem determinados. Estas funções, que constituem uma base no espaço de Hilbert (em que se define a operação do produto interno), são chamadas de funções tentativas. A substituição da aproximação no sistema de equações diferenciais parciais resulta nas expressões do resíduo da aproximação. Tornando nula a média ponderada das expressões do resíduo no domínio do problema, pode-se, então, determinar os coeficientes das funções tentativas. A distinção entre os diferentes métodos surge a partir da escolha das funções peso usadas no cálculo das funções residuais médias ponderadas. Os principais métodos utilizados são: método da colocação ortogonal, método dos momentos, método de Galerkin e método dos mínimos quadrados (FINLAYSON, 1972; VILLADSEN e MICHELSEN, 1978).

Portanto, a escolha das funções tentativa é de extrema importância para a eficácia do método. Na resolução dos problemas de engenharia química, a utilização de polinômios ortogonais como funções tentativas é utilizada de forma frequente, pois apresentam algumas vantagens, como a minimização dos resíduos de maior amplitude. Desde o trabalho pioneiro de STEWART e VILLADSEN (1969), a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura faz uso da aproximação polinomial de Lagrange, adotando como pontos de colocação as raízes do polinômio de Jacobi, com os parâmetros da função peso  $(1-x)^\alpha x^\beta$  selecionados de acordo com a característica do problema. No entanto, como discutido por LEMOS *et al.* (2014), há ausência, na maioria dos trabalhos da literatura, de um procedimento sistemático para a escolha adequada destes parâmetros, o que compromete a eficiência do método.

Os métodos do tipo resíduos ponderados, portanto, diferenciam-se entre si pela característica da função utilizada na ponderação das expressões dos resíduos. Assim, o método da colocação ortogonal utiliza o funcional delta de Dirac como função peso. O método dos momentos, por sua vez, utiliza funções peso do tipo  $x^i, i = 0, \dots, N$ . Dessa forma, este método consiste em fazer com que os sucessivos momentos do resíduo se anulem no domínio de interesse.

O método da colocação ortogonal em elementos finitos foi originalmente desenvolvido por CAREY e FINLAYSON (1975). Conforme discutido por JENSEN e 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 em regiões onde os gradientes são pronunciados. Como o número de pontos de colocação é reduzido nas regiões em que 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 e LAGE, 2001)

No trabalho de OECHSLER (2012), 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 dos fenômenos de efeito-gel e a elevada exotermia das reações conduzem a perfis com elevados gradientes, nos quais a técnica de colocação ortogonal mostrou-se ineficiente, devido à presença de oscilações.

Neste trabalho, o sistema de equações diferenciais resultante da modelagem do processo foi resolvido conforme a metodologia proposta por LEMOS *et al.* (2014). Este procedimento combina a aplicação do método dos momentos e de Galerkin, que produz resultados mais precisos (por assegurar, por exemplo, o fechamento do balanço de massa global), à facilidade de aplicação do método da colocação ortogonal fundamentado, no entanto, em critérios mais rigorosos de seleção do polinômio ortogonal adequado. Da mesma forma que o método clássico da colocação ortogonal, o procedimento proposto se inicia com a aproximação polinomial das variáveis dependentes do problema. Em seguida, obtêm-se as expressões dos resíduos a partir da substituição das aproximações polinomiais nas equações diferenciais parciais. Com o intuito de quantificar estes resíduos globalmente, calculam-se os primeiros  $N$  valores médios ponderados, utilizando o método de quadratura de Gauss-Radau, capaz de calcular as integrais das funções polinomiais de grau maior que  $2N + 1$ . Portanto, com esta melhoria na fórmula de quadratura, o método reproduz o método dos momentos de forma exata, quando aplicado a problemas lineares.

A aplicação do procedimento consiste em subdividir o domínio do problema em elementos finitos, aproximando-se, em cada um dos  $Ne$  elementos, as variáveis dependentes do problema por funções interpoladoras polinomiais de Lagrange de grau  $N + 1$  em relação à variável espacial. Os  $N$  primeiros momentos das distribuições dos resíduos das aproximações polinomiais são então computados pelo método da

quadratura de Gauss-Radau que fornece, em problemas lineares, o valor exato das integrais, como foi discutido. Os  $N$  primeiros momentos dão origem a  $N$  restrições diferenciais que, acopladas às restrições algébricas, que asseguram a continuidade das aproximações polinomiais em cada um dos pontos extremos dos elementos contidos no interior do domínio do problema, dão origem a um sistema diferencial de dimensão  $N + 1$  em cada elemento. Nos primeiros elementos do domínio, a restrição algébrica traduz as condições de contorno do problema. O sistema diferencial resultante apresenta índice zero. Nesse trabalho, o pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989) foi utilizado para integrar as equações no domínio do tempo.

As aproximações polinomiais de Lagrange de grau  $N$  para as distribuições de tempos de residência, concentrações de iniciador e monômero, e a temperatura do sistema, no interior de cada elemento finito  $j$ , são dadas por:

$$\mathcal{N}^{V,R}(\xi, \eta^{(j)}) \cong \mathcal{N}^{V,R^{(j,N+1)}}(\xi, \eta) = \sum_{k=0}^{N+1} l_k^j(\eta) \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) \quad (3.131)$$

$$y(\xi, \eta^{(j)}) \cong y^{(j,N+1)}(\xi, \eta) = \sum_{k=0}^{N+1} l_k^j(\eta) y_k^j(\xi) \quad (3.132)$$

$$m(\xi, \eta^{(j)}) \cong m^{(j,N+1)}(\xi, \eta) = \sum_{k=0}^{N+1} l_k^j(\eta) m_k^j(\xi) \quad (3.133)$$

$$T(\xi, \eta^{(j)}) \cong m^{(j,N+1)}(\xi, \eta) = \sum_{k=0}^{N+1} l_k^j(\eta) T_k^j(\xi) \quad (3.134)$$

em que  $l_k^j(\eta)$  é o  $k$ -ésimo polinômio interpolador de Lagrange em  $\eta$  de grau  $N + 1$  e no elemento finito  $j$ , tal que:

$$l_k^j(\eta) = \prod_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^{N+1} \frac{(\eta^j - \eta_m^j)}{(\eta_k^j - \eta_m^j)} \quad (3.135)$$

sendo válida a seguinte propriedade:

$$l_k(\eta_m) = \begin{cases} 1, & k = m \\ 0, & k \neq m \end{cases} \quad (3.136)$$

Nas equações acima,  $\eta$  é a variável normalizada para o tempo de residência adimensional no domínio de definição do elemento  $j$ , ou seja:

$$\eta_i^j = \frac{\theta_i^j - \theta_0^j}{L_j} \quad (3.137)$$

em que  $L_j$  é o tamanho do elemento  $j$ . Logo, o operador diferencial é dado por:

$$\frac{\partial}{\partial \theta^j} = \frac{1}{L_j} \frac{\partial}{\partial \eta^j} \quad (3.138)$$

Substituindo as Equações (3.131), (3.132), (3.133) e (3.134) nas Equações (3.113) a (3.118), obtêm-se as expressões dos resíduos nos pontos de interpolação no interior de cada elemento  $j$ . As expressões dos resíduos nos  $N + 1$  pontos de colocação ( $\eta_k$ ) são apresentadas abaixo:

$$\begin{aligned} Res_{\mathcal{N}}^{(j,N+1)}(\xi, \eta_k^j) &= \frac{d}{d\xi} \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) + \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j \mathcal{N}_i^{V,R^j}(\xi) \right] \\ &+ [1 - \varepsilon \bar{X}(\xi)] \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) \end{aligned} \quad (3.139)$$

$$\begin{aligned} Res_y^{(j,N+1)}(\xi, \eta_k^j) &= \frac{d}{d\xi} y_k^j(\xi) + \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j y_i^j(\xi) \right] + R_i(y_k^j, T_k^j) \\ &- k_m [\bar{y}(\xi) - y_k^j(\xi)] \end{aligned} \quad (3.140)$$

$$\begin{aligned} Res_m^{(j,N+1)}(\xi, \eta_k^j) &= \frac{d}{d\xi} m_k^j(\xi) + \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j m_i^j(\xi) \right] + R_m(y_k^j, m_k^j, T_k^j) \\ &- k_m [\bar{m}(\xi) - m_k^j(\xi)] \end{aligned} \quad (3.141)$$

$$\begin{aligned} Res_T^{(j,N+1)}(\xi, \eta_k^j) &= \frac{d}{d\xi} T_k^j(\xi) + \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j T_i^j(\xi) \right] - \alpha GR_m(y_k^j, m_k^j, T_k^j) \\ &[1 - \varepsilon \bar{X}] + \{B_1 G \exp(D) [T_c - T_k^j(\xi)] - k_h [\bar{T}(\xi) - T_k^j(\xi)]\} [1 - \varepsilon \bar{X}] \end{aligned} \quad (3.142)$$

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

$$j = 1, \dots, Ne$$

em que a matriz  $A_{k,i}$  expressa o operador diferencial de primeira ordem do polinômio interpolador de Lagrange nos pontos de colocação, ou seja:

$$A_{k,i} = \frac{d}{d\eta} l_i(\eta) \Big|_{\eta_k} = \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq i}}^{N+1} \frac{1}{(\eta_i - \eta_l)} \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i \\ j \neq l}}^{N+1} \frac{(\eta_k - \eta_j)}{(\eta_i - \eta_j)} \quad (3.143)$$

A substituição das aproximações polinomiais nas condições de contorno fornece:

$$\mathcal{N}_0^{V,R^1}(\xi) = y_0^1(\xi) = m_0^1(\xi) = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\delta}\right) \quad (3.144)$$

$$T_0^1(\xi) = T_F \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\delta}\right) \right] \quad (3.145)$$

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

$$\mathcal{N}_0^{V,R^{j+1}}(\xi) = \mathcal{N}_{N+1}^{V,R^j}(\xi) \quad (3.146)$$

$$y_0^{j+1}(\xi) = y_{N+1}^j(\xi) \quad (3.147)$$

$$m_0^{j+1}(\xi) = m_{N+1}^j(\xi) \quad (3.148)$$

$$T_0^{j+1}(\xi) = T_{N+1}^j(\xi) \quad (3.149)$$

O método dos momentos consiste em tornar a função que designa os resíduos da aproximação o mais próximo possível da função zero. Além disso, é interessante que esta função esteja homogeneamente distribuída em todo o intervalo do domínio de interesse; ou seja, que a aproximação proposta seja igualmente boa no domínio estudado. Por último, mesmo que o balanço local não seja exatamente satisfeito pela solução aproximada, é interessante que o balanço global (integrado) ainda assim o fosse. Todas estas características são atendidas se todos os momentos das curvas de distribuição estatística de resíduos fossem iguais a zero. No senso da teoria de aproximação, não sendo isto possível, porque assim a solução verdadeira seria obtida, pode-se obrigar que pelo menos os primeiros momentos da curva de distribuição de resíduos sejam iguais à zero (PINTO e LAGE, 2001). Os resíduos medem a qualidade das aproximações ponto a ponto do intervalo  $\eta_0^j < \eta < \eta_{N+1}^j$ , e, para quantificá-los globalmente, são associadas às seguintes integrais:

$$R_{\mathcal{N}(k)}^{(j,N+1)} = \int_{\eta^j=0}^{\eta^j=1} [\eta^j]^{k-1} Res_{\mathcal{N}}^{(j,N+1)}(\xi, \eta^j) d\eta^j = 0 \quad (3.150)$$

$$R_{y(k)}^{(j,N+1)} = \int_{\eta^j=0}^{\eta^j=1} [\eta^j]^{k-1} Res_y^{(j,N+1)}(\xi, \eta^j) d\eta^j = 0 \quad (3.151)$$

$$R_{m(k)}^{(j,N+1)} = \int_{\eta^j=0}^{\eta^j=1} [\eta^j]^{k-1} Res_m^{(j,N+1)}(\xi, \eta^j) d\eta^j = 0 \quad (3.152)$$

$$R_{T(k)}^{(j,N+1)} = \int_{\eta^j=0}^{\eta^j=1} [\eta^j]^{k-1} Res_T^{(j,N+1)}(\xi, \eta^j) d\eta^j = 0 \quad (3.153)$$

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

$$j = 1, \dots, Ne$$

No caso linear, quando o sistema apresenta ausência de reação química, transferência externa de calor nula e segregação completa, o resíduo é uma função polinomial em  $\eta$  de grau  $N$ . Desta forma, o integrando das Equações (3.150) a (3.153) é, no máximo, um polinômio de grau  $2N$ . Portanto, no caso linear, as integrais do método dos momentos podem ser avaliadas de forma exata por um método de quadratura do tipo Gauss-Radau (com inclusão da extremidade superior). Assim, aplicando-se o método de quadratura, as integrais das Equações (3.150) a (3.153) podem ser expressas como:

$$R_{N(k)}^{(j,N+1)} \cong \sum_{i=1}^{N+1} W_i [\eta_i^j]^{k-1} Res_N^{(j,N+1)}(\xi, \eta_i^j) = 0 \quad (3.154)$$

$$R_{y(k)}^{(j,N+1)} \cong \sum_{i=1}^{N+1} W_i [\eta_i^j]^{k-1} Res_y^{(j,N+1)}(\xi, \eta_i^j) = 0 \quad (3.155)$$

$$R_{m(k)}^{(j,N+1)} \cong \sum_{i=1}^{N+1} W_i [\eta_i^j]^{k-1} Res_m^{(j,N+1)}(\xi, \eta_i^j) = 0 \quad (3.156)$$

$$R_{T(k)}^{(j,N+1)} \cong \sum_{i=1}^{N+1} W_i [\eta_i^j]^{k-1} Res_T^{(j,N+1)}(\xi, \eta_i^j) = 0 \quad (3.157)$$

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

$$j = 1, \dots, Ne$$

Desse modo, as abcissas da quadratura  $0 < \eta_1 < \eta_2 < \dots < \eta_N < 1 = \eta_{N+1}$  são as raízes do polinômio ortogonal de Jacobi de grau  $N$ ,  $P_N^{\alpha,\beta}(\eta) = P_N^{1,0}(\eta)$  com  $\alpha$  e  $\beta$  iguais aos valores na forma funcional da função peso:

$$W(\eta) = (1 - \eta)^\alpha \eta^\beta \quad (3.158)$$

e  $W_i$  são os respectivos pesos da quadratura, sendo calculados como segue:

$$W_i = \int_{\eta=0}^{\eta=1} (1 - \eta)^\alpha \eta^\beta l_i(\eta) d\eta \quad (3.159)$$

A substituição das Equações (3.139) a (3.142) nas Equações (3.154) a (3.157) dá origem, portanto, a um sistema de  $3(N + 1) + 3$  equações diferenciais ordinárias não-lineares, representadas abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \mathbf{N}_m^{V,R^j}(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} \left\{ - \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j \mathcal{N}_i^{V,R^j}(\xi) \right] \right. \\ \left. - [1 - \varepsilon \bar{X}(\xi)] \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) \right\} \end{aligned} \quad (3.160)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \mathbf{Y}_m^j(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} \left\{ - \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j y_i^j(\xi) \right] - R_i(y_k^j, T_k^j) \right. \\ \left. + k_m [\bar{y}(\xi) - y_k^j(\xi)] \right\} \end{aligned} \quad (3.161)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \mathbf{M}_m^j(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} \left\{ - \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j m_i^j(\xi) \right] - R_m(y_k^j, m_k^j, T_k^j) \right. \\ \left. + k_m [\bar{m}(\xi) - m_k^j(\xi)] \right\} \end{aligned} \quad (3.162)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \mathbf{T}_m^j(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} \left\{ - \left[ \sum_{i=1}^{N+1} A_{k,i}^j T_i^j(\xi) \right] + \{ \alpha G R_m(y_k^j, m_k^j, T_k^j) \right. \\ \left. - B_1 G \exp(D) [T_c - T_k^j(\xi)] + k_h [\bar{T}(\xi) - T_k^j(\xi)] \} [1 - \varepsilon \bar{X}(\xi)] \right\} \end{aligned} \quad (3.163)$$

em que as novas variáveis de estado locais são expressas por:

$$\mathbf{N}_m^{V,R^j}(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) \quad (3.164)$$

$$\mathbf{Y}_m^j(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} y_k^j(\xi) \quad (3.165)$$

$$\mathbf{M}_m^j(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} m_k^j(\xi) \quad (3.166)$$

$$\mathbf{T}_m^j(\xi) = \sum_{k=1}^{N+1} W_k [\eta_k^j]^{m-1} T_k^j(\xi) \quad (3.167)$$

Em notação matricial, as equações acima podem ser rescritas como:

$$\underline{\mathbf{N}}^{V,R^j}(\xi) = \underline{\mathbf{H}} \quad \underline{\mathcal{N}}^{V,R^j}(\xi) \quad (3.168)$$

$$\underline{\mathbf{Y}}^j(\xi) = \underline{\mathbf{H}} \quad \underline{y}^j(\xi) \quad (3.169)$$

$$\underline{\mathbf{M}}^j(\xi) = \underline{\mathbf{H}} \quad \underline{m}^j(\xi) \quad (3.170)$$

$$\underline{\mathbf{T}}^j(\xi) = \underline{\mathbf{H}} \quad \underline{T}^j(\xi) \quad (3.171)$$

Nas Equações (3.168) a (3.171), é fácil compreender que as variáveis de estado originais são recuperadas ao longo da integração dinâmica das equações diferenciais a partir da inversa da matriz  $\underline{\mathbf{H}}$ . As equações do balanço populacional estão acopladas às equações do balanço global no reator por intermédio das taxas médias de reação e dos termos de micromistura. No esquema de elementos finitos, as taxas médias de reação são expressas por:

$$\bar{R}_i = \sum_{j=1}^{Ne} L^j \int_{\eta^j=0}^{\eta^j=1} R_i^j \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \eta^j) d\eta^j \quad (3.172)$$

$$\bar{R}_m = \sum_{j=1}^{Ne} L^j \int_{\eta^j=0}^{\eta^j=1} R_m^j \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \eta^j) d\eta^j \quad (3.173)$$

Se as integrais das Equações (3.72) e (3.73) forem calculadas pela quadratura de Gauss-Radau (com inclusão da extremidade superior), as equações das taxas médias são rescritas como:

$$\bar{R}_i = \sum_{j=1}^{Ne} L^j \sum_{k=1}^{N+1} W_k R_{i_k}^j \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) \quad (3.174)$$

$$\bar{R}_m = \sum_{j=1}^{Ne} L^j \sum_{k=1}^{N+1} W_k R_{m_k}^j \mathcal{N}_k^{V,R^j}(\xi) \quad (3.175)$$

Portanto, o procedimento baseia-se inicialmente no cálculo das raízes do polinômio ortogonal e dos pesos da quadratura. Em seguida, são calculadas as matrizes de discretização do método (matrizes  $\underline{\mathbf{A}}$  e  $\underline{\mathbf{H}}$ ) e a inversa da matriz  $\underline{\mathbf{H}}$ . Então, as Equações (3.60) a (3.63), acopladas com as equações para as variáveis médias, são integradas no domínio do tempo.

### 3.4.2 Método das Características

O método das Características é uma técnica de solução para resolver equações diferenciais hiperbólicas a partir da identificação de certas direções denominadas direções características, ao longo das quais uma equação diferencial parcial se transforma em uma equação diferencial ordinária. A equação diferencial ordinária é então integrada ao longo desta direção para obter a solução da equação diferencial parcial original. A acurácia das soluções obtidas pela aplicação do método das características depende da densidade das linhas características utilizada no esquema numérico (MUNUSAMY *et al.*, 2013).

O principal benefício do uso de modelos reduzidos a partir do Método das Características é a diminuição do esforço computacional. Geralmente, o uso de esquemas de diferenças finitas na solução de equações diferenciais hiperbólicas resulta em sistemas com elevada dimensão, aumentando o esforço computacional. A aplicação do método das características é ilustrado a seguir para uma equação diferencial parcial de primeira-ordem não linear, conforme descrito por LAPIDUS (1962):

$$a(t, \tau) \frac{\partial}{\partial t} u(t, \tau) + b(t, \tau) \frac{\partial}{\partial \tau} u(t, \tau) = f [t, \tau, u(t, \tau)] \quad (3.176)$$

A diferencial total da variável dependente  $u(t, \tau)$ , por sua vez, é dada por:

$$du = \frac{\partial}{\partial t} u(t, \tau) dt + \frac{\partial}{\partial \tau} u(t, \tau) d\tau \quad (3.177)$$

Em seguida, as Equações (3.176) e (3.177) podem ser rescritas na forma matricial, de tal modo que:

$$\begin{bmatrix} a(t, \tau) & b(t, \tau) \\ dt & d\tau \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial t} u(t, \tau) \\ \frac{\partial}{\partial \tau} u(t, \tau) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f [t, \tau, u(t, \tau)] \\ du \end{bmatrix} \quad (3.178)$$

A curva característica da equação diferencial parcial é obtida, impondo-se que o determinante da matriz dos coeficientes seja nulo; ou seja:

$$\frac{d\tau}{dt} = \frac{b(t, \tau)}{a(t, \tau)} \quad (3.179)$$

A substituição da equação característica, dada pela Equação (3.179), na Equação (3.177) fornece:

$$du = \left[ \frac{\partial}{\partial t} u(t, \tau) + \frac{b(t, \tau)}{a(t, \tau)} \frac{\partial}{\partial \tau} u(t, \tau) \right] dt \quad (3.180)$$

Por último, a substituição da equação diferencial parcial original (Equação (3.176)) na Equação (3.180) fornece a equação diferencial ordinária que deve ser

integrada ao longo das curvas características:

$$\frac{du}{dt} = \frac{f[t, \tau, u(t, \tau)]}{a(t, \tau)} \quad (3.181)$$

No caso dos modelos oriundos do balanço populacional para descrever as distribuições de tempos de residência, concentrações e temperatura, os coeficientes da equação diferencial parcial são constantes com valores iguais a 1. Portanto, as curvas características são retas com inclinação igual a 1, conforme mostrado na Figura 3.2.

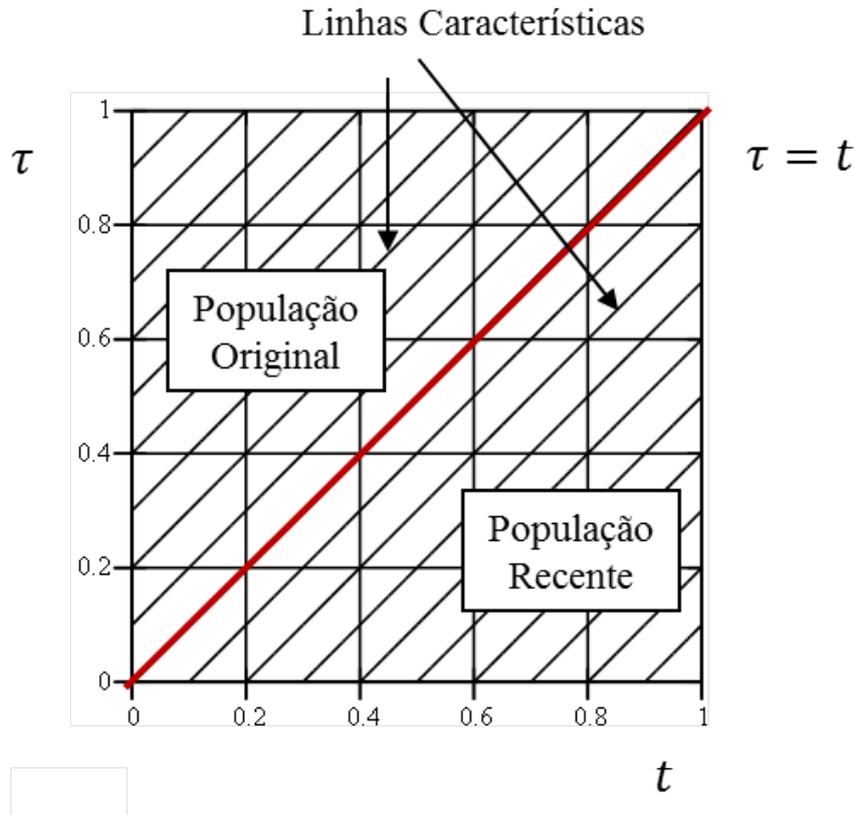


Figura 3.2: Figura esquemática mostrando as linhas características no plano  $\tau$ - $t$ . Adaptado de (ZACCA, 1995)

Conforme descrito por ZACCA (1995), dependendo das condições no início da trajetória dos elementos de fluido  $(\tau_0, t_0)$ , dois tipos de população podem ser observados no reator. A população de elementos de fluido originalmente presente no reator em  $t_0 = 0$  e a população de elementos de fluido frescos, que é continuamente alimentada ao reator com  $\tau_0 = 0$ . Portanto, as linhas características correspondem às trajetórias de elementos de fluido distintos escoando através do reator. Logo, as linhas características abaixo da reta  $\tau = t$  na Figura 3.2 representam os elementos de fluido da população que foi recentemente alimentada ao reator. Por outro lado, os elementos de fluido da população original do reator apresentam tempos de residência maiores que o tempo cronológico decorrido e correspondem às linhas características

acima da reta  $\tau = t$ .

Um detalhe importante na implementação numérica do método das características é que a cada passo de integração em  $t$ , as variáveis dependentes ( $u(t, \tau)$ ) devem ser atualizadas para garantir a integração do sistema ao longo das curvas características. Conforme pode ser visto na Figura 3.2, a seguinte relação para as variáveis na forma discreta é válida:

$$u_k(t) = u_{k-1}(t) \quad (3.182)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias para o modelo de micromistura de polimerização, obtido pela aplicação do método das características, é apresentado nas equações a seguir:

$$\frac{d}{d\xi} \mathcal{N}_k^{V,R}(\xi) = - [1 - \varepsilon \bar{X}(\xi)] \mathcal{N}_k^{V,R}(\xi) \quad (3.183)$$

$$\frac{d}{d\xi} y_k(\xi) = R_i(y_k, T_k) - k_m [\bar{y}(\xi) - y_k(\xi)] \quad (3.184)$$

$$\frac{d}{d\xi} m_k(\xi) = R_m(y_k, m_k, T_k) - k_m [\bar{m}(\xi) - m_k(\xi)] \quad (3.185)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} T_k(\xi) = & \left\{ -\alpha G R_m(y_k, m_k, T_k) + B_1 G \exp(D) [T_c - T_k(\xi)] \right. \\ & \left. - k_h [\bar{T}(\xi) - T_k(\xi)] \right\} [1 - \varepsilon \bar{X}] \end{aligned} \quad (3.186)$$

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

As Equações (3.183) a (3.186) devem ser resolvidas juntamente com as equações para as médias das distribuições (calculadas pelas Equações (3.124) a (3.126)).

No esquema numérico proposto, as taxas médias de consumo de monômero e iniciador são calculadas pela regra de trapézios, conforme descrito a seguir:

$$\bar{R}_i = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{h_j}{2} [R_{i_j} \cdot \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \tau_j) + R_{i_{j+1}} \cdot \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \tau_{j+1})] \quad (3.187)$$

$$\bar{R}_m = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{h_j}{2} [R_{m_j} \cdot \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \tau_j) + R_{m_{j+1}} \cdot \mathcal{N}^{V,R}(\xi, \tau_{j+1})] \quad (3.188)$$

em que  $N$  é o número de linhas características e  $h_j = \tau_{j+1} - \tau_j$ .

### 3.4.3 Análise de Estabilidade e Dinâmica Não-Linear

As seções anteriores tiveram como objetivo a apresentação do modelo matemático e da técnica numérica de discretização utilizada para obter a solução dinâmica do conjunto de equações resultantes do modelo. A sequência deste trabalho envolve a investigação da influência do conjunto de parâmetros do modelo, em particular o parâmetro de micromistura, no aparecimento de fenômenos não-lineares, com o suporte da Teoria de Bifurcações (HIRSCH e SMALE, 1974; PINTO, 1991; SEYDEL, 1994). O *software* de continuação paramétrica utilizado como ferramenta para análise de bifurcações do modelo de micromistura é o AUTO<sup>®</sup> (DOEDEL e OLDEMAN, 2009).

Em linhas gerais, o AUTO<sup>®</sup> é um pacote computacional de código aberto desenvolvido em linguagem Fortran<sup>®</sup>, 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, sendo possível a realização de continuação paramétrica de todos os tipos de soluções, incluindo pontos estacionários e órbitas periódicas (SEYDEL, 1994). Entre as habilidades do AUTO<sup>®</sup>, 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 (SEYDEL, 1994). 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 seja 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. O procedimento de análise de bifurcação no AUTO é composto por duas etapas. A primeira etapa, da 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, conforme ilustrado na Figura 3.3.

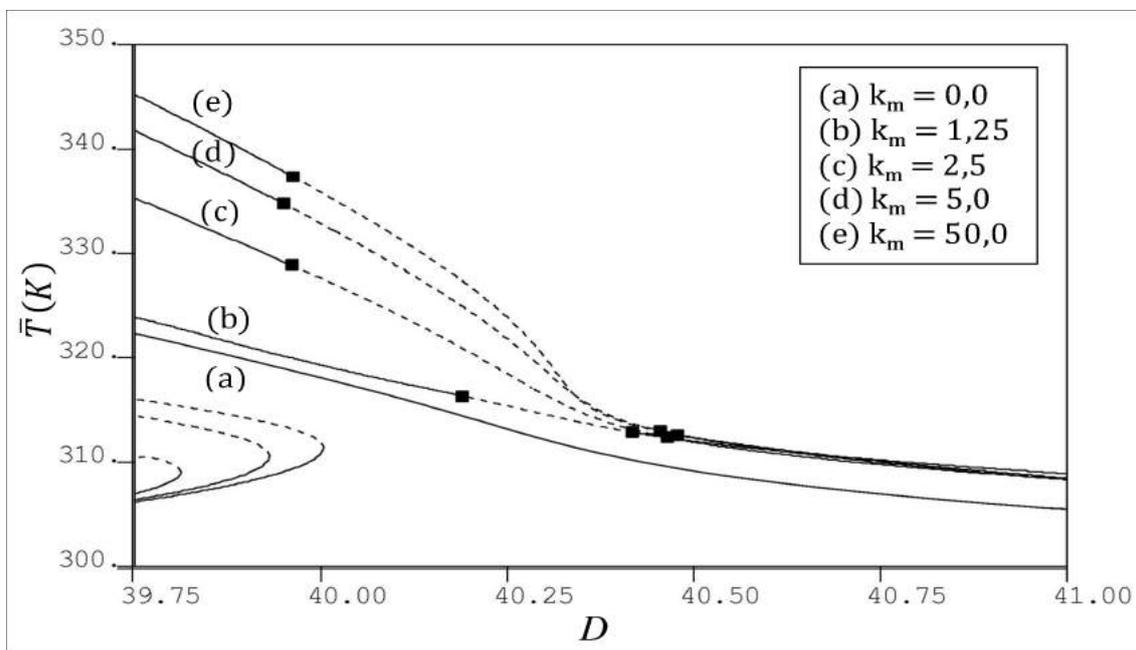


Figura 3.3: Diagrama de bifurcação típico para o sistema de polimerização para diferentes valores do parâmetro de micromistura: Ramos de soluções estacionárias (OECHSLER, 2012)

Nesta primeira etapa, o parâmetro  $D$  foi utilizado como parâmetro principal de

continuação. A partir do valor do parâmetro para o qual o ponto de bifurcação de Hopf (representado por ■) é detectado, soluções oscilatórias passam a ser observadas. Portanto, a segunda etapa consiste em traçar o o ramo de órbitas periódicas que surgem a partir do ponto de bifurcação de Hopf. Os ramos superiores e inferiores, por sua vez, representam as amplitudes máximas e mínimas de oscilação, conforme mostrado na Figura 3.4, em que os ciclos limites estáveis são representados por (●), enquanto que os ciclos limites instáveis são representados por (○).

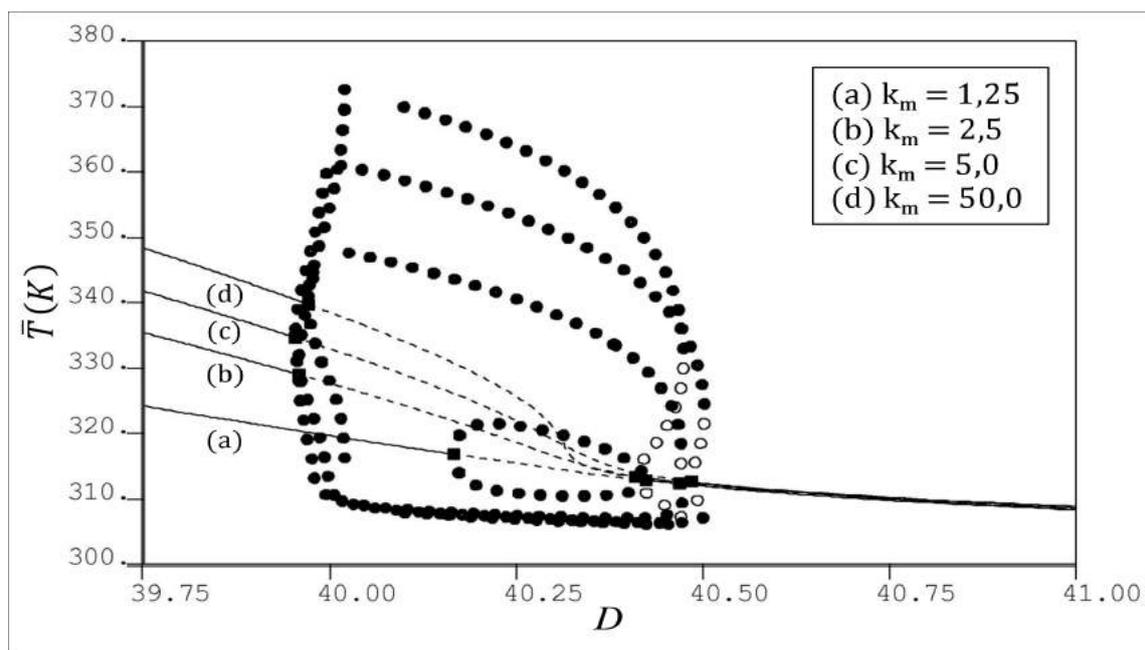


Figura 3.4: Diagrama de bifurcação típico para o sistema de polimerização para diferentes valores do parâmetro de micromistura: Ramos de órbitas periódicas (OECHSLER, 2012)

Para calcular o estado estacionário inicial a ser fornecido às rotinas de continuação do AUTO, uma estratégia consiste em integrar as equações do modelo no domínio do tempo (por um tempo suficientemente longo) até que o estado estacionário seja alcançado. Conforme discutido por PINTO (1991), uma das características numéricas mais marcantes dos sistemas de equações diferenciais que constituem modelos de sistemas de polimerização é a rigidez numérica, visto que as taxas de variação das variáveis de estado diferem em várias ordens de magnitude entre si. Entre as razões para a existência de rigidez numérica no sistema podem ser citadas as diferenças nas ordens de grandeza entre as concentrações de iniciador, monômero e temperatura. Outro aspecto que merece ser mencionado são as diferenças nas magnitudes nas taxas de decomposição de iniciador e polimerização. Além disso, as diferenças entre máximos e mínimos durante o regime oscilatório podem ser de várias ordens de magnitude para cada uma das variáveis de estado.

Por estas razões, para abrandar a rigidez do sistema estudado, seja na solução do

sistema dinâmico, ou nos procedimentos de continuação paramétrica, um esquema numérico baseado no cálculo de funções de referência, chamados fatores de normalização, foi utilizado. No caso do modelo de homopolimerização, as equações que descrevem o balanço de energia foram rescritas da seguinte maneira:

$$\frac{d}{d\xi}\Theta(\xi) = \frac{1}{T_F}f([T_FT(\xi)]) \quad (3.189)$$

em que:

$$\Theta(\xi) = T_FT(\xi) \quad (3.190)$$

Nas Equações (3.189) e (3.190), é fácil constatar que a função de referência utilizada para o balanço de energia foi a temperatura de alimentação do sistema. No entanto, funções de referência mais complexas, envolvendo dependência temporal, podem ser utilizadas, o que torna o sistema mais complexo e difícil de ser resolvido. Para maiores detalhes, ver PINTO (1991).

### 3.4.4 Análise de Comportamento Dinâmico Complexo

Nesta seção, apresenta-se a metodologia utilizada para a investigação de comportamento dinâmico complexo em modelos de polimerização. Inicialmente, o modelo matemático deve ser avaliado com o auxílio de uma malha multidimensional no espaço de parâmetros, a fim de que todo o espaço paramétrico possa ser vasculhado por intermédio de simulações dinâmicas, com o intuito de identificar condições paramétricas em que o sistema apresente soluções oscilatórias periódicas e aperiódicas. A malha numérica é construída a partir de números aleatórios gerados pela distribuição uniforme de probabilidades.

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 3.5) consiste, inicialmente, na geração de um conjunto determinado de parâmetros por intermédio de perturbações provocadas por números aleatórios. Em seguida, a simulação dinâmica do reator deve ser efetuada a partir dos valores dos parâmetros gerados. Este procedimento deve ser efetuado milhares de vezes, a fim de garantir que o espaço paramétrico seja bem explorado. Ao final das simulações, somente os conjuntos de parâmetros que conduzirem a comportamentos oscilatórios especiais são armazenados.

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, são armazenados, ao final da simulação, somente os conjuntos de parâmetros em que se observa comportamento oscilatório com duplicação de período, existindo uma diferença de, ao menos, 1 °C, entre as temperaturas mínimas de reação, detectadas pela simulação dinâmica, seguindo a estratégia proposta por RODRIGUES (2011). 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. No entanto, esta metodologia foi estendida com sucesso para modelos matemáticos de sistemas distribuídos, conforme pode ser observado no trabalho de OECHSLER (2012), para o modelo de micromistura de um reator de polimerização em solução, e o trabalho de ROSA (2013), para o modelo de um reator de dispersão axial para a polimerização do propeno do tipo *loop*, em que a malha de discretização foi mantida fixa ao longo de todas as iterações realizadas.

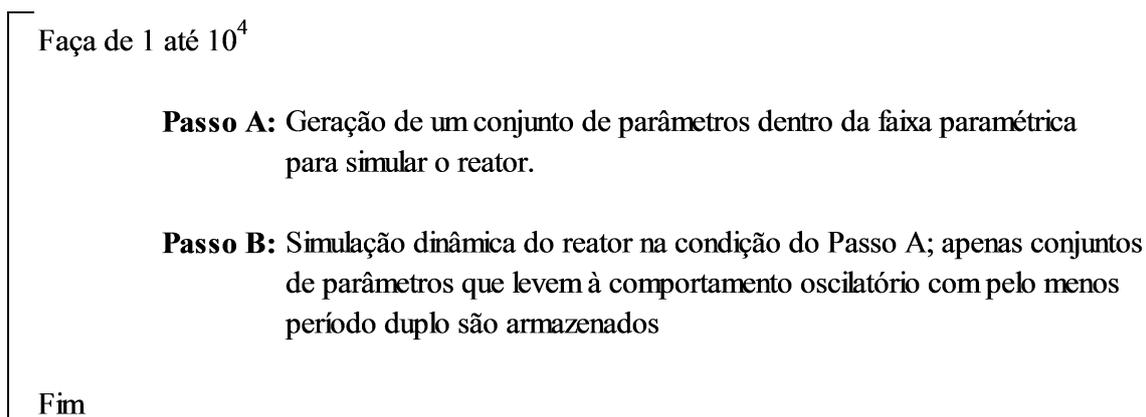


Figura 3.5: Algoritmo utilizado na investigação de comportamento oscilatório (RODRIGUES, 2011)

Neste trabalho, esta metodologia foi utilizada com o objetivo de mapear condições experimentais em que dinâmica oscilatória pudesse ser observada. Portanto, as primeiras etapas deste trabalho envolveram a construção do modelo e a implementação da técnica de discretização. A etapa seguinte envolveu a validação experimental do modelo de micromistura. A validação teórica do modelo de micromistura para sistemas de polimerização em solução nos casos extremos da segregação completa e máxima micromistura foi efetuada com sucesso por OECHSLER (2012). O modelo foi então estendido para o sistema de copolimerização em solução do estireno com divinilbenzeno. No entanto, o comportamento praticamente isotérmico do aparato experimental (conforme será mostrado nos próximos capítulos) impossibilitou qualquer validação experimental de dinâmica oscilatória predita.

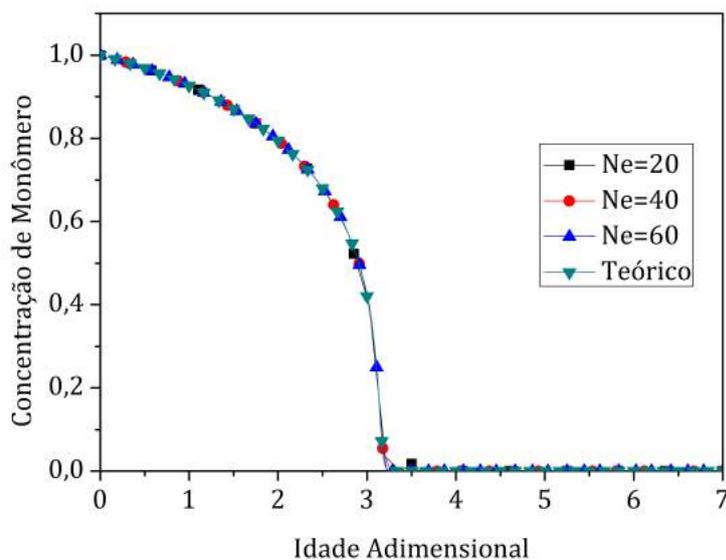
## 3.5 Resultados e Discussões

As Figuras 3.6 e 3.7 apresentam os perfis estacionários obtidos para as distribuições de concentração de monômero e temperatura na condição de segregação total e ausência de efeito-gel para valores crescentes do número de elementos finitos e pontos de colocação utilizados, por intermédio da simulação dinâmica do sistema de equações diferenciais ordinárias apresentado na Seção 3.4.1. 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 implementado no pacote computacional DASSL (PETZOLD, 1989).

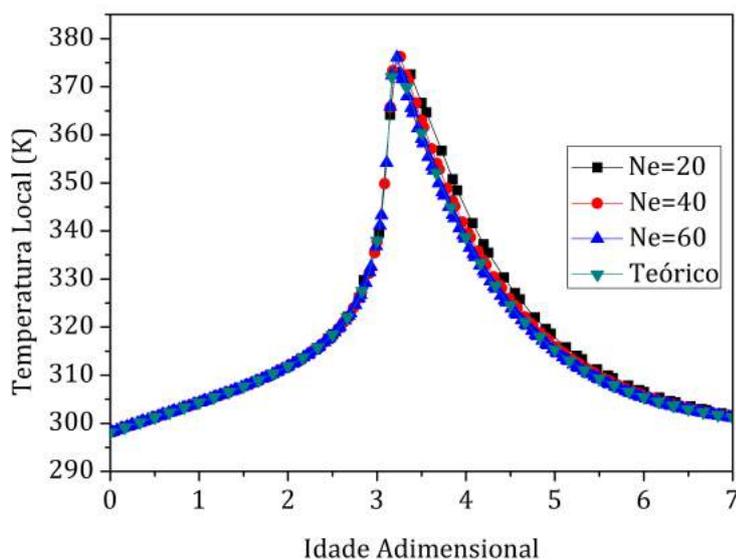
As Figuras 3.6 e 3.7 ilustram a análise de convergência dos perfis estacionários das distribuições de variáveis de estado locais na condição de segregação total, obtidos por intermédio da técnica de momentos em elementos finitos. Observa-se ausência de oscilações nas aproximações polinomiais, utilizando-se uma malha de discretização composta por elementos uniformemente distribuídos no domínio. Este aspecto torna esta técnica superior aos métodos tradicionais de colocação ortogonal e elementos finitos. Conforme mostrado por OECHSLER (2012), os perfis obtidos pela técnica clássica de colocação ortogonal apresentam oscilações pronunciadas, enquanto que resultados similares somente foram obtidos com a aplicação da técnica de colocação em elementos finitos, concentrando-se elementos nas regiões de elevados gradientes. Além disso, os perfis obtidos apresentaram pouca distorção, em comparação com o perfil teórico, para uma malha de discretização bastante reduzida. Nota-se que a solução obtida com dois a três pontos internos de colocação dispostos em 40 elementos finitos apresentam resultados bastante satisfatórios.

É importante salientar que estes resultados são importantes no que concerne à validação numérica do modelo ITM nos limite da segregação completa. De fato, o caso completamente segregado é a situação em que os perfis de distribuição apresentam elevados gradientes, por se tratar de uma situação em que o sistema se aproxima do comportamento de um reator adiabático. Todavia, é importante reforçar que geralmente os sistemas reais de polimerização são parcialmente segregados, de maneira que as distribuições apresentam gradientes menos acentuados e naturalmente a técnica numérica de discretização apresenta maior eficiência.

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,



(a)

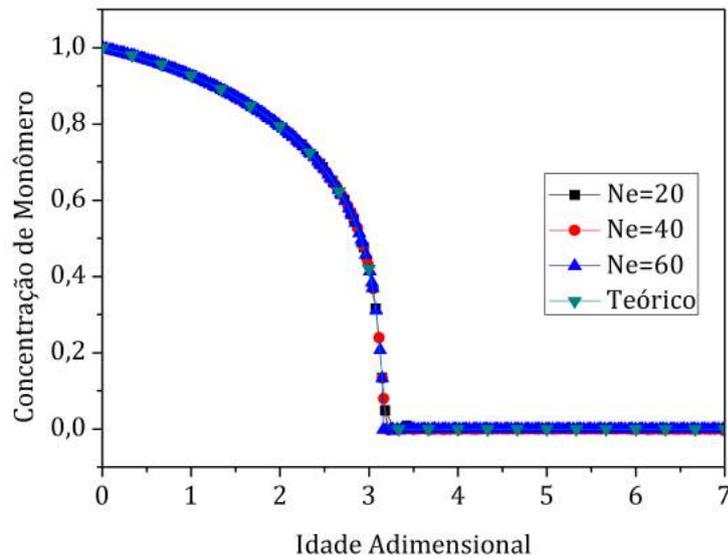


(b)

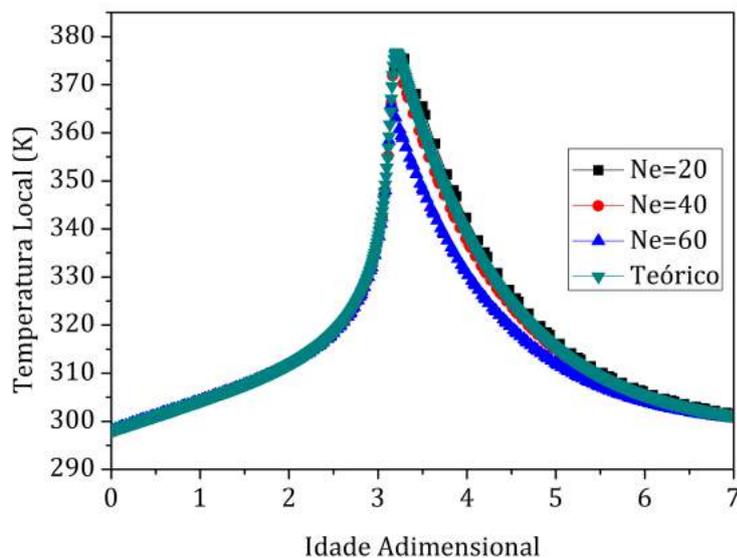
Figura 3.6: Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos ( $N=2$ ) na condição de segregação total: 3.6a Concentração local de monômero; 3.6b Temperatura Local. ( $D = 39,5$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

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 3.8 observam-se os perfis de distribuição das concentrações de



(a)

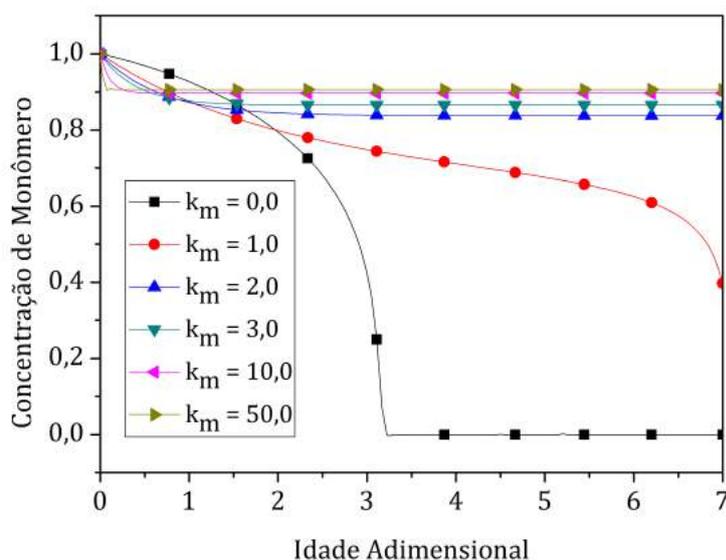


(b)

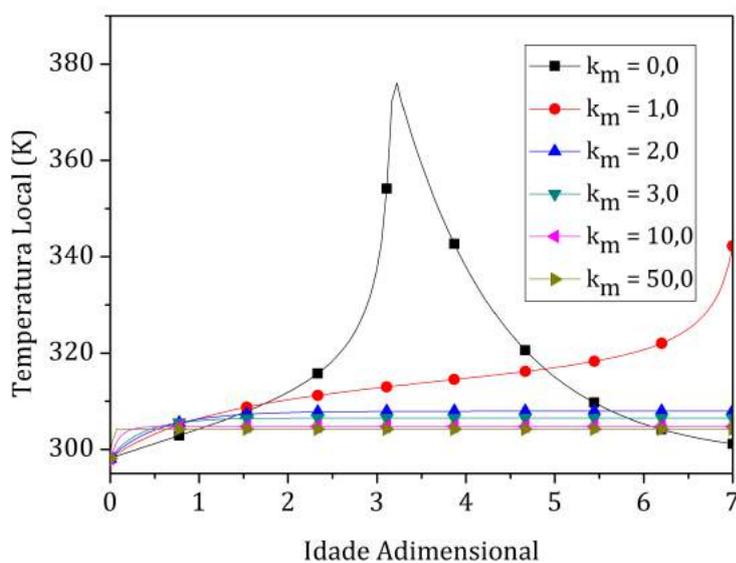
Figura 3.7: Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos ( $N=3$ ) na condição de segregação total: 3.7a Concentração local de monômero; 3.7b Temperatura Local. ( $D = 39,5$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

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 tempera-

tura média do reator; ou seja, iguais à concentração e temperatura válida para o reator do tipo CSTR (usado como *benchmark*). 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, conforme os resultados apresentados por MELO *et al.* (2001a).



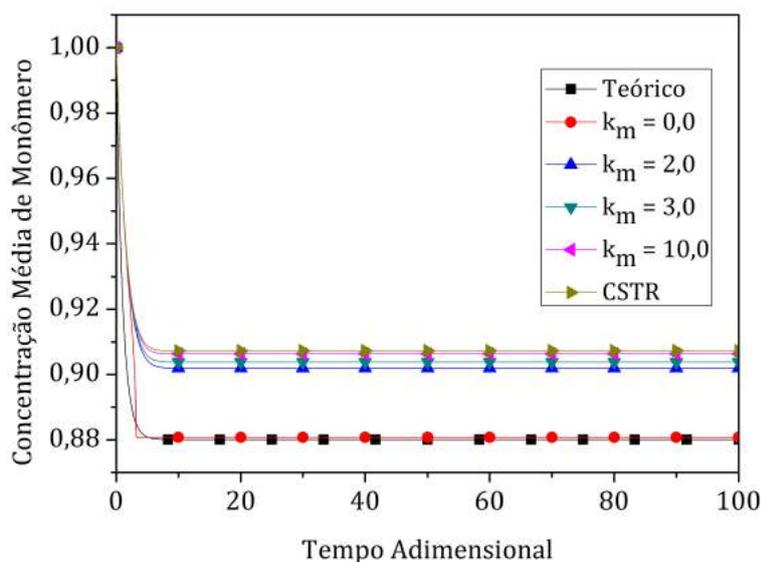
(a)



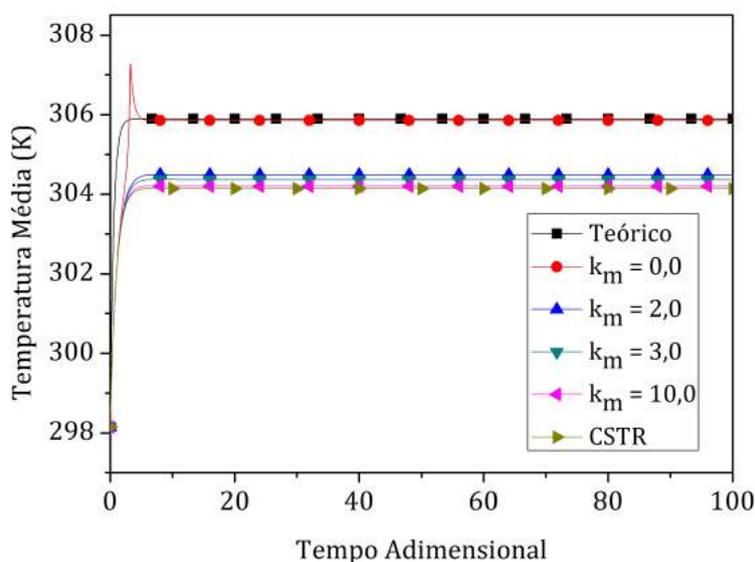
(b)

Figura 3.8: Perfis estacionários para as distribuições em diversos níveis de micromistura: ( $N = 3$  e  $Ne = 60$ ) 3.8a Concentração local de monômero; 3.8b Temperatura Local. ( $D = 39,5$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

Na Figura 3.9 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.



(a)

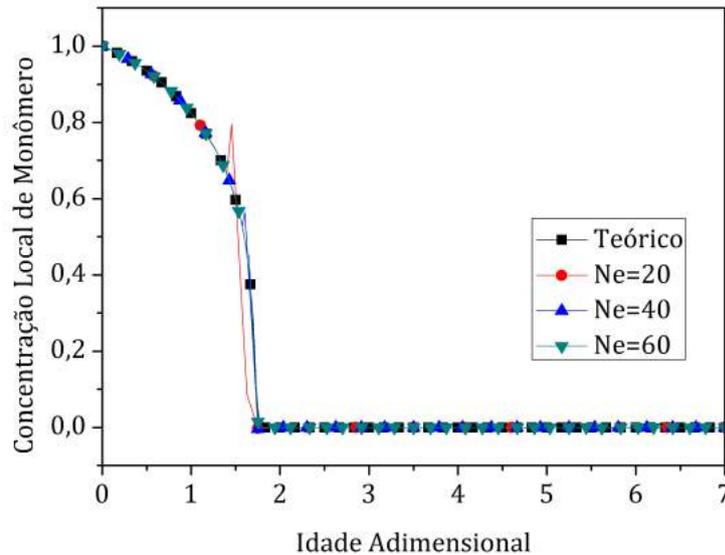


(b)

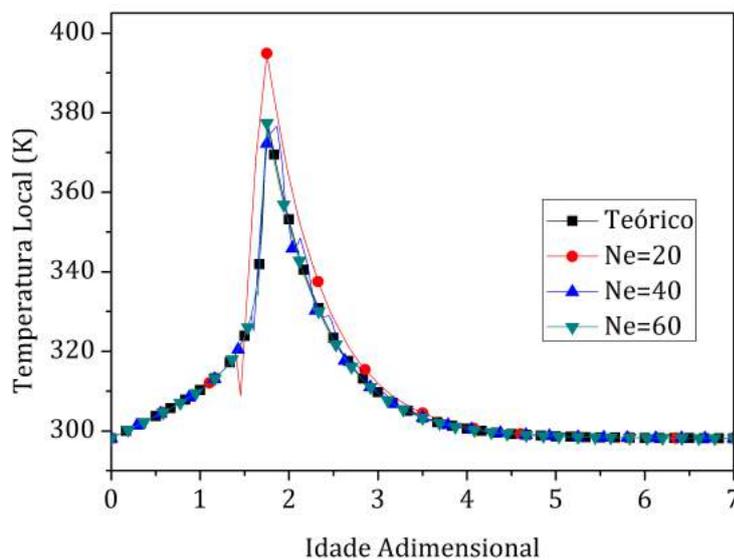
Figura 3.9: Simulações dinâmicas para as médias em diversos níveis de micromistura: ( $N = 3$  e  $Ne = 60$ ) 3.9a Concentração Média de monômero; 3.9b Temperatura Média. ( $D = 39,5$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

Em seguida, buscou-se a verificação da consistência da técnica de discretização

do modelo de micromistura quanto ao aparecimento de comportamento oscilatório no limite da máxima micromistura, que ocorre para valores do parâmetro  $D$  situados na faixa de 40,0 - 42,0, conforme reportado por MELO (2000). As Figuras 3.10 e 3.11 mostram a análise de convergência das distribuições para segregação completa.



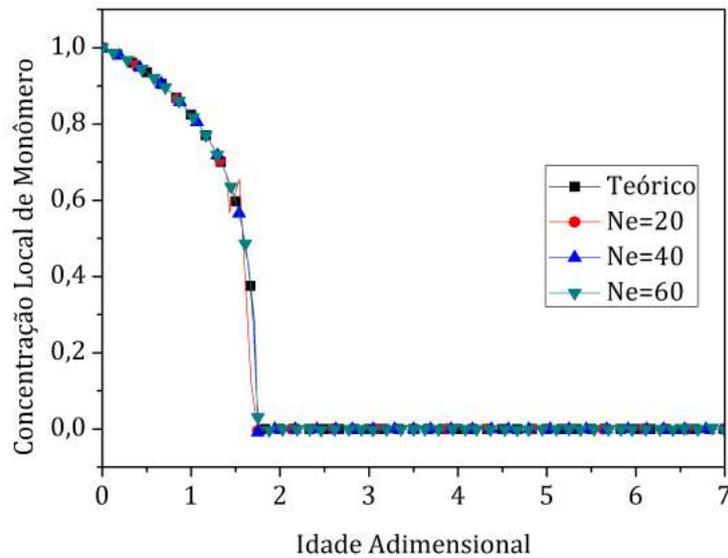
(a)



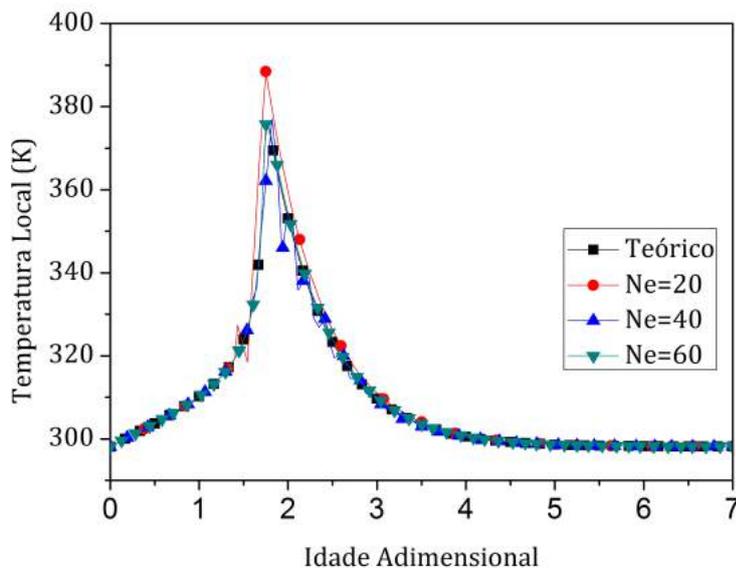
(b)

Figura 3.10: Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos na condição de segregação total: ( $N = 2$ ) 3.10a Concentração Média de monômero; 3.10b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam uma comparação dos perfis estacionários



(a)

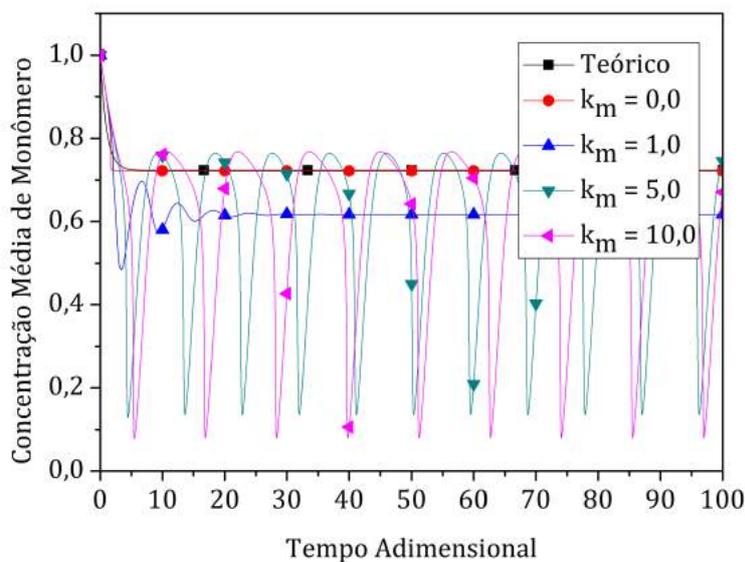


(b)

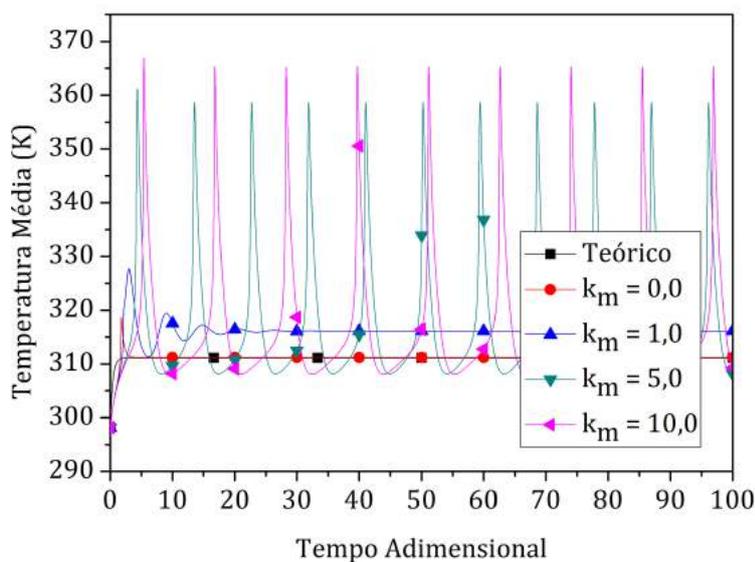
Figura 3.11: Análise de convergência do método dos momentos em elementos finitos na condição de segregação total: ( $N = 3$ ) 3.11a Concentração Média de monômero; 3.11b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

obtidos, utilizando o método dos momentos em elementos finitos, com o perfil teórico obtido a partir da integração do modelo de segregação na sua forma implícita. As Figura 3.12 e 3.13, por sua vez, ilustram as simulações dinâmicas obtidas para este sistema.

Observa-se que a utilização de uma malha de discretização composta por apro-



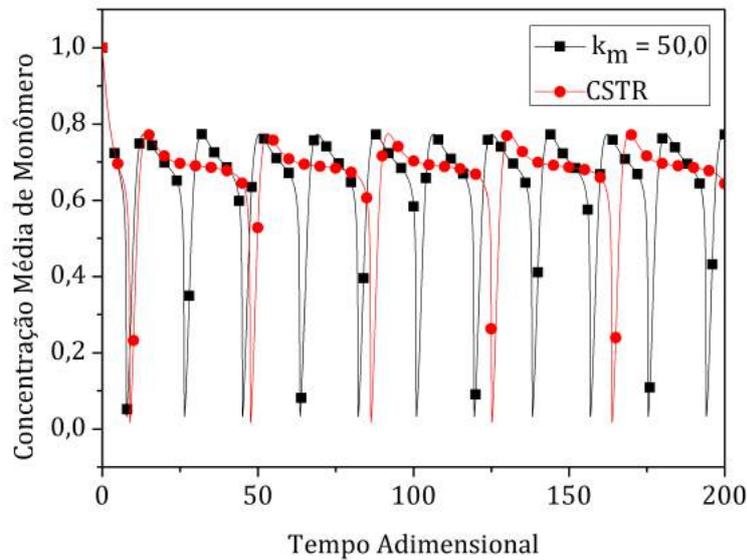
(a)



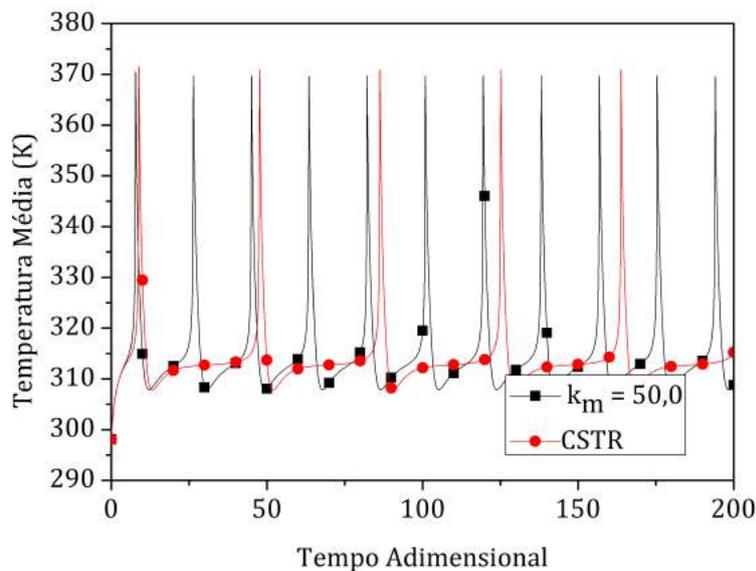
(b)

Figura 3.12: Simulações dinâmicas em diversos níveis de micromistura: ( $N = 3$  e  $Ne = 60$ ) 3.12a Concentração Média de monômero; 3.12b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

ximações polinomiais de baixa ordem e 60 elementos finitos distribuídos uniformemente no domínio da variável discretizada, apresentou distribuições com boa adequação em relação ao perfil teórico. Novamente, a técnica dos momentos em elementos finitos mostrou-se superior à técnica de colocação ortogonal em elementos finitos, uma vez que resultados similares somente puderam ser obtidos a partir



(a)



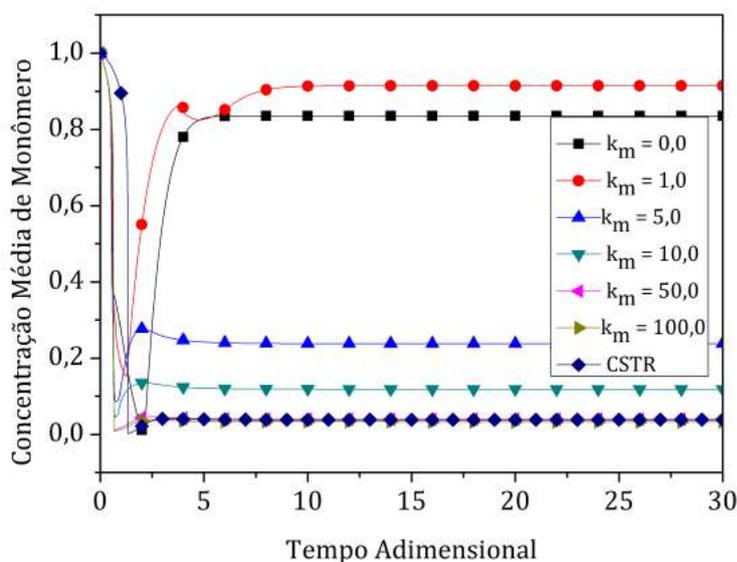
(b)

Figura 3.13: Continuação: ( $N = 3$  e  $Ne = 60$ ) 3.13a Concentração Média de monômero; 3.13b Temperatura Média. ( $D = 40,1$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,0$  e  $\alpha = 0,20$ ).

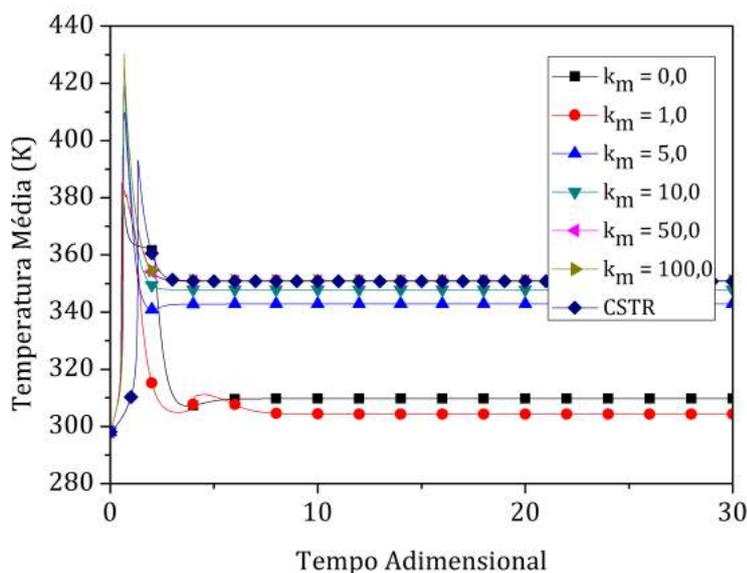
da utilização de uma malha com elementos concentrados nas regiões de elevados gradientes, conforme reportado por OECHSLER (2012).

Nas Figuras 3.12 e 3.13 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. Realizaram-se ainda simulações

incluindo o parâmetro de contração do meio reacional ( $\varepsilon$ ), conforme mostrado na Figura 3.14. Novamente o comportamento dinâmico do modelo de micromistura apresentou boa adequação no limite da máxima micromistura ( $k_m = 100,0$ ) em comparação com os resultados do modelo clássico CSTR.



(a)



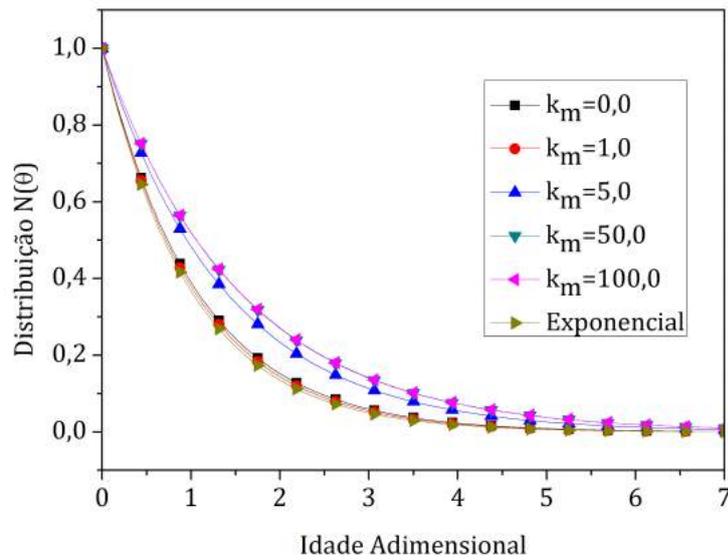
(b)

Figura 3.14: Simulações dinâmicas para o modelo de micromistura na presença de contração do meio reacional ( $N = 3$  e  $Ne = 80$ ) 3.14a Concentração Média de monômero; 3.14b Temperatura Média. ( $D = 40,5$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,36$  e  $\alpha = 0,30$ ).

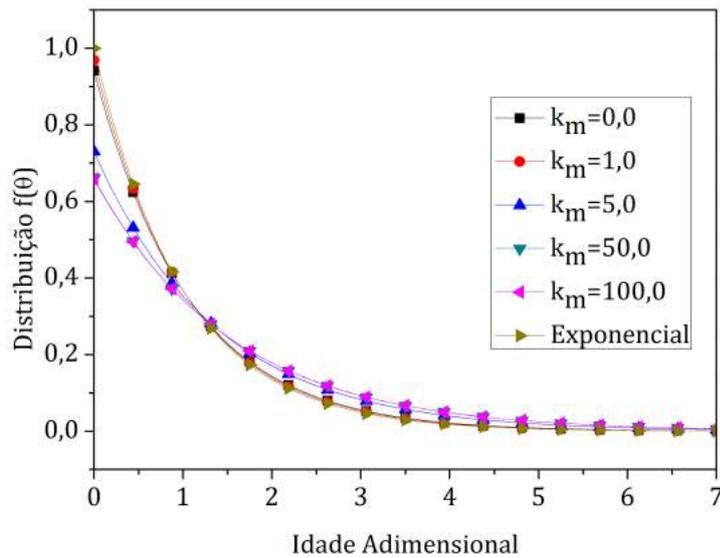
Na Figura 3.12, observa-se que o sistema de polimerização nas vizinhanças da segregação total não apresenta comportamento dinâmico oscilatório. Este resultado corrobora os resultados expostos por PINTO (1990a), que observou que sistemas de polimerização em suspensão de PVC, quando descritos por modelos de segregação completa, não apresentam comportamento dinâmico oscilatório. OECHSLER *et al.* (2016), por sua vez, mostraram formalmente pela aplicação do Teorema de Poincaré-Bendixon para uma reação de primeira ordem em condições não-isotérmicas, que ciclos limites não são possíveis em sistemas completamente segregados. Portanto, estes resultados sugerem que a condição para que o sistema apresente comportamento dinâmico oscilatório está associada à existência de um grau mínimo de micromistura. Em outras palavras, os mecanismos de retroalimentação positiva, mencionados anteriormente, que estão diretamente relacionados com a dinâmica complexa de sistemas reacionais, só existem se o sistema apresenta um grau mínimo de micromistura.

É importante salientar que nas simulações realizadas na Figura 3.14, a função de distribuição de tempos de residência não é descrita pelo decaimento exponencial clássico, conforme descrito por DANCKWERTS (1958), visto que a vazão volumétrica de saída difere da vazão volumétrica de entrada, para que a restrição de volume constante seja satisfeita. Conforme discutido na modelagem proposta neste trabalho, a função de DTR foi integrada juntamente com os demais balanços populacionais, sendo admitida apenas a priori a hipótese de macromistura perfeita. A função de DTR é descrita por um decaimento exponencial (descrito na Equação 3.14) somente no caso ideal em que a ausência de efeito de contração do volume reacional é observada e, portanto, as vazões volumétricas de entrada e saída são equivalentes.

A Figura 3.15 ilustra as distribuições para o número e fração de elementos, respectivamente, variando-se o parâmetro de micromistura na presença de efeitos de contração do meio reacional. É fácil entender que, se a micromistura afeta as distribuições e suas respectivas médias, as propriedades do meio também são afetadas, assim como o balanço de massa global. Como consequência, a função de DTR é afetada pelos diversos níveis de micromistura entre os limites da segregação completa e máxima micromistura. Em particular, as distribuições de tempos de residência em um reator de polimerização podem diferir bastante da distribuição teórica proposta por DANCKWERTS (1958). Quanto maior a conversão média do sistema, os efeitos de contração volumétrica se tornam mais pronunciados, resultando em decaimentos exponenciais deslocados da DTR teórica. Por outro lado, a Figura 3.15 mostra que ao diminuir a conversão média, as distribuições tendem para a DTR teórica. Isso ocorre porque a baixas conversões os efeitos de contração volumétrica são menos evidentes e, portanto, a hipótese de fluido incompressível torna-se válida.



(a)

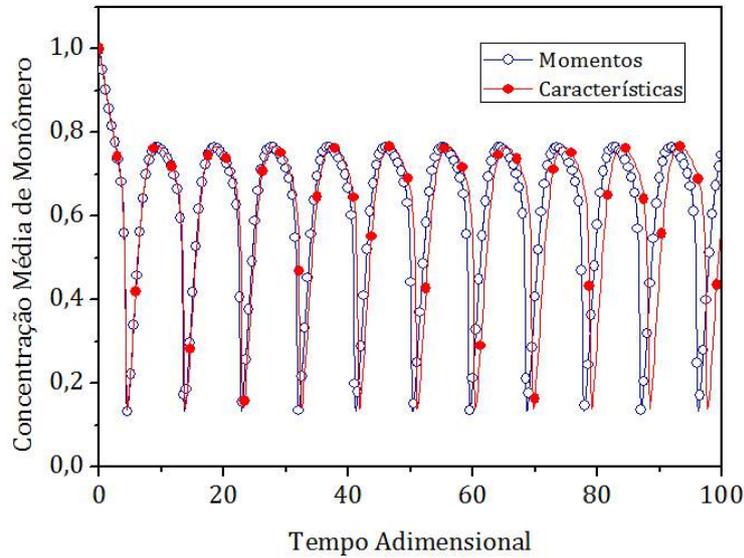


(b)

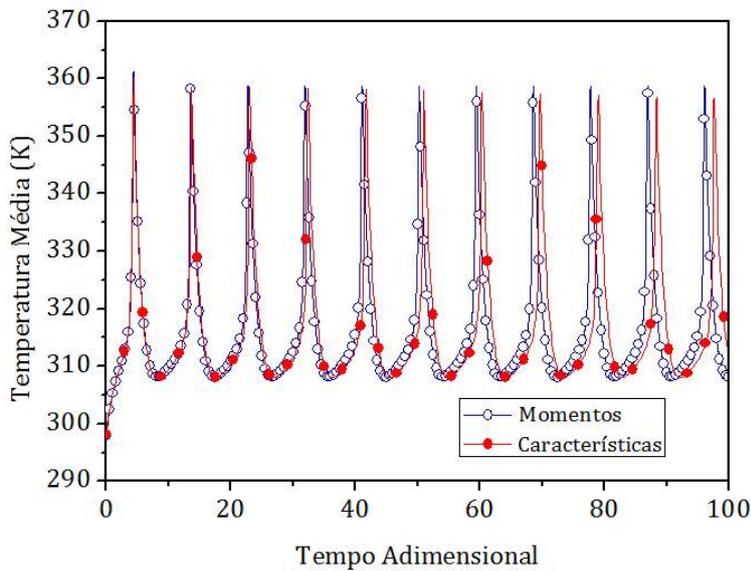
Figura 3.15: Distribuições: 3.15a Número de elementos fluidos; 3.15b Frações de elementos fluidos para o modelo ITM em diversos níveis de micromistura ( $N = 3$ ,  $Ne = 80$ ,  $D = 40,5$ ,  $A = -9,5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0,0$ ,  $\varepsilon = 0,36$  e  $\alpha = 0,30$ ).

Por fim, realizaram-se simulações usando o método das características com o objetivo de ilustrar que os resultados obtidos com diferentes esquemas numéricos são extremamente similares, conforme mostrado na Figura 3.16. Particularmente, embora o método das características possibilite a obtenção de modelos reduzidos quando comparado ao método do momentos, o caráter adaptativo deste método

parece ser não compatível com o software AUTO que é utilizado para a construção de diagramas de bifurcação.



(a)



(b)

Figura 3.16: Simulações dinâmicas para o modelo de micromistura: Método dos momentos em elementos finitos ( $N = 3$ ,  $Ne = 80$ ) e método das características ( $N = 50$ ). 3.16a Concentração média de monômero; 3.16b Temperatura média ( $D = 40, 1$ ,  $A = -9, 5$ ,  $B_1 = 10^{-20}$ ,  $\Delta E_1 = 9818K$ ,  $\Delta E_2 = 16263K$ ,  $G = -600K$ ,  $\Lambda = 0, 0$ ,  $\varepsilon = 0, 0$ ,  $\alpha = 0, 20$  e  $k_m = 5, 0$ ).

## 3.6 Comentários Finais

Neste capítulo, o modelo matemático para um reator genérico de polimerização em solução sujeito a efeitos de micromistura foi apresentado a partir da abordagem do balanço populacional. Em particular, o modelo proposto difere dos trabalhos anteriores apresentados na literatura para o modelo ITM por considerar uma função de distribuição de tempos de residência genérica, embora a hipótese de macromistura perfeita ainda tenha sido considerada; ou seja, que as distribuições, bem como as respectivas médias internas e externas, são equivalentes. É importante salientar, portanto, que o modelo pode ser estendido discretizando-se o reator em sub-volumes, permitindo-se, então, o detalhamento de efeitos de macromistura. Todavia, experimentos devem ser realizados para verificar se a hipótese de macromistura perfeita é válida ou não.

O conjunto de equações diferenciais parciais, por sua vez, foi discretizado por dois esquemas numéricos: o método de momentos em elementos finitos e o método das características. Em particular, a técnica de momentos se mostrou superior às técnicas clássicas de colocação ortogonal e elementos finitos, já que resultados satisfatórios puderam ser obtidos, utilizando-se uma malha de discretização uniformemente distribuída no domínio da variável discretizada. Entre os principais resultados, o comportamento dinâmico e estacionário das distribuições e suas respectivas médias puderam ser confirmados numericamente nos casos limites da segregação completa e máxima micromistura. Além disso, pôde ser observado que a função de DTR é influenciada pelo nível de micromistura do reator. Além disso, foi mostrado que reatores em condições de segregação parcial podem apresentar comportamento oscilatório, sendo que esses resultados foram confirmados nos dois esquemas numéricos propostos.

Nas próximas seções desta tese de doutorado, o modelo será estendido para descrever a copolimerização do estireno com divinilbenzeno em solução. Além disso, os modelos cinéticos e de transferência de calor do reator serão validados experimentalmente. As distribuições de tempos de residência também serão avaliadas a partir de experimentos efetuados em reatores contínuos em diferentes condições de temperatura e agitação. A partir do conjunto de dados experimentais obtidos, os efeitos de macro e micromistura serão analisados com o objetivo de verificar a influência destes no comportamento dinâmico de um sistema real de polimerização.

# Capítulo 4

## Unidade Experimental, Procedimento e Resultados Experimentais

*“If, then, there is any error whatever in observing the present state... an acceptable prediction of an instantaneous state in the distant future may well be impossible...”*

Edward Norton Lorenz

**Resumo:** Neste capítulo apresenta-se uma descrição detalhada da unidade experimental, da operação do processo, dos materiais e do procedimento que foi utilizado no estudo dos reatores de polimerização em solução. Apresentam-se algumas mudanças que foram feitas na unidade experimental em relação ao trabalho de OLIVEIRA (2012), com o objetivo de viabilizar a investigação da influência de efeitos de mistura no comportamento dinâmico destes reatores. Os resultados obtidos nos estudos de cinética da reação, dinâmica térmica e distribuições de tempos de residência são apresentados.

### 4.1 Introdução

Neste capítulo, busca-se apresentar uma descrição minuciosa dos equipamentos, das técnicas de operação do processo e do procedimento experimental que foi utilizado para a realização do estudo experimental acerca do grau de mistura e do comportamento dinâmico de reatores contínuos de polimerização em solução. É importante salientar que os experimentos deste trabalho foram realizados na unidade montada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos

(LMSCP) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

A unidade de reatores contínuos do tipo tanque de mistura em escala de bancada é uma unidade recente montada no LMSCP. O primeiro trabalho conduzido nesta unidade foi o realizado por OLIVEIRA (2012), cujo objetivo central era a investigação da influência da utilização de iniciadores multifuncionais na reação de polimerização em solução do estireno em condições isotérmicas. A unidade foi utilizada para aquisição de dados experimentais destas reações, que permitiram a validação do modelo matemático proposto para a cinética e operação dos reatores contínuos. Este trabalho, portanto, é o segundo realizado nesta unidade, que possui como objetivo a investigação dos graus de mistura (macro e micromistura) e a possível influência destes parâmetros no comportamento dinâmico dos reatores.

Na Seção 4.2 apresenta-se uma descrição da unidade experimental e equipamentos constituintes, assim como o procedimento de partida da unidade. Na Seção 4.3 são descritos os experimentos cinéticos de copolimerização em sistema batelada. Nas Seções 4.4 e 4.5 são apresentadas as metodologias utilizadas nos experimentos de caracterização da dinâmica térmica e DTR. Na Seção 4.6 são apresentados os reagentes e procedimentos de purificação utilizados, enquanto que na Seção 4.7 apresenta-se uma descrição dos métodos de caracterização que foram utilizados. Por último, na Seção 4.8 são apresentados os resultados obtidos.

## 4.2 Equipamentos e Operação da Unidade

Um esquema geral da unidade de polimerização é apresentado na Figura 4.1. Conforme pode ser observado, a unidade é constituída por dois reatores contínuos do tipo tanque de mistura conectados em série. A unidade experimental é constituída pelos seguintes componentes:

1. Cilindro de nitrogênio;
2. Seção de alimentação constituída por:
  - ◇ Provetas de vidro de 3 e 1 L com válvula de bloqueio para alimentação dos reagentes ao reator;
  - ◇ Válvula de três vias para especificação do recipiente de alimentação;
  - ◇ Balança analítica de precisão (BEL Equipamentos Analíticos LTDA) com capacidade de 3100 g para monitoramento da vazão de alimentação do sistema.
3. Bombas dosadoras a membrana (Gamma L GALa 1602);

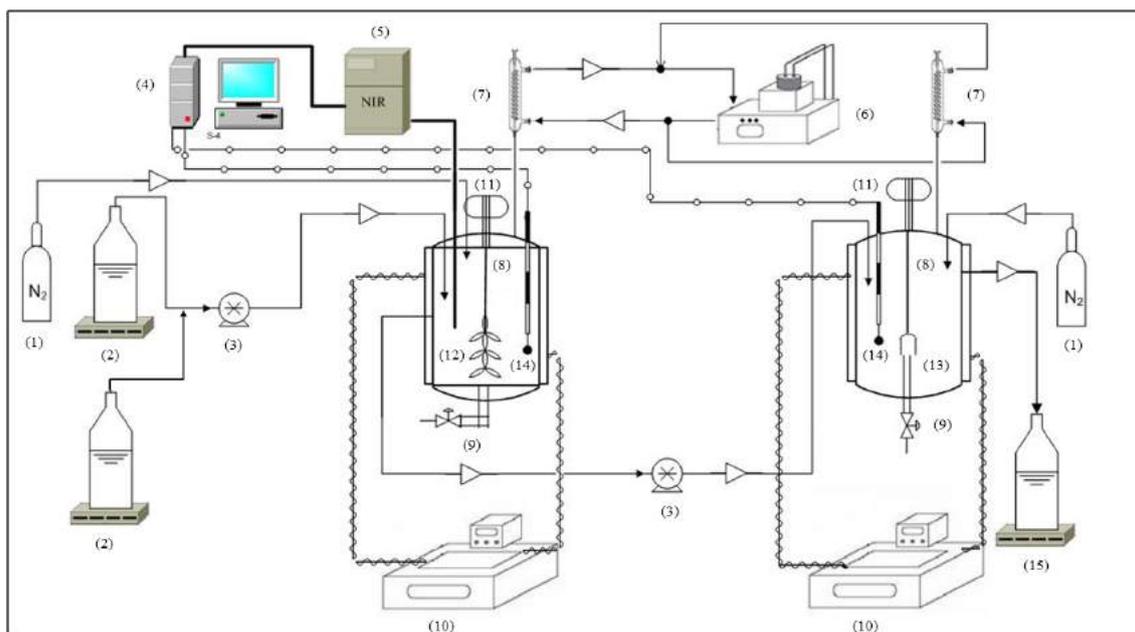


Figura 4.1: Esquema da unidade experimental

4. Computador (Intel Dual Core 2.9 GHz) e placa de aquisição de dados PCI E – 6321 DAQ 16 AI, 24 DIO e 2 AO da National Instruments, para monitoramento em linha dos dados de temperatura;
5. Espectrofotômetro NIRS-6500 (NIR Systems Inc.);
6. Banho de refrigeração (Haake DC-3) para o condensador, utilizando água destilada como fluido de circulação;
7. Condensadores de refluxo;
8. Reatores de vidro borossilicato encamisado (FGG Equipamentos Científicos LTDA). A tampa do reator é de aço inox e possui orifícios para a introdução do agitador, termopares, condensador de refluxo e retirada das amostras. O volume do meio reacional no primeiro reator é 470 mL, enquanto que no segundo é 430 mL;
9. Válvulas para esvaziamento dos reatores;
10. Banhos de aquecimento com temperatura programada (Haake Phoenix II P1-C35P) utilizando óleo mineral térmico como fluido de circulação, utilizados para controle da temperatura nos reatores e da temperatura de alimentação do fluido de circulação;
11. Agitadores mecânico de aço inox (IKA), com haste reta capaz de operar na faixa de 50 a 2000 rpm;

12. Três impelidores do tipo pá com inclinação de  $45^\circ$  para a agitação do primeiro reator;
13. Impelidor do tipo âncora para agitação do segundo reator;
14. Termopares do tipo termorresistência (PT100) para medições e controle da temperatura dos reatores ao longo das reações e do tipo J com cabos blindados para monitoramento das temperaturas dos reatores e das jaquetas ao longo das reações;
15. Recipiente para armazenamento do produto obtido.

Na seção de alimentação, uma proveta de 3 L é utilizada para armazenar a solução que contém os monômeros (estireno e divinilbenzeno), solvente (etilbenzeno) e iniciador (TBEC). Outra proveta de 1 L é utilizada para manter a alimentação contínua ao sistema nos experimentos envolvendo perturbações nas concentrações dos reagentes ou injeção de traçador, como nos experimentos efetuados nesta tese. As duas provetas e a bomba dosadora são conectadas por uma válvula de três vias que permite selecionar o recipiente de alimentação. A solução é alimentada ao primeiro reator por uma bomba dosadora do tipo membrana (modelo Gamma L Gala 1602). A proveta de 3L é posicionada em cima da balança analítica que, por sua vez, é conectada ao computador, permitindo o monitoramento da vazão mássica e volumétrica do sistema.

Na seção de reação, dois reatores de vidro borossilicato com capacidades de 470 e 430 mL, respectivamente, são suportados por um tripé no interior da capela. Os reatores são continuamente agitados por agitadores com haste reta e velocidade de rotação variável. Os impelidores do primeiro reator são do tipo pá, enquanto que os impelidores do segundo reator são do tipo âncora. Os reatores são encamisados, de maneira que o aquecimento ou resfriamento é realizado pela circulação de um óleo mineral (Lubrax Utile Ot). As temperaturas de alimentação do fluido de circulação nos reatores é controlada pelos banhos de aquecimento (Haake Phoenix II P1-C35P). Os reatores e as linhas do fluido de circulação são isoladas com fibra de vidro e papel alumínio para evitar a perda de calor para o meio ambiente. Os reatores são equipados com dois condensadores de serpentina, conectados ao banho de refrigeração (mantido a  $5^\circ\text{C}$ ) para evitar a perda de material volátil, principalmente monômero e solvente. As temperaturas dos reatores, por sua vez, são monitoradas por termopares do tipo J (conectados ao computador) e por termopares do tipo de termorresistência (PT100, conectados ao banho). Portanto, as temperaturas dos reatores também podem ser controladas pelos banhos de aquecimento. Foram também instalados termopares do tipo J nas camisas dos reatores, para que estas temperaturas também pudessem ser monitoradas.

A saída de material dos reatores ocorre por transbordamento. A saída do primeiro reator é conectada a uma segunda bomba dosadora, do tipo membrana, para sucção dos produtos e alimentação no segundo reator. A vazão da segunda bomba é manipulada manualmente para manter o nível do primeiro reator constante ao longo do experimento. Entre algumas modificações que foram realizadas, pode-se citar a inserção da sonda do espectrofotômetro de infravermelho na tampa de aço inox do primeiro reator, permitindo o monitoramento da conversão em linha, embora este não constitua o foco deste trabalho. As temperaturas medidas pelos termopares são enviadas a uma placa de aquisição de dados, onde os sinais são tratados e enviados ao computador, armazenados e exibidos na interface gráfica do programa LabDAQ, desenvolvido no próprio LMSCP, permitindo o monitoramento das temperaturas em tempo real.

Os reatores são mantidos sob atmosfera inerte de nitrogênio. As vazões de gás para os reatores são monitoradas por rotâmetros instalados na linha de nitrogênio. A vazão de nitrogênio para os reatores é mantida no valor de 370 ml/min. A temperatura ambiente do laboratório é mantida em torno de 25 °C, com o uso do ar condicionado.

Para dar partida no reator, a primeira etapa envolve a preparação das soluções de monômero. A solução a ser alimentada no sistema consiste de uma mistura volumétrica de 95% de estireno em etilbenzeno, de forma a preparar em torno de 7 L de mistura. Esta solução era preparada no dia anterior ao experimento e era mantida sob refrigeração para evitar a ocorrência de polimerização espontânea. A solução que contém o iniciador e o comonômero é preparada minutos antes do experimento, a partir da pesagem em balança de alta precisão dos componentes, seguida da dissolução com a solução de estireno e etilbenzeno.

Antes da partida da unidade, os reatores são preenchidos com a solução que contém 95% de estireno e 5% de etilbenzeno em base volumétrica. Os agitadores, então, são ligados e mantidos a 200 e 100 rpm de agitação, respectivamente. O banho de resfriamento dos condensadores é também acionado e a temperatura ajustada para 10 °C, minutos antes da partida da unidade. São então conectadas as linhas do processo e inicia-se o bombeamento da solução de alimentação contida na proveta, para retirar o ar presente nas linhas e ajustar a vazão às condições nominais do processo. Após dar partida no sistema de aquisição de dados e no controlador da temperatura do banho, inicia-se a cronometragem do tempo. Os *set points* das temperaturas dos banhos são ajustados para que as temperaturas de reação desejadas sejam atingidas nos reatores. Neste trabalho, as temperaturas de reação foram utilizadas na faixa de 110 – 130 °C. Conforme discutido na introdução, essas temperaturas foram escolhidas em função da operação real de um processo industrial. Amostras são então recolhidas para análises de conversão e massas molares

em intervalos de 15 min durante a primeira hora de experimento. Após a primeira hora, o intervalo de amostragem é aumentado para 30 min. Após atingido o estado estacionário, o intervalo de amostragem é, então, aumentado para 60 min.

Após o término do experimento, iniciam-se os procedimentos de parada da unidade. Os *set-points* dos controladores das temperaturas dos banhos são reduzidos para valores da temperatura ambiente, a alimentação de  $N_2$  é interrompida e o sistema de aquisição de dados é desligado. Adiciona-se, então, tolueno à mistura reacional para diminuir a viscosidade do meio. Em seguida, os reatores são esvaziados pelas válvulas de retirada de material e o sistema de condensação de voláteis é desligado. Após o esvaziamento, os reatores são preenchidos com tolueno por mais três vezes para efetuar a limpeza do reator. A circulação de tolueno e acetona também é efetuada nas linhas do processo, a fim de evitar polimerização espontânea nas linhas e nas partes internas das bombas. Por último, os rejeitos são descartados de forma apropriada e os equipamentos são desligados.

### 4.3 Experimentos Cinéticos

Uma das etapas importantes deste trabalho envolve a validação do modelo cinético para a reação de copolimerização do estireno e divinilbenzeno (DVB) em solução. Para que este objetivo possa ser alcançado com sucesso, experimentos cinéticos em tubos de ensaio foram realizados para obter dados acerca das conversões destas reações. Os experimentos em sistema batelada são importantes, uma vez que estes resultados representam uma referência para o sistema contínuo. Portanto, um planejamento fatorial a dois níveis com duas réplicas no ponto central foi definido para avaliar o efeito das variações de concentração de iniciador monofuncional (TBEC) e comonômero (DVB) no comportamento destas reações. A Tabela 4.1 resume as condições experimentais utilizadas nas reações.

Tabela 4.1: Condições experimentais para as reações de copolimerização em sistema batelada

Variável	Valor
Temperatura	120 °C
DVB	0,05 - 0,3 % (m/m)
Concentração de TBEC	1,2 - 2,5 (mmol/L)

Os experimentos em tubos de ensaio, inicialmente, consistiram na preparação de uma mistura de 95% de estireno e 5% de etilbenzeno em base volumétrica. Em

seguida, a mistura contendo a solução de estireno, o iniciador e o comonômero foi preparada. A Tabela 4.2 resume as condições experimentais utilizadas nas reações em sistema batelada, definidas em conformidade com o planejamento experimental proposto. É importante salientar que estas condições experimentais foram definidas em conformidade com a operação de um processo industrial, como discutido por OLIVEIRA (2012).

Tabela 4.2: Planejamento experimental para as reações em sistema batelada

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R5(a)	R5(b)
Temperatura (°C)	120	120	120	120	120	120	120
DVB (% m/m)	0,05	0,05	0,3	0,3	0,175	0,175	0,175
Concentração de TBEC (mmol/L)	1,2	2,5	1,2	2,5	1,85	1,85	1,85

a e b são réplicas.

Após a preparação, os tubos de vidro foram carregados com um volume de 5,0 mL da mistura reacional, vedados e mergulhados num pirex contendo silicone e mantido sob agitação constante e na temperatura de 120 °C durante toda a reação, com o auxílio de uma placa de aquecimento. As amostras foram recolhidas regularmente em 15, 30, 60, 90, 120, 180, 210 e 240 min de reação. Ao final de cada intervalo estipulado, as amostras foram retiradas do banho, inibidas com hidroquinona e pesadas. Em seguida, os tubos foram colocados na estufa a vácuo a 30 °C, até a obtenção de massa constante.

O erro experimental foi calculado, admitindo-se que os dados seguem a distribuição normal de probabilidades, parametrizada na forma:

$$\mathcal{P}(u) = \text{Normal}(u;0,1); u = \frac{x - \mu_x}{\sigma_x} \quad (4.1)$$

em que  $u$  representa a variável  $x$  normalizada,  $\mu_x$  representa a média dos dados e  $\sigma_x$  representa o desvio padrão. Portanto, admitindo-se um nível de confiança de 95%, os limites de confiança dos dados experimentais são dados por:

$$x_1 = \mu_x - 1,96\sigma_x < x < \mu_x + 1,96\sigma_x = x_2 \quad (4.2)$$

É importante salientar que o erro experimental foi caracterizado a partir das réplicas realizadas no ponto central. Este erro foi admitido para as demais condições descritas na Tabela 4.2.

## 4.4 Caracterização da Dinâmica Térmica

Outro parâmetro importante que deve ser estimado neste sistema em particular é o coeficiente global de transferência de calor entre o reator e a camisa. Nesta etapa, experimentos foram realizados com o objetivo de efetuar a aquisição dos dados da dinâmica térmica nos dois reatores. Os dados experimentais foram utilizados para a estimação dos coeficientes globais de transferência de calor nos dois reatores. Estes experimentos consistiram na aplicação de perturbações do tipo degrau (positivo e negativo) na temperatura da camisa e monitoramento das temperaturas dos reatores e das camisas, conforme a estratégia apresentada por TEYMOUR e RAY (1989).

A metodologia consistiu em carregar o reator com a solução de estireno e dar partida na unidade, fixando a temperatura do fluido de aquecimento em 130 °C. Neste cenário, o fluido de circulação na camisa atua no aquecimento dos reatores. Quando a temperatura do reator atinge 120 °C, uma perturbação do tipo degrau negativo é efetuada na camisa do reator e as temperaturas são novamente monitoradas. A solução que contém o iniciador e o comonômero é alimentada ao sistema e alíquotas de material dos reatores são retiradas ao longo do tempo para o cálculo da conversão. Nestes testes, as condições de alimentação apresentadas na Tabela 4.3 foram efetuadas.

Tabela 4.3: Condições experimentais para as reações de copolimerização em sistema contínuo

Variável	Valor
Temperatura	120 °C
DVB	0,05 % (m/m)
Concentração de TBEC	1,2 (mmol/L)
Tempo de residência médio	1,0 h

Dois testes preliminares foram efetuados com o objetivo de avaliar a transferência de calor dos reatores com a camisa e com o meio ambiente. O primeiro experimento consistiu na aplicação de sucessivos degraus na temperatura do fluido de aquecimento e monitoramento das temperaturas do reator e do banho até atingirem seus respectivos estados estacionários. Aplicaram-se sucessivas perturbações do tipo degrau, gradativamente, até que a temperatura de reação fosse alcançada. Em seguida, perturbações do tipo degrau negativo foram aplicadas para avaliar a capacidade de resfriamento do sistema. O segundo teste consistiu em verificar a capacidade de perda de calor do sistema para o ambiente. Para este objetivo, a partida da unidade

foi efetuada fixando-se a temperatura do banho em 130 °C. Quando a temperatura do sistema atingiu o estado estacionário, a circulação do fluido na camisa foi interrompida e as temperaturas e conversões dos reatores foram monitoradas até o tempo final de 4h. Nestes testes, as condições de alimentação apresentadas na Tabela 4.3 foram efetuadas.

## 4.5 Caracterização das Distribuições de Tempos de Residência

A determinação das características de macromistura dos dois reatores é um aspecto fundamental para este trabalho, pois serve como teste de hipótese para o modelo matemático proposto, visto que uma das hipóteses do modelo desenvolvido no Capítulo 3 desta tese é de que a macromistura é perfeita. Nesse cenário, experimentos foram efetuados com o intuito de avaliar as distribuições de tempos de residência nos dois reatores através de um teste de traçador. Este teste consiste na perturbação do sistema a partir da adição de uma substância química inerte no reator no tempo  $t = 0$  e, então, medir a concentração do traçador no efluente do reator em função do tempo.

Conforme discutido por FOGLER (2012), os dois métodos de injeção mais comuns são o de entrada tipo pulso e entrada tipo degrau. Para uma entrada tipo pulso, uma quantidade de traçador deve ser repentinamente injetada de uma só vez na corrente de alimentação do reator, em um tempo tão curto quanto possível. A concentração de saída é, então, medida em função do tempo. No entanto, as principais dificuldades com a técnica de pulso residem nos problemas relacionados com a obtenção de um pulso razoável na entrada do reator. A injeção deve ocorrer num período de tempo muito curto em comparação com os tempos de residência em vários segmentos do reator, ou do sistema reacional. Por estas razões, optou-se por um experimento de perturbação do tipo degrau, uma vez que a partida do sistema consiste naturalmente de uma perturbação deste tipo.

Em um teste do tipo degrau para um sistema contínuo, o traçador deve ser injetado a uma taxa constante na alimentação, que é iniciada no tempo  $t = 0$ . Antes deste tempo, o traçador não foi adicionado à alimentação. A concentração do traçador na alimentação do reator é mantida neste nível até que a concentração do efluente alcance o estado estacionário. Então, o teste pode ser interrompido.

Conforme discutido por NAUMAN e BUFFHAM (1983), os traçadores inertes apropriados para os experimentos de distribuição de tempos de residência devem apresentar propriedades similares às do meio. No caso específico do experimento de polimerização do estireno, o traçador adequado deve ser solúvel na mistura de

etilbenzeno e estireno e possuir ponto de ebulição acima de 120 – 130 °C, que são as temperaturas típicas de reação. Este último aspecto elimina praticamente a maioria dos solventes na polimerização do estireno. Além disso, o traçador apropriado deve ser suficientemente diferente em alguma característica peculiar do meio, para permitir a sua detecção no meio reacional. Por último, é desejável que esta substância se mantenha inerte no meio de polimerização que contém o iniciador, o monômero e os radicais livres. Nos experimentos de caracterização das distribuições de tempos de residência realizados neste trabalho, o traçador escolhido para os testes foi o 2-octanol. Em particular, este composto apresenta as vantagens de ser solúvel no meio de polimerização e possuir um elevado ponto de ebulição. Além disso, este composto pode ser detectado por técnicas de cromatografia gasosa.

Neste trabalho foi adotada a metodologia proposta por VIANNA JR. *et al.* (2007), baseada no teste de injeção de traçador em perturbação do tipo degrau para medição da distribuição de tempos de residência. Foram realizados dois tipos de teste:

1. **Perturbação degrau com traçador em solvente:** Após o estabelecimento da vazão de alimentação do sistema, a solução contendo o solvente (etilbenzeno) e o octanol (em torno de 5 % v/v) é alimentada no sistema e a partida no cronômetro é efetuada. Em intervalos de 15 minutos durante as duas primeiras horas, alíquotas de 2 ml são retiradas dos dois reatores. Posteriormente são retiradas alíquotas em intervalos de 30 minutos, até que a unidade alcance o estado estacionário. A quantidade de octanol na saída foi obtida por cromatografia gasosa, cujo procedimento será discutido nas próximas seções.
2. **Perturbação degrau com traçador no meio polimérico:** Para caracterizar as distribuições de tempos de residência no meio polimérico, a reação de polimerização foi inicialmente conduzida até o estado estacionário, estimado em torno de 6h a partir de experimentos preliminares. O procedimento de partida da unidade foi descrito na Seção 4.2. Uma vez estabelecida a condição estacionária, o sistema foi perturbado por meio de um degrau, adicionando-se em torno de 5 % v/v de octanol na mistura de monômeros, solvente e iniciador que é alimentada ao sistema. Novamente, com intervalos de 15 minutos durante as duas primeiras horas, alíquotas de 2 ml são retiradas dos dois reatores para medição das concentrações do octanol. Posteriormente, são retiradas alíquotas em intervalos de 30 minutos até que a unidade alcance o estado estacionário, também estimado em torno de 6h. Novamente, um planejamento fatorial a dois níveis foi definido para avaliar o efeito das seguintes variáveis nas distribuições de tempos de residência: temperatura e taxa de agitação. A primeira variável foi perturbada com o intuito de verificar o efeito da con-

centração de polímero nas distribuições de tempos de residência, visto que a polimerização do estireno apresenta iniciação essencialmente térmica. A taxa de agitação, por sua vez, foi perturbada exclusivamente com o objetivo de analisar se efeitos de macro e micromistura podem estar correlacionados com essa variável. As condições experimentais para as concentrações de iniciador e comonômero foram as mesmas apresentadas na Tabela 4.3. A Tabela 4.4 resume as condições experimentais utilizadas nas reações em sistema contínuo, definidas em conformidade com o planejamento experimental proposto.

Um fator relevante que deve ser observado antes das análises das distribuições de tempos de residência é o tempo de atraso devido aos volumes das linhas entre a seção de alimentação e a entrada do primeiro reator; e entre a saída do primeiro reator e a entrada do segundo reator. Se o tempo de atraso for comparável ao tempo de residência médio do reator, interpretações equivocadas podem ser realizadas acerca dos resultados observados para os testes de traçador. Por isso, os volumes das linhas foram medidos para estimar os tempos de atraso em cada um dos reatores. Os volumes das linhas são de 23 e 34 ml, respectivamente. Como a vazão de alimentação do sistema é de 470 ml/h (para que os reatores operem com um tempo de residência médio na faixa de 1h), os tempos de atraso (cerca de 3 min) são pouco significativos, quando comparados com os tempos de residência médio dos reatores (cerca de 1h).

Tabela 4.4: Planejamento experimental para as reações em sistema contínuo

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Temperatura (°C)	110	110	130	130	120	120
Taxa de Agitação (rpm)						
Reator 1	300	100	300	100	300	200
Reator 2	200	50	200	50	200	100

## 4.6 Preparação e Purificação dos Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados nos experimentos e nas técnicas de caracterização:

1. Estireno, monômero fornecido por doação pelas empresas Petrobras S/A e Nitriflex com grau de pureza mínimo de 99,5%, contendo inibidores para evitar polimeirização espontânea;

2. Divinilbenzeno, monômero fornecido pela SIGMA-ALDRICH, e usado como agente reticulante, com grau de pureza mínimo de 80,0%, contendo a seguinte mistura de isômeros: m-divinilbenzeno, p-divinilbenzeno, etilvinilbenzeno, dietilbenzeno e naftaleno;
3. Etilbenzeno, solvente fornecido por doação pelo CENPES, Petrobras S/A, com grau de pureza mínimo de 99,5%;
4. Etanol absoluto, fornecido pela VETEC Química Fina, com grau de pureza mínimo de 99,5%, adicionado às amostras retiradas ao longo da reação para interrupção da reação;
5. Hidroquinona, fornecida pela VETEC Química Fina, com grau de pureza mínimo de 99%, utilizada como inibidor da reação de polimerização (solução 1% m/m) quando adicionada às amostras retiradas durante a reação;
6. Água destilada, usada no preparo da solução de hidroquinona e como fluido de troca térmica;
7. Óleo mineral LUBRAX UTILE OT, fornecido pela Ingrax S/A e empregado como fluido de troca térmica no banho de aquecimento;
8. Iniciador monofuncional Luperox® TBEC (t-butil-2(etilhexil)monoperóxidocarbonato) fornecido pelo CENPES, Petrobras S/A, com grau de pureza mínimo de 95,0%;
9. Tetrahidrofurano (THF) PA, fornecido pela VETEC Química Fina, solvente usado como fase móvel para as análises em cromatografia por permeação a gel (GPC);
10. Etilenoglicol com grau de pureza mínimo de 99,5%, fornecido pela VETEC Química Fina, usado como padrão interno nas análises de cromatografia gasosa;
11. 2-Octanol (2-etil-1-hexanol) com grau de pureza mínimo de 97,0%, fornecido pela SIGMA-ALDRICH, e usado como traçador.

Testes preliminares em sistema batelada apresentaram conversões baixas ou nulas, sempre que o estireno foi utilizado diretamente. Como o estireno recebido contém inibidores para evitar a polimerização espontânea, o monômero foi purificado antes da realização de qualquer experimento. A purificação do etilbenzeno, por sua vez, oneraria em demasia de experimentos, tanto do ponto de vista financeiro quanto de tempo. Além disso, conforme relatado por PINTO (1991), a purificação

adicional do solvente não costuma alterar o comportamento do processo. A purificação do estireno foi realizada com destilação à vácuo, em temperaturas da ordem de 45 °C, para evitar a polimerização espontânea do monômero. Numa batelada típica de destilação de 5 L, descartaram-se sempre os 200 mL iniciais e os 200 mL finais.

## 4.7 Procedimentos Analíticos

Nesta seção, são descritos os principais procedimentos analíticos que foram utilizados neste trabalho para a caracterização de variáveis importantes para a análise do comportamento do processo.

### 4.7.1 Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica consiste em determinar a massa de polímero contida na amostra para um posterior cálculo da conversão. Para isso, a cápsula de alumínio utilizada para a coleta da amostra era inicialmente pesada, contendo apenas uma quantidade de solução de hidroquinona 1% (m/m) ( $m_0$ ), utilizada para inibir a polimerização. Após a coleta da amostra, a cápsula era novamente pesada ( $m_1$ ). O conjunto era levado para estufa a vácuo a 30 °C ou estufas de recirculação a 50 °C para a remoção dos voláteis, até a obtenção de massa constante. Após esse procedimento de secagem, a cápsula, agora contendo amostra sólida, era pesada novamente ( $m_2$ ).

A Equação (4.3) apresenta o cálculo da conversão ( $X$ ) a partir dos dados obtidos por gravimetria:

$$X = \left( \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \right) 100 \quad (4.3)$$

sendo  $X$  a conversão, expressa em porcentagem; ( $m_2 - m_0$ ) a massa de polímero obtida e ( $m_1 - m_0$ ) a massa de amostra coletada.

### 4.7.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC) é um dos métodos mais populares para separação e análise de materiais poliméricos. Existem diversos métodos experimentais para análise das massas molares; porém, fornecem basicamente valores de massa molar média. A técnica de cromatografia por exclusão de tamanhos permite a determinação simultânea das massas molares médias e da distribuição de massas molares

(LUCAS *et al.*, 2001).

Nesta técnica, a separação ocorre exclusivamente por conta do tamanho molecular. O recheio das colunas, denominado fase estacionária, é constituído de partículas que contêm poros de diversos tamanhos. Entre os recheios mais utilizados citam-se os recheios constituídos por copolímero reticulado de estireno e divinilbenzeno. A solução que contém moléculas de polímero de diversos tamanhos e que é injetada na coluna é denominada fase móvel. O volume da fase móvel é constituído pelo volume da solução estagnada nos poros (volume de poros) e pelo volume da fase móvel que flui entre as partículas (volume intersticial), conforme mostrado na Figura 4.2.

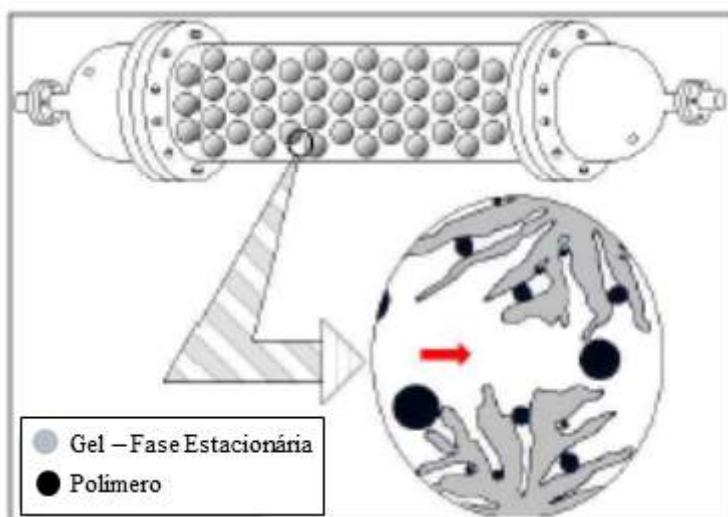


Figura 4.2: Fases móvel e estacionária na cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2004).

Portanto, moléculas cujo tamanho é maior que o tamanho dos poros do recheio não conseguem penetrar ou difundir nesses poros e são totalmente excluídas. Logo, são as primeiras a serem eluídas. Por outro lado, moléculas muito pequenas são capazes de difundir completamente nos poros, sendo capazes de permear o recheio. Moléculas de tamanho médio são capazes de penetrar alguns poros, mas não todos (LUCAS *et al.*, 2001), conforme mostrado na Figura 4.3.

Para a determinação das massas molares médias e das distribuições de massas molares do polímero presente em cada amostra retirada ao longo da reação, foi utilizado um cromatógrafo, modelo VE 2001 GPC Solvent/Sample Module, equipado com quatro colunas Phenomenex, com géis de porosidade 500, 103, 105, 106 Å, e um detector refratométrico Viscotek modelo VE 3580. A calibração do equipamento foi feita com padrões de poliestireno, com massas molares variando de 500 a  $1,86 \times 10^6$  Da. Amostras de 100  $\mu\text{L}$  foram injetadas e as análises foram conduzidas a 40 °C, utilizando tetrahidrofurano (THF) a uma vazão de 1 mL/min como fase móvel. As soluções poliméricas foram preparadas numa concentração de 2 mg/ml.

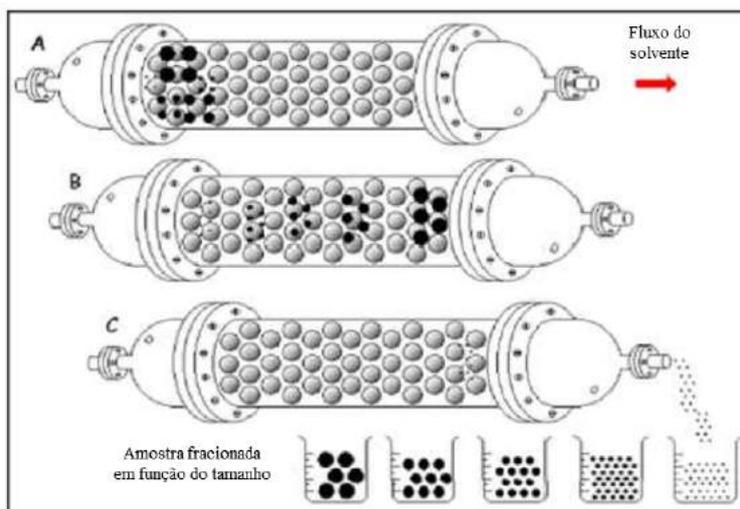


Figura 4.3: Fracionamento por GPC (LENZI, 2004).

### 4.7.3 Cromatografia Gasosa (GC)

Na cromatografia gasosa, os componentes a serem separados são carregados através da coluna por um gás inerte, chamado gás carreador. A fase estacionária consiste em um filme fino ou um líquido não-volátil, aderido a um sólido inerte. A mistura que compõe a amostra sofre uma partição entre o gás carreador e a fase estacionária, que está suportada no sólido inerte (LUCAS *et al.*, 2001).

A fase estacionária retarda seletivamente a eluição dos componentes da mistura, de acordo com coeficiente de partição entre as fases estacionária e vapor. Os componentes da mistura presentes na corrente gasosa são então carregados pela coluna e detectados na saída em função do tempo por um detector apropriado. O processo de separação consiste, portanto, na capacidade de diferentes substâncias distribuírem-se entre as fases estacionária e vapor. A separação das substâncias depende da volatilidade relativa de cada componente da mistura. A volatilidade, por sua vez, é função da pressão de vapor do componente, que depende das forças de interação entre o componente e a fase estacionária. Portanto, quando existe uma boa interação entre o componente e a coluna, a pressão de vapor é menor e o tempo de retenção do componente na coluna é maior (LUCAS *et al.*, 2001).

Neste trabalho as análises de cromatografia gasosa foram utilizadas para determinação da curva de concentração do octanol ao longo do tempo nos testes de macromistura, realizados com o objetivo de caracterizar as distribuições de tempos de residência nos reatores. Em particular, as amostras retiradas nas saídas dos reatores são constituídas por polímero, monômeros residuais, solvente e o octanol. Conforme discutido por VIANNA JR. *et al.* (2007), a presença de polímero na corrente de saída impede a injeção direta das amostras na maior parte dos equipamentos, devido aos problemas operacionais associados com o entupimento das colunas cromatográficas.

A solução proposta por VIANNA JR. *et al.* (2007) consistiu na adição de etanol nas amostras para precipitar o polímero, filtrar e analisar o líquido sobrenadante por cromatografia.

No entanto, dois fatores importantes diferenciam as condições experimentais praticadas neste trabalho, quando comparadas com as corridas efetuadas por VIANNA JR. *et al.* (2007): a quantidade de solvente e a adição de um comonômero para promover ligações cruzadas. As reações de polimerização efetuadas neste trabalho são praticamente polimerizações em massa, ao contrário das reações efetuadas por VIANNA JR. *et al.* (2007), conduzidas em reatores tubulares com quantidades de solvente da ordem de 60% (m/m). A metodologia proposta por VIANNA JR. *et al.* (2007) foi inicialmente testada, efetuando-se reações de polimerização nas condições descritas conforme a reação R1 da Tabela 4.2 em tubos de ensaio na presença de octanol. Todavia, as análises cromatográficas não detectaram a presença do octanol no líquido filtrado. Por outro lado, os resultados de conversão não apresentaram qualquer efeito de inibição, que poderia indicar a existência de interações indesejadas entre o octanol e os radicais livres. Portanto, uma possível justificativa para essas observações é que a reticulação no polímero promovida pelo DVB e a elevada concentração de polímero possam ter retido o octanol no polímero precipitado.

Neste contexto, a metodologia de VIANNA JR. *et al.* (2007) foi adaptada para possibilitar a medição do octanol. Assim, inicialmente adicionou-se tolueno (5 ml) ao volume das amostras (2 ml), retiradas dos reatores com o objetivo de solubilizar todos os componentes presentes. Em seguida, o etanol foi adicionado para separar o copolímero a base de poliestireno. O sistema composto pelas duas fases foi mantido em repouso por períodos de quatro dias para garantir a extração do octanol e decantação completa do polímero formado. O líquido sobrenadante das amostras foi posteriormente filtrado e então analisado por cromatografia.

Para quantificação do octanol na amostra analisada por cromatografia adotou-se o método de padronização interna. Este método consiste na adição de quantidades conhecidas de um padrão interno em cada amostra a ser analisada e efetuar a quantificação da concentração do analito a partir da razão entre as áreas dos picos obtidos no cromatograma. Neste caso, uma curva de calibração precisa ser construída para correlacionar as razões entre as áreas com a concentração do analito. Em particular, a adoção da razão entre o analito e o padrão interno nos cálculos minimiza eventuais erros relacionados às variações no volume de amostra injetada, visto que nesse caso as flutuações de ambos os picos no cromatograma ocorrem de forma simultânea e correlacionada, conforme discutido por GOMES (2013). Neste trabalho, o padrão interno escolhido foi o etilenoglicol. Um cromatograma típico obtido nas análises de cromatografia é apresentado na Figura 4.4, em que é possível

observar os componentes presentes na amostra.

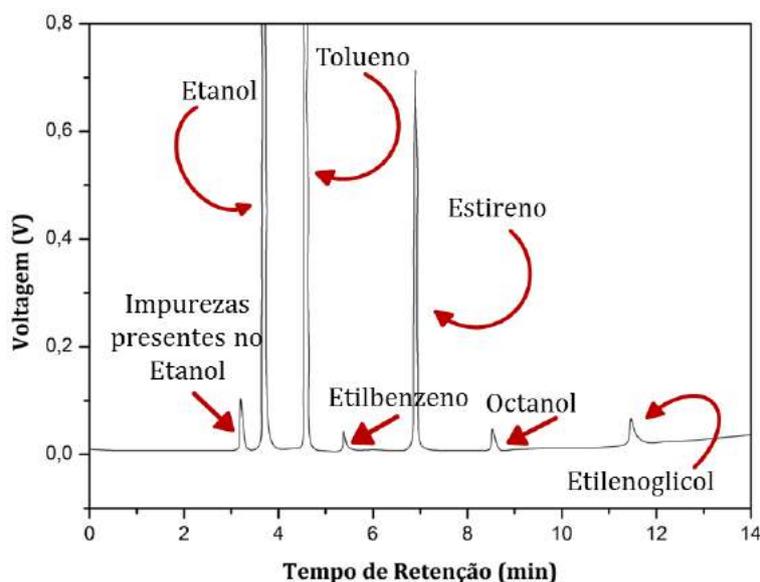


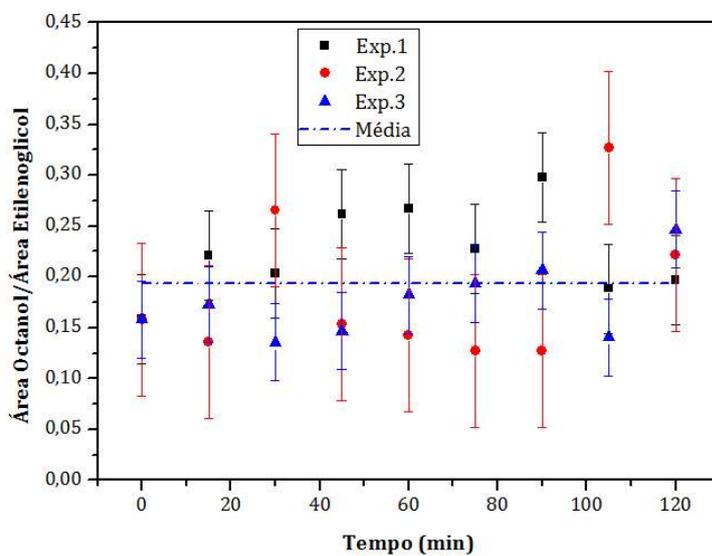
Figura 4.4: Cromatograma representativo das análises de cromatografia gasosa.

Para os experimentos efetuados neste trabalho em sistema contínuo, as concentrações de octanol na saída dos reatores foram normalizadas em relação à concentração deste na alimentação. Portanto, em cada experimento mediu-se a razão entre as áreas de octanol e etilenoglicol na alimentação, denominado ( $R_1$ ), e mediu-se a mesma razão entre as áreas dos componentes nas amostras retiradas ao longo do tempo, sendo denominado ( $R_k$ ). A concentração experimental de octanol na amostra  $k$ , portanto, foi calculada como a razão entre ( $R_k$ ) e ( $R_1$ ). Deste modo, os valores experimentais apresentam valores entre 0 e 1, e flutuações no estado estacionário em torno de 1. Portanto, não foi necessário construir uma curva de calibração.

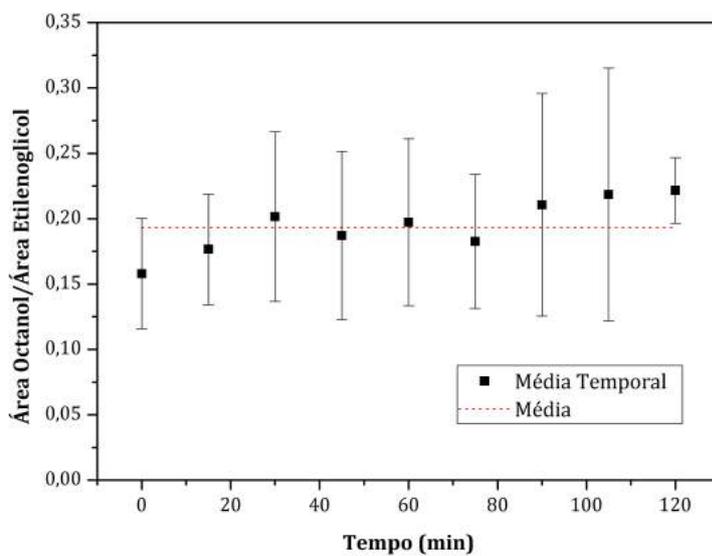
Com o objetivo de verificar possíveis interações entre o octanol e o meio reacional de polimerização, foram realizados testes em tubos de ensaio conforme a reação R1 da Tabela 4.2. As reações foram realizadas em triplicata para cálculo das flutuações experimentais, conforme pode ser observado na Figura 4.5. Portanto, a partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que dentro das flutuações experimentais observadas, a quantidade de octanol nas amostras não se modificou com o tempo de reação.

As análises de cromatografia foram realizadas em um cromatógrafo fabricado pela DANI Instruments, modelo Master GC, equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar Dani DN-WAX, com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 1,0  $\mu m$ . O cromatógrafo foi configurado para iniciar a análise a 70 °C, permanecendo 1 minuto em estado isotérmico e, em seguida, elevar a temperatura do forno até 220 °C a uma taxa de 10 °C/min e, novamente permanecer em estado isotérmico por 1 minuto. A Tabela 4.5 apresenta, de

forma resumida, as condições de operação empregadas nas análises de cromatografia gasosa.



(a)



(b)

Figura 4.5: Resultados de cromatografia gasosa para reações de polimerização em sistema batelada na presença de octanol: 4.5a Réplicas; 4.5b Médias.

Tabela 4.5: Condições operacionais aplicadas na cromatografia gasosa (GOMES, 2013)

Parâmetro	Especificação
Temperatura do Injetor	210 °C
Temperatura do Detector	220 °C
Split	1:5
Gás auxiliar	Nitrogênio
Fluxo da coluna	1 mL/min
Fluxo do auxiliar	29 mL/min
Gás de queima	Hidrogênio
Gás comburente	Ar sintético
Fluxo do gás de queima	40 mL/min
Fluxo do gás comburente	280 mL/min
Temperatura inicial	70 °C
Temperatura final	220 °C

## 4.8 Ensaios Experimentais

Nesta seção, apresentam-se os resultados obtidos nas reações em batelada, na partida da unidade formada pelos reatores contínuos, nos testes de dinâmica térmica nos reatores e de distribuições de tempos de residência.

### 4.8.1 Ensaios em Sistema Batelada

A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos nos experimentos em sistema batelada para a copolimerização de estireno com DVB em solução. O experimento em branco consistiu na realização da reação de polimerização do estireno na ausência de comonômero e iniciador e serve como uma referência para a avaliação da consistência dos resultados obtidos, pois permite a avaliação das magnitudes das taxas de polimerização, quando a etapa de iniciação do sistema é exclusivamente térmica. A polimerização térmica do estireno apresenta comportamento praticamente linear,

e representa a menor conversão de todas as reações efetuadas, pois resulta na menor concentração de radicais livres. Como esperado, o aumento da concentração de iniciador resulta no aumento da conversão. A adição de DVB parece afetar pouco a conversão.

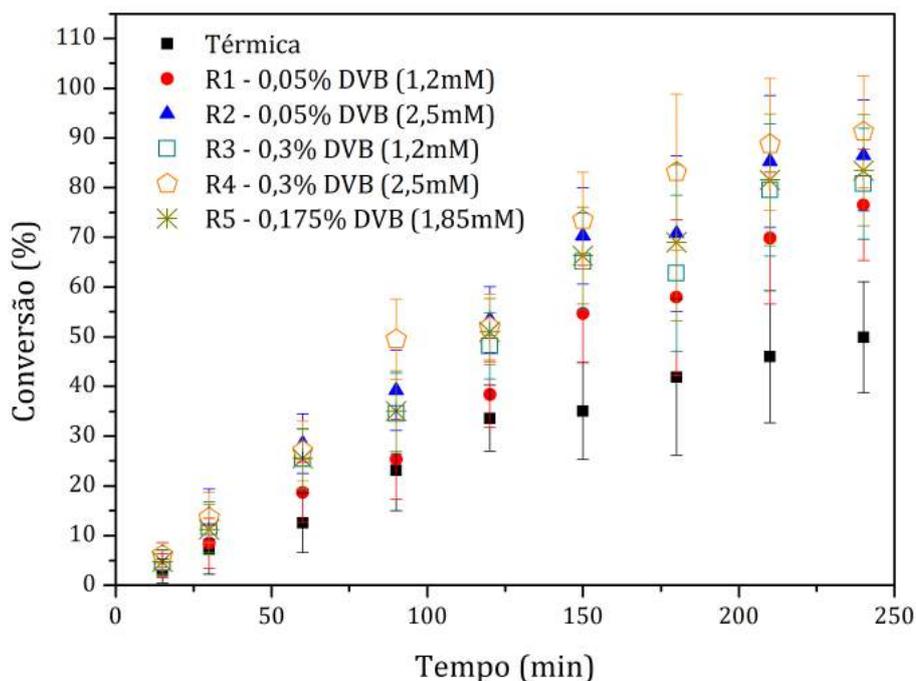
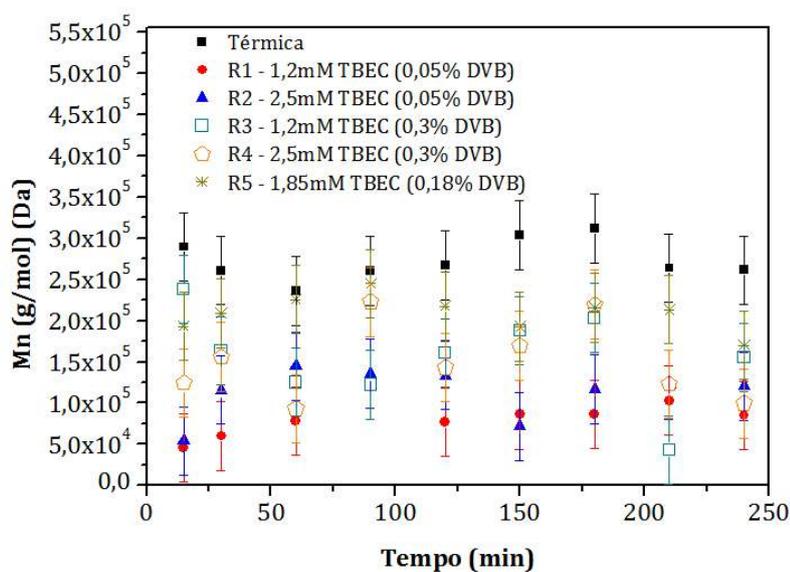


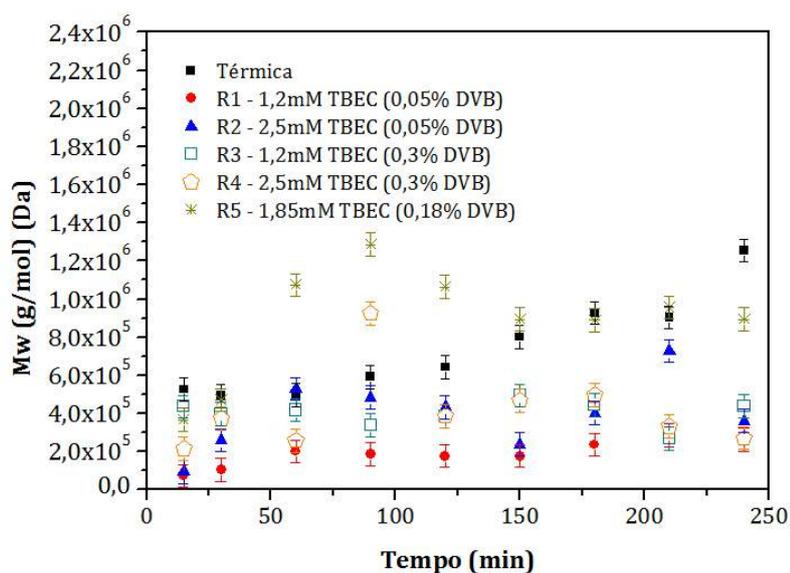
Figura 4.6: Resultados de conversão para os experimentos em sistema batelada

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para as massas molares médias nos experimentos conduzidos em sistema batelada. Observa-se que a adição de iniciador e comonômero causam diminuição nas massas molares médias numéricas ( $\overline{M}_n$ ). A adição de iniciador aumenta o número total de radicais livres, resultando necessariamente na redução do  $\overline{M}_n$ . No caso das massas molares médias ponderais ( $\overline{M}_w$ ), observa-se que as amostras do ponto central apresentaram valores de massas molares maiores que as da polimerização térmica. O aumento no  $\overline{M}_w$  representa necessariamente um aumento da fração em massa do número de moléculas com tamanho de cadeia elevado. Conforme será discutido no Capítulo 5, o DVB atua como agente de reticulação, promovendo ligações cruzadas entre as cadeias, explicando o crescimento do  $\overline{M}_w$ . A cinética de copolimerização de estireno com DVB é bastante complexa e, portanto, a correlação entre as variáveis não é necessariamente linear, como será discutido.

Na Figura 4.8, é possível observar que, para uma concentração fixa do comonômero, as conversões são superiores para maior concentração do iniciador nos tempos finais da batelada, quando as conversões são maiores. No entanto, é impor-



(a)

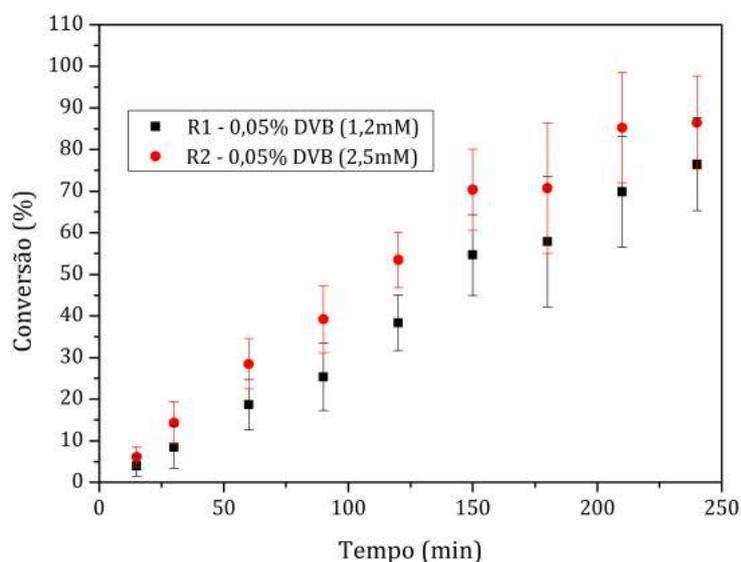


(b)

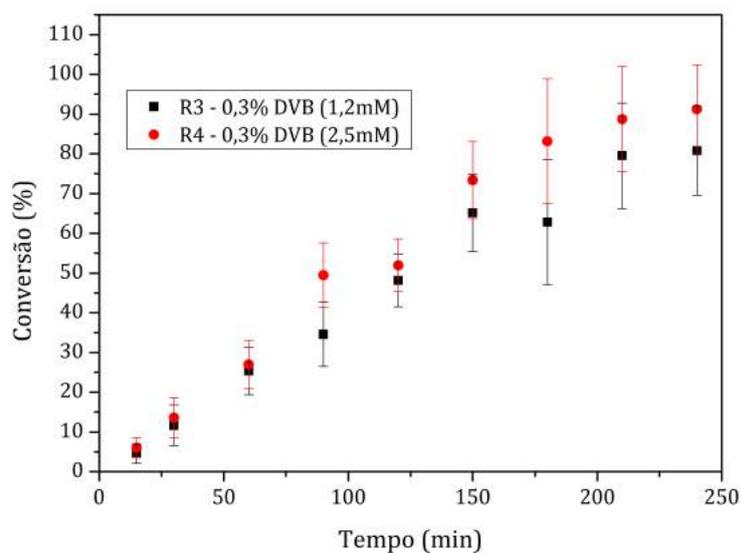
Figura 4.7: Resultados de massas molares médias para os experimentos em sistema batelada: 4.7a Média numérica; 4.7b Média Ponderal.

tante observar que os erros experimentais nas condições analisadas se interceptam, de maneira que é possível afirmar que o aumento da concentração de iniciador apresenta somente uma tendência de aumento de conversão. As incertezas na análise gravimétrica se devem principalmente à secagem do material e as sucessivas pesagens.

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados para as massas molares para a concentração de comonômero fixada em seu valor inferior. Conforme discutido an-



(a)

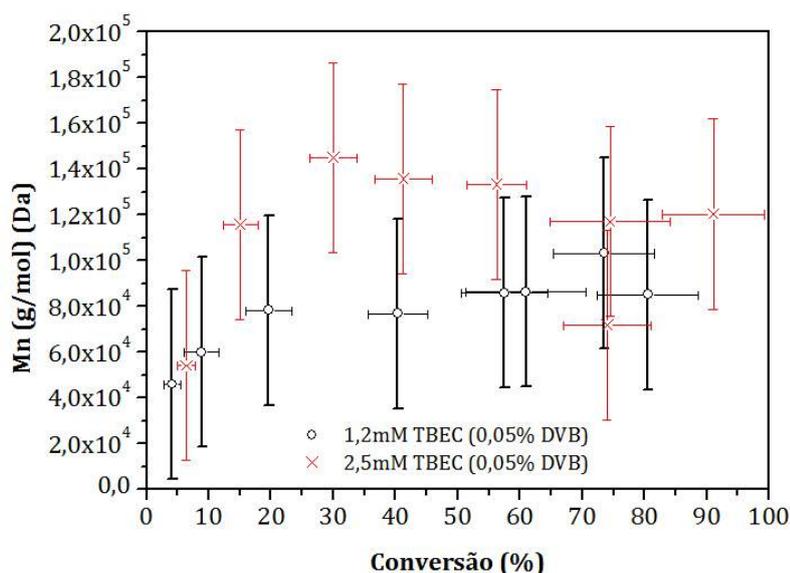


(b)

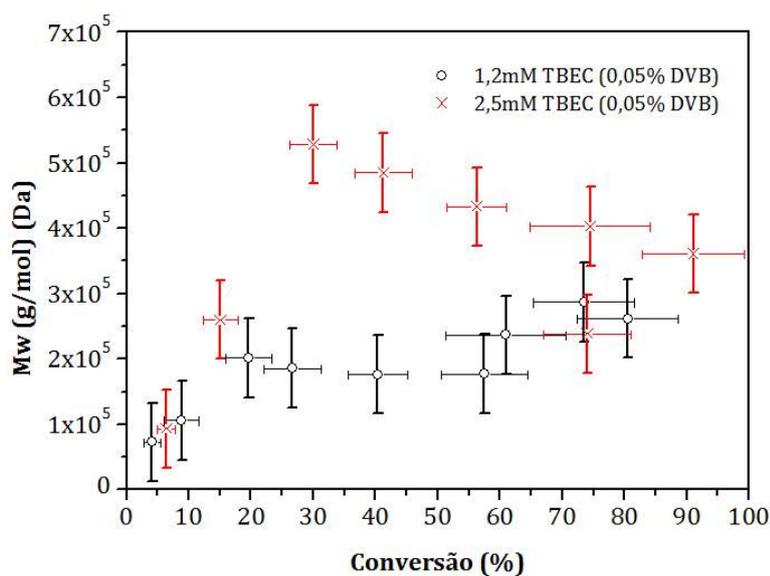
Figura 4.8: Resultados de conversão para diferentes concentrações de iniciador.

teriormente, as conversões podem ser consideradas equivalentes nestas condições. Por outro lado, as massas molares apresentaram um aumento, sobretudo nas massas molares ponderais para a condição com maior concentração de iniciador. Este aumento nas massas molares pode ser explicado pelo aumento na frequência de reticulação. Como o aumento da concentração de iniciador resulta necessariamente em aumento da quantidade de radicais livres, os efeitos de reticulação são favorecidos nessa condição.

Por outro lado, para concentrações do comonômero fixadas no seu valor superior,



(a)

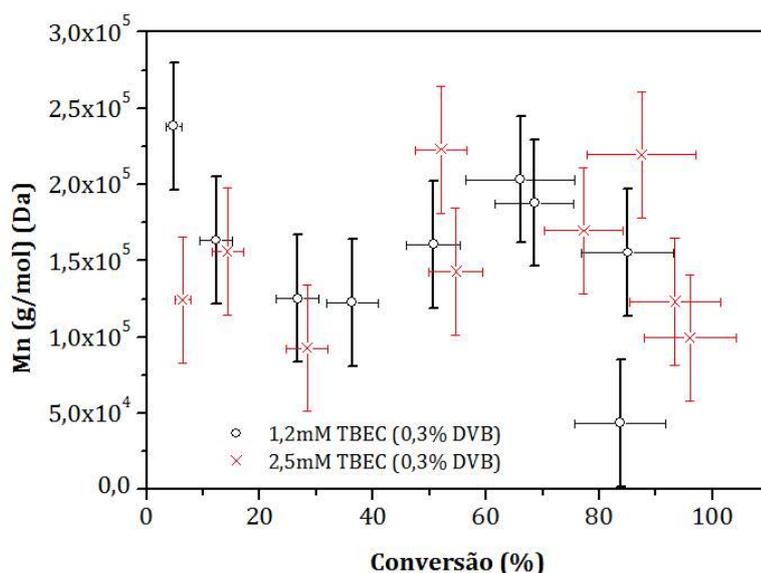


(b)

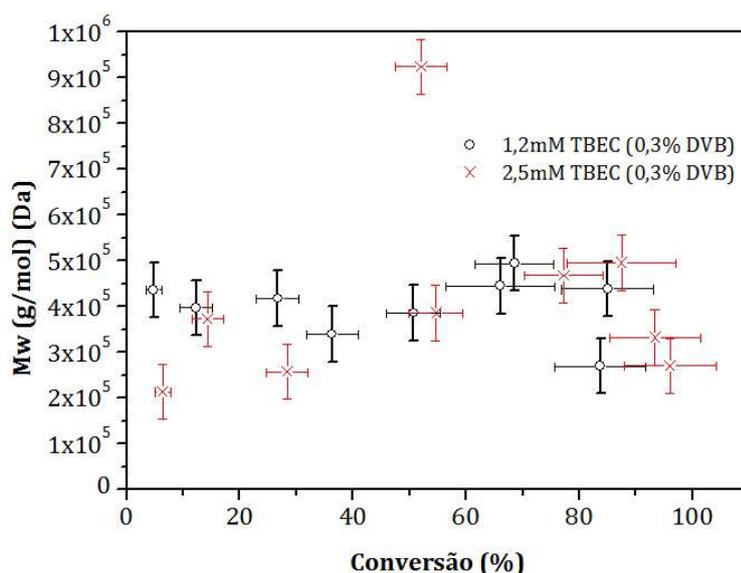
Figura 4.9: Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de iniciador com 0,05% de DVB: 4.9a Média numérica; 4.9b Média Ponderal.

o aumento da adição de iniciador não representou aumentos significativos nas massas molares, conforme pode ser visto na Figura 4.10. Embora exista uma tendência de aumento das massas molares com o aumento da concentração de iniciador, os erros experimentais se interceptam e, portanto, as massas molares podem ser consideradas equivalentes.

No entanto, é importante salientar que as medidas podem estar comprometidas por efeitos de solubilidade. Sabe-se que as medidas de GPC somente são confiáveis



(a)

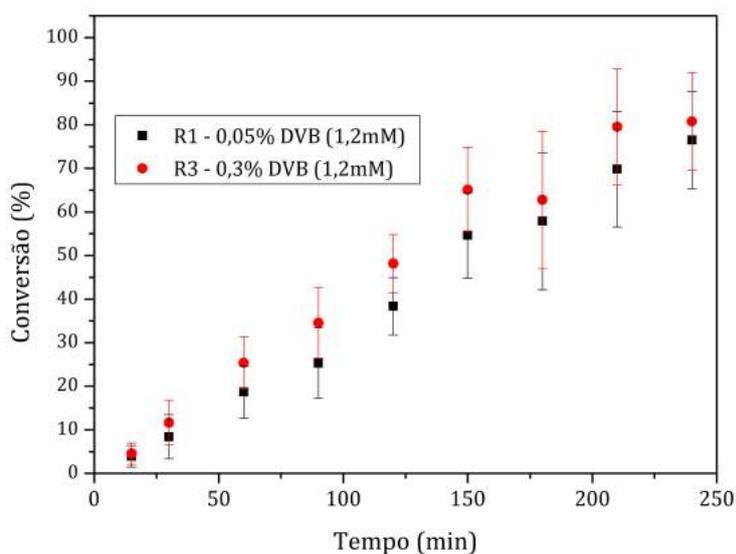


(b)

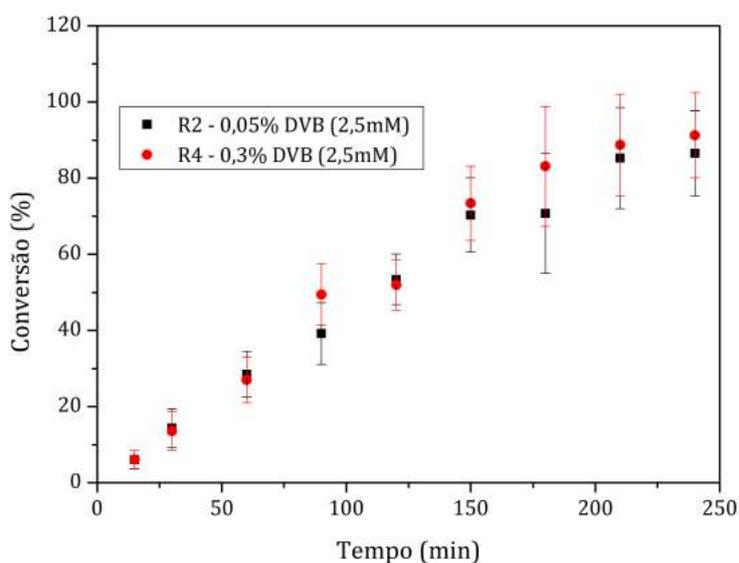
Figura 4.10: Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de iniciador com 0,30% de DVB: 4.10a Média numérica; 4.10b Média Ponderal.

quando se garante a total solubilização do polímero no solvente. Todavia, o aumento na quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias pode ser suficiente para impedir a solubilização completa das cadeias. Trata-se de um problema de equilíbrio termodinâmico bem conhecido na literatura (AGUIAR, 2013). Se a quantidade de reticulação é relativamente baixa, as moléculas de solvente conseguem penetrar a fase de polímero, permitindo um inchamento limitado. Por outro lado, com o aumento da densidade de reticulação, a capacidade de absorção das moléculas de

solvente pela fase polimérica diminui e a capacidade de inchamento diminui LUCAS *et al.* (2001). Neste contexto, as medidas das massas molares nas condições de maior concentração de DVB podem ser equivalentes, apenas porque o equilíbrio termodinâmico de solubilidade entre o copolímero reticulado e o solvente THF (usado nas análises de GPC) foi atingido, mantendo-se a fração de maior massa molar fora da solução. Os resultados obtidos para as conversões em concentrações fixas de iniciador e diferentes concentrações de DVB são apresentados na Figura 4.11.



(a)

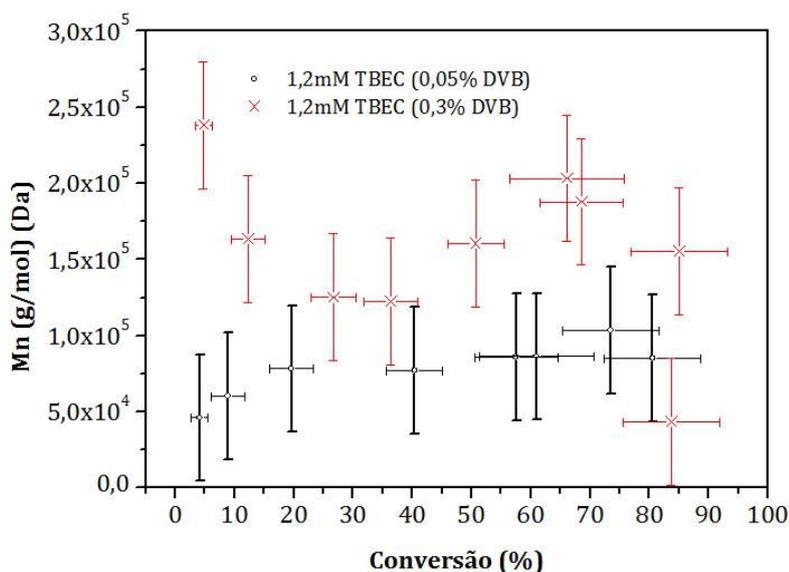


(b)

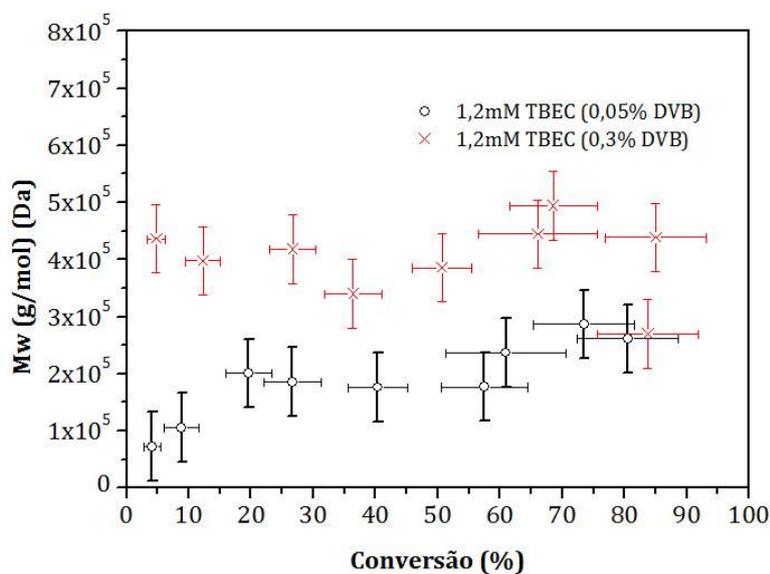
Figura 4.11: Resultados de conversão para diferentes concentrações de DVB.

A Figura 4.11, mostra que, para uma concentração fixa de iniciador, o aumento

da quantidade de DVB não exerce um efeito relevante nas conversões obtidas. Portanto, pode ser possível afirmar que, na região experimental avaliada e dentro das incertezas avaliadas, as concentrações de DVB não representam efeitos importantes sobre a conversão do sistema. Os resultados das massas molares para concentrações fixas de iniciador e diferentes concentrações de comonômero são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13.

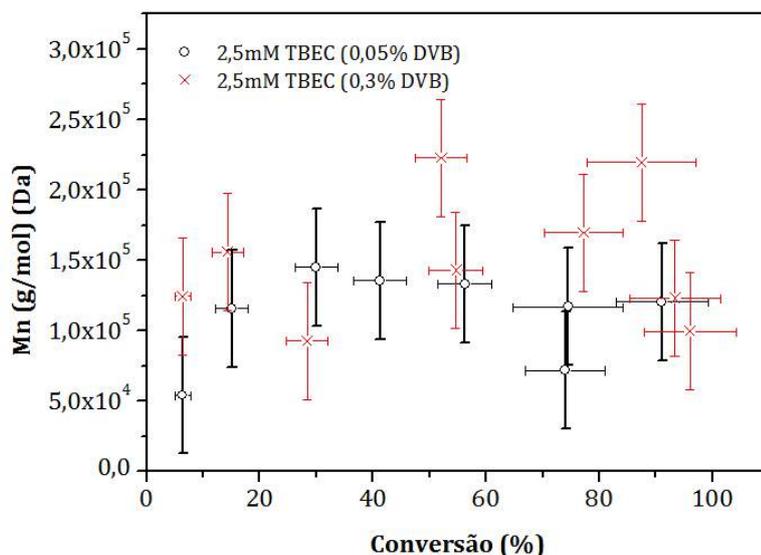


(a)

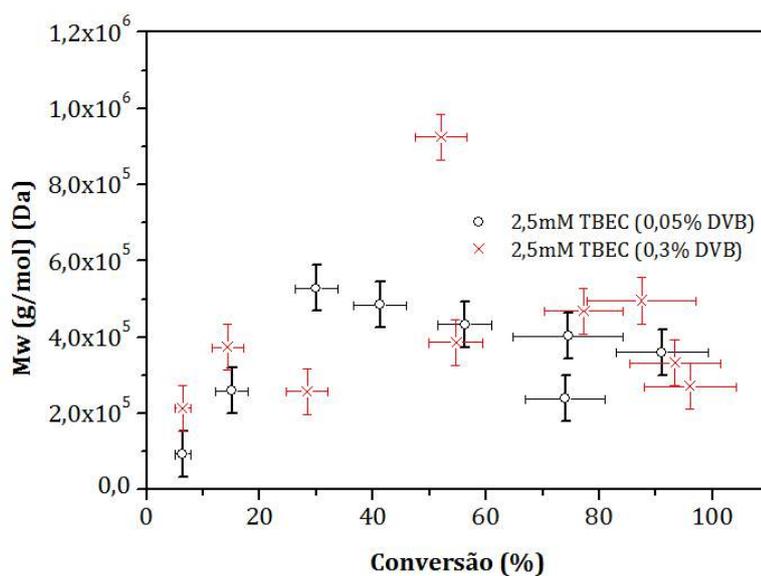


(b)

Figura 4.12: Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de DVB com concentração de TBEC de 1,2mM: 4.12a Média numérica; 4.12b Média Ponderal.



(a)



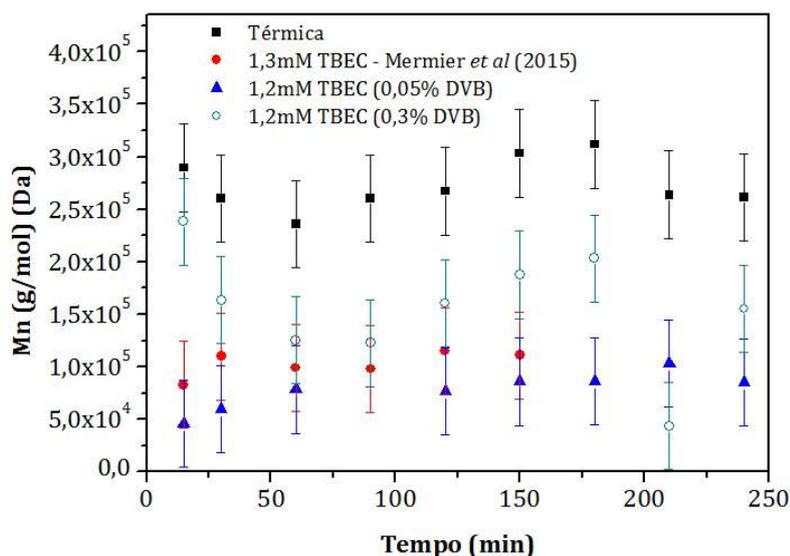
(b)

Figura 4.13: Resultados de massas molares médias para diferentes concentrações de DVB com concentração de TBEC de 2,5mM: 4.13a Média numérica; 4.13b Média Ponderal.

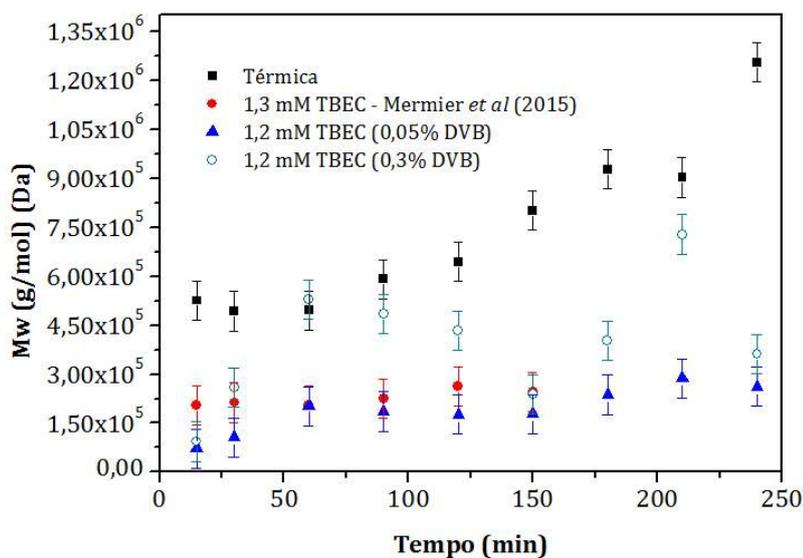
Na Figura 4.12 ficam bem evidentes os efeitos de reticulação causados pela adição do DVB. Embora os resultados de conversão sejam equivalentes para as duas condições analisadas, as massas molares da condição de maior concentração de DVB são superiores. Na Figura 4.13, o efeito da adição do DVB não é tão evidente nas reações com concentração superior de iniciador. Novamente, é possível que as massas molares sejam equivalentes por conta da solubilidade. Com o aumento da

concentração de iniciador, a disponibilidade de cadeias vivas aumenta, e isso pode também permitir o aumento da densidade de ligações cruzadas.

Para analisar a consistência dos dados de massa molar obtidos, os resultados foram comparados com os dados de MERMIER *et al.* (2015) para homopolimerização de estireno com iniciador TBEC em concentrações similares às utilizadas neste trabalho. Os dados são apresentados nas Figuras 4.14 e 4.15.

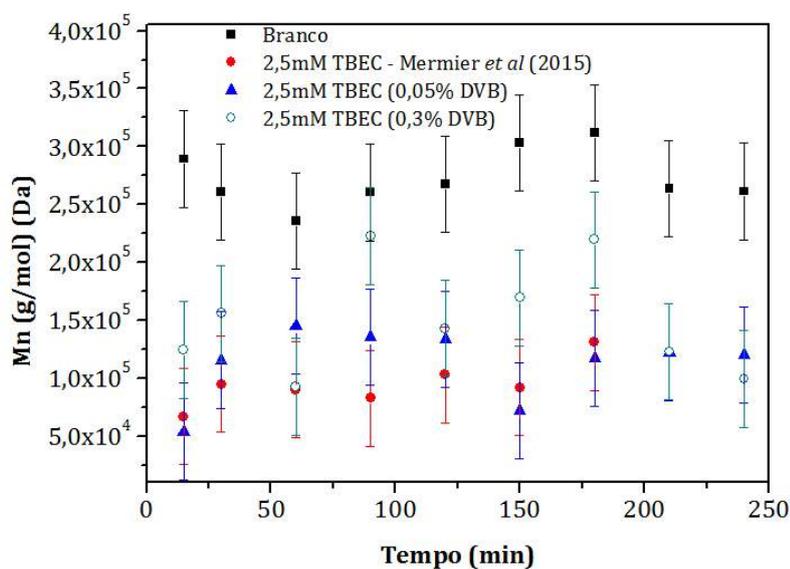


(a)

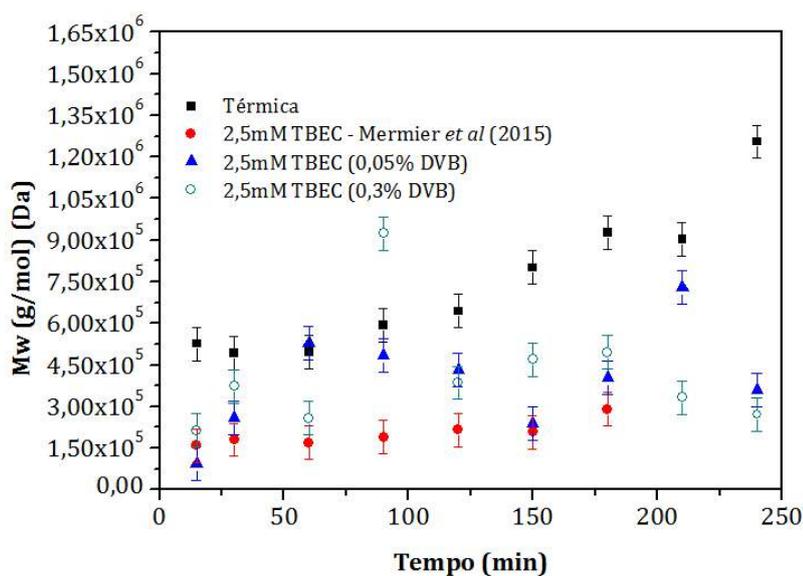


(b)

Figura 4.14: Comparação dos resultados das massas molares médias com dados de homopolimerização de estireno com concentração de TBEC de 1,2mM: 4.14a Média numérica; 4.14b Média Ponderal.



(a)



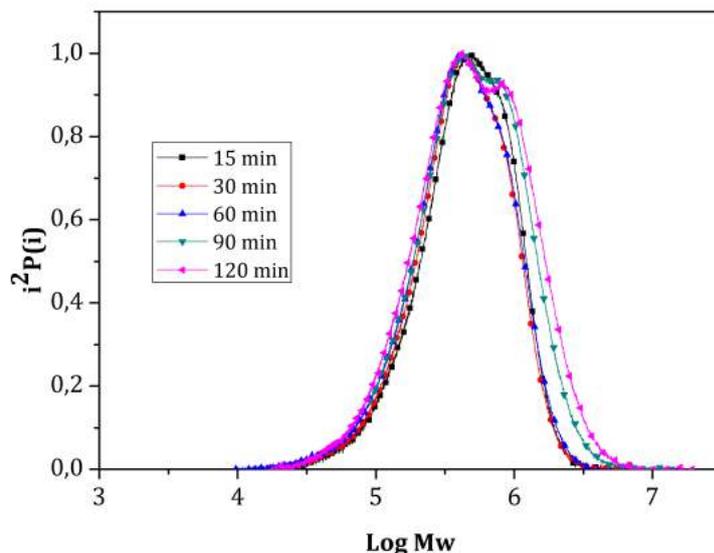
(b)

Figura 4.15: Comparação dos resultados das massas molares médias com dados de homopolimerização de estireno com concentração de TBEC de 2,5mM: 4.15a Média numérica; 4.15b Média Ponderal.

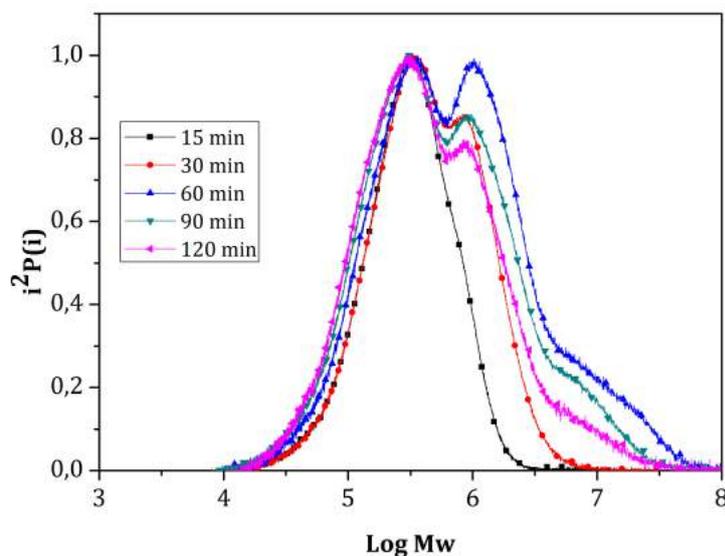
É possível observar que as massas molares obtidas em condições de baixa concentração de DVB são similares às massas molares obtidas por MERMIER *et al.* (2015), conforme esperado. Com o aumento das concentrações de DVB, as massas molares aumentam pelos motivos já discutidos anteriormente.

O resultados do sistema batelada fornecem, portanto, indícios de que perturbações nas concentrações de iniciador e DVB podem não afetar o aparecimento de

oscilações periódicas, já que influenciam pouco a evolução dinâmica da conversão. Além disso, os experimentos conduzidos em sistema contínuo devem ser realizados com tempos de residência médio de 60 a 120 minutos, em virtude das restrições operacionais na condução de experimentos com conversões superiores a 50% e tempos de reação demasiadamente longos. Por último, são apresentados os dados das distribuições de massas molares obtidas nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 .



(a)

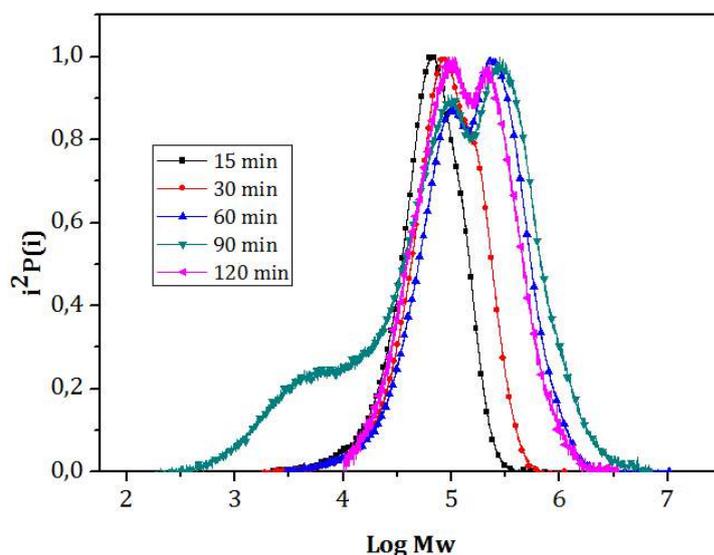


(b)

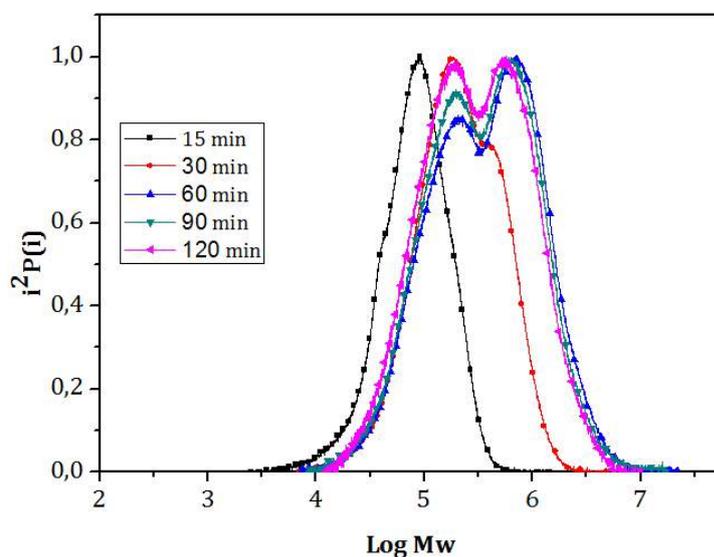
Figura 4.16: Distribuições de Massas Molares: 4.16a Branco; 4.16b Condição R5.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram a evolução temporal das distribuições, em que se observa que a adição do DVB torna as distribuições bimodais a partir de 1

h de reação. Conforme discutido por ODIAN (2004), distribuições de massa molar bimodais consistem numa mistura de distribuições que são suficientemente diferentes para serem detectadas na cromatografia de permeação em gel. A presença destas distribuições indica que podem existir diferentes espécies propagantes, como os dois tipos de meros e as cadeias dormentes, reincorporadas devido às duplas pendentes.



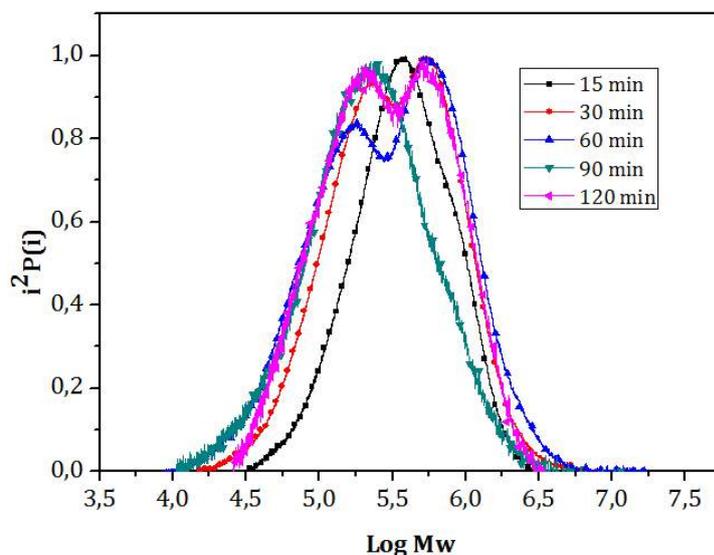
(a)



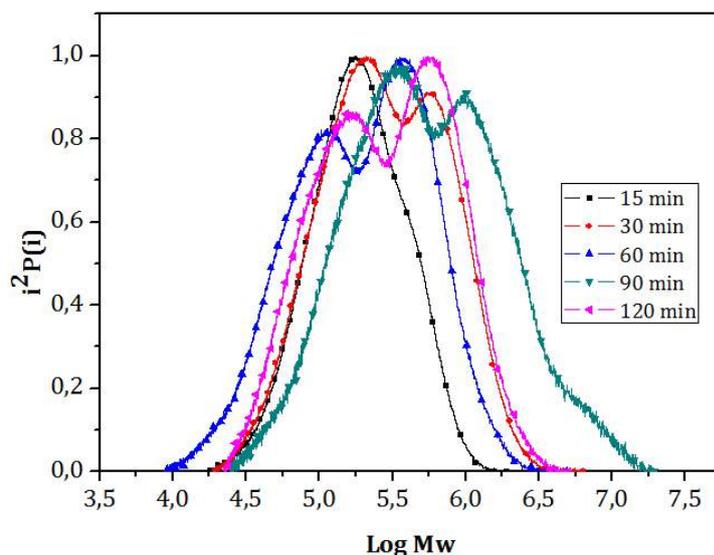
(b)

Figura 4.17: Distribuições de Massas Molares: 4.17a Condição R1; 4.17b Condição R2.

Sistemas de copolimerização que envolvem a formação de ligações cruzadas são exemplos bem conhecidos na literatura que podem resultar em distribuições de massa



(a)



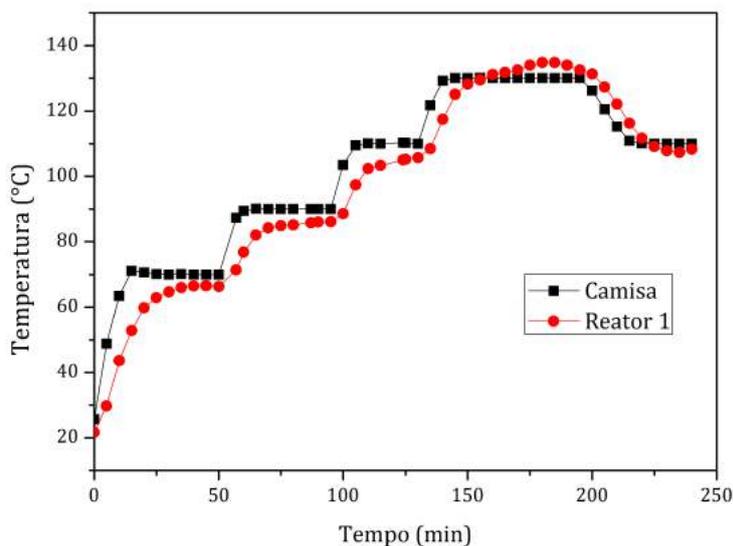
(b)

Figura 4.18: Distribuições de Massas Molares: 4.18a Condição R3; 4.18b Condição R4.

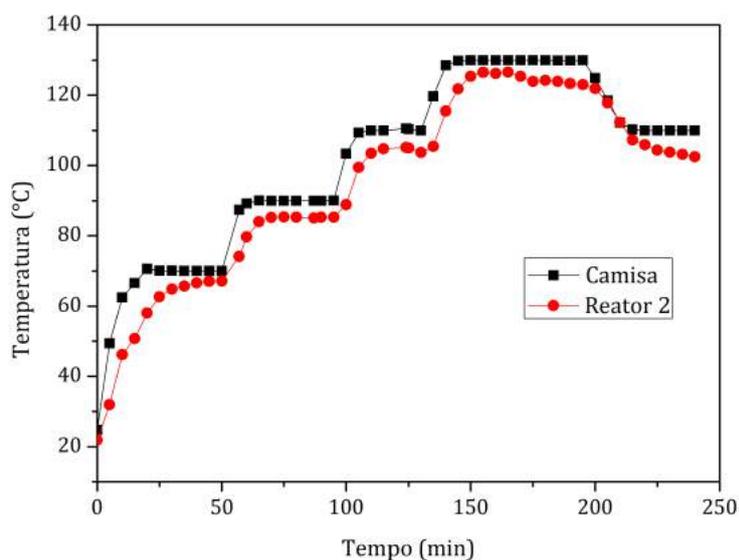
molar bimodais. No caso da copolimerização de estireno e divinilbenzeno, evidências experimentais de distribuições de massa molar bimodais foram reportadas por TOBITA *et al.* (2001) para reações produzidas em emulsão. Nesse caso, a segunda moda pode ser produzida pela formação de cadeias ramificadas, oriundas de reticulação, ou da mistura de polímeros de baixa massa molar formados no início da reação (por conta de iniciação com TBEC) e de polímeros de alta massa molar formados ao longo da reação (por conta do consumo do TBEC e iniciação térmica).

### 4.8.2 Ensaios de Dinâmica Térmica

A Figura 4.19 ilustra os resultados obtidos nos testes de avaliação da dinâmica térmica dos reatores, após as sucessivas perturbações degrau na camisa de aquecimento.



(a)

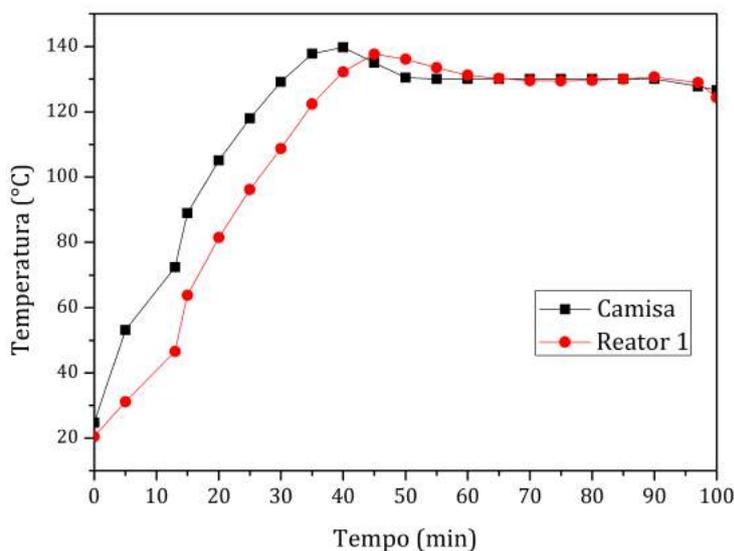


(b)

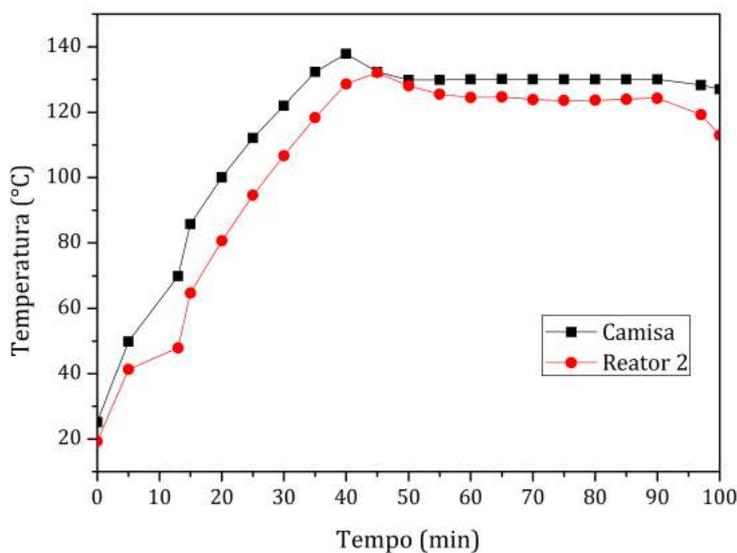
Figura 4.19: Testes de aquecimento e resfriamento com sucessivas perturbações do tipo degrau: 4.19a Reator 1; 4.19b Reator 2.

Conforme descrito na Seção 4.4, este ensaio consistiu na aplicação de sucessivas perturbações do tipo degrau gradativamente na temperatura do fluido durante a

etapa de aquecimento do reator. Quando a temperatura do reator atingiu a temperatura de reação ( $120^{\circ}\text{C}$ ), a temperatura de *set-point* do fluido na camisa foi alterada para  $110^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 4.20, são mostrados os resultados do segundo teste de aquecimento.



(a)

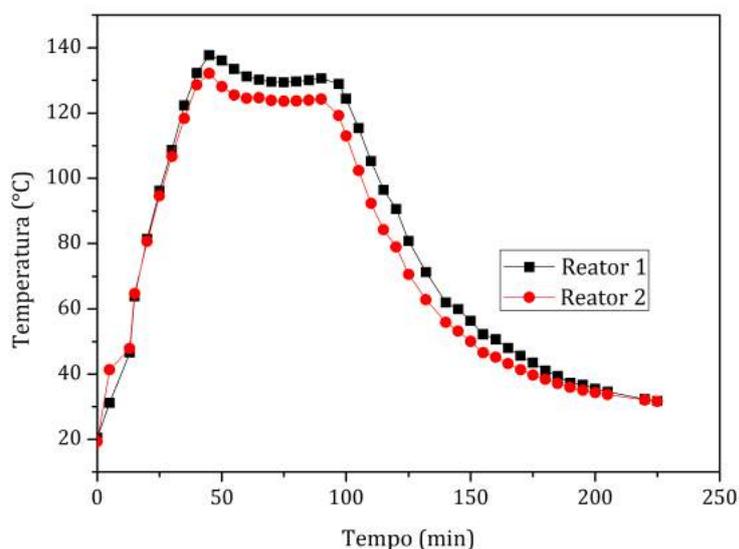


(b)

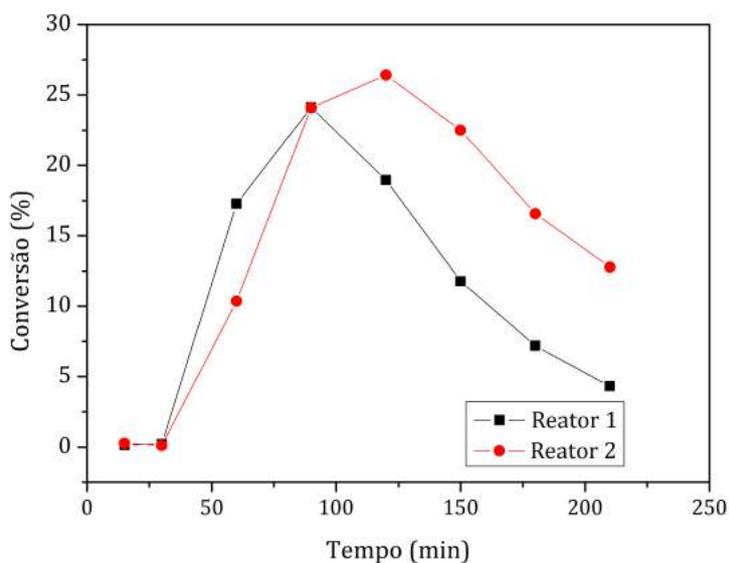
Figura 4.20: Teste de aquecimento com única perturbação do tipo degrau.

Conforme já descrito, neste teste a temperatura de *set-point* do banho foi mantida em  $130^{\circ}\text{C}$  até que os perfis de temperatura atingissem o estado estacionário. Em seguida, a circulação de fluido na camisa foi interrompida, de modo que a camisa passasse a operar em modo batelada. O objetivo consistiu em analisar se a perda

de calor para o meio ambiente também seria acentuada, mesmo com o isolamento térmico efetuado nos reatores. Os resultados são mostrados na Figura 4.21.



(a)



(b)

Figura 4.21: Perfis de temperatura e conversão no teste de perda de calor para o ambiente.

Em relação à Figura 4.19, os resultados mostram indícios de que o coeficiente de transferência de calor nos dois reatores é bastante elevado, uma vez que ambos os reatores apresentam resposta rápida a quaisquer perturbações efetuadas na camisa, observando-se que os gradientes de temperatura entre os reatores e as respectivas camisa são da ordem de  $1^{\circ}\text{C}$ , quando os reatores atingem o estado estacionário. Na

Figura 4.20, os perfis de temperatura da camisa e do reator são bem semelhantes, confirmando novamente as elevadas taxas de transferência de calor nos dois reatores.

Conforme pode ser observado na Figura 4.21, as taxas de transferência de calor para o meio ambiente também foram elevadas, de maneira que a suposta operação adiabática não pôde ser mantida, uma vez que os perfis de temperatura e conversão nos dois reatores apresentaram gradativa diminuição até extinção da reação no final do experimento. Enfim, os resultados mostram que é necessário modificar o sistema de aquecimento e isolamento do reator, para permitir o estudo do comportamento dinâmico complexo do sistema de forma apropriada.

Dessa forma, a capacidade para a transferência de calor parece ser muito maior que a taxa de geração de calor devida à reação de polimerização. Por isso, no estágio de desenvolvimento deste trabalho, não foi possível dar partida na unidade por meio de uma etapa de aquecimento até a temperatura de reação, seguida de uma etapa em que a camisa é mantida numa temperatura mais baixa e extrai calor do reator, conforme os resultados apresentados por TEYMOUR e RAY (1989) e PINTO (1991). Nos casos em que isso foi feito, a reação entrou em extinção, por conta de elevada capacidade de troca térmica do meio. Em particular, as elevadas taxas de transferência de calor constituem um aspecto limitante no que diz respeito à possibilidade de validação experimental de respostas oscilatórias por intermédio de mecanismos de realimentação térmica positiva, uma vez que a resposta do sistema é sempre estável nestas condições. É importante salientar que na unidade experimental utilizada por TEYMOUR e RAY (1989) e PINTO (1991), o aquecimento do reator era realizado com ar quente em uma câmara completamente isolada, de maneira que o coeficiente global de transferência de calor estimado era muito baixo, possibilitando a observação experimental de respostas oscilatórias.

### 4.8.3 Ensaios de Distribuição de Tempos de Residência

Nesta seção, os resultados obtidos no sistema contínuo para as reações consideradas na Tabela 4.3 são apresentados. As variâncias experimentais para as concentrações de octanol foram calculadas a partir das amostras obtidas em condições estacionárias e consideradas constantes durante toda a corrida experimental. São apresentados os dados para as conversões, temperaturas, massas molares e concentração de octanol ao longo do tempo. É importante salientar que em todos os experimentos, amostras foram retiradas 30 min antes das perturbações, em intervalos de 15 min. As análises de cromatografia gasosa também foram efetuadas para estas amostras. São apresentados inicialmente os dados de concentração normalizada de octanol para o experimento de perturbação degrau para os reatores contendo somente o solvente da reação (etilbenzeno), conforme mostrado na Figura 4.22.

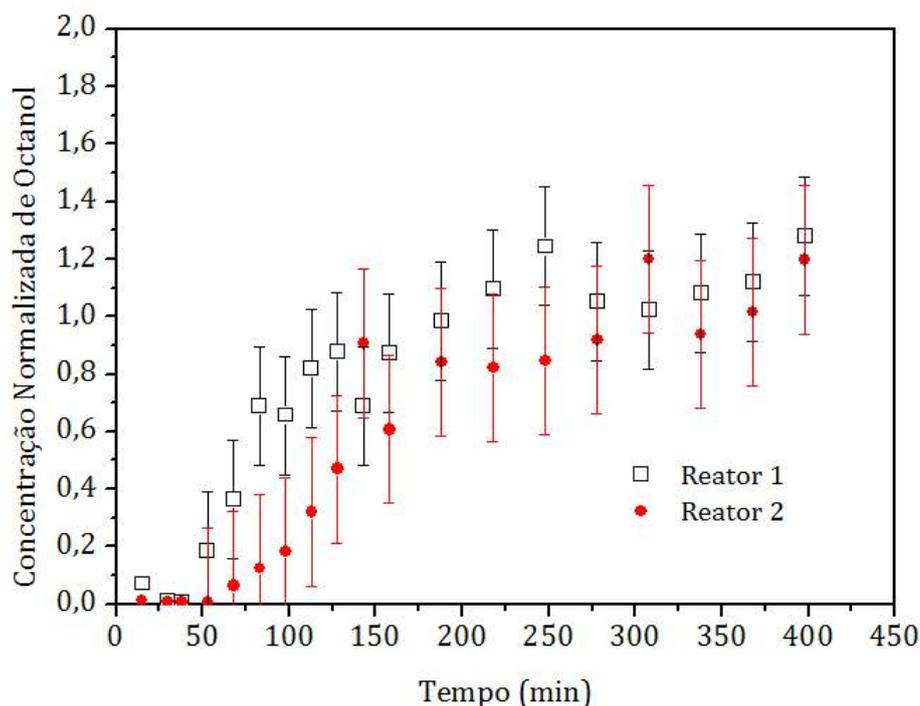
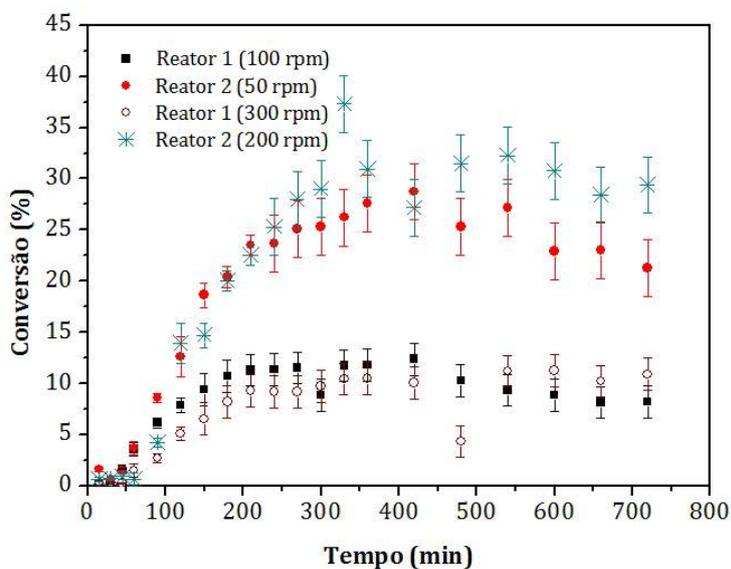


Figura 4.22: Resultados de concentração de octanol para o meio com solvente

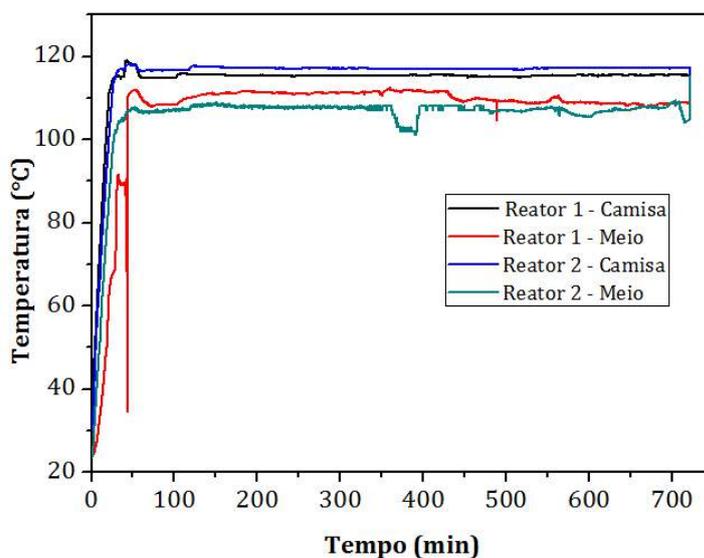
Estes dados representam o branco dos experimentos de distribuição de tempos de residência. Nesta condição, espera-se que os reatores apresentem comportamento muito próximo de tanques ideais sem reação. Em condições estacionárias, a concentração normalizada de octanol deverá ser igual a um, com baixas flutuações em torno deste valor. A partir dos resultados apresentados na Figura 4.22, observou-se o comportamento ideal esperado para dois tanques de mistura: dinâmica de primeira ordem para o primeiro reator, e dinâmica de segunda ordem para o segundo reator. O estado estacionário foi observado para ambos os reatores. Estes dados serão utilizados posteriormente para a estimação dos tempos de residência médio dos reatores.

Na Figura 4.23a são apresentados os resultados para as conversões dos dois reatores na temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$  e diferentes taxas de agitação. A caracterização formal das variâncias das conversões e massas molares nas reações em sistema contínuo ocasionaria uma demanda excessiva de experimentos e análises. Portanto, no caso das conversões, somente réplicas das amostras retiradas na primeira hora de reação e do estado estacionário em um dos experimentos efetuados foram analisadas, uma vez que a variância das amostras a baixas conversões é menor. No caso das massas molares, por sua vez, as variâncias foram admitidas iguais às obtidas nos ensaios em batelada. Na Figura 4.23b apresentam-se os perfis típicos de temperatura, ilustrando o comportamento isotérmico do sistema, em virtude das elevadas taxas de

transferência de calor.



(a)

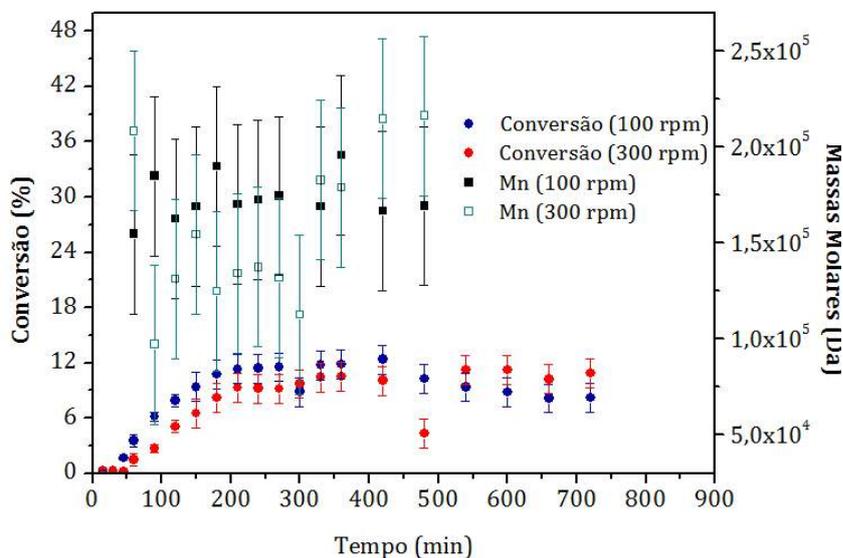


(b)

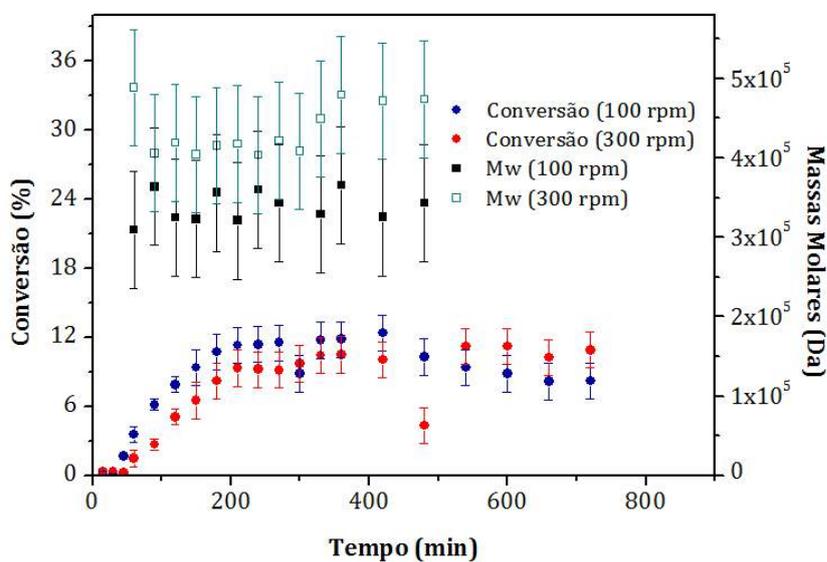
Figura 4.23: Resultados para reação em sistema contínuo na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.23a Conversões; 4.23b Temperaturas.

A partir dos resultados da Figura 4.23a, observa-se que na condição de 110 °C, as conversões do primeiro reator são praticamente equivalentes no estado estacionário. Em relação à dinâmica inicial, observa-se algum grau de antecipação na condição de baixa agitação. Quanto ao segundo reator, observa-se que, quando se diminui a agitação, as conversões nos tempos finais de reação diminuem, quando comparadas com os valores obtidos na reação efetuada com alta agitação. O mesmo

comportamento também ocorre no primeiro reator. Estes resultados sugerem alguma modificação na fluidodinâmica do sistema, como a formação de zonas mortas, por exemplo. Na Figura 4.24 são apresentados os dados de massas molares para o primeiro reator na temperatura de 110 °C e diferentes taxas de agitação.



(a)

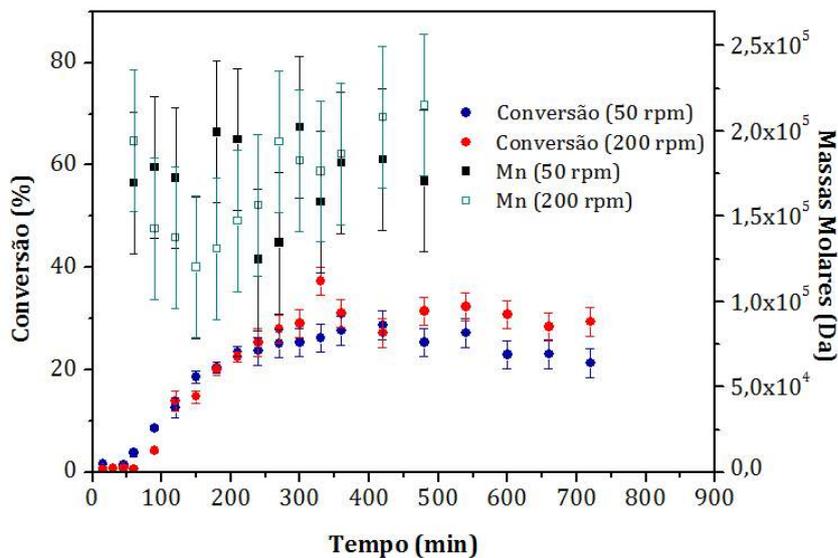


(b)

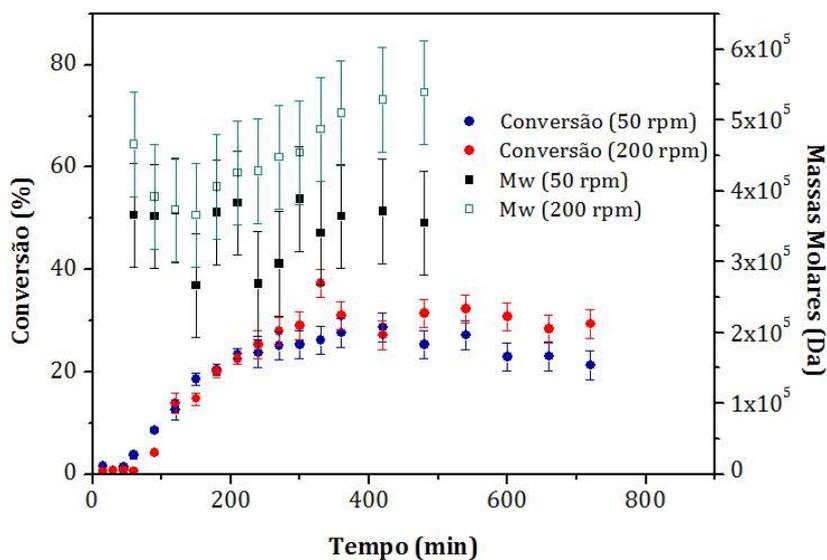
Figura 4.24: Resultados para as massas molares do primeiro reator na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.24a  $\bar{M}_n$ ; 4.24b  $\bar{M}_w$ .

Em relação aos resultados da Figura 4.24a, é possível afirmar que a taxa de agitação influencia principalmente os dados de massa molar numérica na temperatura de 110 °C. Apesar dos erros experimentais se interceptarem, a massa molar

numérica no início da reação é maior na condição de baixa de agitação e se torna mais baixa nos tempos finais de reação. Estes resultados corroboram os resultados de conversão, em que o mesmo comportamento foi obtido. Em particular, os dados de  $\overline{M}_n$  tendem a ser mais sensíveis no início da reação, quando o crescimento de moléculas com baixo tamanho de cadeia é predominante. Na Figura 4.25 são apresentados os dados de massas molares para o segundo reator.



(a)

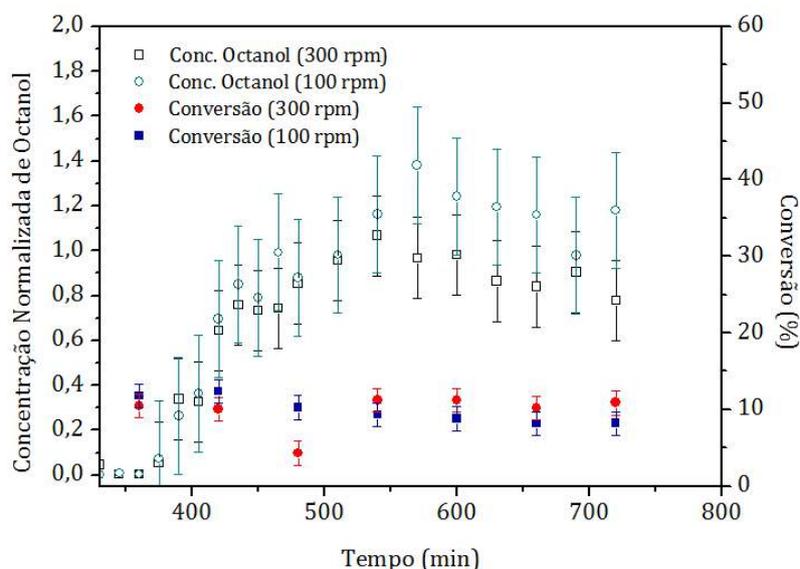


(b)

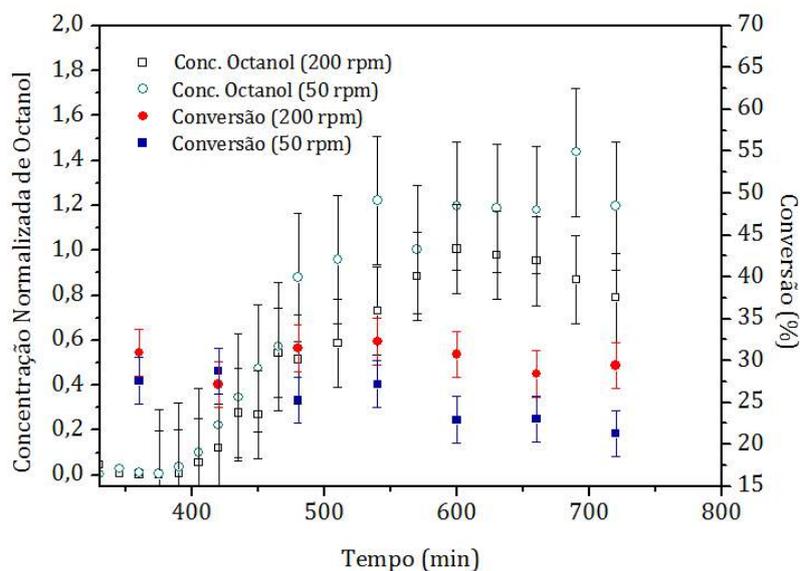
Figura 4.25: Resultados para as massas molares do segundo reator na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.25a  $\overline{M}_n$ ; 4.25b  $\overline{M}_w$ .

No segundo reator, as diferenças nas massas molares são observadas somente nos

tempos finais de reação, principalmente para o  $\overline{M}_w$ . Em particular, os dados de  $\overline{M}_w$  são mais sensíveis no final da reação, quando o crescimento de moléculas com elevado tamanho de cadeia é predominante. Estes dados corroboram novamente os dados de conversão, que apresentam trajetórias dinâmicas iniciais sobrepostas. Na Figura 4.26 são apresentados os resultados para a concentração de octanol nas reações conduzidas em temperatura de 110 °C e com diferentes taxas de agitação.



(a)



(b)

Figura 4.26: Resultados para a concentração de octanol em sistema contínuo na temperatura de 110 °C para diferentes taxas de agitação: 4.26a Reator 1; 4.26b Reator 2.

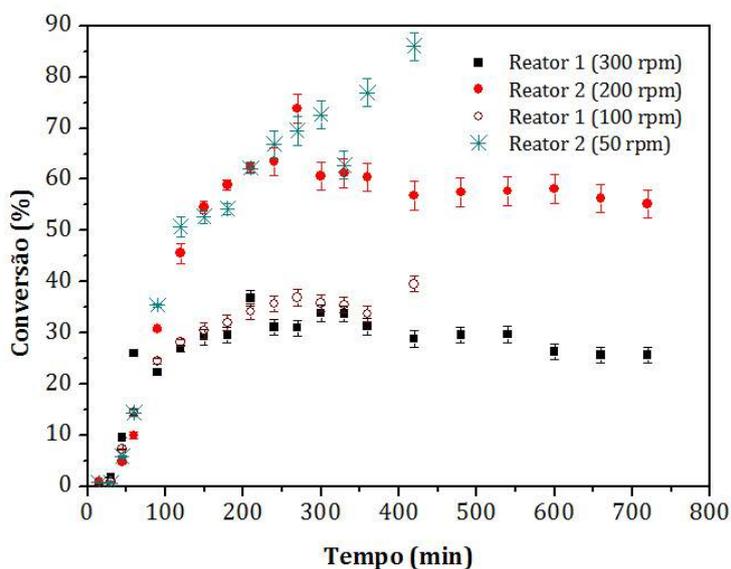
Com base nos resultados da Figura 4.26, embora o erro experimental para as concentrações de octanol se interceptem, observa-se uma tendência de aumento da concentração do traçador com a diminuição da taxa de agitação. Na verdade, estes resultados mostram que as distribuições de tempos de residência estão distantes do comportamento esperado para reatores ideais. Os resultados de conversão foram apresentados simultaneamente para facilitar a compreensão. Conforme já discutido, com a diminuição da taxa de agitação, a conversão da reação é afetada, apresentando uma tendência de diminuição nos tempos finais. Tal diminuição pode estar associada a efeitos de mistura, como a diminuição do volume reacional efetivo, devido à formação de zonas mortas. Como o octanol não interage com o meio, a diminuição do volume reacional ocasiona um aumento na concentração aparente do octanol na saída dos reatores.

Na Figura 4.27 são apresentados os resultados obtidos para as reações efetuadas na temperatura de 130 °C. Na Figura 4.27a são mostrados os perfis de conversão obtidos nas reações efetuadas a 130 °C e diferentes taxas de reação. Nestes resultados, fica evidente a influência deste parâmetro no comportamento dinâmico desta classe de reatores. Em condições de baixa agitação, o segundo reator apresentou perda de controle, com o aparecimento de um estado estacionário associado a níveis de conversão muito altos, em que a operação do sistema tornou-se impraticável. Este fenômeno é bem conhecido na literatura de reatores contínuos de polimerização e está associado a fenômenos de ignição e extinção da taxa de polimerização. Todavia, este fenômeno tem sido geralmente associado a efeitos difusivos na cinética de polimerização, como o efeito gel, ou aos mecanismos de realimentação térmica positiva, relacionados com a diminuição da capacidade de resfriamento do sistema e às incrustações de polímero na camisa de resfriamento, por exemplo. No entanto, conforme pode ser visto na Figura 4.27b, os perfis de temperatura de reação mostram que o sistema apresentou comportamento isotérmico. Portanto, a instabilidade observada para essa corrida experimental está associada ao grau de mistura do sistema

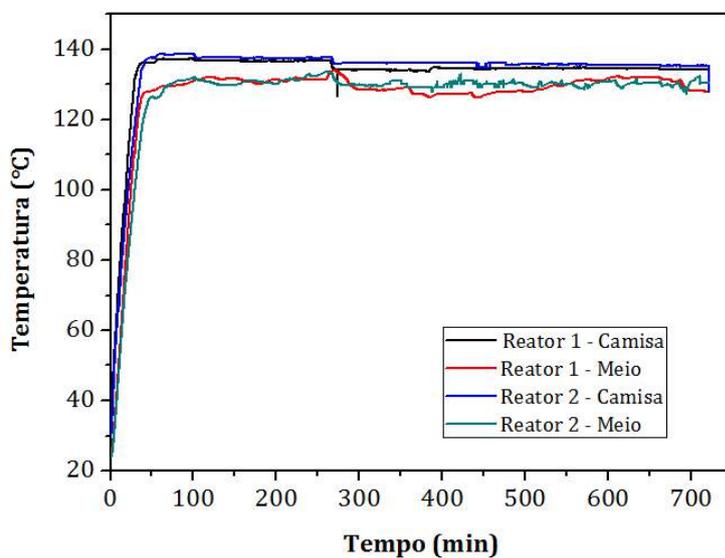
Ao contrário das reações efetuadas na temperatura de 110 °C, em que a diminuição da taxa de agitação causou a diminuição na conversão, as reações efetuadas a 130 °C nas mesmas condições de agitação apresentaram maiores conversões, quando a taxa de agitação foi diminuída. Novamente, essas observações parecem estar associadas ao comportamento fluidodinâmico do sistema. Neste caso, é possível que em condições de baixa agitação, os tempos característicos de residência nos reatores (sobretudo o segundo reator) aumentem demasiadamente, devido aos efeitos de atraso na mistura.

Além disso, é possível que nestas condições de maior temperatura e tempos de residência longos, as reações de reticulação associadas à presença do DVB sejam favorecidas. Como consequência, o aumento da densidade de ligações cruzadas pode

acentuar os efeitos de contração do volume efetivo do reator. Conforme já discutido, a contração volumétrica também constitui um mecanismo de realimentação positiva, sendo também um fator responsável pelo aparecimento de instabilidades dinâmicas em reatores contínuos de polimerização.



(a)

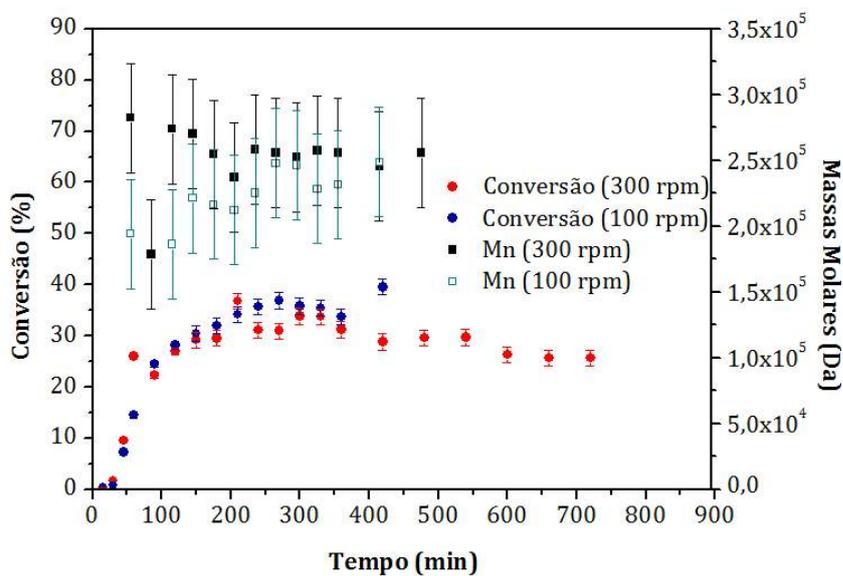


(b)

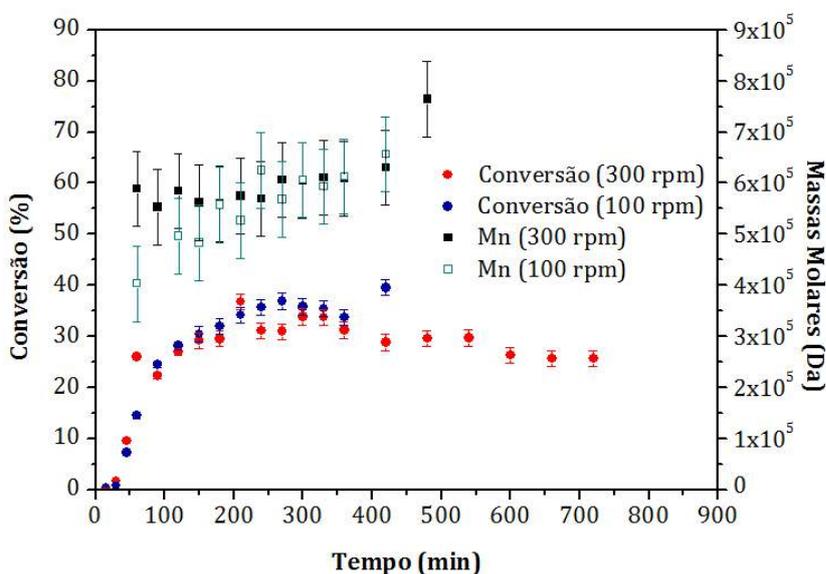
Figura 4.27: Resultados para reação em sistema contínuo na temperatura de 130 °C para diferentes taxas de agitação: 4.27a Conversões; 4.27b Temperaturas.

Os dados de massas molares do primeiro reator na temperatura de 130 °C e diferentes taxas de agitação são apresentados na Figura 4.28. Em relação a estes resultados, é possível afirmar que a taxa de agitação pouco influencia os dados

de massa molar do primeiro reator, com base no erro experimental considerado. Estes resultados corroboram os dados de conversão do primeiro reator, em que é possível notar que os perfis dinâmicos não diferem muito quando a taxa de agitação é modificada.



(a)

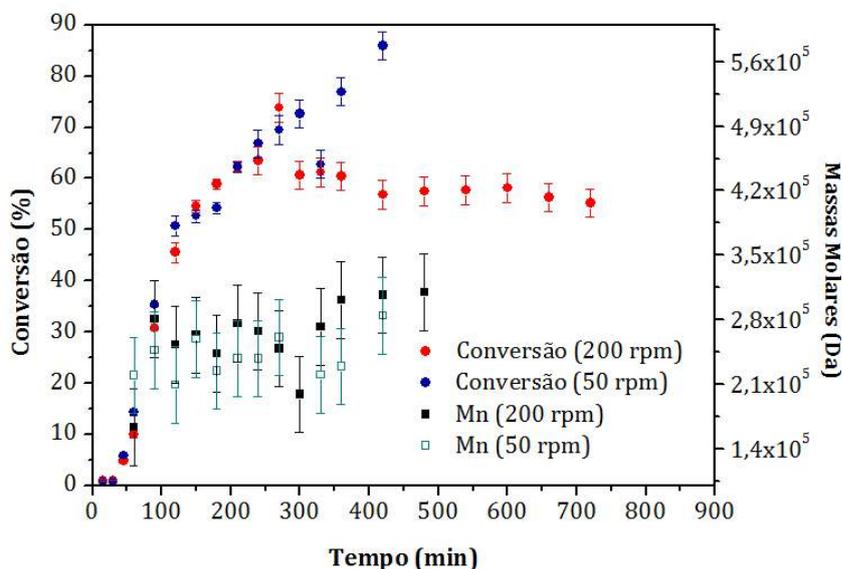


(b)

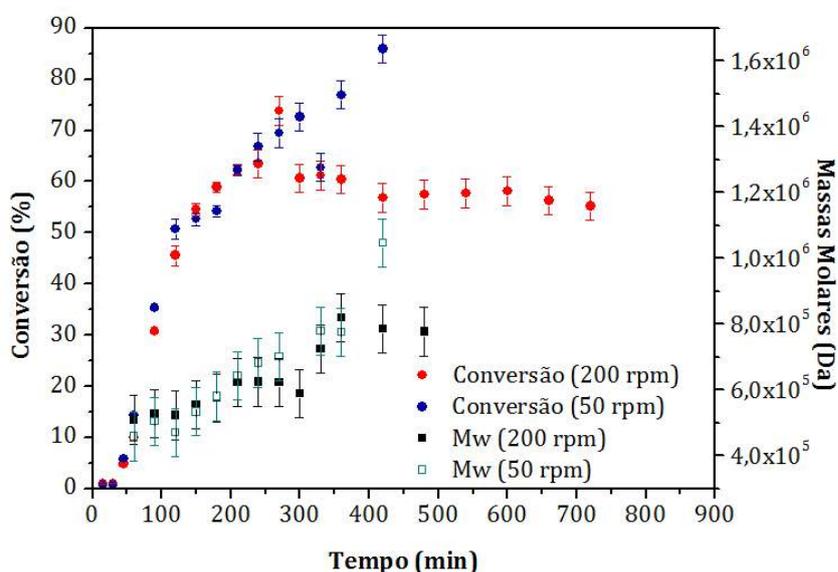
Figura 4.28: Resultados para as massas molares do primeiro reator na temperatura de 130 °C para diferentes taxas de agitação: 4.28a  $\bar{M}_n$ ; 4.28b  $\bar{M}_w$ .

Na Figura 4.29 são apresentados os dados de massa molar para o segundo reator para diferentes taxas de agitação. Sobre os dados de massa molar do segundo reator, é possível afirmar que o  $\bar{M}_w$  na condição de baixa agitação aumenta bastante,

confirmando os dados de conversão. Os aumentos abruptos observados nas massas molares (sobretudo no  $\overline{M}_w$ ) nas reações efetuadas a 130 °C podem estar associados às distribuições de tempos de residência ou a efeitos de reticulação (ou ambos).



(a)

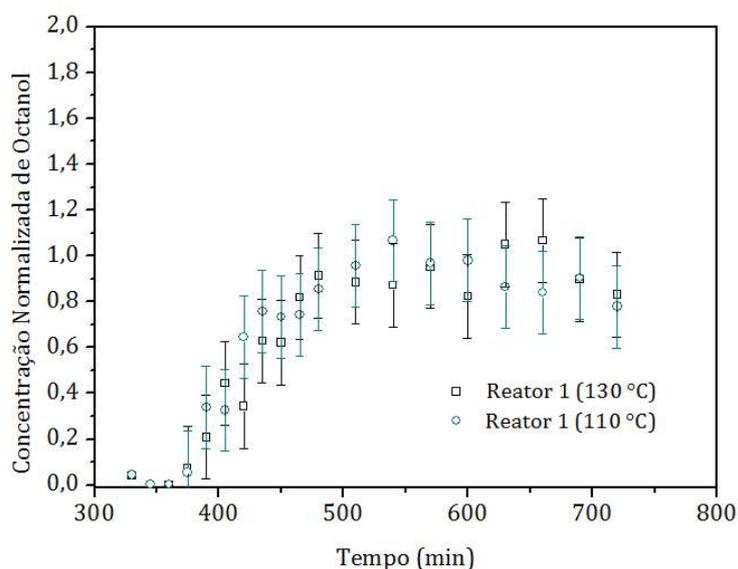


(b)

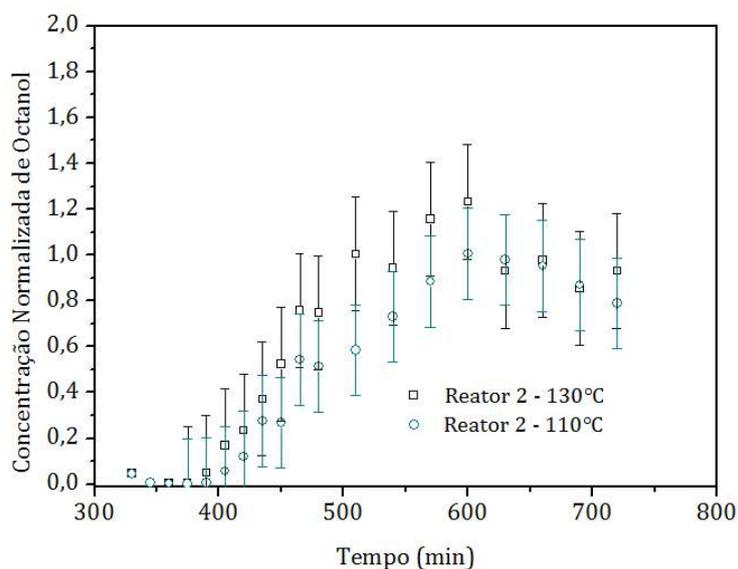
Figura 4.29: Resultados para as massas molares do segundo reator na temperatura de 130 °C para diferentes taxas de agitação: 4.29a  $\overline{M}_n$ ; 4.29b  $\overline{M}_w$ .

Como a reação a 130 °C e com baixa agitação resultou em perda de controle logo após a perturbação com o traçador ter sido efetuada, não foi possível obter os dados de concentração de octanol para este experimento. Na Figura 4.30 são apresentados os resultados comparativos para a concentração de octanol para as reações conduzi-

das nas temperatura de 110 °C e 130 °C com elevada agitação. Em relação aos dados da Figura 4.30, é possível afirmar que as distribuições de tempos de residência para o primeiro reator nas duas temperaturas de polimerização e com elevada taxa de agitação são equivalentes, levando-se em consideração o erro experimental admitido.



(a)

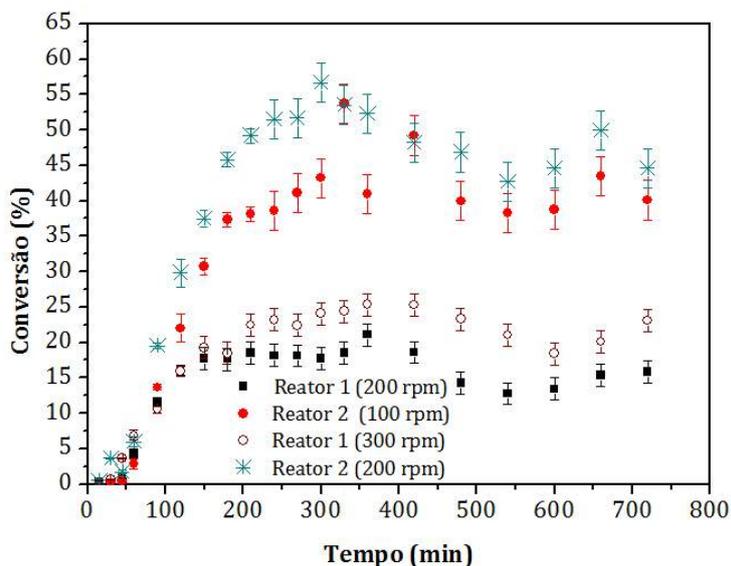


(b)

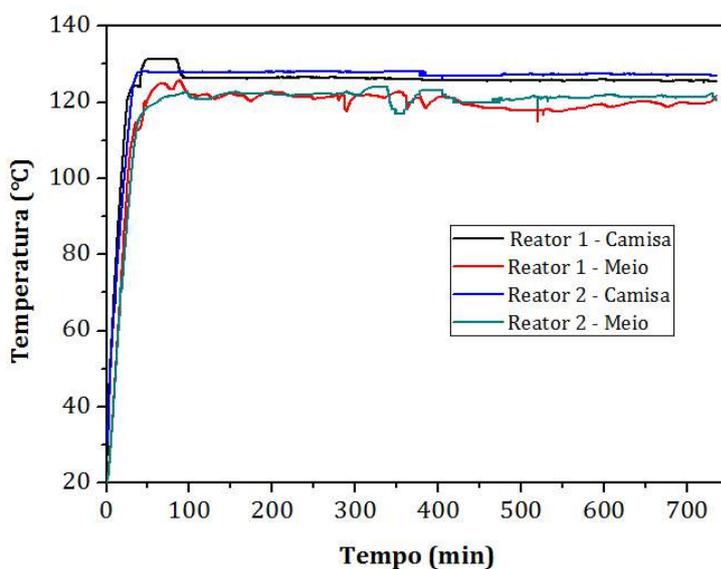
Figura 4.30: Resultados para a concentração de octanol em sistema contínuo nas temperaturas de 130 °C e 110 °C e elevada taxa de agitação: 4.30a Reator 1; 4.30b Reator 2.

No caso do segundo reator, as curvas de concentração de octanol a 130 °C e com elevada agitação sugerem algum efeito de antecipação da mistura, quando compa-

radas com as curvas obtidas na reação de polimerização conduzida a 110 °C e com igual condição de agitação. Na Figura 4.31 são apresentados os perfis de conversão e temperaturas para as reações realizadas na temperatura de 120 °C. Os resultados da Figura 4.31 sugerem a ocorrência de comportamento oscilatório nos dados de conversão dos dois reatores quando se diminuir a taxa de agitação.



(a)

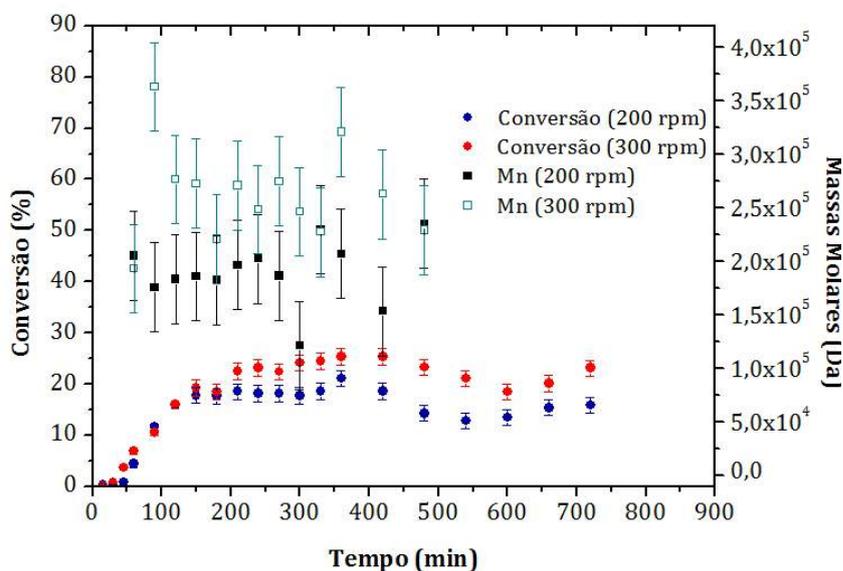


(b)

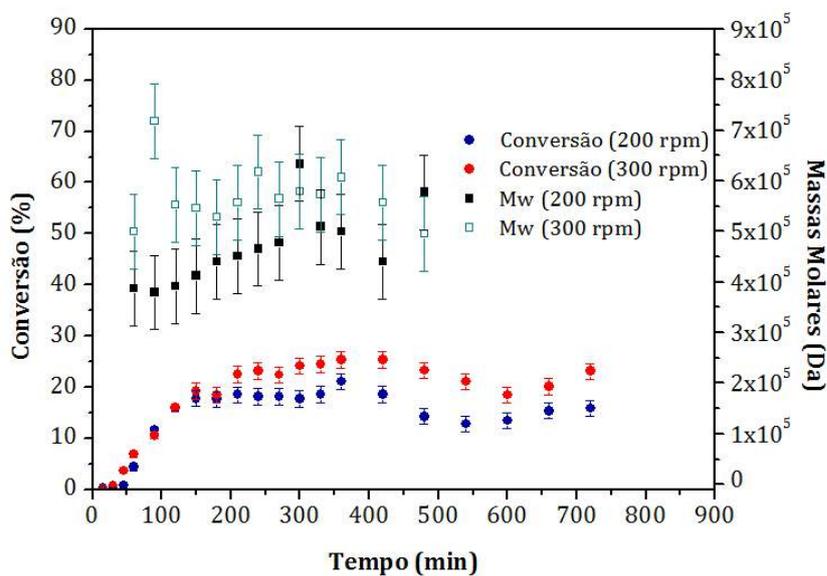
Figura 4.31: Resultados para reação em sistema contínuo na temperatura de 120 °C para diferentes taxas de agitação: 4.31a Conversões; 4.31b Temperaturas.

Todavia, tempos maiores de experimento seriam necessários para ser possível afirmar se estas oscilações são auto-sustentadas ou não. É interessante notar que,

assim como observado com os dados da reação efetuada na temperatura de 110 °C, a conversão do sistema foi maior quando a taxa de agitação foi aumentada. Os dados de massa molar para o primeiro reator na temperatura de 120 °C são mostrados na Figura 4.32.



(a)

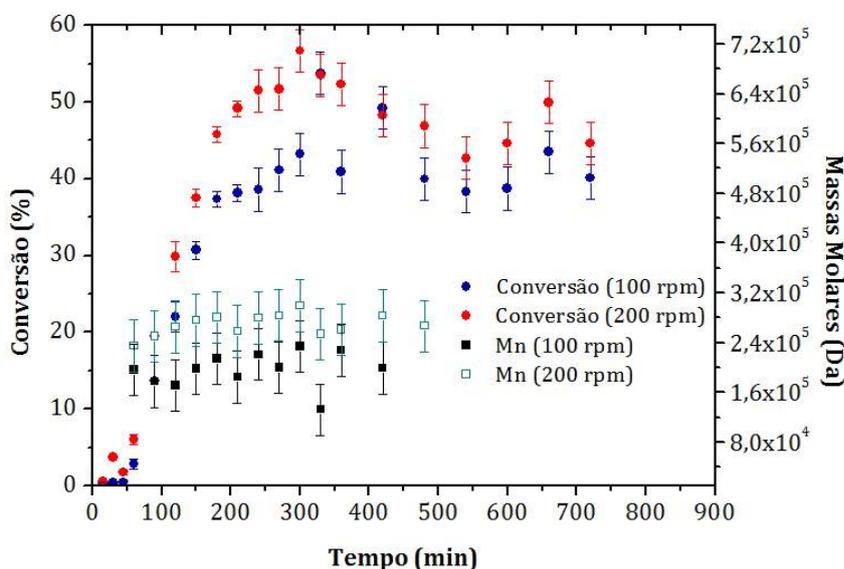


(b)

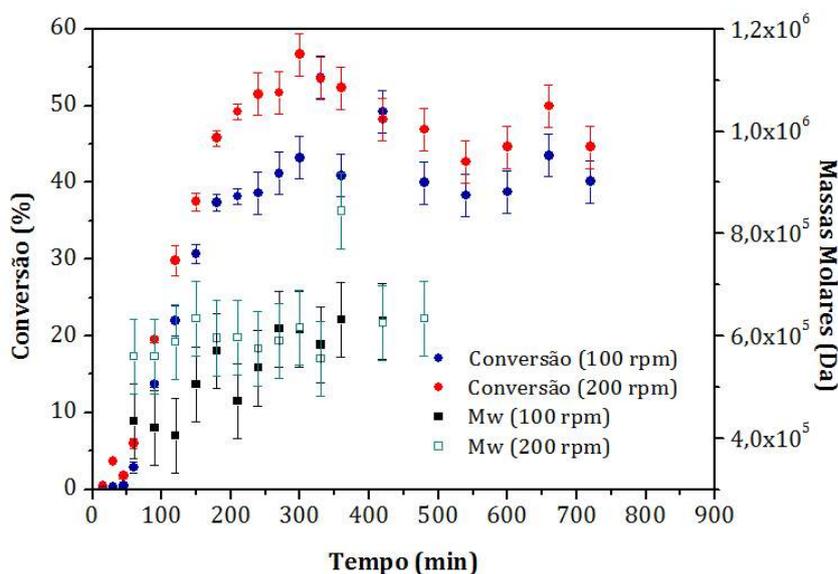
Figura 4.32: Resultados para as massas molares do primeiro reator na temperatura de 120 °C para diferentes taxas de agitação: 4.32a  $\bar{M}_n$ ; 4.32b  $\bar{M}_w$ .

Nos dados de massa molar do primeiro reator fica bastante evidente a influência da taxa de agitação. Em particular, do mesmo modo que a conversão, as massas molares na condição de elevada agitação são maiores. Os dados de massas molares

para o segundo reator, por sua vez, são apresentados na Figura 4.33. Em relação aos dados do segundo reator, há alguma evidência de aumento nos dados de  $\overline{M}_n$  na dinâmica inicial, em que as diferenças entre os perfis de conversão para as distintas taxas de agitação são mais significativos.



(a)



(b)

Figura 4.33: Resultados para as massas molares do segundo reator na temperatura de  $120^\circ\text{C}$  para diferentes taxas de agitação: 4.33a  $\overline{M}_n$ ; 4.33b  $\overline{M}_w$ .

Novamente, como os perfis de temperatura indicam que as reações foram efetuadas em condições praticamente isotérmicas, as diferenças observadas nos perfis de conversão devem ser atribuídas à mistura do sistema. Na literatura, alguns

trabalhos observaram experimentalmente o aparecimento de múltiplos estados estacionários em polimerizações de MMA em condições isotérmicas (HAMER e RAY, 1981; SCHMIDT e RAY, 1981). Nestes trabalhos, o aparecimento destas instabilidades foi associado ao efeito gel. Oscilações periódicas também foram reportadas experimentalmente por TEYMOUR e RAY (1992a) e PINTO e RAY (1995) em polimerizações do acetato de vinila; porém, em condições não-isotérmicas. Nestes trabalhos, o aparecimento de instabilidades dinâmicas foi associado às limitações na capacidade de resfriamento do reator. Levando-se em conta a literatura consultada, é a primeira vez que evidências de oscilações são reportadas experimentalmente para reações de polimerização em condições isotérmicas e associadas aos efeitos de mistura. Os intervalos de confiança dos dados experimentais de conversão permitem afirmar que o estado estacionário não foi alcançado nestes experimentos.

## 4.9 Comentários Finais

Foram apresentados neste capítulo a unidade experimental, equipamentos, procedimentos e as técnicas de operação do processo que foram utilizadas para obtenção dos resultados experimentais apresentados no presente trabalho. Em particular, os resultados do sistema conduzido em batelada são necessários para a validação do modelo cinético que será proposto no próximo capítulo. Além dos dados de conversão, as informações acerca das massas molares do polímero formado também serão utilizadas para análise da influência do DVB na copolimerização com o estireno, principalmente em virtude deste comonômero atuar como promotor de ligações cruzadas, aumentando as massas molares, conforme confirmam os resultados apresentados.

Os testes preliminares de dinâmica térmica são importantes para a validação do modelo de transferência de calor no reator. Embora o coeficiente global de transferência de calor não tenha sido estimado, os resultados preliminares indicam que as taxas de transferência de calor são elevadas, em virtude da resposta rápida do sistema às perturbações efetuadas. É importante salientar que, para que respostas instáveis possam ser observadas experimentalmente por mecanismos de realimentação térmica, ajustes deverão ser feitos na unidade para a diminuição da troca térmica. Como sugestões, as modificações naturais da unidade apontam para a troca do fluido de troca térmica ou a diminuição da vazão de circulação do fluido, uma vez que o tempo de residência médio na camisa é da ordem de 17 segundos, muito menor que o tempo de residência médio do reator, que é da ordem de 1 hora.

Por último, os resultados obtidos para as distribuições de tempos de residência em testes de injeção de traçador com perturbação do tipo degrau mostram que a macromistura está distante do comportamento esperado para reatores ideais, sendo

este um fator de suma importância para a compreensão adequada do comportamento dinâmico destes reatores. Esses resultados indicam que a modelagem apresentada para as distribuições de tempos de residência no Capítulo 3 deverão ser aprimoradas. O caminho natural é a utilização de modelos empíricos, como os do tipo tanques em série, para representar a macromistura, de maneira que os perfis dinâmicos para a concentração de traçador possam ser preditos de forma adequada pelo modelo.

Os dados de concentração de traçador, conversão e massas molares adquiridos deverão ser utilizados em conjunto com o modelo matemático a ser proposto, para que se possam efetuar as estimativas dos parâmetros associados à mistura dos reatores e auxiliar na interpretação dos efeitos associados.

# Capítulo 5

## Análise da Cinética de Copolimerização de Estireno e Divinilbenzeno em Solução

*“It is by logic we prove, it is by intuition that we invent.”*

Jules Henri Poincaré

**Resumo:** Neste capítulo apresenta-se o modelo cinético proposto e que foi utilizado para a estimativa de alguns parâmetros cinéticos necessários para a descrição da reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno em solução, a partir dos dados experimentais obtidos no sistema conduzido em batelada. Em particular, observa-se que os dados da cinética de copolimerização são influenciados por dois efeitos: transferência de cadeia para possíveis impurezas presentes no divinilbenzeno e reincorporação de cadeias dormentes, devido à presença do divinilbenzeno.

### 5.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é a validação do modelo cinético para a copolimerização de estireno e divinilbenzeno em solução. O modelo cinético será validado a partir dos dados de conversão e massas molares médias obtidos em sistema batelada. Os procedimentos de estimação de parâmetros serão utilizadas para determinação dos limites de confiança e significância estatística dos parâmetros, conforme descrito por SCHWAAB e PINTO (2007).

As reações de copolimerização/ligação cruzada ocorrem quando um monômero (com uma ligação dupla), neste caso o estireno, reage com outro monômero, como o divinilbenzeno, que possui duas ligações duplas (MIKOS *et al.*, 1986). Neste caso,

o divinilbenzeno atua como comonômero e como agente de reticulação. O ponto de gel, que corresponde à formação de um número suficientemente grande de ligações cruzadas, depende das reatividades relativas dos grupos funcionais vinila presentes no DVB e da razão inicial entre os dois monômeros. As reações de ligação cruzada ou *crosslinking* podem ser inter ou intramolecular, conforme mostrado na Figura 5.1. As reações de ligação cruzada intermoleculares ocorrem quando o radical de uma cadeia ativa se une a uma cadeia dormente, por meio do grupamento vinílico não reagido no polímero dormente. O segundo caso, por sua vez, ocorre quando o radical da cadeia polimérica ativa se une na mesma cadeia por uma dupla ligação não reagida (AGUIAR, 2013).

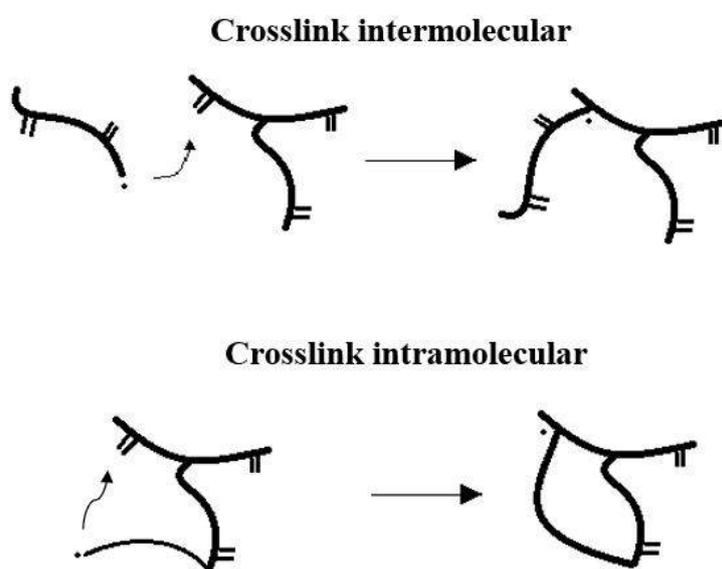


Figura 5.1: Esquema de reações de ligação cruzada inter e intramoleculares. Adaptado de AGUIAR (2013)

Antes do ponto de gel, a viscosidade da solução polimérica aumenta devido à formação das cadeias poliméricas ramificadas, que podem magnificar a importância do efeito gel. Após o ponto de gel, o monômero residual causa o inchamento da rede polimérica e a polimerização continua dentro do polímero reticulado. Este material reticulado, conhecido como gel, é insolúvel em todos os solventes mesmo em elevadas temperaturas. Na verdade, o gel corresponde à formação de um rede polimérica elevada, em que as cadeias estão unidas umas às outras, constituindo moléculas macroscópicas. A porção do polímero que permanece solúvel nos solventes é denominada fração sol. Com o avanço da reação após o ponto gel, observa-se uma mudança física abrupta no meio reacional, com a formação de polímero com viscosidade infinita, como discutido por AGUIAR (2013).

Os primeiros trabalhos sobre a cinética de copolimerização e reticulação para o estireno e DVB incluem os trabalhos de MIKOS *et al.* (1986, 1987). Alguns trabalhos

importantes sobre a investigação da cinética de copolimerização de estireno/DVB antes do ponto gel são atribuídos a HILD e OKASHA (1985a,b). Em particular, no início da copolimerização as macromoléculas formadas são lineares ou com pouca ramificação, exibindo ligações duplas pendentes decorrentes da incorporação do DVB nas cadeias em crescimento. Com o avanço da reação, a probabilidade de ramificação aumenta. Na proximidade do ponto de gel, aglomerados de macromoléculas com tamanho de cadeia muito elevado são formados, resultando em aumento abrupto na massa molar ponderal.

A investigação da cinética de copolimerização no período após a formação de gel é uma tarefa complexa e ainda não é completamente compreendida na literatura aberta. Conforme discutido por HILD *et al.* (1985), quando o ponto de gel ocorre, uma proporção elevada das macromoléculas presentes no meio reacional ainda não está conectada à rede formada. As duplas ligações associadas a estas macromoléculas são pontos potenciais de reticulação. Isto explica por que a massa molar ponderal da fração sol do polímero diminui, quando a conversão aumenta.

Vários trabalhos publicados na literatura buscaram propor modelos para descrever a cinética de copolimerização após a formação de gel em reações de radicais livres. Em geral, os trabalhos publicados buscaram o melhor desenvolvimento de propriedades importantes, como as massas molares da fração sol, o tempo de formação do gel e a fração de gel/sol. Algumas das abordagens propostas incluem modelos estocásticos e simulações de Monte Carlo, como pode ser visto em TOBITA e HAMIELEC (1989) e TOBITA (1995, 1993). Outras abordagens propõem a descrição das distribuições de densidade de ligações cruzadas a partir de modelos estocásticos e métodos de constantes de taxa pseudo-cinéticos, conforme pode ser visto em ZHU e HAMIELEC (1992, 1993).

Outros trabalhos que merecem destaque incluem a abordagem proposta por TEYMOUR e CAMPBELL (1994), baseado no uso da técnica de fracionamento numérico, que consiste em dividir a população de cadeias poliméricas em classes de distribuições com similar estrutura e tamanho. A modelagem da copolimerização de estireno/DVB nos períodos antes e depois da formação do gel também tem sido realizada com o uso de funções geratrizes, pela abordagem do balanço populacional e por fracionamento numérico, conforme pode ser observado nos trabalhos de COSTA e DIAS (2003), GONÇALVES *et al.* (2011) e AGUIAR *et al.* (2014).

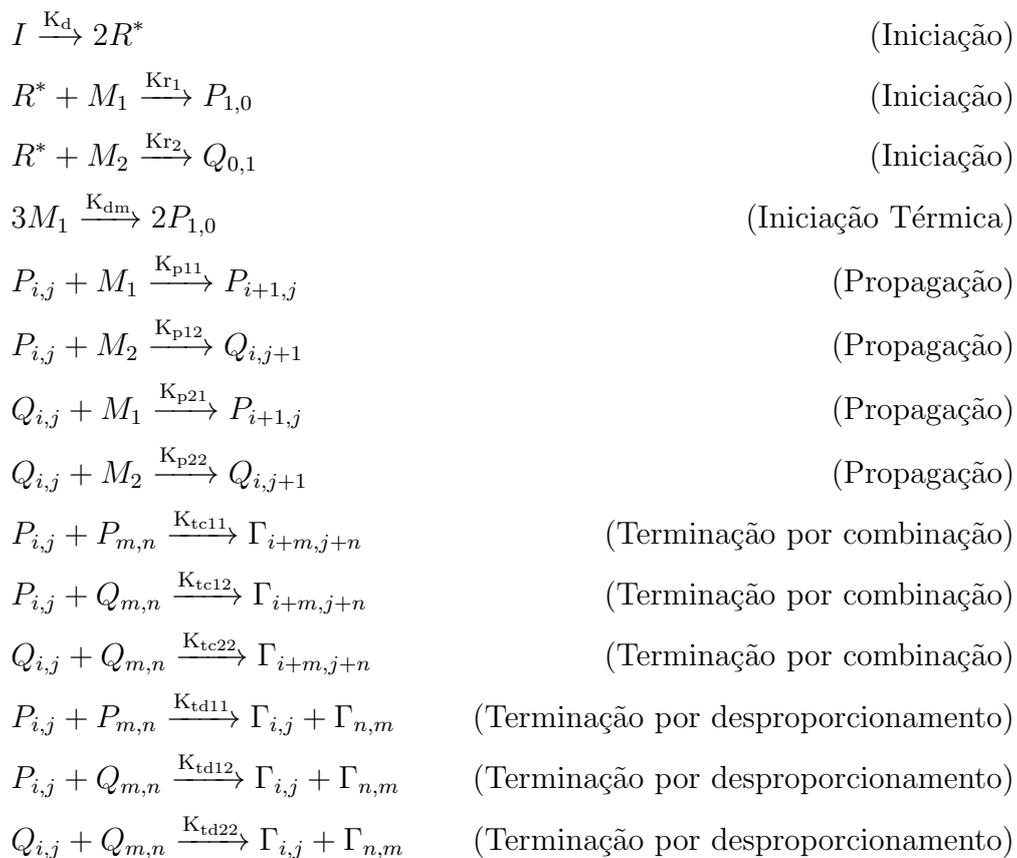
É importante salientar que não constitui objetivo deste trabalho a descrição da cinética de copolimerização do estireno/DVB em condições de elevada conversão e, portanto, elevada densidade de ligações cruzadas. Como todas as reações conduzidas no sistema contínuo foram realizadas com concentrações baixas de DVB e tempos de residência da ordem 1h, os copolímeros de poliestireno produzidos no sistema contínuo possuem baixa densidade de ligações cruzadas. A operação dos reatores

contínuos com polímeros de elevada reticulação seria dificultada em decorrência das elevadas viscosidades que seriam alcançadas. Logo, o modelo cinético será utilizado para explicar os dados obtidos para a copolimerização em sistema batelada nas duas primeiras horas de reação.

## 5.2 Construção do Modelo Cinético

O modelo cinético desenvolvido neste trabalho está baseado no mecanismo clássico para copolimerização em solução, via radicais livres, em que as etapas de propagação e terminação são estendidas para descrever as reações entre os diferentes tipos de monômeros e macro-radicaís ativos existentes no meio reacional.

Embora as reações mais complexas de ramificação, reticulação e transferência de cadeia possam ser consideradas desacopladas ou acopladas muito fracamente às variáveis globais do processo (conversão, temperatura, *etc.*), conforme descrito por PINTO (1991), estas etapas influenciam as massas molares médias. Portanto, as etapas envolvidas no mecanismo cinético proposto são descritas a seguir:



No mecanismo descrito,  $P_{i,j}$  é uma cadeia polimérica viva com  $i$  unidades do tipo

1 e  $j$  unidades do tipo 2, cujo centro ativo está presente no grupo funcional vinila. A espécie  $Q_{i,j}$ , por sua vez, representa uma cadeia polimérica viva cujo centro ativo está presente no grupo divinila. As etapas de propagação envolvendo as espécies  $P_{i,j}$  e  $Q_{i,j}$  são ilustradas na Figura 5.2.

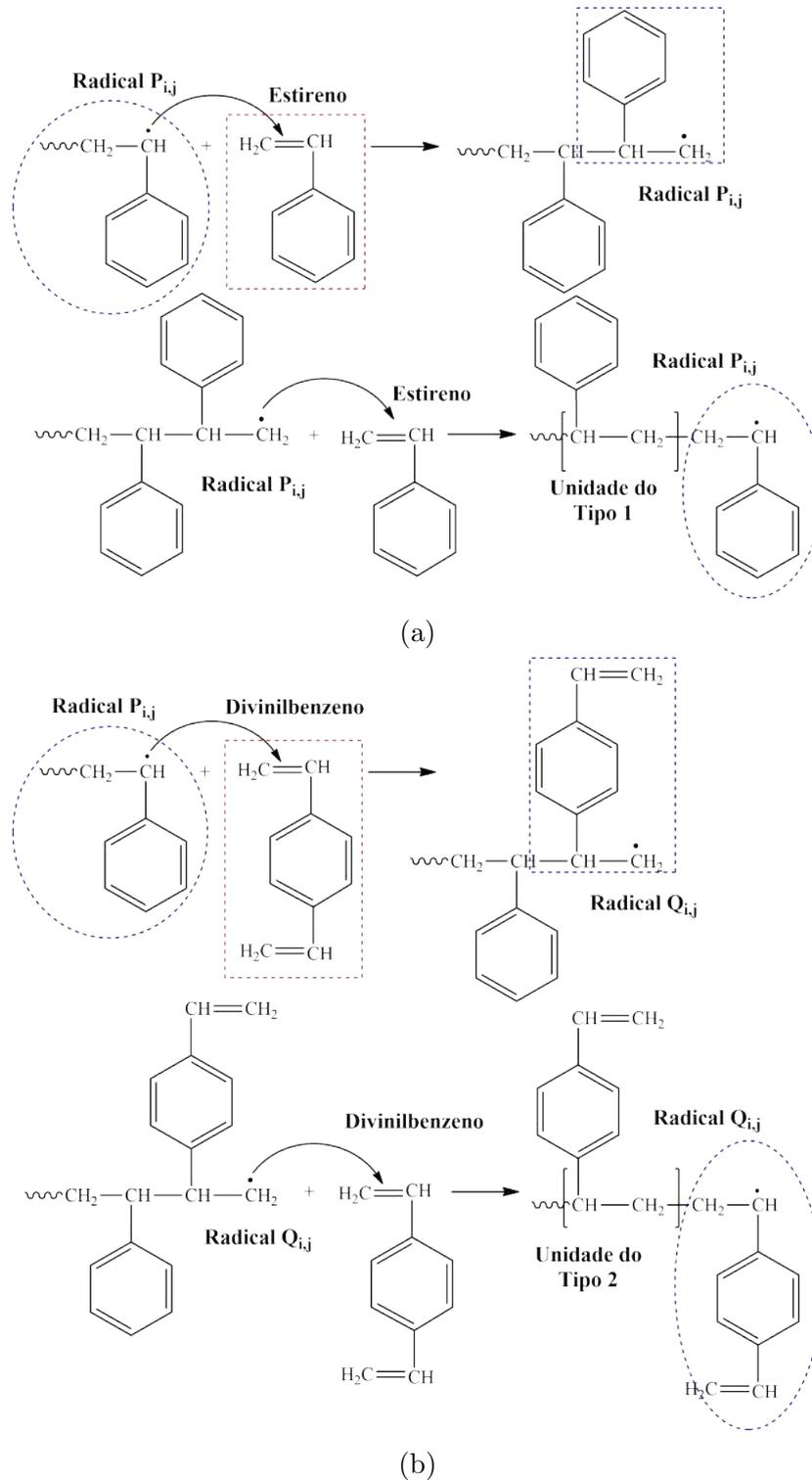


Figura 5.2: Etapa de propagação para o mecanismo de copolimerização: 5.2a Radicais  $P_{i,j}$ ; 5.2b Radicais  $Q_{i,j}$ .

Na etapa de terminação ocorre a extinção do centro ativo, seja por combinação, caracterizada pela condensação das cadeias ativas em crescimento, ou por desproporcionamento, caracterizada pela desativação simultânea das cadeias em crescimento por abstração de hidrogênio e a consequente formação de cadeias com insaturação terminal, conforme mostrado na Figura 5.3.

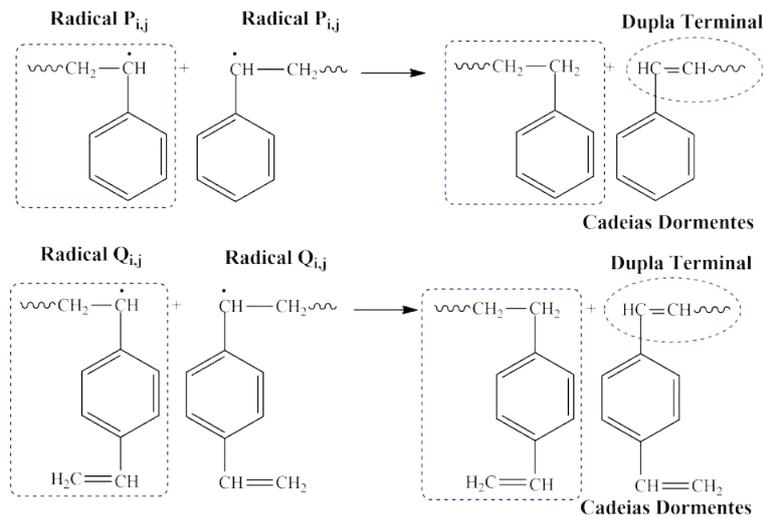
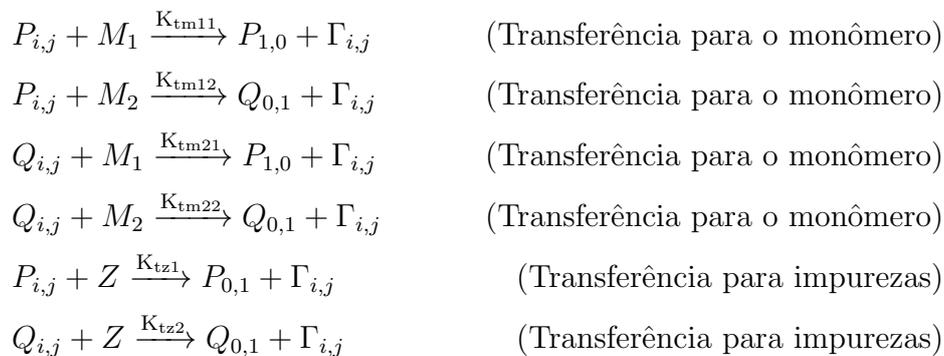


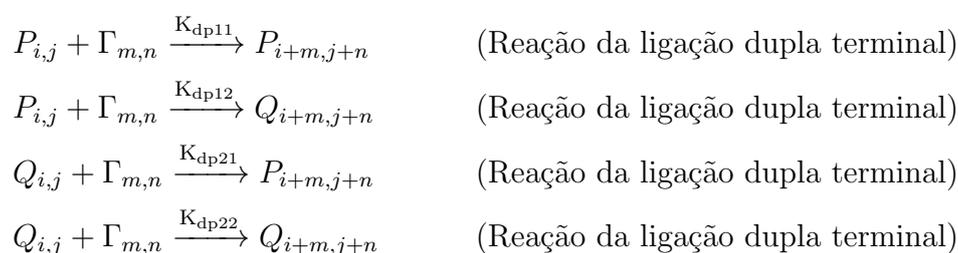
Figura 5.3: Etapas de terminação de cadeia por combinação

Embora as espécies que representam as cadeias dormentes sejam bem distintas, admitiu-se por simplicidade no mecanismo cinético a existência de uma única espécie para representar as cadeias poliméricas formadas. Reações de transferência de cadeia podem ocorrer para o próprio monômero ou devido à presença de impurezas. Embora o estireno tenha sido destilado, impurezas provenientes do solvente ou do próprio DVB podem estar presentes no meio reacional. Por esta razão, foram também incluídas etapas de transferência de cadeia no mecanismo cinético, conforme descrito a seguir:



Conforme discutido na Seção 5.1, a modelagem rigorosa da cinética das reações

de ligações cruzadas, a formação da rede de cadeias e a predição da fração sol em condições de elevada densidade de ligações cruzadas na copolimerização de estireno com DVB é um tema bastante complexo. No entanto, dependendo da concentração do DVB, estas reações podem estar presentes mesmo nos tempos iniciais da batelada, em virtude dos aumentos pronunciados observados experimentalmente nos dados das massas molares médias, conforme mostrado no Capítulo 4. Portanto, com o intuito de ilustrar estes efeitos, etapas de reincorporação de cadeias vivas nas ligações duplas terminais dos grupos vinilas das cadeias poliméricas dormentes foram incluídas no mecanismo cinético. Estas reações formam cadeias poliméricas vivas que podem novamente propagar.



As reações de reincorporação das cadeias vivas nas insaturações terminais são ilustradas na Figura 5.4.

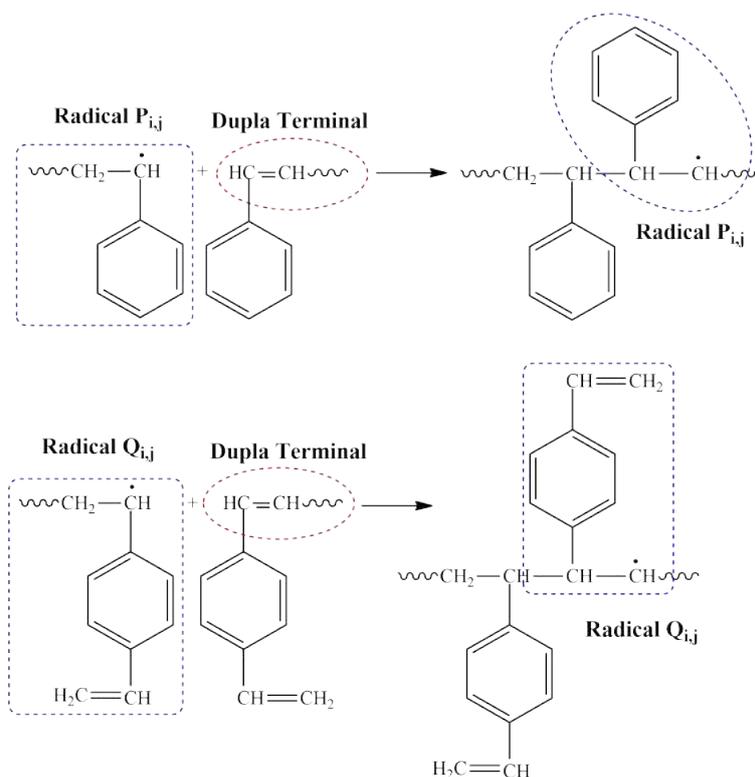


Figura 5.4: Incorporação de radicais na insaturação terminal das cadeias dormentes

Fica evidente na segunda reação representada na Figura 5.4 que a adição de um monômero com característica bifuncional como o DVB cria uma estrutura multifuncional que proporciona a ocorrência de ligações cruzadas, em virtude das duplas ligações adicionais que são incorporadas às cadeias poliméricas. Por questão de simplicidade, embora os macro-radicaís formados nas reações de reincorporação sejam bastante distintos daqueles formados nas etapas de propagação, admitiu-se como  $P_{i,j}$  e  $Q_{i,j}$  os macro-radicaís com centro ativo presente nos grupos funcionais vinila e divinila, respectivamente. Para descrever as taxas específicas das reações de hetero-propagação, definem-se as razões de reatividade, que relacionam as taxas específicas desta reação com as respectivas taxas específicas da reação de homo-propagação. As razões de reatividade podem ser definidas como (ODIAN, 2004):

$$r_{i,j} = \frac{K_{p_{ii}}}{K_{p_{ij}}} \quad (5.1)$$

Por outro lado, no caso da taxa específica de hetero-terminação, normalmente define-se o fator de eficiência relativa da hetero-terminação, que mede quão rápida é a reação de hetero-terminação quando comparada a um valor de referência. Este parâmetro é definido como (WITTMER, 1979):

$$\psi_{i,j} = \frac{K_{t_{ij}}}{\sqrt{K_{t_{ii}}K_{t_{jj}}}} \quad (5.2)$$

Conforme reportado por ZALDÍVAR *et al.* (1997), para descrever a evolução das distribuições de massas molares, a técnica de momentos pode ser usada. A técnica de momentos se propõe a resolver um número finito de equações de balanço, tendo em vista que na reação de copolimerização seria necessário resolver um número muito grande de equações de balanço para representar cada uma das espécies presentes no meio reacional. Neste modelo preliminar, apenas os momentos estatísticos de ordem zero da distribuição de massas molares são calculados, que designam a quantidade de polímero formado. Os momentos estatísticos da distribuição de massas molares para as cadeias poliméricas vivas e dormentes são definidos como:

$$\gamma_{k,l} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i^k j^l P_{i,j} \quad (5.3)$$

$$\pi_{k,l} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i^k j^l Q_{i,j} \quad (5.4)$$

$$\lambda_{k,l} = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} i^k j^l \Gamma_{i,j} \quad (5.5)$$

Na reação de copolimerização do estireno com DVB, a incorporação do segundo monômero ocorre em dois grupos funcionais (duas duplas ligações). Neste caso, as taxas de consumo do segundo monômero devem ser multiplicadas por dois. No desenvolvimento dos balanços materiais para o sistema batelada, as hipóteses de aditividade dos volumes parciais e de efeitos negligenciáveis do iniciador no volume do sistema foram utilizadas, conforme proposto por TEYMOUR e RAY (1989). Portanto, as equações de balanço material para o sistema batelada são expressas a seguir:

**Balanço de massa para o iniciador:**

$$\frac{d}{dt}C_i(t) = -K_d C_i - \frac{C_i}{V} \frac{d}{dt}V \quad (5.6)$$

**Balanço de massa para o monômero 1 (estireno):**

$$\rho_{m1} \frac{d}{dt}\vartheta_{m1}(t) = \mathfrak{R}_{m1}V \quad (5.7)$$

**Balanço de massa para o monômero 2 (DVB):**

$$\rho_{m2} \frac{d}{dt}\vartheta_{m2}(t) = \mathfrak{R}_{m2}V \quad (5.8)$$

**Balanço de massa para impurezas:**

$$\frac{d}{dt}C_z(t) = \mathfrak{R}_zV - \frac{C_z}{V} \frac{d}{dt}V \quad (5.9)$$

O volume da batelada ( $V$ ) varia durante a polimerização, visto que a densidade de polímero ( $\rho_p$ ) difere das densidades dos monômeros,  $\rho_{m1}$  e  $\rho_{m2}$ , respectivamente. A taxa de variação do volume, admitindo a hipótese de aditividade dos volumes parciais e negligenciando o volume do iniciador, é expressa na forma:

$$\frac{d}{dt}V(t) = \left[ \left( \frac{1}{\rho_{m1}} - \frac{1}{\rho_p} \right) \mathfrak{R}_{m1} + \left( \frac{1}{\rho_{m2}} - \frac{1}{\rho_p} \right) \mathfrak{R}_{m2} \right] V \quad (5.10)$$

Nas equações acima, as taxas de consumo dos monômeros 1 e 2 e das impurezas são expressas por:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{m1} = & - [R_{ckr}C_{m1} + (K_{p11} + K_{tm11}) C_{m1}\gamma_{0,0} + (K_{p21} + K_{tm21}) C_{m1}\pi_{0,0}] \\ & - 2K_{dm}C_{m1}^3 \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\mathfrak{R}_{m2} = -2 [R_{ckr}C_{m2} + (K_{p12} + K_{tm12}) C_{m2}\gamma_{0,0} + (K_{p22} + K_{tm22}) C_{m2}\pi_{0,0}] \quad (5.12)$$

$$\mathfrak{R}_z = - [K_{tz1}\gamma_{0,0} + K_{tz2}\pi_{0,0}] C_z \quad (5.13)$$

em que  $R_{ckr}$  é a taxa normalizada de iniciação, já que a hipótese do estado pseudo-estacionário foi admitida para o balanço das espécies ativas na etapa de iniciação e  $Kr_2 = 2Kr_1$ . Logo:

$$R_{ckr} = \frac{2fK_dC_i}{C_{m1} + 2C_{m2}} \quad (5.14)$$

A partir dos balanços para as espécies poliméricas ativas presentes no meio reacional, se as hipóteses do estado pseudo-estacionário e da cadeia longa forem utilizadas, as concentrações das espécies ativas são expressas por:

$$\gamma_{0,0} = \sqrt{\frac{R_{ckr}(C_{m1} + 2C_{m2}) + 2K_{dm}C_{m1}^3}{K_{t11} + K_{t12}K_s + K_{t22}K_s^2}} \quad (5.15)$$

$$\pi_{0,0} = K_s\gamma_{0,0} \quad (5.16)$$

em que:

$$K_s = \frac{2(K_{p12} + K_{tm12})C_{m2}}{(K_{p21} + K_{tm21})C_{m1}} \quad (5.17)$$

As taxas específicas de propagação e terminação nas equações anteriores devem ser ponderadas pelas expressões do efeito gel e têm a forma geral:

$$K_{pij} = K_{pij}^o g_{pij} \quad (5.18)$$

$$K_{tij} = K_{tij}^o g_{tij} \quad (5.19)$$

em que  $K_{pij}^o$  e  $K_{tij}^o$  representam as taxas específicas de propagação e terminação na ausência de polímero, enquanto que  $g_{pij}$  e  $g_{tij}$ , por sua vez, são as correlações que corrigem as taxas específicas na presença de polímero, devido aos efeitos vítreo e gel, respectivamente. Por último, a conversão total de monômero pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$X = \frac{\rho_p \vartheta_p}{\rho_s \vartheta_s + \rho_{m1} \vartheta_{m1} + \rho_{m2} \vartheta_{m2} + \rho_p \vartheta_p} \quad (5.20)$$

em que:

$$\vartheta_p = V - (\vartheta_s + \vartheta_{m1} + \vartheta_{m2}) \quad (5.21)$$

É importante salientar que a taxa de terminação é expressa pela soma das constantes individuais das constantes de combinação e desproporcionamento. As massas molares médias numérica ( $\overline{M}_n$ ) e ponderal ( $\overline{M}_w$ ) são calculadas pelas seguintes expressões:

$$\overline{M}_n = \frac{(\gamma_{1,0} + \pi_{1,0} + \lambda_{1,0})\overline{M}_1 + (\gamma_{0,1} + \pi_{0,1} + \lambda_{0,1})\overline{M}_2}{\gamma_{0,0} + \pi_{0,0} + \lambda_{0,0}} \quad (5.22)$$

$$\overline{M}_w = \frac{(\gamma_{2,0} + \pi_{2,0} + \lambda_{2,0})\overline{M}_1^2 + 2(\gamma_{1,1} + \pi_{1,1} + \lambda_{1,1})\overline{M}_1\overline{M}_2 + (\gamma_{0,2} + \pi_{0,2} + \lambda_{0,2})\overline{M}_2^2}{(\gamma_{1,0} + \pi_{1,0} + \lambda_{1,0})\overline{M}_1 + (\gamma_{0,1} + \pi_{0,1} + \lambda_{0,1})\overline{M}_2} \quad (5.23)$$

Para calcular as massas molares médias, são necessários ainda os balanços de massa para as cadeias poliméricas vivas e dormentes. Os balanços de massa para as espécies vivas  $P_{i,j}$  e  $Q_{i,j}$  e para as cadeias dormentes  $\Gamma_{i,j}$  são apresentados a seguir:

**Balanco de massa para as cadeias  $P_{i,j}$ :**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [VP_{i,j}(t)] = & [R_{ckr}C_{m1} + 2K_{dm}C_{m1}^3 + K_{tm11}C_{m1}\gamma_{0,0} + K_{tm21}C_{m1}\pi_{0,0} + K_{tz1}C_z\gamma_{0,0}] V\delta_{i-1,j} \\ & - K_{p11}C_{m1}P_{i,j}V - 2K_{p12}C_{m2}P_{i,j}V - K_{tm11}C_{m1}P_{i,j}V - 2K_{tm12}C_{m2}P_{i,j}V - K_{tz1}C_zP_{i,j}V \\ & - K_{dp11}P_{i,j}\lambda_{0,0}V - K_{dp12}P_{i,j}\lambda_{0,0}V - K_{t11}P_{i,j}\gamma_{0,0}V - K_{t12}P_{i,j}\pi_{0,0}V + K_{p11}C_{m1}P_{i-1,j}V \\ & + K_{p21}C_{m1}Q_{i-1,j}V + K_{dp11} \sum_{r=0}^i \sum_{q=0}^j \Gamma_{r,q}P_{i-r,j-q}V + K_{dp21} \sum_{r=0}^i \sum_{q=0}^j \Gamma_{r,q}Q_{i-r,j-q}V \end{aligned} \quad (5.24)$$

**Balanco de massa para as cadeias  $Q_{i,j}$ :**

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [VQ_{i,j}(t)] = & [R_{ckr}C_{m2} + 2K_{tm12}C_{m2}\gamma_{0,0} + 2K_{tm22}C_{m2}\pi_{0,0} + K_{tz2}C_z\pi_{0,0}] V\delta_{i,j-1} \\ & - K_{p21}C_{m1}Q_{i,j}V - 2K_{p22}C_{m2}Q_{i,j}V - K_{tm21}C_{m1}Q_{i,j}V - 2K_{tm22}C_{m2}Q_{i,j}V - K_{tz2}C_zQ_{i,j}V \\ & - K_{dp21}Q_{i,j}\lambda_{0,0}V - K_{dp22}Q_{i,j}\lambda_{0,0}V - K_{t12}Q_{i,j}\gamma_{0,0}V - K_{t22}Q_{i,j}\pi_{0,0}V + 2K_{p12}C_{m2}P_{i,j-1}V \\ & + 2K_{p22}C_{m2}Q_{i,j-1}V + K_{dp12} \sum_{r=1}^i \sum_{q=1}^j \Gamma_{r,q}P_{i-r,j-q}V + K_{dp22} \sum_{r=1}^i \sum_{q=1}^j \Gamma_{r,q}Q_{i-r,j-q}V \end{aligned} \quad (5.25)$$

**Balanco de massa para as cadeias  $\Gamma_{i,j}$ :**

$$\frac{d}{dt} [V\Gamma_{i,j}(t)] = K_{tm11}C_{m1}P_{i,j}V + 2K_{tm12}C_{m2}P_{i,j}V + K_{tm21}C_{m1}Q_{i,j}V + 2K_{tm22}C_{m2}Q_{i,j}V$$

$$\begin{aligned}
& + C_z [K_{tz1}P_{i,j} + K_{tz2}Q_{i,j}]V + \frac{K_{tc11}}{2} \sum_{r=1}^{i-1} \sum_{q=0}^j P_{r,q}P_{i-r,j-q}V + \frac{K_{tc12}}{2} \sum_{r=1}^{i-1} \sum_{q=0}^j P_{r,q}Q_{j-r,i-q}V \\
& + \frac{K_{tc12}}{2} \sum_{r=0}^i \sum_{q=1}^{j-1} Q_{r,q}P_{i-r,j-q}V + \frac{K_{tc22}}{2} \sum_{r=0}^i \sum_{q=1}^{j-1} Q_{r,q}Q_{i-r,j-q}V + K_{td11}P_{i,j}\gamma_{0,0}V \\
& + K_{td12}[P_{i,j}\pi_{0,0} + Q_{i,j}\gamma_{0,0}]V + K_{td22}Q_{i,j}\pi_{0,0}V - K_{dp11}\Gamma_{i,j}\gamma_{0,0}V - K_{dp12}\Gamma_{i,j}\gamma_{0,0}V \\
& - K_{dp21}\Gamma_{i,j}\pi_{0,0}V - K_{dp22}\Gamma_{i,j}\pi_{0,0}V
\end{aligned} \tag{5.26}$$

em que  $\delta_{m,n}$  é o delta de Kronecker que possui as seguintes propriedades:

$$\delta_{m,n} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases} \tag{5.27}$$

As Equações (5.24), (5.25) e (5.26) podem ser escritas em termos dos momentos das distribuições de tal modo que:

**Momentos da distribuição  $P_{i,j}$ :**

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} [V\gamma_{k,l}(t)] & = [R_{ckr}C_{m1} + 2K_{dm}C_{m1}^3 + K_{tm11}C_{m1}\gamma_{0,0} + K_{tm21}C_{m1}\pi_{0,0} + K_{tz1}C_z\gamma_{0,0}]V1^k0^l \\
& - K_{p11}C_{m1}\gamma_{k,l}V - 2K_{p12}C_{m2}\gamma_{k,l}V - K_{tm11}C_{m1}\gamma_{k,l}V - 2K_{tm12}C_{m2}\gamma_{k,l}V - K_{tz1}C_z\gamma_{k,l}V \\
& - K_{dp11}\gamma_{k,l}\lambda_{0,0}V - K_{dp12}\gamma_{k,l}\lambda_{0,0}V - K_{t11}\gamma_{k,l}\gamma_{0,0}V - K_{t12}\gamma_{k,l}\pi_{0,0}V + K_{p11}C_{m1}V \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \gamma_{i,l} \\
& + K_{p21}C_{m1}V \sum_{i=0}^k \binom{k}{i} \pi_{i,l} + K_{dp11}V \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \lambda_{i,j} \gamma_{k-i,l-j} \\
& + K_{dp21}V \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \lambda_{i,j} \pi_{k-i,l-j}
\end{aligned} \tag{5.28}$$

**Momentos da distribuição  $Q_{i,j}$ :**

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} [V\pi_{k,l}(t)] & = [R_{ckr}C_{m2} + 2K_{tm12}C_{m2}\gamma_{0,0} + 2K_{tm22}C_{m2}\pi_{0,0} + K_{tz2}C_z\pi_{0,0}]V0^k1^l \\
& - K_{p21}C_{m1}\pi_{k,l}V - 2K_{p22}C_{m2}\pi_{k,l}V - K_{tm21}C_{m1}\pi_{k,l}V - 2K_{tm22}C_{m2}\pi_{k,l}V - K_{tz2}C_z\pi_{k,l}V \\
& - K_{dp21}\pi_{k,l}\lambda_{0,0}V - K_{dp22}\pi_{k,l}\lambda_{0,0}V - K_{t12}\pi_{k,l}\gamma_{0,0}V - K_{t22}\pi_{k,l}\pi_{0,0}V + 2K_{p12}C_{m2}V \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \gamma_{k,i} \\
& + 2K_{p22}C_{m2}V \sum_{i=0}^l \binom{l}{i} \pi_{k,i} + K_{dp12}V \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \lambda_{i,j} \gamma_{k-i,l-j} \\
& + K_{dp22}V \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \lambda_{i,j} \pi_{k-i,l-j}
\end{aligned} \tag{5.29}$$

**Momentos da distribuição  $\Gamma_{i,j}$ :**

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} [V\lambda_{k,l}(t)] &= K_{tm11}C_{m1}\gamma_{k,l}V + 2K_{tm12}C_{m2}\gamma_{k,l}V + K_{tm21}C_{m1}\pi_{k,l}V + 2K_{tm22}C_{m2}\pi_{k,l}V \\
 &+ C_z [K_{tz1}\gamma_{k,l} + K_{tz2}\pi_{k,l}]V + \frac{K_{tc11}}{2}V \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \gamma_{i,j}\gamma_{k-i,l-j} \\
 &+ K_{tc12}V \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \gamma_{i,j}\pi_{k-i,l-j} + \frac{K_{tc22}}{2} \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \binom{k}{i} \binom{l}{j} \pi_{i,j}\pi_{k-i,l-j} \\
 &+ K_{td11}\gamma_{k,l}\gamma_{0,0}V + K_{td12}[\gamma_{k,l}\pi_{0,0} + \pi_{k,l}\gamma_{0,0}]V + K_{td22}\pi_{k,l}\pi_{0,0}V \\
 &- (K_{dp11} + K_{dp12})\lambda_{k,l}\gamma_{0,0}V - (K_{dp21} + K_{dp22})\lambda_{k,l}\pi_{0,0}V
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

Em decorrência da dinâmica rápida das cadeias vivas em comparação com as demais espécies presentes no sistema de polimerização (isto é, monômeros, cadeias dormentes, *etc*), a hipótese do estado quase-estacionário foi utilizada nos balanços para as cadeias  $P_{i,j}$  e  $Q_{i,j}$ . Especialmente no caso deste modelo, em que as constantes de reincorporação foram admitidas ser independentes do tamanho de cadeia, a técnica de momentos não apresenta problemas de fechamento. A utilização de constantes de reincorporação dependentes do tamanho de cadeia requer o uso de técnicas numéricas mais sofisticadas para a resolução dos balanços das cadeias poliméricas, conforme discutido por NELE *et al.* (2003). Neste trabalho, as equações algébricas provenientes dos balanços das cadeias vivas com a hipótese do estado quase-estacionário, são lineares e apresentam solução analítica. Portanto, estes balanços podem ser escritos na forma de sistemas lineares de dimensão 2, representados em notação matricial de tal modo que:

$$\underline{\mathbf{P}} \quad \underline{m}(\xi) = \underline{\mathbf{b}} \tag{5.31}$$

Assim, os momentos  $\gamma_{1,0}$  e  $\pi_{1,0}$  são as soluções das seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 [2K_{p12}C_{m2} + K_{tm11}C_{m1} + 2K_{tm12}C_{m2} + K_{tz1}C_z + K_{dp12}\lambda_{0,0} + K_{t11}\gamma_{0,0} + K_{t12}\pi_{0,0}] \gamma_{1,0} \\
 - [K_{p21}C_{m1} + K_{dp21}\lambda_{0,0}] \pi_{1,0} = R_{ckr}C_{m1} + 2K_{dm}C_{m1}^3 + K_{tm11}C_{m1}\gamma_{0,0} + K_{tm21}C_{m1}\pi_{0,0} \\
 + K_{tz1}C_z\gamma_{0,0} + K_{p11}C_{m1}\gamma_{0,0} + K_{p21}C_{m1}\pi_{0,0} + K_{dp11}\lambda_{1,0}\gamma_{0,0} + K_{dp21}\lambda_{1,0}\pi_{0,0}
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

$$\begin{aligned}
 [2K_{p12}C_{m2} + K_{dp12}\lambda_{0,0}] \gamma_{1,0} - [K_{p21}C_{m1} + K_{tm21}C_{m1} + 2K_{tm22}C_{m2} + K_{tz2}C_z + K_{dp21}\lambda_{0,0} \\
 + K_{t12}\gamma_{0,0} + K_{t22}\pi_{0,0}] \pi_{1,0} = - [K_{dp12}\lambda_{1,0}\gamma_{0,0} + K_{dp22}\lambda_{1,0}\pi_{0,0}]
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

Os momentos  $\gamma_{0,1}$  e  $\pi_{0,1}$  são as soluções das seguintes equações:

$$[2K_{p12}C_{m2} + K_{tm11}C_{m1} + 2K_{tm12}C_{m2} + K_{tz1}C_z + K_{dp12}\lambda_{0,0} + K_{t11}\gamma_{0,0} + K_{t12}\pi_{0,0}] \gamma_{0,1} - [K_{p21}C_{m1} + K_{dp21}\lambda_{0,0}] \pi_{0,1} = K_{dp11}\lambda_{0,1}\gamma_{0,0} + K_{dp21}\lambda_{0,1}\pi_{0,0} \quad (5.34)$$

$$[2K_{p12}C_{m2} + K_{dp12}\lambda_{0,0}] \gamma_{0,1} - [K_{p21}C_{m1} + K_{tm21}C_{m1} + 2K_{tm22}C_{m2} + K_{tz2}C_z + K_{dp21}\lambda_{0,0} + K_{t12}\gamma_{0,0} + K_{t22}\pi_{0,0}] \pi_{0,1} = -[R_{ckr}C_{m2} + 2K_{tm12}C_{m2}\gamma_{0,0} + 2K_{tm22}C_{m2}\pi_{0,0} + K_{tz2}C_z\pi_{0,0} + 2K_{p12}C_{m2}\gamma_{0,0} + 2K_{p22}C_{m2}\pi_{0,0} + K_{dp12}\lambda_{0,1}\gamma_{0,0} + K_{dp22}\lambda_{0,1}\pi_{0,0}] \quad (5.35)$$

Os momentos  $\gamma_{2,0}$  e  $\pi_{2,0}$  são as soluções das seguintes equações:

$$[2K_{p12}C_{m2} + K_{tm11}C_{m1} + 2K_{tm12}C_{m2} + K_{tz1}C_z + K_{dp12}\lambda_{0,0} + K_{t11}\gamma_{0,0} + K_{t12}\pi_{0,0}] \gamma_{2,0} - [K_{p21}C_{m1} + K_{dp21}\lambda_{0,0}] \pi_{2,0} = R_{ckr}C_{m1} + 2K_{dm}C_{m1}^3 + K_{tm11}C_{m1}\gamma_{0,0} + K_{tm21}C_{m1}\pi_{0,0} + K_{tz1}C_z\gamma_{0,0} + K_{p11}C_{m1}[\gamma_{0,0} + 2\gamma_{1,0}] + K_{p21}C_{m1}[\pi_{0,0} + 2\pi_{1,0}] + K_{dp11}[2\lambda_{1,0}\gamma_{1,0} + \lambda_{2,0}\gamma_{0,0}] + K_{dp21}[2\lambda_{1,0}\pi_{1,0} + \lambda_{2,0}\pi_{0,0}] \quad (5.36)$$

$$[2K_{p12}C_{m2} + K_{dp12}\lambda_{0,0}] \gamma_{2,0} - [K_{p21}C_{m1} + K_{tm21}C_{m1} + 2K_{tm22}C_{m2} + K_{tz2}C_z + K_{dp21}\lambda_{0,0} + K_{t12}\gamma_{0,0} + K_{t22}\pi_{0,0}] \pi_{2,0} = -K_{dp12}[2\lambda_{1,0}\gamma_{1,0} + \lambda_{2,0}\gamma_{0,0}] - K_{dp22}[2\lambda_{1,0}\pi_{1,0} + \lambda_{2,0}\pi_{0,0}] \quad (5.37)$$

Os momentos  $\gamma_{0,2}$  e  $\pi_{0,2}$  são as soluções de:

$$[2K_{p12}C_{m2} + K_{tm11}C_{m1} + 2K_{tm12}C_{m2} + K_{tz1}C_z + K_{dp12}\lambda_{0,0} + K_{t11}\gamma_{0,0} + K_{t12}\pi_{0,0}] \gamma_{0,2} - [K_{p21}C_{m1} + K_{dp21}\lambda_{0,0}] \pi_{0,2} = K_{dp11}[2\lambda_{0,1}\gamma_{0,1} + \lambda_{0,2}\gamma_{0,0}] + K_{dp21}[2\lambda_{0,1}\pi_{0,1} + \lambda_{0,2}\pi_{0,0}] \quad (5.38)$$

$$[2K_{p12}C_{m2} + K_{dp12}\lambda_{0,0}] \gamma_{0,2} - [K_{p21}C_{m1} + K_{tm21}C_{m1} + 2K_{tm22}C_{m2} + K_{tz2}C_z + K_{dp21}\lambda_{0,0} + K_{t12}\gamma_{0,0} + K_{t22}\pi_{0,0}] \pi_{0,2} = -[R_{ckr}C_{m2} + 2K_{tm12}C_{m2}\gamma_{0,0} + 2K_{tm22}C_{m2}\pi_{0,0} + K_{tz2}C_z\pi_{0,0} + 2K_{p12}C_{m2}(\gamma_{0,0} + 2\gamma_{0,1}) + 2K_{p22}C_{m2}(\pi_{0,0} + 2\pi_{0,1}) + K_{dp12}(2\lambda_{0,1}\gamma_{0,1} + \lambda_{0,2}\gamma_{0,0}) + K_{dp22}(2\lambda_{0,1}\pi_{0,1} + \lambda_{0,2}\pi_{0,0})] \quad (5.39)$$

Por último, os momentos  $\gamma_{1,1}$  e  $\pi_{1,1}$  são as soluções de:

$$\begin{aligned}
 & [2K_{p12}C_{m2} + K_{tm11}C_{m1} + 2K_{tm12}C_{m2} + K_{tz1}C_z + K_{dp12}\lambda_{0,0} + K_{t11}\gamma_{0,0} + K_{t12}\pi_{0,0}] \gamma_{1,1} \\
 & - [K_{p21}C_{m1} + K_{dp21}\lambda_{0,0}] \pi_{1,1} = K_{p11}C_{m1}\gamma_{0,1} + K_{p21}C_{m1}\pi_{0,1} \\
 & + K_{dp11}[\lambda_{1,0}\gamma_{0,1} + \lambda_{0,1}\gamma_{1,0} + \lambda_{1,1}\gamma_{0,0}] + K_{dp21}[\lambda_{1,0}\pi_{0,1} + \lambda_{0,1}\pi_{1,0} + \lambda_{1,1}\pi_{0,0}]
 \end{aligned} \tag{5.40}$$

$$\begin{aligned}
 & [2K_{p12}C_{m2} + K_{dp12}\lambda_{0,0}] \gamma_{1,1} - [K_{p21}C_{m1} + K_{tm21}C_{m1} + 2K_{tm22}C_{m2} + K_{tz2}C_z + K_{dp21}\lambda_{0,0} \\
 & + K_{t12}\gamma_{0,0} + K_{t22}\pi_{0,0}] \pi_{1,1} = -[2K_{p12}C_{m2}\gamma_{1,0} + 2K_{p22}C_{m2}\pi_{1,0} \\
 & + K_{dp12}(\lambda_{0,1}\gamma_{1,0} + \lambda_{1,0}\gamma_{0,1} + \lambda_{1,1}\gamma_{0,0}) + K_{dp22}(\lambda_{0,1}\pi_{1,0} + \lambda_{1,0}\pi_{0,1} + \lambda_{1,1}\pi_{0,0})]
 \end{aligned} \tag{5.41}$$

### 5.2.1 Descrição dos Parâmetros Termo-Cinéticos

Neste trabalho, buscou-se utilizar, sempre que possível, os parâmetros reportados em outros trabalhos na literatura. No entanto, alguns parâmetros, por estarem profundamente relacionados ao aparato experimental utilizado ou por não terem sido obtidos em outras referências, deverão ser estimados a partir dos dados experimentais. Com o intuito de evitar elevada correlação entre os parâmetros do modelo, buscou-se estimar os parâmetros de forma independente, a partir de dados experimentais que fossem distintos uns dos outros.

Portanto, a proposta deste capítulo consiste, inicialmente, na estimativa dos parâmetros cinéticos referentes à copolimerização do estireno com DVB a partir dos dados em sistema batelada, enquanto que os parâmetros térmicos, como o coeficiente global de transferência de calor, por exemplo, deverão ser estimados a partir dos dados dinâmicos obtidos no sistema contínuo. Os parâmetros associados à mistura do sistema deverão também ser estimados a partir dos dados experimentais obtidos no sistema contínuo.

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros cinéticos e propriedades físico-químicas usados para descrever a homopolimerização do estireno com iniciador monofuncional (TBEC), extraídos de diversos trabalhos apresentados na literatura e utilizados com sucesso por OLIVEIRA (2012) para a modelagem matemática desta reação em sistema contínuo. Em relação aos parâmetros inerentes à homopolimerização do DVB, são raríssimos os trabalhos que apresentem dados ou parâmetros cinéticos para este sistema específico. Em parte, essa relativa ausência se deve às dificuldades práticas de realizar polimerizações somente com DVB, uma vez que este atua como agente reticulante, promovendo a ocorrência de ligações cruzadas e aumento significativo da viscosidade do meio. A maioria dos trabalhos apresenta parâmetros estimados a partir dos dados da copolimerização com estireno.

Tabela 5.1: Parâmetros para a Homopolimerização de Estireno em Etilbenzeno iniciada por TBEC

Parâmetro	Referência
$\rho_s = 1.166 - 1,359T + 1,81 \cdot 10^{-2}T^2 - 2,245 \cdot 10^{-3}T^3$ (g/L)	CASTOR JR. (2010)
$\rho_{m1} = 924 - 0,918(T - 273,15)$ (g/L)	SCORAH <i>et al.</i> (2006)
$\rho_p = 1.080 - 0,6058(T - 273,15)$ (g/L)	SCORAH <i>et al.</i> (2006)
$K_{dm} = 7,884 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-27.440}{RT}\right)$ (L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> /h)	ASTEASUAIN <i>et al.</i> (2004)
$K_d = 2,033 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-31.500}{RT}\right)$ (1/h)	(ATOFINA, fornecedor)
$K_{p11}^o = 3,816 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-7.067}{RT}\right)$ (L/mol/h)	TSOUKAS <i>et al.</i> (1982)
$K_{tc11}^o = 6,120 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-2.268}{RT}\right)$ (L/mol/h)	KALFAS <i>et al.</i> (1993)
$K_{td11}^o = 2,052 \cdot 10^{18} \exp\left(\frac{-153.000}{RT}\right)$ (L/mol/h)	MELO <i>et al.</i> (2014)
$K_{tm11} = 8,316 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-12.670}{RT}\right)$ (L/mol/h)	OLIVEIRA <i>et al.</i> (1998)
$K_{tz1} = 4,096 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-7.067}{RT}\right)$ (L/mol/h)	MOORE (1989)
$f = 0,7$	SCORAH <i>et al.</i> (2006)

Energias de ativação em cal/mol.

Em particular, devido às semelhanças com o estireno (vale salientar que ambos diferem apenas pela quantidade de grupos funcionais vinila presentes: um, no caso do estireno, e dois, no caso do DVB), as propriedades físico-químicas, como a densidade e calor específico, foram admitidas iguais às do estireno. Conforme salientado, por esta razão as taxas de consumo de DVB foram multiplicadas por dois e as constantes de propagação e transferência para o monômero para a homopolimerização do

DVB também foram admitidas iguais as do estireno, visto que os termos no balanço já estão multiplicados por dois, em decorrência do caráter bifuncional do DVB. As constantes cruzadas para a propagação e transferência para o monômero também foram consideradas iguais as do estireno, porém os termos envolvendo o DVB também foram multiplicados por dois. A eficiência relativa da hetero-terminação ( $\psi_{1,2}$ ) foi admitida igual a um. Os dados da copolimerização foram, portanto, utilizados para estimar as taxas específicas de reincorporação e a quantidade inicial de impurezas presentes no meio.

### 5.2.2 Efeitos Gel e Vítreo

A descrição do efeito gel utilizado no modelo de copolimerização está baseado na Teoria do Volume Livre, conforme sugerido por VIVALDO-LIMA *et al.* (1998b). Os volumes livres para o monômero, solvente e polímero são calculados de acordo com a seguinte equação:

$$v_{fi} = 0,025 + \alpha_i (T - T_{gi}) \quad (5.42)$$

em que  $\alpha_i$  é o coeficiente de expansão térmica,  $T_{gi}$  é a temperatura de transição vítrea e  $v_{fi}$  são os volumes livres dos componentes. A equação de efeito-gel é descrita, portanto, pela seguinte relação:

$$g_{tij} = \exp \left[ -A \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \quad (5.43)$$

em que  $v_{f0}$  e  $v_f$  designam os volumes livres calculados no início da reação e no instante  $t$ , respectivamente, sendo expressos pelas seguintes relações:

$$v_f = \nu_{m1}v_{fm1} + \nu_{m2}v_{fm2} + \nu_s v_{fs} + \nu_p v_{fp} \quad (5.44)$$

$$v_{f0} = \nu_{fm1}v_{fm1} + \nu_{fm2}v_{fm2} + \nu_{fs}v_{fs} + \nu_{fp}v_{fp} \quad (5.45)$$

De modo similar, as taxas específicas de propagação também são afetadas por efeitos difusivos e apresentam diminuição quando o volume livre é menor que o volume crítico do monômero,  $v_{fcr}$ , ou seja:

$$g_{pij} = \begin{cases} 1 & , v_f \geq v_{fcr} \\ \exp \left[ - \left( \frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{fcr}} \right) \right] & , v_f < v_{fcr} \end{cases} \quad (5.46)$$

Na Equação (5.43),  $A$  é um parâmetro que depende do monômero e do iniciador. Além disso, o volume livre calculado no início da reação é sempre um valor maior

que o volume livre calculado no decorrer da reação, em virtude do efeito de contração do volume do meio reacional. Portanto, o termo entre parênteses na Equação (5.43) é sempre positivo, mantendo o valor dentro da exponencial sempre negativo. Dessa forma, a Equação (5.43) representa um mecanismo de redução da taxa de terminação.

É importante salientar que as taxas de terminação de cadeia, tanto da homoterminação como da hetero-terminação, foram ponderadas pelo mesmo valor de efeito gel. Naturalmente, como as cadeias poliméricas são semelhantes, é bastante razoável admitir que os efeitos de difusão para a taxa de terminação da cadeia polimérica de meros do tipo 2 seja equivalente ao efeito gel para a taxa de terminação da cadeia polimérica de meros do tipo 1. Além disso, vários trabalhos na literatura, que apresentam a modelagem da reação de copolimerização do estireno com DVB têm descrito a etapa de terminação de cadeia com a inclusão de uma única taxa de terminação. Para maiores detalhes, ver MIKOS *et al.* (1986), VIVALDO-LIMA *et al.* (1998b) e QUINTERO-ORTEGA *et al.* (2005). Os valores dos parâmetros utilizados para a descrição do efeito gel estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Parâmetros utilizados para descrição do efeito gel

Parâmetro	Referência
$\alpha_{m1} = 0,001K^{-1}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$\alpha_{m2} = 0,0008K^{-1}$	VIVALDO-LIMA <i>et al.</i> (1998b)
$\alpha_s = 0,00079K^{-1}$	CASTOR JR. (2010)
$\alpha_p = 0,00048K^{-1}$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$T_{gm1} = 185,0K$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$T_{gm2} = 183,15K$	VIVALDO-LIMA <i>et al.</i> (1998b)
$T_{gs} = 123,0K$	CASTOR JR. (2010)
$T_{gp} = 370,0K$	VILLALOBOS <i>et al.</i> (1993)
$v_{fcr} = 0,036$	VIVALDO-LIMA <i>et al.</i> (1998b)

## 5.3 Estimação de Parâmetros

Conforme discutido por SCHWAAB e PINTO (2007), o procedimento de estimação de parâmetros, ou problema inverso, consiste na utilização de um modelo de referência e variar os parâmetros até que as predições do modelo de referência se tornem o mais próximo possível dos dados experimentais, respeitando as incertezas características da medição.

Portanto, o problema de estimação de parâmetros é constituído por três etapas fundamentais. A primeira etapa consiste na definição de uma métrica (também denominada função objetivo) adequada para o problema. Do ponto de vista matemático, a definição da função objetivo deve satisfazer certos axiomas que caracterizam os Espaços Métricos. Conforme apresentado por KREYZSIG (1989), um Espaço Métrico é um par  $(X, d)$  no qual  $X$  é um conjunto de elementos  $x$  e  $d$  é uma métrica em  $X$ , que deve satisfazer os seguintes axiomas:

◇  $d$  é um número real, finito e não negativo;

◇  $d(x, y) = 0 \Leftrightarrow x = y$ ;

◇  $d(x, y) = d(y, x)$ ;

◇  $d(x, y) \leq d(x, z) + d(y, z)$ .

em que  $x, y$  e  $z \in X$ .

A segunda etapa consiste em identificar o ponto de mínimo da métrica formulada. Neste caso, como os modelos envolvidos são não-lineares nos parâmetros a serem estimados, a definição do ponto de ótimo só é possível a partir do emprego de técnicas numéricas apropriadas. Por último, a terceira etapa consiste na formulação da adequada interpretação estatística dos parâmetros estimados e da qualidade da predição efetuada com o auxílio do modelo.

### 5.3.1 Formulação da Função Objetivo

Conforme discutido por SCHWAAB *et al.* (2008), como os dados experimentais apresentam incertezas devido à existência de erros experimentais, os resultados após a estimativa de parâmetros também apresentam incertezas em alguma extensão. Portanto, a caracterização destas incertezas é de importância fundamental para avaliação adequada dos resultados obtidos. A definição da função de máxima verossimilhança é uma metodologia conveniente para a interpretação do procedimento de estimação de parâmetros.

Neste trabalho, a função objetivo utilizada no procedimento de estimação de parâmetros foi a função de mínimos quadrados ponderados, descrita por:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(\mathbf{x}_i^m, \boldsymbol{\theta}))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (5.47)$$

É importante salientar que, na Equação (5.27), as seguintes hipóteses estão implícitas:

- ◇ As distribuições dos erros experimentais na região de experimentação são conhecidas e seguem a distribuição normal de probabilidades, ou seja:

$$\mathcal{P}(\mathbf{z}^e; \mathbf{z}; \mathbf{V}_z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \det(\mathbf{V}_z)}} \exp \left[ -\frac{1}{2} (\mathbf{z}^e - \mathbf{z})^T \mathbf{V}_z^{-1} (\mathbf{z}^e - \mathbf{z}) \right] \quad (5.48)$$

onde  $\mathbf{z}$  corresponde ao vetor que contém as variáveis dependentes ( $\mathbf{y}$ ) e independentes ( $\mathbf{x}$ ) e  $\mathbf{V}_z$  refere-se à matriz de covariância dos desvios de  $\mathbf{z}$ .

- ◇ O modelo é admitido perfeito, de modo que as medidas experimentais flutuam em torno dos valores preditos pelo modelo, uma vez que este é capaz de descrever perfeitamente as relações entre as variáveis existentes. Logo, as variáveis dependentes são descritas pelo modelo; ou seja,  $\mathbf{y} = \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})$ .
- ◇ Considera-se que os experimentos são bem executados. Portanto, os dados experimentais são medidos com a máxima probabilidade de ocorrência, de maneira que o problema de estimativa de parâmetros consiste na maximização da função de distribuição de probabilidades. Além disso, considera-se que as variáveis independentes ( $\mathbf{x}$ ) são conhecidas com grande precisão. Logo:

$$F_{obj} = (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta}))^T \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y}^e - \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})) \quad (5.49)$$

- ◇ Se as variáveis dependentes ( $\mathbf{y}$ ) não estiverem correlacionadas entre si, a matriz de covariância experimental ( $\mathbf{V}_y$ ) é diagonal, ou seja:

$$\mathbf{V}_y = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_{y_2}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{y_{NE}}^2 \end{bmatrix} \quad (5.50)$$

Logo, a Equação (5.49) pode ser simplificada na Equação (5.47). Dessa forma, o problema de estimação de parâmetros consiste na minimização da Equação (5.47), em que os parâmetros ( $\theta$ ) são as variáveis de decisão do problema de otimização, ou seja:

$$\theta^{est} = \min_{\theta} F_{obj} \quad (5.51)$$

Como os parâmetros a serem estimados apresentam ordens de grandeza diferentes, conforme pode ser observado na Tabela (5.1), a seguinte mudança de variável foi proposta:

$$p = \log(\theta) \quad (5.52)$$

em que  $p$  expressa a ordem de grandeza dos parâmetros estimados  $\theta$ .

### 5.3.2 A Minimização da Função Objetivo

Neste trabalho, o pacote computacional ESTIMA (SCHWAAB e PINTO, 2007) foi utilizado para resolução do problema de estimação de parâmetros envolvendo modelos não-lineares nos parâmetros. O ESTIMA emprega métodos de otimização híbridos, baseados na utilização do método de Enxame de Partículas (não-determinístico) (KENNEDY e EBERHART, 1995) e o método de Gauss-Newton (ANDERSON *et al.*, 1978) com acelerador de Law e Bailey (determinístico) (LAW e BAILEY, 1963). Para maiores detalhes acerca das abordagens numéricas utilizadas, favor consultar SCHWAAB (2005) e SCHWAAB *et al.* (2008).

### 5.3.3 Análise Estatística dos Resultados

Conforme proposto por SCHWAAB e PINTO (2007), o procedimento de estimação de parâmetros não deve ser finalizado quando o problema de otimização é resolvido. É importante que a análise estatística dos resultados seja efetuada com o objetivo de inferir os limites de confiança dos parâmetros estimados e das previsões efetuadas pelo modelo, para que este possa ser julgado como satisfatório ou não.

Uma vez que a função objetivo tenha sido formulada de acordo com as hipóteses mostradas na seção anterior, a própria função objetivo pode ser interpretada como uma variável que segue uma certa distribuição de probabilidades. Portanto, no caso de funções de máxima verossimilhança desenvolvidas a partir da hipótese de que os desvios entre os valores experimentais e preditos seguem a distribuição normal, a função objetivo consiste em uma soma ponderada do quadrado dos desvios ponderada pelas variâncias. Essa é justamente a definição da variável normalizada

chi-quadrado ( $\chi^2$ ). Portanto, os limites de confiança da função objetivo, no ponto de ótimo, podem ser calculados a partir dos valores da variável  $\chi^2$ , que segue a distribuição ( $\mathcal{P}(\chi^2)$ ), em termos dos valores máximo e mínimo da probabilidade acumulada, dado o nível de confiança ( $\alpha$ ) e o número de graus de liberdade ( $GL$ ), ou seja:

$$\chi_{GL}^2 \left( \frac{1 - \alpha}{2} \right) < F_{obj}(\theta^{est}) < \chi_{GL}^2 \left( \frac{1 + \alpha}{2} \right) \quad (5.53)$$

sendo que os graus de liberdade ( $GL$ ) são calculados por:

$$GL = NE \cdot NY - NP \quad (5.54)$$

Portanto, quando o valor mínimo da função objetivo encontra-se dentro dos limites definidos na Equação (5.53), o modelo em questão pode ser considerado adequado e descreve os valores experimentais dentro de sua precisão. Se o valor mínimo está acima do limite superior da distribuição  $\chi^2$ , o modelo não descreve os valores experimentais na precisão dos dados experimentais e pode ser considerado inadequado. Por outro lado, quando o valor mínimo da função objetivo é menor que o limite inferior da distribuição  $\chi^2$ , o modelo descreve os valores experimentais com uma precisão muito superior à dos erros experimentais, indicando uma possível superparametrização do modelo.

### A Incerteza Paramétrica

A incerteza paramétrica é caracterizada pela matriz de covariância das incertezas paramétricas  $\mathbf{V}_\theta$ , que pode ser obtida com o auxílio da aproximação quadrática do gradiente da função objetivo em relação aos parâmetros, resultando na seguinte relação (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\mathbf{V}_\theta = [\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}]^{-1} \quad (5.55)$$

em que  $\mathbf{B}$  é a matriz de sensibilidade que é calculada por:

$$\mathbf{B} = \left[ \frac{\partial \mathbf{y}^m(\mathbf{x}^m, \boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} \right] \quad (5.56)$$

Portanto, os elementos da diagonal da matriz de covariâncias das estimativas dos parâmetros correspondem às variâncias de cada estimativa dos parâmetros. Admitindo-se que os erros paramétricos são descritos pela distribuição t-Student, os intervalos de confiança dos parâmetros são expressos pela seguinte relação

SCHWAAB e PINTO (2007):

$$\theta_j + t_{GL} \left( \frac{1 - \alpha}{2} \right) \sigma_{\theta,j} < \theta_j < \theta_j + t_{GL} \left( \frac{1 + \alpha}{2} \right) \sigma_{\theta,j} \quad (5.57)$$

em que a variável normalizada  $t$  segue a distribuição t-Student ( $\mathcal{P}(t)$ ), com nível de confiança  $\alpha$  e  $GL$  graus de liberdade, e  $\sigma_{\theta,j}$  é o desvio padrão associado à estimativa do parâmetro.

### A Incerteza de Predição

De modo análogo, para que a qualidade das previsões efetuadas pelo modelo possa ser avaliada, é necessário calcular como os erros paramétricos se propagam através do modelo e se tornam erros de predição. Assim como no caso das incertezas paramétricas, as incertezas de predição são caracterizadas pela matriz de covariâncias da predição,  $\hat{\mathbf{V}}_y$ , que é expressa pela seguinte relação (SCHWAAB e PINTO, 2007):

$$\hat{\mathbf{V}}_y = \mathbf{B}^T \mathbf{V}_\theta \mathbf{B} \quad (5.58)$$

Portanto, os elementos da diagonal da matriz de covariâncias de predição correspondem às variâncias de predição e permitem também definir os intervalos de confiança de predição do modelo, de forma similar à apresentada anteriormente para definição dos limites de confiança dos parâmetros, ou seja:

$$y_j^m + t_{GL} \left( \frac{1 - \alpha}{2} \right) \hat{\sigma}_{y_j} < y_j^m < y_j^m + t_{GL} \left( \frac{1 + \alpha}{2} \right) \hat{\sigma}_{y_j} \quad (5.59)$$

### 5.3.4 Região de Confiança dos Parâmetros Estimados

Neste trabalho, as regiões de confiança dos parâmetros estimados foram obtidas a partir da seguinte relação:

$$F_{obj}(\boldsymbol{\theta}) \leq F_{obj}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) \left( 1 + \frac{NP}{N - NP} F_{NP, N - NP}^\alpha \right) \quad (5.60)$$

em que  $F_{obj}(\boldsymbol{\theta})$  é o valor da função objetivo calculada a partir dos parâmetros estimados  $\hat{\boldsymbol{\theta}}$  e  $F_{NP, N - NP}^\alpha$  é o limite superior da distribuição F de Fisher com graus de liberdade  $N - NP$  e admitindo-se grau de confiança  $\alpha$ .

Conforme discutido por SCHWAAB e PINTO (2007), embora a Equação (5.60) tenha sido obtida a partir da hipótese de aproximação quadrática da função objetivo, a forma da região de confiança não está restrita à forma elíptica. Regiões de confiança elípticas só ocorrem quando os dados experimentais seguem uma dis-

tribuição normal e o modelo é linear. Portanto, no caso de modelos não-lineares, regiões de confiança mais próximas da região de confiança real podem ser obtidas a partir da Equação (5.60). Em decorrência do método de enxame de partículas usado na minimização da função objetivo gerar um número grande de pontos, a construção das regiões de confiança torna-se uma tarefa bastante simples.

### 5.3.5 Estimativa dos Parâmetros Cinéticos

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para estimativa dos parâmetros do modelo de copolimerização do estireno com DVB. Na Tabela 5.3 são apresentados os valores da função objetivo após o procedimento de estimação. Inicialmente, os dados da polimerização térmica do estireno foram utilizados para validar os parâmetros cinéticos para a homopolimerização do estireno e o modelo de copolimerização. Foram estimados fatores de correção para as constantes pré-exponenciais de referência do estireno, que foram mostradas na Tabela 5.1.

Tabela 5.3: Resultados da estimação de parâmetros para diferentes condições experimentais

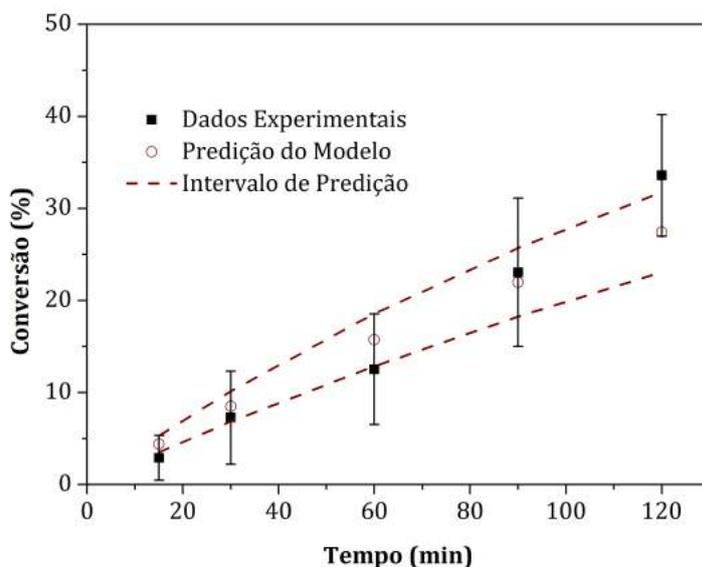
Reação	Iniciador (mM)	DVB (% m/m)	$F_{obj}$	$\chi_{inf}^2$	$\chi_{sup}^2$
Térmica	0,0	0,0	12,31	8,23	31,52
R1	1,2	0,05	8,33	5,26	26,12
R2	2,5	0,05	29,37	8,23	31,52
R3	1,2	0,30	31,18	8,23	31,52
R4	2,5	0,30	16,93	5,26	26,12

No caso dos dados da polimerização térmica, foram estimados valores de correção para os parâmetros inerentes à iniciação térmica ( $K_{dm}$ ) e transferência de cadeia para o estireno ( $K_{tm11}$ ). Os valores estimados e os limites de confiança dos parâmetros para a polimerização térmica são ilustrados na Tabela 5.4.

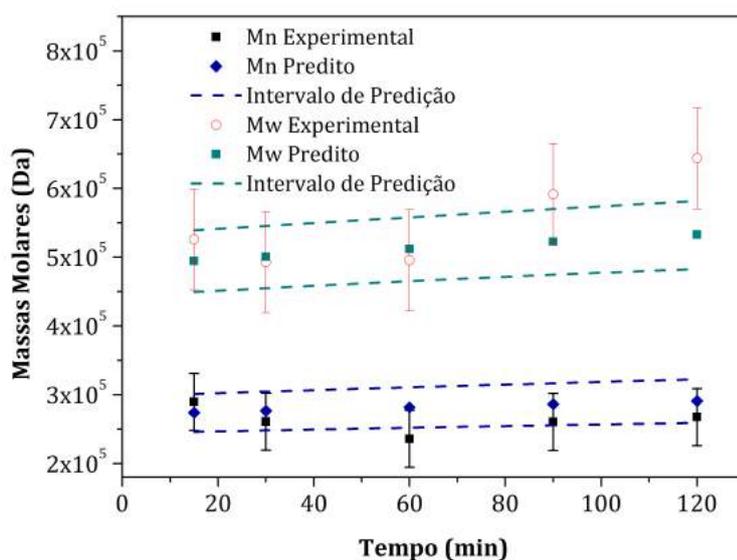
Tabela 5.4: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da polimerização térmica

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$K_{dm}$	$10^{0,057}$	$10^{0,046}$	$10^{0,068}$	0,087
$K_{tm11}$	$10^{0,097}$	$10^{0,087}$	$10^{0,10}$	0,052

Na Figura 5.5 são apresentados os resultados inerentes às predições do modelo matemático com os parâmetros estimados, comparando-se os erros experimentais nas condições avaliadas e os respectivos erros de predição. São apresentados os dados de conversão e massas molares médias.



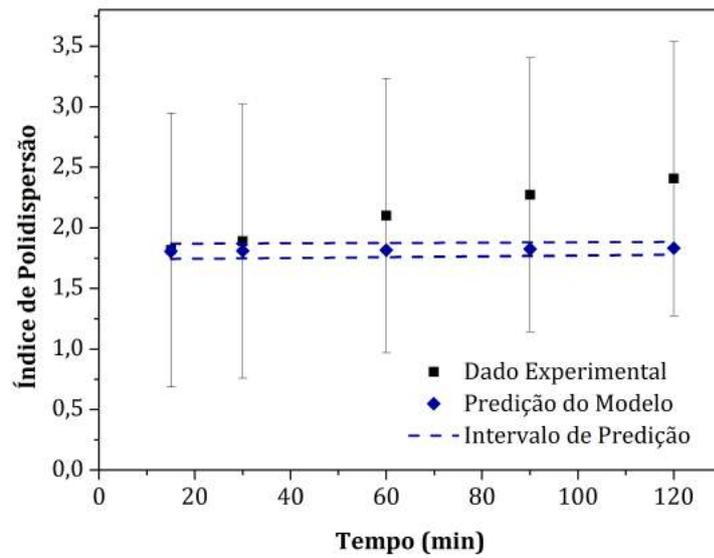
(a)



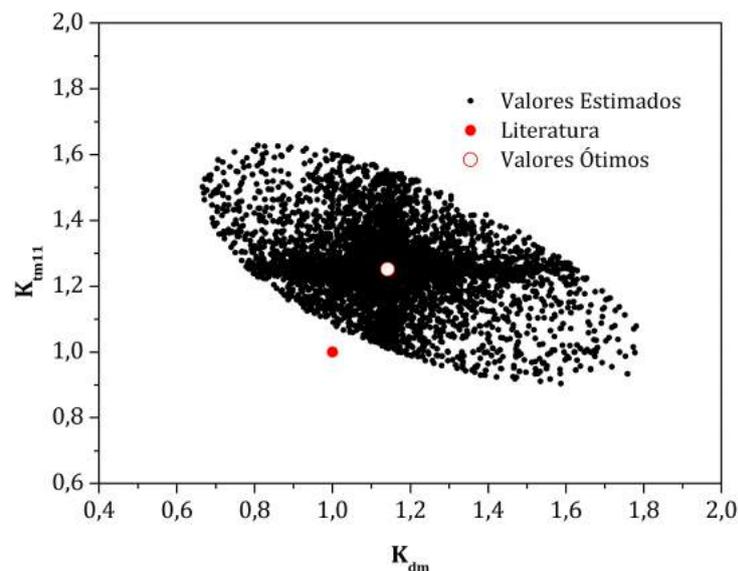
(b)

Figura 5.5: Dados experimentais e predições do modelo matemático para a polimerização térmica do estireno: 5.5a Conversão; 5.5b Massas molares médias.

Os resultados da estimação para o índice de polidispersão e a região de confiança dos parâmetros estimados são apresentados na Figura 5.6.



(a)



(b)

Figura 5.6: Resultados do procedimento de estimação para a polimerização térmica do estireno: 5.6a Índice de Polidispersão; 5.6b Região de confiança dos parâmetros.

Em relação aos resultados do procedimento de estimação para os dados da polimerização térmica do estireno, pode-se afirmar que os fatores de correção estimados para os parâmetros de referência da literatura apresentaram desvios pouco significativos dos valores de referência. Isso mostra a consistência dos dados experimentais obtidos e do modelo proposto para a reação. É importante salientar que na ausência do comonômero, os parâmetros de reincorporação e transferência de cadeia para im-

purezas foram fixados em zero. Em particular, observa-se que o modelo foi capaz de descrever os dados experimentais na precisão dos erros experimentais para a condição avaliada, uma vez que os erros de predição se interceptam com os erros experimentais. O valor da função objetivo ao final do procedimento de estimação apresentou valor dentro do intervalo da distribuição  $\chi^2$ , indicando novamente que o modelo foi capaz de descrever os dados experimentais na precisão dos erros. A Tabela 5.5 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros. Conforme SCHWAAB e PINTO (2007), a presença de fatores de correlação superiores em módulo ao valor de 0,9 indica que não é possível identificar com clareza os diferentes efeitos provocados por estes parâmetros no comportamento do modelo. Em particular, os parâmetros estimados não apresentaram correlação elevada para esta condição.

Tabela 5.5: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da polimerização térmica

Parâmetro	$K_{dm}$	$K_{tm11}$
$K_{dm}$	1,00	-0,68
$K_{tm11}$	-0,68	1,00

A Tabela 5.6 apresenta os valores estimados e os limites de confiança dos parâmetros para os dados da reação R1. Nestas simulações, os parâmetros de reincorporação foram novamente fixados em zero. Neste caso, foram estimados os seguintes parâmetros: fator de correção para a constante de iniciação térmica ( $K_{dm}$ ) e a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ). O pressuposto é que a carga de DVB pode afetar a etapa de iniciação em decorrência de impurezas por conta da forma com que é fornecido comercialmente.

Tabela 5.6: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R1

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$K_{dm}$	$10^{-0,30}$	$10^{0,025}$	$10^{-0,64}$	0,50
$C_{z0}$	$10^{-2,80}$	$10^{-2,06}$	$10^{-3,56}$	0,12

Na Figura 5.7 são apresentados os resultados inerentes às predições do modelo matemático com os parâmetros estimados, comparando-se os erros experimentais na condição R1 e os respectivos erros de predição. São apresentados os dados de conversão, massas molares médias e índice de polidispersão. A região de confiança

dos parâmetros estimados é apresentada na Figura 5.8.

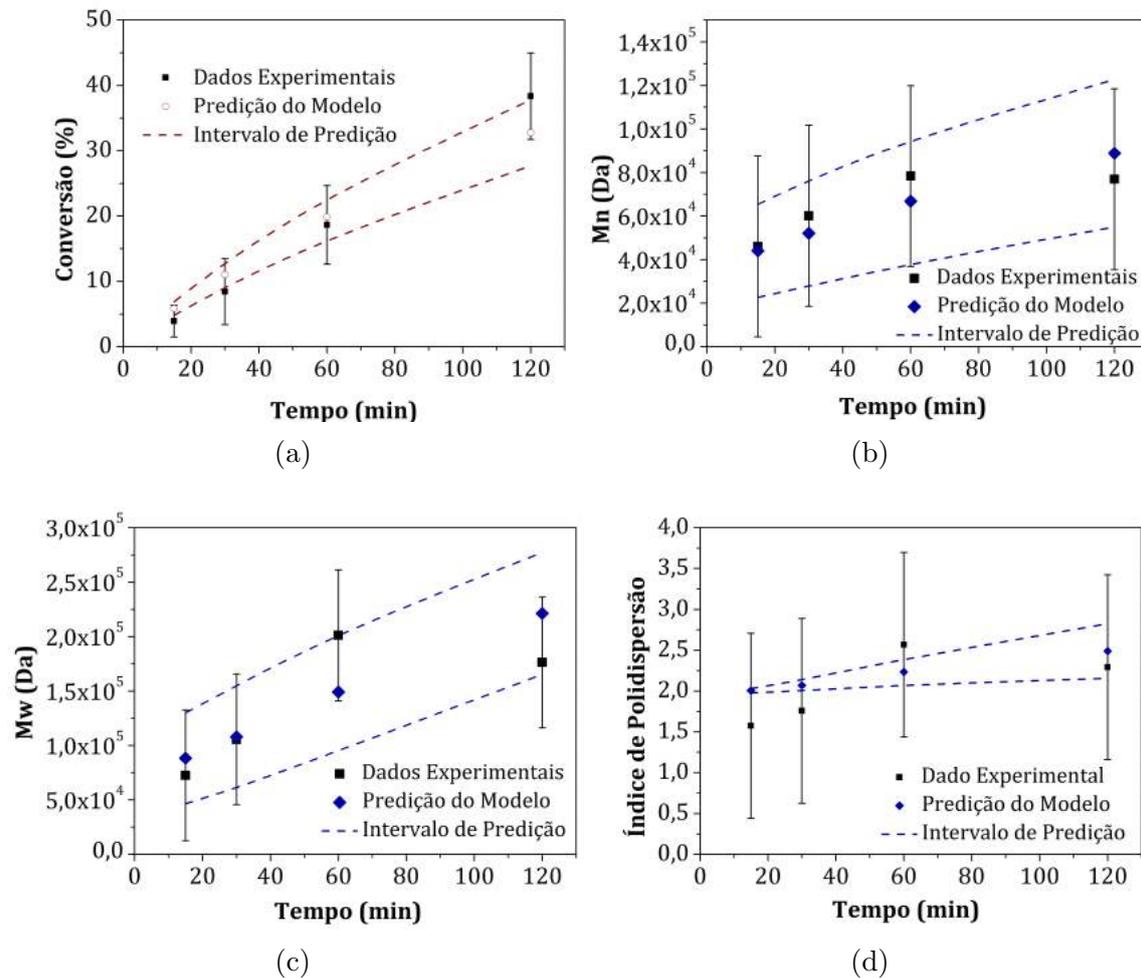


Figura 5.7: Resultados do procedimento de estimação para a reação R1: 5.7a Conversão; 5.7b  $\overline{M}_n$ ; 5.7c  $\overline{M}_w$  e 5.7d Índice de Polidispersão.

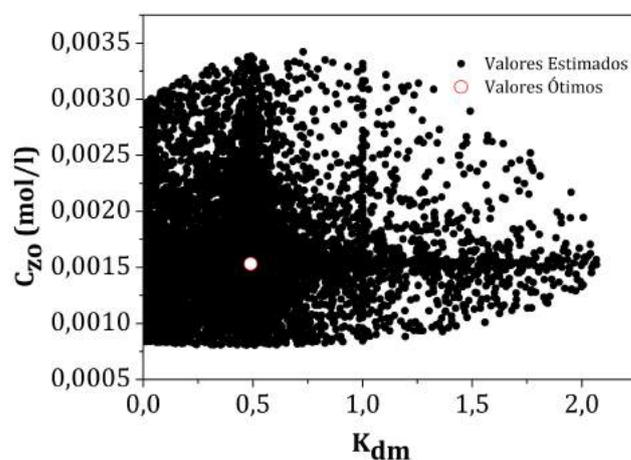


Figura 5.8: Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R1.

Os resultados obtidos fornecem indícios de que a adição do DVB favorece reações de transferência de cadeia, em decorrência de possíveis impurezas presentes no comonômero, em função da mistura comercial. As reações de transferência de cadeia devido às impurezas são responsáveis pela diminuição das massas molares, quando comparadas com os dados na mesma concentração de iniciador e ausência de DVB. Isso pode ser observado de forma mais evidente na Figura 5.9, principalmente nos valores iniciais de  $\overline{M}_w$ .

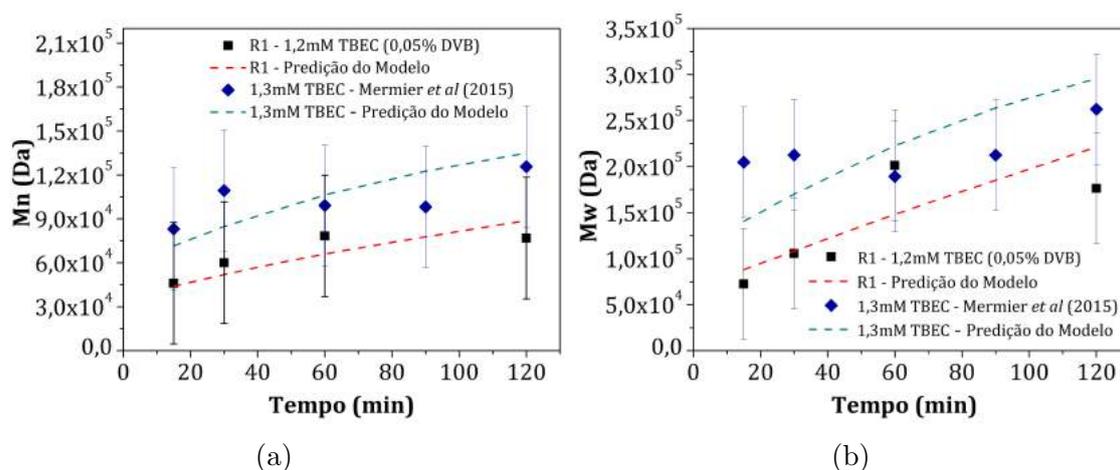


Figura 5.9: Resultados das massas molares para reações com e sem DVB: 5.9a  $\overline{M}_n$  e 5.9b  $\overline{M}_w$ .

As predições do modelo para os dados obtidos por (MERMIER *et al.*, 2015) foram obtidas anulando-se as constantes de reincorporação e transferência de cadeia para impurezas. Conforme esperado, as massas molares simuladas foram maiores quando comparadas com os dados simulados obtidos para a reação R1. A Tabela 5.7 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros, sendo possível observar baixa correlação para os parâmetros estimados nas simulações da reação R1. O ajuste pode ser considerado muito bom.

Tabela 5.7: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da reação R1

Parâmetro	$K_{dm}$	$C_{z0}$
$K_{dm}$	1,00	0,15
$C_{z0}$	0,15	1,00

Na sequência são apresentados os resultados obtidos para os dados da reação R2. A Tabela 5.8 apresenta os valores estimados e os limites de confiança dos parâmetros

para os dados da reação R2. Para a condição avaliada, foram estimados os seguintes parâmetros: fator de correção para a constante de reincorporação ( $K_{dp11}$ ) e a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ). As constantes de reincorporação foram admitidas iguais às constantes de propagação. Nestas simulações, foram utilizados os valores corrigidos das constantes de iniciação térmica e transferência de cadeia obtidos nas estimações executadas com os dados da polimerização térmica. A região de confiança dos parâmetros estimados, por sua vez, é apresentada na Figura 5.10. A premissa utilizada é que a transferência para impurezas é relevante na presença de DVB e que o DVB afeta pouco a etapa de iniciação como visto antes.

Tabela 5.8: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R2

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$K_{dp11}$	$10^{-0,32}$	$10^{-0,25}$	$10^{-0,38}$	0,095
$C_{z0}$	$10^{-3,14}$	$10^{-2,12}$	$10^{-4,15}$	0,15

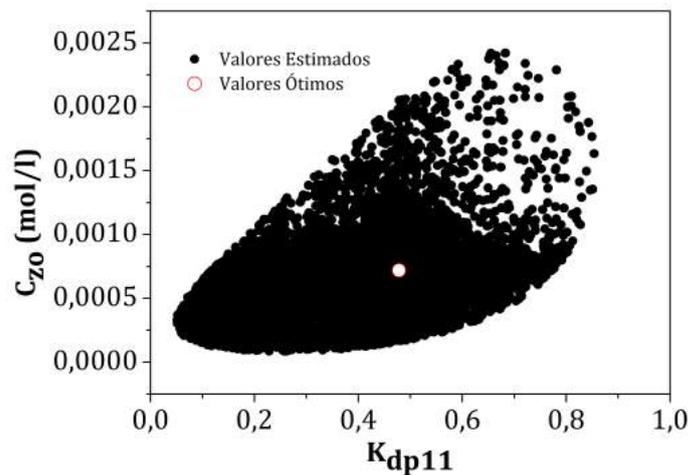


Figura 5.10: Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R2.

Na Figura 5.11 são apresentados os resultados inerentes às predições do modelo matemático com os parâmetros estimados, comparando-se os erros experimentais na condição R2 e os respectivos erros de predição. São apresentados os dados de conversão, massas molares médias e índice de polidispersão. Em relação aos dados de conversão, é possível observar que os erros de predição são praticamente nulos, visto que os parâmetros estimados não influenciam a taxa de polimerização. Desse modo, fica claro que a conversão desse sistema é influenciada principalmente pela

constante de iniciação térmica, em virtude da qualidade dos valores preditos, quando confrontados aos dados experimentais. Em comparação com os dados da reação R1, os valores de conversão aumentaram com o aumento da concentração de iniciador, em virtude do aumento da concentração de radicais livres no sistema.

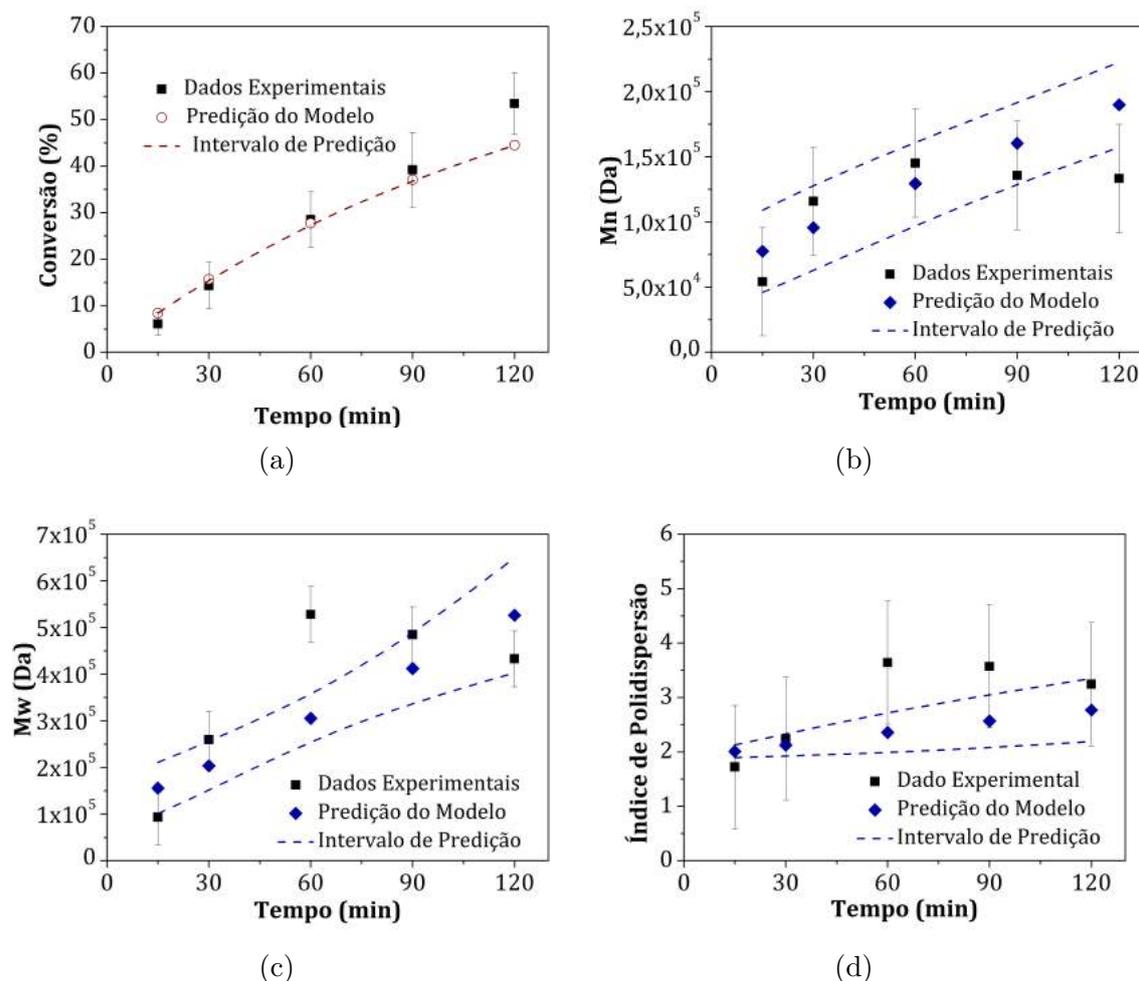


Figura 5.11: Resultados do procedimento de estimação para a reação R2: 5.11a Conversão; 5.11b  $\overline{M}_n$ ; 5.11c  $\overline{M}_w$  e 5.11d Índice de Polidispersão.

Em relação às massas molares, foi possível observar o aumento destas quando a reação foi efetuada com concentração mais alta de iniciador. Neste caso, o aumento da massa molar pôde ser explicado em decorrência das reações de reincorporação de radicais nas cadeias dormentes. O aumento da concentração de iniciador implica necessariamente no aumento da concentração de radicais-livre no meio reacional. Na presença do monômero bifuncional, as duplas ligações incorporadas às cadeias dormentes podem reagir com os radicais, formando novas cadeias ativas que podem propagar e efetuar ligações cruzadas. Com o aumento da concentração de radicais, estas reações são favorecidas. Os resultados obtidos para o conjunto de dados das reações R1 e R2 são comparados na Figura 5.12, sendo possível observar as massas

molares mais elevadas atingidas na reação R2, sobretudo nos valores de  $\overline{M}_w$ , cuja medida é mais suscetível à presença de cadeias com elevado tamanho.

O efeito da adição do DVB fica evidente na Figura 5.12, em que os resultados das massas molares obtidas na reação R2 são comparados com os dados obtidos por MERMIER *et al.* (2015) na mesma concentração de iniciador e ausência do comonômero. Novamente, as previsões do modelo para os dados obtidos por MERMIER *et al.* (2015) foram obtidas anulando-se as constantes de reincorporação e transferência de cadeia para impurezas. A matriz de correlação dos parâmetros é mostrada na Tabela 5.9, onde novamente se observou baixa correlação para os parâmetros estimados nas simulações da reação R2. É importante observar nas Figuras 5.8 e 5.10 que as faixas de concentração de impurezas são similares, o que confere consistência à análise proposta. Além disso,  $K_{dp11}$  é um pouco menor que  $K_{p11}$ , mas de mesma ordem de grandeza, o que também confere consistência à análise proposta.

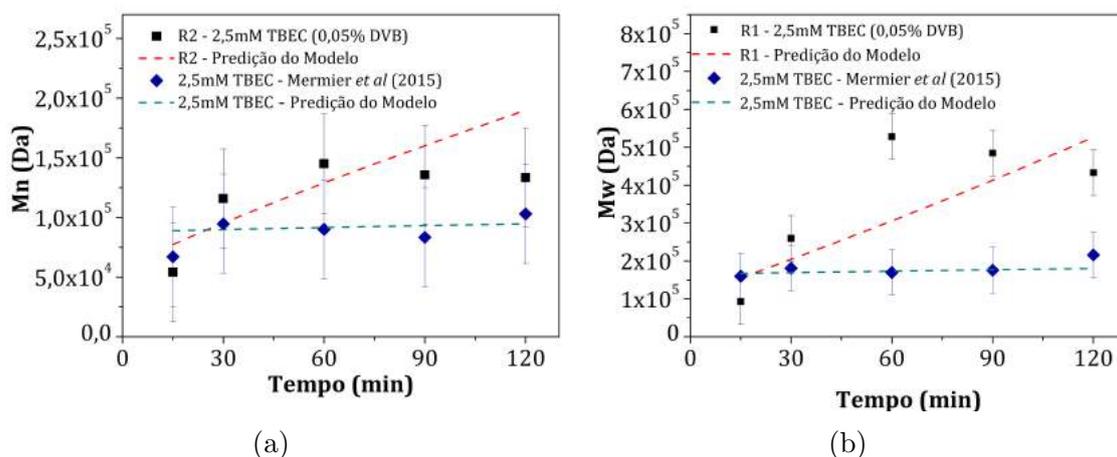


Figura 5.12: Resultados das massas molares para reações com e sem DVB: 5.12a  $\overline{M}_n$  e 5.12b  $\overline{M}_w$ .

Tabela 5.9: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da reação R2

Parâmetro	$K_{dp11}$	$C_{z0}$
$K_{dp11}$	1,00	0,57
$C_{z0}$	0,57	1,00

Em seguida são apresentados os resultados obtidos para os dados da reação R3. Na Tabela 5.10 são mostrados os valores estimados e os limites de confiança dos

parâmetros para os dados da reação R3. Para a condição avaliada, foram estimados novamente o fator de correção para a constante de reincorporação ( $K_{dp11}$ ) e a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ). Do mesmo modo que na reação R2, as constantes de reincorporação foram admitidas iguais às constantes de propagação, e foram utilizados os valores corrigidos das constantes de iniciação térmica e transferência de cadeia, obtidos nas estimativas envolvendo os dados da polimerização térmica. A região de confiança dos parâmetros estimados, por sua vez, é apresentada na Figura 5.13.

Tabela 5.10: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R3

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$K_{dp11}$	$10^{-0,73}$	$10^{-0,15}$	$10^{-0,13}$	0,37
$C_{z0}$	$10^{-3,59}$	$10^{-2,22}$	$10^{-4,94}$	0,17

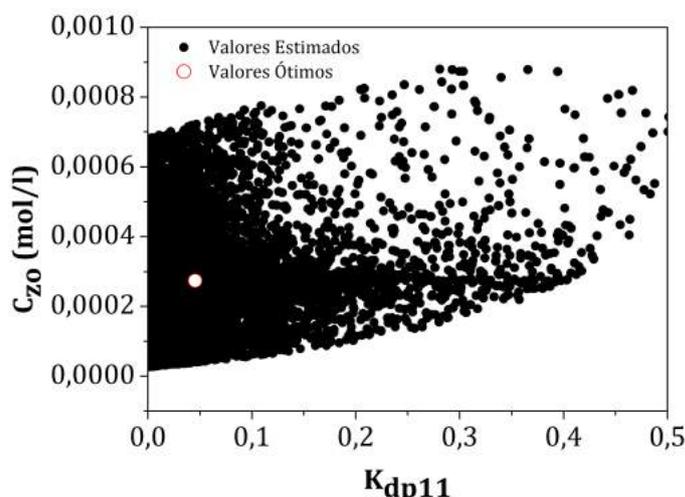


Figura 5.13: Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R3.

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados inerentes às predições do modelo matemático com os parâmetros estimados, comparando-se os erros experimentais na condição R3 e os respectivos erros de predição. Em relação aos dados de conversão, novamente é possível observar que os erros de predição são praticamente nulos, visto que os parâmetros estimados não influenciam a taxa de polimerização. Em comparação com os dados da reação R1, o aumento da concentração do DVB não aumentou de forma significativa os valores de conversão. Há uma tendência de aumento; porém, os erros experimentais se interceptam.

Em relação às massas molares médias, é possível afirmar que o aumento do DVB proporciona um aumento nas massas molares. Isso ocorre em decorrência do caráter bifuncional deste monômero. O aumento da concentração de DVB proporciona um aumento da quantidade de ligações duplas disponíveis nas cadeias que podem novamente reagir com radicais a partir das reações de reincorporação. Os radicais formados podem novamente propagar ou efetuar ligações cruzadas, ocasionando o aumento da massa molar.

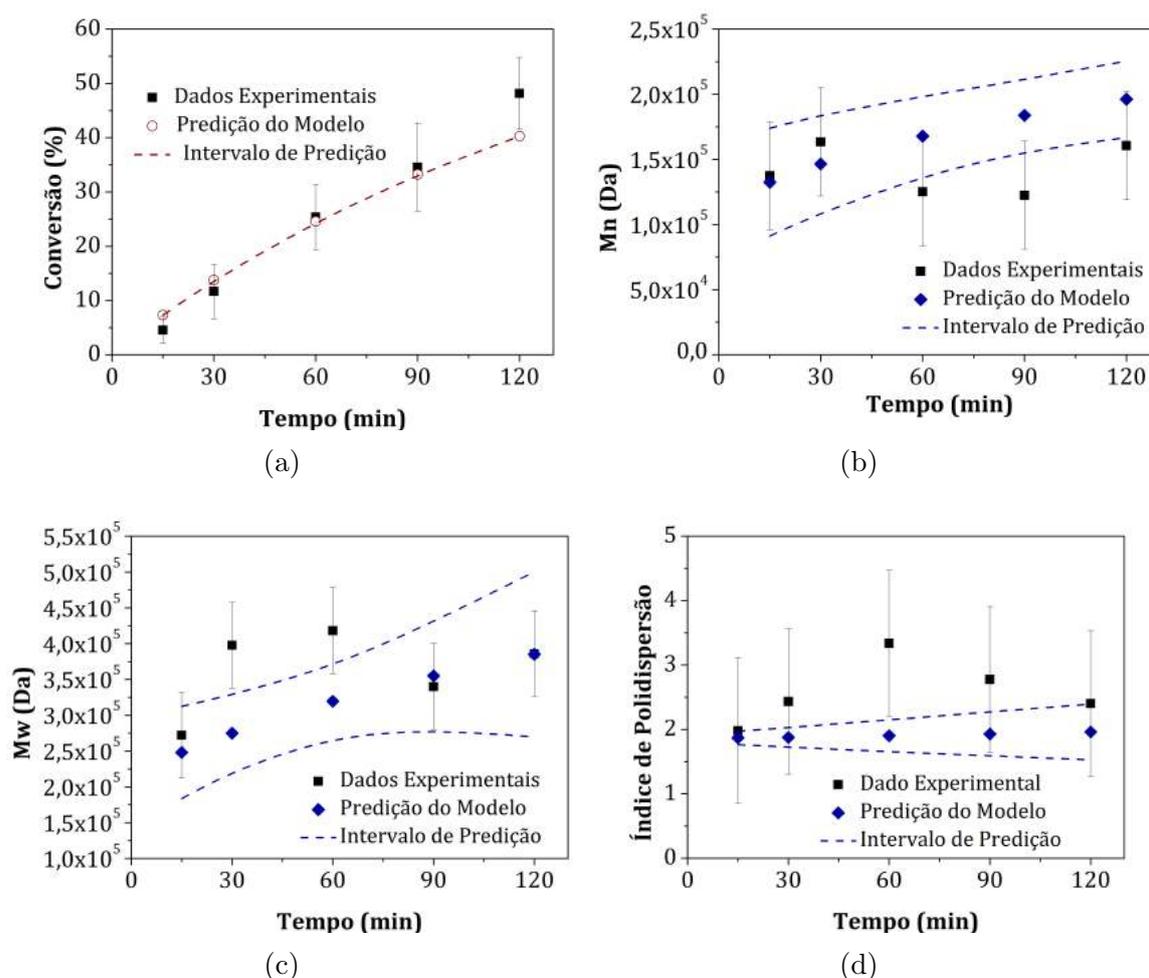


Figura 5.14: Resultados do procedimento de estimação para a reação R3: 5.14a Conversão; 5.14b  $\overline{M}_n$ ; 5.14c  $\overline{M}_w$  e 5.14d Índice de Polidispersão.

Em relação aos dados da Figura 5.14, o modelo foi capaz de descrever os dados experimentais na precisão dos erros experimentais para a condição avaliada, uma vez que os erros de predição se interceptam com os erros experimentais. A matriz de correlação dos parâmetros estimados com os dados da reação R3 é mostrada na Tabela 5.11, observando-se novamente baixa correlação entre os parâmetros. A baixa correlação obtida pode ser explicada porque é possível observar com bastante clareza os efeitos das constantes de transferência de cadeia e reincorporação no

modelo matemático. O aumento da primeira constante diminui as massas molares médias do polímero, enquanto o aumento da segunda constante aumenta as massas molares médias. Portanto, ambos os efeitos são relacionados ao aumento de massa molar induzido pela presença do DVB.

Tabela 5.11: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados da reação R3

Parâmetro	$K_{dp11}$	$C_{z0}$
$K_{dp11}$	1,00	0,15
$C_{z0}$	0,15	1,00

Por último são apresentados os resultados obtidos a partir do procedimento de estimação de parâmetros para os dados da reação R4. Novamente foram estimadas as constantes de reincorporação e concentração inicial de impurezas, cujos valores e intervalos de confiança estimados são apresentados na Tabela 5.12. É possível observar que os valores estimados para a constante de reincorporação foram os mais elevados de todos os dados analisados até o momento. Isso é uma consequência das elevadas massas molares observadas nessa condição. A região de confiança dos parâmetros estimados, por sua vez, é apresentada na Figura 5.15.

Tabela 5.12: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados da reação R4

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$K_{dp11}$	$10^{-0,89}$	$10^{-0,02}$	$10^{-1,76}$	0,45
$C_{z0}$	$10^{-3,57}$	$10^{-1,63}$	$10^{-5,55}$	0,26

Na Figura 5.16 são apresentados os resultados das predições do modelo matemático com os parâmetros estimados, comparando-se os erros experimentais na condição R4 e os respectivos erros de predição. Em relação aos dados de conversão, novamente é possível observar que os erros de predição são praticamente nulos, visto que os parâmetros estimados não influenciam a taxa de polimerização. Em relação aos dados da reação R2, o aumento da concentração do DVB não aumentou de forma significativa os valores de conversão. Há uma tendência de aumento; no entanto, os erros experimentais se interceptam, de maneira que não é possível associar qualquer efeito na conversão à adição do DVB.

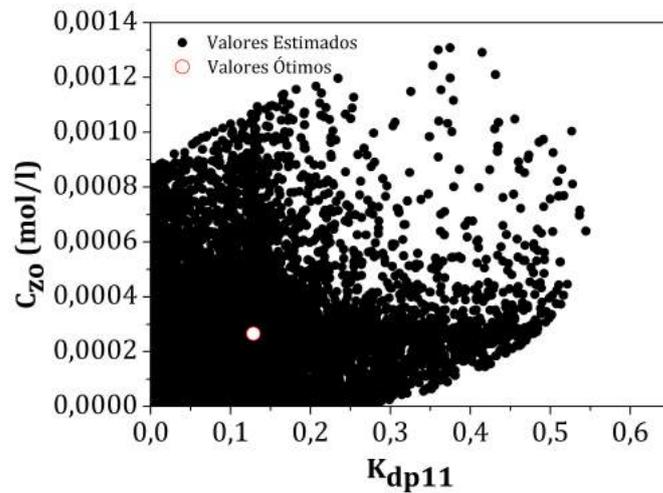


Figura 5.15: Região de confiança dos parâmetros estimados para a reação R4.

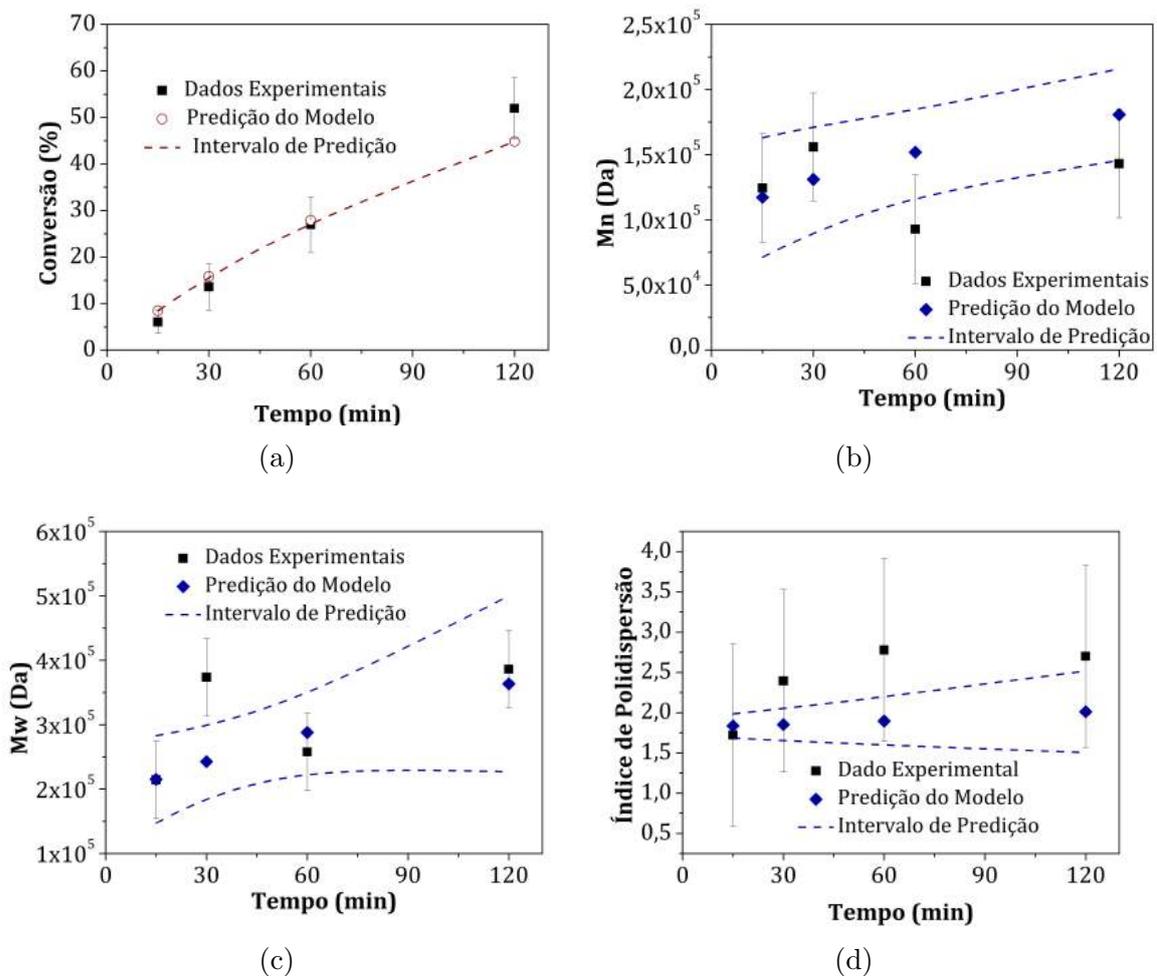


Figura 5.16: Resultados do procedimento de estimação para a reação R4: 5.16a Conversão; 5.16b  $\overline{M}_n$ ; 5.16c  $\overline{M}_w$  e 5.16d Índice de Polidispersão.

Em relação às massas molares médias, novamente é possível afirmar que o aumento da concentração do DVB proporciona um aumento nas massas molares. Conforme já discutido, o aumento das massas molares se deve ao aumento da quantidade de ligações duplas provenientes do DVB que são incorporadas as cadeias. Estas cadeias apresentam caráter multifuncional, apresentando possibilidades de reagir novamente com os radicais presentes no meio reacional, formando cadeias vivas que podem propagar, efetuar ligações cruzadas, *etc.* Uma vez mais, as Figuras 5.13 e 5.15 são bastante similares, o que confere consistência ao modelo proposto.

## 5.4 Comentários Finais

Neste capítulo, a cinética de copolimerização do estireno com DVB foi analisada para as duas primeiras horas de batelada, em que supostamente as reações de ligação cruzada, proporcionadas pela presença do DVB, não são muito pronunciadas. Para a compreensão dos efeitos observados nos dados obtidos no planejamento experimental para esta reação em sistema batelada, inicialmente foi proposto um modelo cinético, capaz de descrever as taxas de polimerização e as massas molares médias do polímero formado. Este modelo foi validado com os dados resultantes do planejamento experimental, por intermédio de técnicas de estimação de parâmetros.

Em particular, foi possível observar que a conversão desse sistema é bastante sensível à constante de iniciação térmica. Embora tenham sido observadas elevações na conversão com o aumento da concentração do DVB, é possível afirmar que o DVB não exerce efeito significativo nos dados de conversão para o planejamento experimental e erros experimentais considerados. Em relação às massas molares médias, fica bastante evidente o efeito da adição de um monômero de característica bifuncional como o DVB. Mesmo nos tempos iniciais da batelada, a adição deste monômero proporciona aumentos significativos nas massas molares médias, quando comparados aos dados obtidos na mesma concentração de iniciador. No entanto, certos conjuntos de dados experimentais sugerem que a adição do DVB traz também consigo impurezas, que atuam na cinética de polimerização como agentes de transferência de cadeia, em virtude de valores baixos das massas molares médias observados no início da reação.

Desse modo, é possível afirmar que dois efeitos são importantes para explicar os dados obtidos em sistema batelada para a copolimerização do estireno com DVB: transferência de cadeia em decorrência da presença de impurezas nos tempos iniciais e reações de reincorporação com o avanço da reação, o que explica alguns perfis com aumentos abruptos nas massas molares médias, sobretudo a média ponderal. Em relação aos procedimentos de estimação, é possível ainda afirmar que o modelo proposto foi capaz de descrever os dados experimentais de forma satisfatória dentro

de suas incertezas. Este modelo será estendido para descrever estas mesmas reações em reatores contínuos nos últimos capítulos deste trabalho.

## Capítulo 6

# Caracterização das Distribuições de Tempos de Residência em Reatores Tanque Contínuos

*“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them.”*

Sir William Bragg

**Resumo:** Neste capítulo a distribuição de tempos de residência para os reatores contínuos em série é analisada com auxílio dos dados dinâmicos de ensaios de traçador, conduzidos após introdução de perturbação do tipo degrau na alimentação do sistema, usando modelos matemáticos. Foram propostos os seguintes modelos: tanque de mistura perfeita, tanque com volume morto, tanque com transferência com zona estagnada e tanques em série com refluxo. Os dados experimentais foram utilizados para estimar os parâmetros de mistura e analisar os efeitos de macromistura para esse sistema. Em particular, é possível afirmar teórica e experimentalmente que as distribuições de tempos de residência para este sistema estão associadas ao grau de agitação estabelecido e apresenta comportamento não-ideal.

### 6.1 Introdução

A análise das distribuições de tempos de residência é de grande importância para a compreensão adequada do desempenho de reatores de polimerização, pois está associada à fluidodinâmica do processo e possíveis efeitos de mistura. No caso de reatores do tipo tanque agitado, é natural que as distribuições de tempos de

residência apresentem um desvio do comportamento ideal, em decorrência das elevadas viscosidades exibidas nestes reatores e de outros efeitos, como a deposição de polímero nas superfícies de troca térmica, a cinética reacional complexa, os efeitos de autoaceleração nas taxas de reação, entre outros.

Em relação à literatura consultada, são praticamente inexistentes os trabalhos que apresentem dados experimentais acerca das distribuições de tempos de residência em reatores tanque agitados de polimerização via radicais-livres em massa ou solução. A maioria dos estudos apresentados na literatura para estes sistemas de polimerização concentram-se na análise das DTRs em reatores tubulares. Entre alguns trabalhos reportados na literatura, CHEN e NAUMAN (1989) realizaram medições de DTRs em reatores tubulares de poliestireno usando tolueno como traçador inerte. Neste trabalho, as medições de DTRs foram utilizadas para validar os perfis de velocidade axial e radial no reator tubular. YOON e CHOI (1996) estimaram os coeficientes de dispersão axial em reatores tubulares com dados de DTR obtidos a partir da injeção de azul de metileno em experimentos conduzidos com soluções de carboxi-metil-celulose, para validar um modelo de polimerização de estireno em reator tubular. MELO *et al.* (2001b), por sua vez, avaliaram a DTR em reator tubular do tipo *loop* a partir da injeção de perturbação do tipo impulso de solução aquosa de cloreto de potássio, cuja concentração na saída foi medida por condutividade elétrica. Os dados experimentais foram utilizados para estimar o número de Peclet presente no modelo de dispersão axial. VIANNA JR. *et al.* (2007) avaliaram as distribuições de tempos de residência em reatores tubulares de polimerização de estireno a partir da injeção de ciclohexano e benzeno como traçadores. As medições do traçador foram realizadas por cromatografia gasosa. As respostas obtidas para as concentrações de traçador apresentaram flutuações aleatórias que foram explicadas a partir de um modelo estocástico para os perfis de velocidade axial. Em especial, o modelo estocástico proposto admitiu que uma camada viscosa é formada nas proximidades das paredes do reator e que aglomerados de material polimérico são liberados aleatoriamente durante a operação.

Além disso, foram publicados vários trabalhos sobre a análise de distribuições de tempos de residência em reatores heterogêneos para a polimerização de olefinas. Alguns dos trabalhos mais importantes incluem ZACCA *et al.* (1996), que apresentaram uma proposta de modelagem baseada no balanço populacional para o processo de polimerização de olefinas em multiestágios, usando o tempo de residência do catalisador como coordenada principal. Neste trabalho, uma variedade de sistemas reacionais foi equacionada com uma função de distribuição de tempos de residência previamente definida. Além disso, a modelagem permitiu a inclusão do efeito de tamanho de partícula de catalisador no processo. O balanço populacional foi ilustrado com exemplos da polimerização de propileno nos principais processos

comerciais, incluindo tecnologias *loop*, tanques agitados contínuos e leitos fluidizados. Entre os principais resultados, observou-se que o desempenho dos processos pode ser bastante sensível a distribuição de tempos de residência do catalisador.

Nos trabalhos seguintes, ZACCA *et al.* (1997) estenderam a estratégia de modelagem baseada no balanço populacional para descrever o efeito das distribuições de tempos de residência na distribuição das propriedades do polímero, que exercem efeito significativo sobre a qualidade da resina polimérica. Neste trabalho, o balanço populacional foi aplicado para a predição da distribuição de massas molares e distribuição da composição dos copolímeros. A estratégia foi ilustrada novamente para a polimerização de propileno em dois reatores tanque agitados heterogêneos em série e para o polietileno de baixa densidade linear produzido em reatores de leito fluidizado e em reatores tanque agitados heterogêneos. Também estudando reatores de polimerização de olefinas, SOARES e HAMIELEC (1995) analisaram a influência das distribuições de tempos de residência sobre as distribuições de tamanho de partícula de polímero em reatores tanque agitado em fase gasosa, usando catalisadores de Ziegler-Natta. Para este propósito, modelos de DTR não-ideais foram utilizados.

Portanto, o objetivo deste capítulo é analisar teórica e experimentalmente as distribuições de tempos de residência para os reatores tanque contínuos em série de copolimerização de estireno e divinilbenzeno em solução. Para avaliar as distribuições de tempos de residência, foram propostos os seguintes modelos: tanque de mistura perfeita, tanque com volume morto, tanque com transferência com zona estagnada e tanques em série com refluxo. Os dados experimentais obtidos para os experimentos de perturbação degrau de traçador foram utilizados para estimar os parâmetros de mistura e analisar os efeitos de distribuição de tempos de residência. Os dados de conversão e massa molar obtidos ao longo das reações também foram analisados com os modelos propostos.

## 6.2 Construção dos Modelos Matemáticos

Nesta seção são propostos os modelos matemáticos que foram utilizados para avaliar as distribuições de tempos de residência observadas experimentalmente. Com o intuito de avaliar possíveis desvios das distribuições de tempos de residência do comportamento ideal, foram propostos modelos com um ou mais parâmetros ajustáveis. Conforme discutido por NAUMAN e BUFFHAM (1983), estes modelos são denominados modelos empíricos e são formulados a partir de arranjos de compartimentos, em que a micromistura é admitida perfeita. Foram propostos dois modelos para descrever as distribuições de tempos de residência observadas: (i) modelo de mistura perfeita e (ii) modelo de volumes interconectados com refluxo.

### 6.2.1 Modelo de Mistura Perfeita

O modelo de mistura perfeita é um dos mais utilizado na literatura para descrever reatores CSTR. Este modelo é baseado nas seguintes hipóteses: (i) a distribuição de tempos de residência é ideal; ou seja, correspondente a um tanque de mistura, admitindo-se que as distribuições interna e externa são equivalentes (o mesmo vale para as propriedades como concentração e temperatura); (ii) a micromistura, ou seja, a mistura em nível microscópico, é a máxima possível. Por estas razões, este modelo também é conhecido como modelo de máxima micromistura. Os balanços de massa e energia para o primeiro reator são descritos a seguir:

#### Primeiro Reator

##### Balanco de massa para o traçador:

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} C_t^{R1}(t) = C_{tf} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_t^{R1} \quad (6.1)$$

##### Balanco de massa para o iniciador:

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} C_i^{R1}(t) = C_{if} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_i^{R1} - \tau_{R1} R_i^{R1} \quad (6.2)$$

##### Balanco de massa para o solvente:

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} \nu_s^{R1}(t) = \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_s^{R1} + \tau_{R1} \rho_s^{R1} \nu_s^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \quad (6.3)$$

##### Balanco de massa para o monômero 1 (Estireno):

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{R1}(t) &= \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{R1} - \tau_{R1} \frac{R_{m1}^{R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} \\ &+ \tau_{R1} \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.4)$$

##### Balanco de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{R1}(t) &= \frac{\rho_{m2f} \nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{R1} - \tau_{R1} \frac{R_{m2}^{R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} \\ &+ \tau_{R1} \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.5)$$

##### Balanco de massa para o polímero:

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} \nu_p^{R1}(t) &= - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_p^{R1} + \frac{\tau_{R1}}{\rho_p^{R1}} [R_{m1}^{R1} M_{m1} + R_{m2}^{R1} M_{m2}] \\ &+ \tau_{R1} \rho_p^{R1} \nu_p^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.6)$$

**Balanco de massa para impurezas:**

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} C_z^{R1}(t) = C_{zf} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_z^{R1} - \tau_{R1} R_z^{R1} \quad (6.7)$$

**Balanco de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{R1}(t) = - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{R1} - \tau_{R1} R_{\lambda_{k,l}}^{R1} \quad (6.8)$$

**Balanco de energia no meio reacional:**

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} T^{R1}(t) &= \frac{(\rho C p)_f}{\rho C p_{R1}} [T_f - T^{R1}] + \frac{\tau_{R1}}{\rho C p_{R1}} \Delta H_p (R_{m1}^{R1} + R_{m2}^{R1}) \\ &- \frac{\tau_{R1}}{\rho C p_{R1} V_{R1}} [U A_{R1} (T^{R1} - T_c^{R1}) + \alpha U A_{R1} (T^{R1} - T_a)] \end{aligned} \quad (6.9)$$

**Balanco de energia na camisa:**

$$(1 + \epsilon_{R1}) \tau_c \frac{d}{dt} T_c^{R1}(t) = [T_{cf} - T_c^{R1}] + \frac{\tau_c}{\rho C p_c V_c} [U A_{R1} (T^{R1} - T_c^{R1}) + \alpha U A_{R1} (T_c^{R1} - T_a)] \quad (6.10)$$

em que  $\frac{Q_{sR1}}{Q_o}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto e de alimentação, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sR1}}{Q_o} &= \left[ \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \frac{\rho_{m2f} \nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} \right] + \tau_{R1} \left[ R_{m1}^{R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] \\ &+ \tau_{R1} \left[ R_{m2}^{R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] + \tau_{R1} \left[ \rho_s^{R1} \nu_s^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right. \\ &\left. + \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R1} \nu_p^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R1}(t) \end{aligned} \quad (6.11)$$

Os balanços de energia no meio reacional e na camisa foram utilizados para simular a dinâmica térmica presente na partida do sistema. A dinâmica da temperatura de entrada do fluido de aquecimento na camisa, por sua vez, foi simulada por intermédio de um controlador do tipo PI. Nas equações acima,  $\tau_{R1}$  e  $\epsilon_{R1}$  representam o tempo de residência médio e a razão entre a capacitância térmica das partes externas (paredes, acessórios, etc),  $(\rho C p)_e$ , e a capacitância térmica do fluido de troca térmica,  $(\rho C p)_c$ , respectivamente. Esses parâmetros são definidos como:

$$\tau_{R1} = \frac{V_{R1}}{Q_o} \quad (6.12)$$

$$\epsilon_{R1} = \frac{(\rho C p)_e}{\rho C p_c} \quad (6.13)$$

Por sua vez, os balanços de massa e energia para o segundo reator são descritos a seguir:

### Segundo Reator

**Balço de massa para o traçador:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} C_t^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_t^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) C_t^{R2} \quad (6.14)$$

**Balço de massa para o iniciador:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} C_i^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_i^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) C_i^{R2} - \tau_{R2} R_i^{R2} \quad (6.15)$$

**Balço de massa para o solvente:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} \nu_s^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{R1}}{\rho_s^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_s^{R2} + \tau_{R2} \rho_s^{R2} \nu_s^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \quad (6.16)$$

**Balço de massa para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{R1}}{\rho_{m1}^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{R2} - \tau_{R2} \frac{R_{m1}^{R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.17)$$

**Balço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{R1}}{\rho_{m2}^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{R2} - \tau_{R2} \frac{R_{m2}^{R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.18)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} \nu_p^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{R1}}{\rho_p^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_p^{R2} - \frac{\tau_{R2}}{\rho_p^{R2}} [R_{m1}^{R1} M_{m1} + R_{m2}^{R1} M_{m2}] \\ &+ \tau_{R2} \rho_p^{R2} \nu_p^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.19)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} C_z^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_z^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) C_z^{R2} - \tau_{R2} R_z^{R2} \quad (6.20)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{R2} - \tau_{R2} R_{\lambda_{k,l}}^{R2} \quad (6.21)$$

**Balço de energia no meio reacional:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} T^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho C p_{R1}}{\rho C p_{R2}} [T_f^{R2} - T^{R2}] + \frac{\tau_{R2}}{\rho C p_{R2}} \Delta H_p (R_{m1}^{R2} + R_{m2}^{R2}) \\ &- \frac{\tau_{R2}}{\rho C p_{R2} V_{R2}} [U A_{R2} (T^{R2} - T_c) + \alpha U A_{R2} (T^{R2} - T_a)] \end{aligned} \quad (6.22)$$

**Balanco de energia na camisa:**

$$(1 + \epsilon_{R2}) \tau_c \frac{d}{dt} T_c^{R2}(t) = [T_{cf} - T_c^{R2}] + \frac{\tau_c}{\rho C p_c V_{R2}} [U A_{R2} (T^{R2} - T_c^{R2}) + \alpha U A_{R2} (T_c^{R2} - T_a)] \quad (6.23)$$

em que  $\frac{Q_{sR2}}{Q_o}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto no segundo reator e a vazão de alimentação do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sR2}}{Q_o} &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \left[ \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{R1}}{\rho_s^{R2}} + \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{R1}}{\rho_p^{R2}} \right] + \tau_{R2} \left[ R_{m1}^{R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] \\ &+ \tau_{R2} \left[ R_{m2}^{R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] + \tau_{R2} \left[ \rho_s^{R2} \nu_s^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right. \\ &\left. + \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R2} \nu_p^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R2}(t) \end{aligned} \quad (6.24)$$

No caso do balanço de energia do segundo reator, admitiu-se que a perda de calor entre o primeiro e o segundo reator pode ser negligenciada, de modo que a temperatura de alimentação do segundo reator é igual à temperatura do primeiro reator. De modo análogo, os parâmetros das equações de balanço para o segundo reator são definidos abaixo:

$$\tau_{R2} = \frac{V_{R2}}{Q_o} \quad (6.25)$$

$$\epsilon_{R2} = \frac{\rho C p_{R2}}{\rho C p_{R1}} \quad (6.26)$$

## 6.2.2 Modelo de CSTR com Volume Morto

Neste caso, admite-se que a distribuição de tempos de residência é diferente daquela observada em um reator do tipo tanque de mistura ideal, em decorrência da formação de zona morta. A zona morta pode ser formada em decorrência da mistura imperfeita no tanque, além da deposição de material polimérico nas paredes do reator. Neste caso, admite-se que os volumes úteis dos reatores ( $V_{uR1}$  e  $V_{uR1}$ ) diminuam com o aumento da conversão, de acordo com as seguintes expressões:

$$V_{uR1} = V_{R1} \exp(-\alpha X_{R1}) \quad (6.27)$$

$$V_{uR2} = V_{R2} \exp(-\alpha X_{R2}) \quad (6.28)$$

No caso das simulações do modelo de CSTR com volume morto, as Equações (6.27) e (6.28) são integradas juntamente com as equações apresentadas na seção anterior no domínio do tempo.

### 6.2.3 Modelo de Tanques com Escoamento Cruzado e Zona Estagnada

Conforme discutido por NAUMAN e BUFFHAM (1983), a adição de regiões que podem ser estagnadas ou não permite que modelos simples possam descrever a mistura na direção radial. Em referência aos modelos de tanque agitado, a transferência de material entre uma região bem misturada e uma região estagnada é denominada escoamento cruzado. Novamente, a micromistura em cada um dos volumes foi admitida a máxima possível, de maneira que as concentrações nas saídas de cada volume são iguais à concentração no interior destes. Além disso, admitiu-se que o reator possui temperatura uniforme, de modo que os dois volumes possuem a mesma temperatura. A hipótese de volume total constante é novamente utilizada, de modo que este volume é dado pela adição dos volumes dos dois compartimentos. Portanto, as vazões de saída dos compartimentos mudam ao longo do tempo para satisfazer a restrição descrita acima, em decorrência dos efeitos de variação da massa específica e da viscosidade do sistema. Um esquema deste modelo é ilustrado na Figura 6.1.

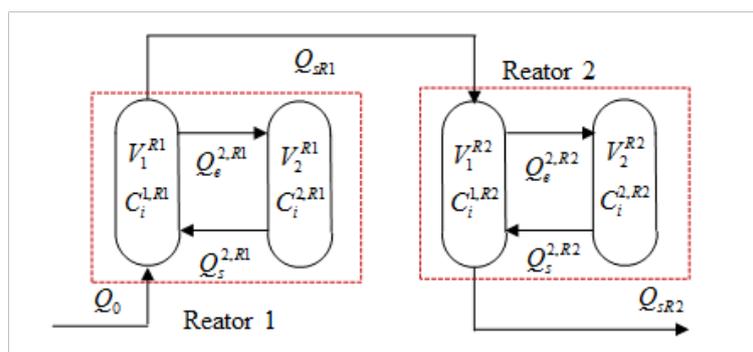


Figura 6.1: Esquema de um reator tanque com troca de material com zona estagnada

As equações de balanço de massa para os volumes que constituem o primeiro reator são apresentadas a seguir:

**Primeiro Reator: Primeiro volume**

**Balanço de massa para o traçador:**

$$\tau_{1,R1} \frac{d}{dt} C_t^{1,R1}(t) = C_{tf} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) C_t^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) C_t^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_t^{1,R1} \quad (6.29)$$

**Balço de massa para o iniciador:**

$$\tau_{1,R1} \frac{d}{dt} C_i^{1,R1}(t) = C_{if} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) C_i^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) C_i^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_i^{1,R1} - \tau_{1,R1} R_i^{1,R1} \quad (6.30)$$

**Balço de massa para o solvente:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_s^{1,R1}(t) &= \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_s^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_s^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_s^{1,R1} \\ &+ \tau_{R1} \rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.31)$$

**Balço de massa para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{1,R1}(t) &= \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{1,R1} \\ &- \tau_{1,R1} \frac{R_{m1}^{1,R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} + \tau_{1,R1} \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.32)$$

**Balço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{1,R1}(t) &= \frac{\rho_{m2f} \nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{1,R1} \\ &- \tau_{1,R1} \frac{R_{m2}^{1,R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} + \tau_{1,R1} \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.33)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_p^{1,R1}(t) &= \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_p^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R1} \\ &- \frac{\tau_{1,R1}}{\rho_p^{R1}} \left[ R_{m1}^{1,R1} M_{m1} + R_{m2}^{1,R1} M_{m2} \right] + \tau_{1,R1} \rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.34)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{1,R1} \frac{d}{dt} C_z^{1,R1}(t) = C_{zf} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) C_z^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) C_z^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_z^{1,R1} - \tau_{1,R1} R_z^{1,R1} \quad (6.35)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{1,R1}(t) &= \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{1,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R1} \\ &- \tau_{1,R1} R_{\lambda_{k,l}}^{1,R1} \end{aligned} \quad (6.36)$$

em que  $\frac{Q_{sR1}}{Q_o}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto e a vazão de alimentação do volume 1 do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sR1}}{Q_o} &= \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) + \left[ \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \frac{\rho_{m2f} \nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} \right] \\ &+ \tau_{1,R1} \left[ R_{m1}^{1,R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] + \tau_{1,R1} \left[ R_{m2}^{1,R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] \\ &+ \tau_{1,R1} \left[ \rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) + \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \right] \\ &+ \rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \left] \frac{d}{dt} T^{R1}(t) \end{aligned} \quad (6.37)$$

Nas equações acima, os sobrescritos (1,R1) e (2,R1) designam os volumes 1 e 2 do primeiro reator, respectivamente. As equações de balanço de massa para o segundo volume do primeiro reator, por sua vez, são apresentadas a seguir:

### Primeiro Reator: Segundo volume

#### Balanço de massa para o traçador:

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} C_t^{2,R1}(t) = C_t^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_t^{2,R1} \quad (6.38)$$

#### Balanço de massa para o iniciador:

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} C_i^{2,R1}(t) = C_i^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_i^{2,R1} - \tau_{2,R1} R_i^{2,R1} \quad (6.39)$$

#### Balanço de massa para o solvente:

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_s^{2,R1}(t) = \nu_s^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_s^{2,R1} + \tau_{2,R1} \rho_s^{R1} \nu_s^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \quad (6.40)$$

#### Balanço de massa para o monômero 1 (Estireno):

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{2,R1}(t) &= \nu_{m1}^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_{m1}^{2,R1} - \tau_{2,R1} \frac{R_{m1}^{2,R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.41)$$

#### Balanço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{2,R1}(t) &= \nu_{m2}^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_{m2}^{2,R1} - \tau_{2,R1} \frac{R_{m2}^{2,R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.42)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_p^{2,R1}(t) &= \nu_p^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_p^{2,R1} - \frac{\tau_{2,R1}}{\rho_p^{R1}} \left[ R_{m1}^{2,R1} M_{m1} + R_{m2}^{2,R1} M_{m2} \right] \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_p^{R1} \nu_p^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.43)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} C_z^{2,R1}(t) = C_z^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_z^{2,R1} - \tau_{2,R1} R_z^{2,R1} \quad (6.44)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{2,R1}(t) = \lambda_{k,l}^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \lambda_{k,l}^{2,R1} - \tau_{2,R1} R_{\lambda_{k,l}}^{2,R1} \quad (6.45)$$

em que  $\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto e a vazão de alimentação do volume 2 do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} &= 1 + \tau_{2,R1} \left[ R_{m1}^{2,R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] + \tau_{2,R1} \left[ R_{m2}^{2,R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] \\ &+ \tau_{2,R1} \left[ \rho_s^{R1} \nu_s^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right] \\ &+ \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R1} \nu_p^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \left] \frac{d}{dt} T^{R1}(t) \end{aligned} \quad (6.46)$$

Nas equações acima  $\tau_{1,R1}$  e  $\tau_{2,R1}$  representam os tempos de residência médio dos volumes 1 e 2, respectivamente. O parâmetro  $\frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o}$ , por sua vez, representa a razão entre as vazões de entrada dos volumes 1 e 2, respectivamente; e o parâmetro  $\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o}$  representa a razão entre a vazão de saída do volume 2 e a vazão de entrada do volume 1. Esses parâmetros são definidos como:

$$\tau_{1,R1} = \frac{V_{1,R1}}{Q_o} \quad (6.47)$$

$$\tau_{2,R1} = \frac{V_{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \quad (6.48)$$

$$\frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} = \frac{\tau_{R1} - \tau_{1,R1}}{\tau_{2,R1}} \quad (6.49)$$

$$\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} = \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \quad (6.50)$$

As equações de balanço de massa para os volumes que constituem o segundo reator, por sua vez, são apresentadas a seguir.

### Segundo Reator: Primeiro volume

#### Balanço de massa para o traçador:

$$\tau_{1,R2} \frac{d}{dt} C_t^{1,R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_t^{1,R1} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) C_t^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) C_t^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) C_t^{1,R2} \quad (6.51)$$

#### Balanço de massa para o iniciador:

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} C_i^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_i^{1,R1} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) C_i^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) C_i^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) C_i^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} R_i^{1,R2} \end{aligned} \quad (6.52)$$

#### Balanço de massa para o solvente:

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_s^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1}}{\rho_s^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_s^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_s^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_s^{1,R2} \\ &+ \tau_{1,R2} \rho_s^{R2} \nu_s^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.53)$$

#### Balanço de massa para o monômero 1 (Estireno):

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} \frac{R_{m1}^{1,R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \tau_{1,R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.54)$$

#### Balanço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} \frac{R_{m2}^{1,R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} + \tau_{1,R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.55)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_p^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1}}{\rho_p^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_p^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R2} \\ &- \frac{\tau_{1,R2}}{\rho_p^{R2}} \left[ R_{m1}^{1,R2} M_{m1} + R_{m2}^{1,R2} M_{m2} \right] + \tau_{1,R2} \rho_p^{R2} \nu_p^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.56)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} C_z^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_z^{1,R1} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) C_z^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) C_z^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) C_z^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} R_z^{1,R2} \end{aligned} \quad (6.57)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{1,R1} \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{1,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} R_{\lambda_{k,l}}^{1,R2} \end{aligned} \quad (6.58)$$

em que  $\frac{Q_{sR2}}{Q_o}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto do segundo reator e a vazão de alimentação do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sR2}}{Q_o} &= \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) + \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \left[ \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1}}{\rho_s^{R2}} + \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1}}{\rho_p^{R2}} \right] \\ &+ \tau_{1,R2} \left[ R_{m1}^{1,R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] + \tau_{1,R2} \left[ R_{m2}^{1,R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] \\ &+ \tau_{1,R2} \left[ \rho_s^{R2} \nu_s^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) + \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \right. \\ &\left. + \rho_p^{R2} \nu_p^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R2}(t) \end{aligned} \quad (6.59)$$

Nas equações acima, os sobrescritos (1,R2) e (2,R2) designam os volumes 1 e 2 do segundo reator, respectivamente. As equações de balanço de massa para o segundo volume do segundo reator são apresentadas a seguir:

**Segundo Reator: Segundo volume**

**Balço de massa para o traçador:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} C_t^{2,R2}(t) = C_t^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_t^{2,R2} \quad (6.60)$$

**Balço de massa para o iniciador:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} C_i^{2,R2}(t) = C_i^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_i^{2,R2} - \tau_{2,R2} R_i^{2,R2} \quad (6.61)$$

**Balço de massa para o solvente:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_s^{2,R2}(t) = \nu_s^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_s^{2,R2} + \tau_{2,R2} \rho_s^{R2} \nu_s^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \quad (6.62)$$

**Balço de massa para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{2,R2}(t) &= \nu_{m1}^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_{m1}^{2,R2} - \tau_{2,R2} \frac{R_{m1}^{2,R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} \\ &+ \tau_{2,R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.63)$$

**Balço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{2,R2}(t) &= \nu_{m2}^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_{m2}^{2,R2} - \tau_{2,R2} \frac{R_{m2}^{2,R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} \\ &+ \tau_{2,R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.64)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_p^{2,R2}(t) &= \nu_p^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_p^{2,R2} - \frac{\tau_{2,R2}}{\rho_p^{R2}} \left[ R_{m1}^{2,R2} M_{m1} + R_{m2}^{2,R2} M_{m2} \right] \\ &+ \tau_{2,R2} \rho_p^{R2} \nu_p^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.65)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} C_z^{2,R2}(t) = C_z^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_z^{2,R2} - \tau_{2,R2} R_z^{2,R2} \quad (6.66)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{2,R2}(t) = \lambda_{k,l}^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \lambda_{k,l}^{2,R2} - \tau_{2,R2} R_{\lambda_{k,l}}^{2,R2} \quad (6.67)$$

em que  $\frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto e a vazão de alimentação do volume 2 do segundo reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} &= 1 + \tau_{2,R2} \left[ R_{m1}^{2,R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] + \tau_{2,R2} \left[ R_{m2}^{2,R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] \\ &+ \tau_{2,R2} \left[ \rho_s^{R2} \nu_s^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right] \\ &+ \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R2} \nu_p^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \left] \frac{d}{dt} T^{R2}(t) \end{aligned} \quad (6.68)$$

De modo análogo ao primeiro reator, são definidos os seguintes parâmetros nos balanços de massa desenvolvidos para o segundo reator:

$$\tau_{1,R2} = \frac{V_{1,R2}}{Q_o} \quad (6.69)$$

$$\tau_{2,R2} = \frac{V_{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \quad (6.70)$$

$$\frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} = \frac{\tau_{R2} - \tau_{1,R2}}{\tau_{2,R2}} \quad (6.71)$$

$$\frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} = \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \quad (6.72)$$

Por último, são apresentados os balanços de energia para os dois reatores, em que se admitiram temperaturas equivalentes para os dois volumes:

**Balanco de energia no meio reacional (Reator 1):**

$$\begin{aligned} (1 + \delta_{R1}) \tau_{R1} \frac{d}{dt} T^{R1}(t) &= \frac{(\rho C p)_f}{\rho C p_{1,R1}} [T_f - T^{R1}] + \frac{\tau_{1,R1}}{\rho C p_{1,R1}} \Delta H_p (R_{m1}^{1,R1} + R_{m2}^{1,R1}) \\ &+ \frac{\tau_{R1} - \tau_{1,R1}}{\rho C p_{1,R1}} \Delta H_p (R_{m1}^{2,R1} + R_{m2}^{2,R1}) - \frac{\tau_{R1}}{\rho C p_{1,R1} V_{R1}} [U A_{R1} (T^{R1} - T_c) + \alpha U A_{R1} (T^{R1} - T_a)] \end{aligned} \quad (6.73)$$

**Balanco de energia no meio reacional (Reator 2):**

$$\begin{aligned} (1 + \delta_{R2}) \tau_{R2} \frac{d}{dt} T^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho C p_{1,R1}}{\rho C p_{1,R2}} [T_f^{R2} - T^{R2}] + \frac{\tau_{1,R2}}{\rho C p_{1,R2}} \Delta H_p (R_{m1}^{1,R2} + R_{m2}^{1,R2}) \\ &+ \frac{\tau_{R2} - \tau_{1,R2}}{\rho C p_{1,R2}} \Delta H_p (R_{m1}^{2,R2} + R_{m2}^{2,R2}) - \frac{\tau_{R2}}{\rho C p_{1,R2} V_{R2}} [U A_{R2} (T^{R2} - T_c) + \alpha U A_{R2} (T^{R2} - T_a)] \end{aligned} \quad (6.74)$$

Nas Equações (6.73) e (6.74), os parâmetros  $\delta_{R1}$  e  $\delta_{R2}$  expressam a razão entre as capacitâncias térmicas para o fluido presente nos volume 1 e 2 nos reatores 1 e 2, respectivamente. Esses parâmetros são definidos a seguir:

$$\delta_{R1} = \frac{\rho C p_{2,R1}}{\rho C p_{1,R1}} \quad (6.75)$$

$$\delta_{R2} = \frac{\rho C p_{2,R2}}{\rho C p_{1,R2}} \quad (6.76)$$

## 6.2.4 Modelo de Tanques em Série com Refluxo

O modelo de tanques em série com refluxo permite a descrição da mistura na direção axial. Conforme discutido por NAUMAN e BUFFHAM (1983), o modelo de

tanques em série sem refluxo possui limitações para representar a mistura na direção axial. Em particular, nesta abordagem cada compartimento é um tanque agitado, cujos elementos de fluido não interagem com os elementos de fluido presentes nos demais compartimentos até se moverem para aquele compartimento. Portanto, se o número de compartimentos utilizados for grande suficiente, a resposta obtida por este modelo é similar ao escoamento empistonado, observado em modelos do tipo PFR. Esta limitação pode ser contornada, incorporando correntes de refluxo. Neste caso, se o número de compartimentos utilizados for grande suficiente, o modelo de dispersão axial torna-se uma excelente aproximação para o modelo de tanques com refluxo. Para o desenvolvimento do modelo matemático foram admitidas as mesmas hipóteses da seção anterior, ou seja: máxima micromistura nos compartimentos e temperatura homogênea nos compartimentos. Um esquema deste modelo é ilustrado na Figura 6.2.

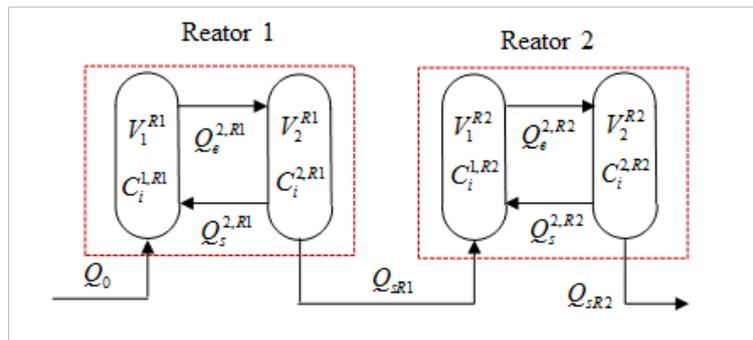


Figura 6.2: Esquema de um tanques em série com refluxo

As equações de balanço de massa para os volumes que constituem o primeiro reator são apresentadas a seguir:

### Primeiro Reator: Primeiro volume

#### Balanço de massa para o traçador:

$$\tau_{1,R1} \frac{d}{dt} C_t^{1,R1}(t) = C_{tf} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) C_t^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) C_t^{1,R1} \quad (6.77)$$

#### Balanço de massa para o iniciador:

$$\tau_{1,R1} \frac{d}{dt} C_i^{1,R1}(t) = C_{if} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) C_i^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) C_i^{1,R1} - \tau_{1,R1} R_i^{1,R1} \quad (6.78)$$

#### Balanço de massa para o solvente:

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_s^{1,R1}(t) &= \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_s^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_s^{1,R1} \\ &+ \tau_{R1} \rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.79)$$

**Balço de massa para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{1,R1}(t) &= \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{1,R1} \\ &- \tau_{1,R1} \frac{R_{m1}^{1,R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} + \tau_{1,R1} \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.80)$$

**Balço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{1,R1}(t) &= \frac{\rho_{m2f} \nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{1,R1} \\ &- \tau_{1,R1} \frac{R_{m2}^{1,R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} + \tau_{1,R1} \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.81)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \nu_p^{1,R1}(t) &= \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_p^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R1} \\ &- \frac{\tau_{1,R1}}{\rho_p^{R1}} \left[ R_{m1}^{1,R1} M_{m1} + R_{m2}^{1,R1} M_{m2} \right] + \tau_{1,R1} \rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.82)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{1,R1} \frac{d}{dt} C_z^{1,R1}(t) = C_{zf} + \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) C_z^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) C_z^{1,R1} - \tau_{1,R1} R_z^{1,R1} \quad (6.83)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R1} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{1,R1}(t) &= \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{2,R1} - \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{1,R1} \\ &- \tau_{1,R1} R_{\lambda_{k,l}}^{1,R1} \end{aligned} \quad (6.84)$$

em que  $\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o}$  é a razão entre as vazões volumétricas de refluxo e a vazão de alimentação do volume 1 do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o} &= \left( \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} \right) - \left\{ \left[ \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \frac{\rho_{m2f} \nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} \right] \right. \\ &+ \tau_{1,R1} \left[ R_{m1}^{1,R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] + \tau_{1,R1} \left[ R_{m2}^{1,R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] \\ &+ \tau_{1,R1} \left[ \rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) + \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \right. \\ &\left. \left. + \rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R1}(t) \right\} \end{aligned} \quad (6.85)$$

Nas equações acima, os sobrescritos (1,R1) e (2,R1) designam os volumes 1 e 2 do primeiro reator, respectivamente. As equações de balanço de massa para o segundo volume do primeiro reator, por sua vez, são apresentadas a seguir:

**Primeiro Reator: Segundo volume**

**Balço de massa para o traçador:**

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} C_t^{2,R1}(t) = C_t^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_t^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_t^{2,R1} \quad (6.86)$$

**Balço de massa para o iniciador:**

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} C_i^{2,R1}(t) = C_i^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_i^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_i^{2,R1} - \tau_{2,R1} R_i^{2,R1} \quad (6.87)$$

**Balço de massa para o solvente:**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_s^{2,R1}(t) &= \nu_s^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_s^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_s^{2,R1} \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_s^{R1} \nu_s^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.88)$$

**Balço de massa para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{2,R1}(t) &= \nu_{m1}^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_{m1}^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_{m1}^{2,R1} - \tau_{2,R1} \frac{R_{m1}^{2,R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.89)$$

**Balço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{2,R1}(t) &= \nu_{m2}^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_{m2}^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_{m2}^{2,R1} - \tau_{2,R1} \frac{R_{m2}^{2,R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.90)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \nu_p^{2,R1}(t) &= \nu_p^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_p^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \nu_p^{2,R1} - \frac{\tau_{2,R1}}{\rho_p^{R1}} \left[ R_{m1}^{2,R1} M_{m1} + R_{m2}^{2,R1} M_{m2} \right] \\ &+ \tau_{2,R1} \rho_p^{R1} \nu_p^{2,R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (6.91)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} C_z^{2,R1}(t) = C_z^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_z^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) C_z^{2,R1} - \tau_{2,R1} R_z^{2,R1} \quad (6.92)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{2,R1} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{2,R1}(t) = \lambda_{k,l}^{1,R1} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \lambda_{k,l}^{2,R1} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \lambda_{k,l}^{2,R1} - \tau_{2,R1} R_{\lambda_{k,l}}^{2,R1} \quad (6.93)$$

em que  $\frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto e a vazão de alimentação do volume 2 do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sR1}}{Q_e^{2,R1}} = & \left\{ 1 + \tau_{2,R1} \left[ R_{m1}^{2,R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] + \tau_{2,R1} \left[ R_{m2}^{2,R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] \right. \\ & + \tau_{2,R1} \left[ \rho_s^{R1} \nu_s^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right. \\ & \left. \left. + \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R1} \nu_p^{2,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R1}(t) \right\} - \left( \frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \right) \end{aligned} \quad (6.94)$$

Nas equações acima,  $\tau_{1,R1}$  e  $\tau_{2,R1}$  representam os tempos de residência médio dos volumes 1 e 2, respectivamente. O parâmetro  $\frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o}$ , por sua vez, representa a razão entre as vazões de entrada dos volumes 1 e 2, respectivamente. O parâmetro  $\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}}$  representa a razão entre a vazão volumétrica de refluxo e a vazão de entrada do volume 2. Esses parâmetros são definidos como:

$$\tau_{1,R1} = \frac{V_{1,R1}}{Q_o} \quad (6.95)$$

$$\tau_{2,R1} = \frac{V_{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} \quad (6.96)$$

$$\frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} = \frac{\tau_{R1} - \tau_{1,R1}}{\tau_{2,R1}} \quad (6.97)$$

$$\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}} = \frac{Q_s^{2,R1}/Q_o}{Q_e^{2,R1}/Q_o} \quad (6.98)$$

As equações de balanço de massa para os volumes que constituem o segundo reator, por sua vez, são apresentadas a seguir:

### Segundo Reator: Primeiro volume

#### Balanço de massa para o traçador:

$$\tau_{1,R2} \frac{d}{dt} C_t^{1,R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_t^{2,R1} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) C_t^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) C_t^{1,R2} \quad (6.99)$$

#### Balanço de massa para o iniciador:

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} C_i^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_i^{2,R1} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) C_i^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) C_i^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} R_i^{1,R2} \end{aligned} \quad (6.100)$$

**Balço de massa para o solvente:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_s^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{2,R1}}{\rho_s^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_s^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_s^{1,R2} \\ &+ \tau_{1,R2} \rho_s^{R2} \nu_s^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.101)$$

**Balço de massa para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{2,R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m1}^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} \frac{R_{m1}^{1,R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \tau_{1,R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.102)$$

**Balço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{2,R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_{m2}^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} \frac{R_{m2}^{1,R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} + \tau_{1,R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.103)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \nu_p^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{2,R1}}{\rho_p^{R2}} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_p^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \nu_p^{1,R2} \\ &- \frac{\tau_{1,R2}}{\rho_p^{R2}} \left[ R_{m1}^{1,R2} M_{m1} + R_{m2}^{1,R2} M_{m2} \right] + \tau_{1,R2} \rho_p^{R2} \nu_p^{1,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.104)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} C_z^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) C_z^{2,R1} + \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) C_z^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) C_z^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} R_z^{1,R2} \end{aligned} \quad (6.105)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\begin{aligned} \tau_{1,R2} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{1,R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{2,R1} \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{2,R2} - \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) \lambda_{k,l}^{1,R2} \\ &- \tau_{1,R2} R_{\lambda_{k,l}}^{1,R2} \end{aligned} \quad (6.106)$$

em que  $\frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o}$  é a razão entre as vazões volumétricas de refluxo e a vazão de alimentação do volume 1 do primeiro reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o} = & \left( \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} \right) - \left\{ \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \left[ \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1}}{\rho_s^{R2}} + \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1}}{\rho_p^{R2}} \right] \right. \\ & + \tau_{1,R2} \left[ R_{m1}^{1,R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] + \tau_{1,R2} \left[ R_{m2}^{1,R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] \\ & + \tau_{1,R2} \left[ \rho_s^{R2} \nu_s^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) + \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \right. \\ & \left. \left. + \rho_p^{R2} \nu_p^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R2}(t) \right\} \end{aligned} \quad (6.107)$$

As equações de balanço de massa para o segundo volume do segundo reator são apresentadas a seguir:

### Segundo Reator: Segundo volume

#### Balanço de massa para o traçador:

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} C_t^{2,R2}(t) = C_t^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_t^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_t^{2,R2} \quad (6.108)$$

#### Balanço de massa para o iniciador:

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} C_i^{2,R2}(t) = C_i^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_i^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_i^{2,R2} - \tau_{2,R2} R_i^{2,R2} \quad (6.109)$$

#### Balanço de massa para o solvente:

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_s^{2,R2}(t) = & \nu_s^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_s^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_s^{2,R2} \\ & + \tau_{2,R2} \rho_s^{R2} \nu_s^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.110)$$

#### Balanço de massa para o monômero 1 (Estireno):

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m1}^{2,R2}(t) = & \nu_{m1}^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_{m1}^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_{m1}^{2,R2} - \tau_{2,R2} \frac{R_{m1}^{2,R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} \\ & + \tau_{2,R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.111)$$

#### Balanço de massa para o monômero 2 (Divinilbenzeno):

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_{m2}^{2,R2}(t) &= \nu_{m2}^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_{m2}^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_{m2}^{2,R2} - \tau_{2,R2} \frac{R_{m2}^{2,R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} \\ &+ \tau_{2,R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.112)$$

**Balço de massa para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \nu_p^{2,R2}(t) &= \nu_p^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_p^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \nu_p^{2,R2} - \frac{\tau_{2,R2}}{\rho_p^{R2}} \left[ R_{m1}^{2,R2} M_{m1} + R_{m2}^{2,R2} M_{m2} \right] \\ &+ \tau_{2,R2} \rho_p^{R2} \nu_p^{2,R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (6.113)$$

**Balço de massa para impurezas:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} C_z^{2,R2}(t) = C_z^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_z^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) C_z^{2,R2} - \tau_{2,R2} R_z^{2,R2} \quad (6.114)$$

**Balço de massa para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{2,R2} \frac{d}{dt} \lambda_{k,l}^{2,R2}(t) = \lambda_{k,l}^{1,R2} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \lambda_{k,l}^{2,R2} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \lambda_{k,l}^{2,R2} - \tau_{2,R2} R_{\lambda_{k,l}}^{2,R2} \quad (6.115)$$

em que  $\frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}}$  é a razão entre as vazões volumétricas de retirada de produto e a vazão de alimentação do volume 2 do segundo reator, definida como:

$$\begin{aligned} \frac{Q_{sR2}}{Q_e^{2,R2}} &= \left\{ 1 + \tau_{2,R2} \left[ R_{m1}^{2,R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] + \tau_{2,R2} \left[ R_{m2}^{2,R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] \right. \\ &+ \tau_{2,R2} \left[ \rho_s^{R2} \nu_s^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right. \\ &\left. \left. + \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R2} \nu_p^{2,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R2}(t) \right\} - \left( \frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \right) \end{aligned} \quad (6.116)$$

Em relação aos balanços de energia, são válidas as mesmas equações apresentadas na seção anterior. De modo análogo ao primeiro reator, são definidos os seguintes parâmetros nos balanços de massa desenvolvidos para o segundo reator:

$$\tau_{1,R2} = \frac{V_{1,R2}}{Q_o} \quad (6.117)$$

$$\tau_{2,R2} = \frac{V_{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} \quad (6.118)$$

$$\frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} = \frac{\tau_{R2} - \tau_{1,R2}}{\tau_{2,R2}} \quad (6.119)$$

$$\frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}} = \frac{Q_s^{2,R2}/Q_o}{Q_e^{2,R2}/Q_o} \quad (6.120)$$

No caso da ausência de refluxo, as razões entre as vazões volumétricas  $\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_e^{2,R1}}$ ,  $\frac{Q_s^{2,R2}}{Q_e^{2,R2}}$ ,  $\frac{Q_s^{2,R1}}{Q_o}$  e  $\frac{Q_s^{2,R2}}{Q_o}$  são iguais a zero. As razões entre as vazões  $\frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o}$  e  $\frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o}$ , por sua vez, passam a ser calculadas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{Q_e^{2,R1}}{Q_o} = & \left\{ \left[ \frac{\rho_{sf}\nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \frac{\rho_{m1f}\nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \frac{\rho_{m2f}\nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} \right] \right. \\ & + \tau_{1,R1} \left[ R_{m1}^{1,R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] + \tau_{1,R1} \left[ R_{m2}^{1,R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] \\ & + \tau_{1,R1} \left[ \rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) + \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \right. \\ & \left. \left. + \rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R1}(t) \right\} \quad (6.121) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{Q_e^{2,R2}}{Q_o} = & \left\{ \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \left[ \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{1,R1}}{\rho_s^{R2}} + \frac{\rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{1,R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \frac{\rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{1,R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \frac{\rho_p^{R1} \nu_p^{1,R1}}{\rho_p^{R2}} \right] \right. \\ & + \tau_{1,R2} \left[ R_{m1}^{1,R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] + \tau_{1,R2} \left[ R_{m2}^{1,R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] \\ & + \tau_{1,R2} \left[ \rho_s^{R2} \nu_s^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) + \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) \right. \\ & \left. \left. + \rho_p^{R2} \nu_p^{1,R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R2}(t) \right\} \quad (6.122) \end{aligned}$$

### 6.2.5 Descrição dos Parâmetros do Modelo de Transferência de Calor

Na Tabela 6.1 são descritos os parâmetros de transferência de calor que foram usados nas simulações dos balanços de energia para os dois reatores em série. Os parâmetros de transferência de calor foram determinados a partir de simulações para ajustar os dados preliminares dos perfis de temperatura dos reatores e camisas de aquecimento. São descritos também os dados de capacidade calorífica para os componentes presentes no meio reacional e propriedades do fluido de troca térmica.

Tabela 6.1: Propriedades Termodinâmicas e Parâmetros para o Modelo de Transferência de Calor

Parâmetro	Referência
$\Delta H_p = 70,0 \text{ (kJ/gmol)}$	BRANDRUP <i>et al.</i> (1999)
$Cp_s = 154,040 - 142,29T + 0,80539T^2$ (J/kmol/K)	POLING <i>et al.</i> (2008)
$Cp_{m1} = 113,349 + 290,2T - 0,6051T^2$ $-0,0013567T^3$ (J/kmol/K)	POLING <i>et al.</i> (2008)
$Cp_p = 0,2595 + 1,024 \cdot 10^{-3}(T - 273,15)$ (cal/g/K)	GAUR e WUDERLICH (1982)
$UA_{R1} = UA_{R2} = 22.356 \text{ (J/K/h)}$	Estimado
$\alpha UA_{R1} = \alpha UA_{R2} = 948 \text{ (J/K/h)}$	Estimado
$\epsilon_{R1} = \epsilon_{R2} = 0,55$	Estimado
$\rho_c = 873,0 \text{ (g/ml)}$	Fornecedor
$Cp_c = 2,478 \text{ (J/g/K)}$	Fornecedor
$\tau_c = 18 \text{ (s)}$	Medido
$V_c^{R1} = 490 \text{ (ml)}$	Medido
$V_c^{R2} = 590 \text{ (ml)}$	Medido

### 6.3 Estimação de Parâmetros

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos para estimação dos parâmetros dos modelos propostos para a descrição das distribuições de tempos de residência nos experimentos conduzidos nos reatores contínuos. Foram empregadas novamente as técnicas de estimação de parâmetros, implementadas no pacote ESTIMA, conforme discutido no Capítulo 5. A Tabela 6.2 ilustra as condições experimentais de temperatura e taxa de agitação aplicadas nas reações. Na Tabela 6.3 são sintetizados os principais resultados obtidos no procedimento de estimação de parâmetros. São apresentados os valores da função objetivo após o procedimento de estimação e os limites da função de distribuição Chi-Quadrado. Inicialmente, os dados de DTR para o experimento realizado com solvente são utilizados para verificar se o reator apresenta comportamento ideal e estimar os tempos de residência

médio dos reatores.

Tabela 6.2: Planejamento experimental para as reações em sistema contínuo

Experimento	Solvente	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Temperatura (°C)	25	110	110	130	130	120	120
Taxa de Agitação (rpm)							
Reator 1	200	300	100	300	100	300	200
Reator 2	100	200	50	200	50	200	100

Tabela 6.3: Resultados da estimação de parâmetros para diferentes condições experimentais no sistema contínuo:

Experimento	Modelo*	$F_{obj}$	$\chi_{inf}^2$	$\chi_{sup}^2$
Solvente	M1	37,33	16,79	46,97
R1	M4	168,05	112,67	179,11
R2	M2	116,88	107,37	172,41
R3	M4	649,10	111,78	178,00
R4	M4	399,91	71,64	126,14

\*M1: Modelo de mistura perfeita; M2: Modelo de tanque com volume morto; M3: Modelo de tanque com troca de material com zona estagnada e M4: Modelo de tanques em série com refluxo.

Na Tabela 6.4 são apresentados os valores estimados e os limites de confiança para os tempos de residência médios dos reatores contínuos no experimento conduzido com etilbenzeno e temperatura ambiente. Conforme esperado, os reatores apresentam comportamento próximo de tanques de mistura perfeita em série nessas condições. O valor da função objetivo ficou dentro do intervalo da função de distribuição Chi-Quadrado, reforçando que o modelo é capaz de prever os dados experimentais de DTR obtidos para injeção de traçador em perturbação do tipo degrau. Os valores estimados dos tempos de residência ficaram em torno de 1h e, portanto, de acordo os tempos de residência nominais estabelecidos para os experimentos.

Na Figura 6.3 são apresentados os dados experimentais e preditos para as distribuições de tempos de residência nos reatores contínuos em série para o experimento

Tabela 6.4: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados do experimento com solvente

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$\tau_{R1}$	$10^{-0,07}$	$10^{-0,06}$	$10^{-0,08}$	0,05
$\tau_{R2}$	$10^{-0,05}$	$10^{-0,04}$	$10^{-0,06}$	0,09

com etilbenzeno. É possível observar que nessas condições os reatores apresentam comportamento próximo do ideal, conforme já esperado, visto que não há variações das propriedades do meio, como no caso da massa específica e da viscosidade. Além disso, as viscosidades são bastante reduzidas, em comparação com a viscosidade de uma solução polimérica.

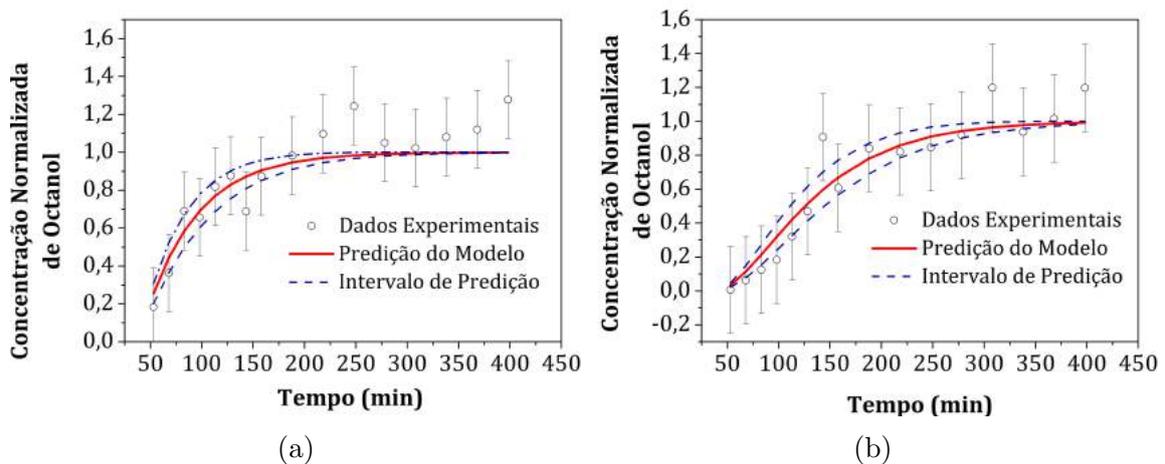


Figura 6.3: Dados experimentais e previsões do modelo matemático para as DTRs em experimento com solvente: 6.3a Reator 1; 6.3b Reator 2.

A Tabela 6.5 apresenta os resultados da matriz de correlação dos parâmetros obtida após o procedimento de estimação. Conforme esperado, observa-se baixa correlação entre os tempos de residência estimados dos dois reatores. Na Figura 6.4, por sua vez, é apresentada a região de confiança dos parâmetros estimados que apresenta forma semelhante a uma elipse.

Em seguida são apresentados os resultados para a reação R1. Na Tabela 6.6 são apresentados os resultados obtidos para a função objetivo usando o modelo de tanque de mistura perfeita (Modelo M1) e o modelo de tanques em série com refluxo (Modelo M4). No caso do modelo M1, foram estimados os seguintes parâmetros: a concentração de impurezas na alimentação ( $C_{zf}$ ) e a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ) nos tanques. Neste caso, os tempos de residência médios dos reatores

Tabela 6.5: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados do experimento com solvente

Parâmetro	$\tau_{R1}$	$\tau_{R2}$
$\tau_{R1}$	1,00	-0,52
$\tau_{R2}$	-0,52	1,00

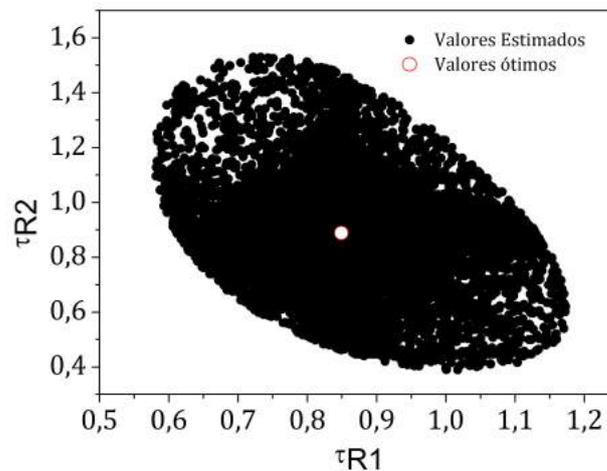


Figura 6.4: Região de confiança dos parâmetros estimados para o experimento com solvente.

foram mantidos fixos nos valores estimados apresentados na Tabela 6.4. No caso do modelo M4, todavia, foram estimados os seguintes parâmetros: a concentração de impurezas na alimentação ( $C_{zf}$ ); a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ) nos tanques; e os tempos de residência dos tanques individuais ( $\tau_{1,R1}$ ,  $\tau_{2,R1}$ ,  $\tau_{1,R2}$  e  $\tau_{2,R2}$ ).

Tabela 6.6: Resultados da estimação de parâmetros para os dados experimentais da reação R1

Modelo	$F_{obj}$	$\chi_{inf}^2$	$\chi_{sup}^2$
M1	554,15	116,12	183,57
M4	168,05	112,67	179,11

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.6, é possível afirmar que o modelo de mistura perfeita não foi capaz de descrever os dados experimentais, dentro do erro considerado. Os valores dos parâmetros estimados para as simulações realizadas com os modelos M1 e M4 são apresentados, por sua vez, na Tabela 6.7. As

matrizes de correlação dos parâmetros estimados são apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9.

Tabela 6.7: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados experimentais da reação R1

Parâmetro	Modelo M1		Modelo M4	
	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão
$C_{zf}$	$10^{-3,39}$	0,038	$10^{-3,43}$	0,043
$C_{z0}$	$10^{-3,62}$	0,15	$10^{-3,54}$	0,091
$\tau_{1,R1}$	-	-	$10^{-0,99}$	0,50
$\tau_{2,R1}$	-	-	$10^{-0,24}$	0,065
$\tau_{1,R2}$	-	-	$10^{-0,15}$	0,20
$\tau_{2,R2}$	-	-	$10^{-0,05}$	0,24

Tabela 6.8: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R1 e modelo M1

Parâmetro	$C_{zf}$	$C_{z0}$
$C_{zf}$	1,00	-0,42
$C_{z0}$	-0,42	1,00

Na Figura 6.5 são apresentados os perfis experimentais típicos e simulados com o modelo M1 para as temperaturas dos reatores e das camisas de aquecimento para a reação R1. É possível observar que, após a dinâmica inicial de aquecimento dos reatores, o sistema apresenta comportamento praticamente isotérmico. O comportamento isotérmico dos reatores ocorre em decorrência das elevadas taxas de transferência de calor entre o reator e a camisa. Portanto, é possível afirmar que o modelo de transferência de calor proposto conseguiu descrever de forma adequada os perfis de temperatura, observados experimentalmente.

Na Figura 6.6 são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R1 e simulados com o modelo M1. Em particular, é possível afirmar que nessas condições o primeiro reator apresenta comportamento próximo de um tanque de mistura perfeita, uma vez que os dados experimentais foram descritos de forma satisfatória por este modelo. Todavia, em relação aos dados do segundo reator, observa-se que as conversões alcançadas experimentalmente são superiores aos valores preditos pelo modelo de tanque de mistura perfeita (M1) para os tempos de residência estimados na Tabela 6.4.

Tabela 6.9: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R1 e modelo M4

Parâmetro	$C_{zf}$	$C_{z0}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{2,R1}$	$\tau_{1,R2}$	$\tau_{2,R2}$
$C_{zf}$	1,00	-0,26	-0,18	0,16	-0,20	0,19
$C_{z0}$	-0,26	1,00	-0,087	-0,093	-0,18	0,18
$\tau_{1,R1}$	-0,18	-0,087	1,00	-0,98	0,98	-0,94
$\tau_{2,R1}$	0,16	0,093	-0,98	1,00	-0,95	0,95
$\tau_{1,R2}$	-0,20	-0,18	0,98	-0,95	1,00	-0,92
$\tau_{2,R2}$	0,19	0,18	-0,93	0,95	-0,92	1,00

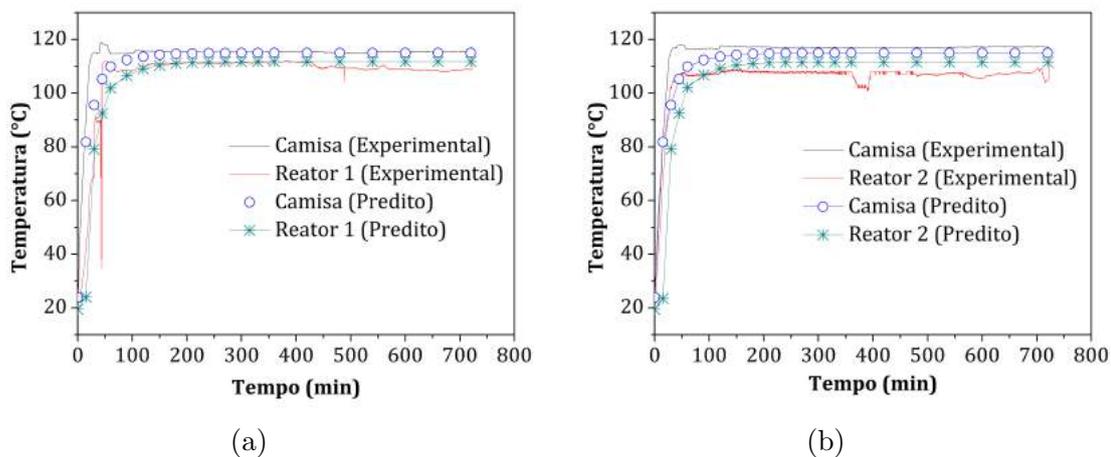


Figura 6.5: Perfis de temperatura experimentais e preditos para a reação R1: 6.5a Reator 1; 6.5b Reator 2.

Os dados experimentais das massas molares dos reatores para a reação R1 e simulados a partir do modelo M1 são apresentados nas Figuras 6.7 e 6.8. Em particular, é possível observar que os dados foram bem descritos pelo modelo de mistura perfeita nos dois reatores. No caso das massas molares, observa-se que a estimativa adequada das concentrações de impurezas nos reatores e na alimentação é suficiente para descrever de forma adequada estes dados. Estes resultados fornecem indícios de que a fluidodinâmica do reator não exerce papel importante sobre as massas molares médias obtidas, para o erro experimental considerado.

Por último são apresentados os dados experimentais das distribuições de tempos de residência para a reação R1 e os dados simulados com o modelo M1, conforme

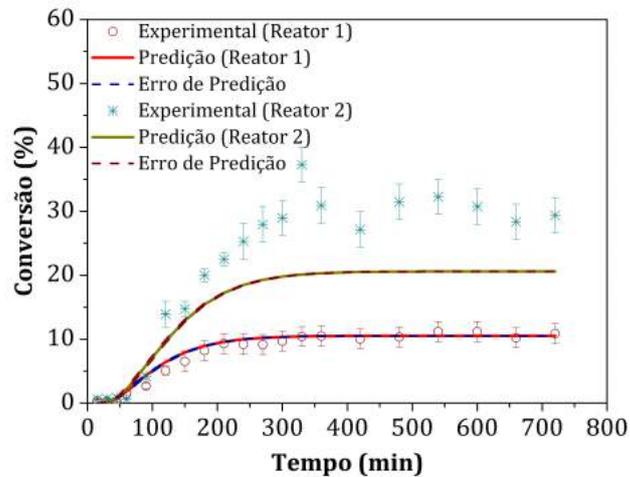


Figura 6.6: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para a conversão dos reatores na reação R1.

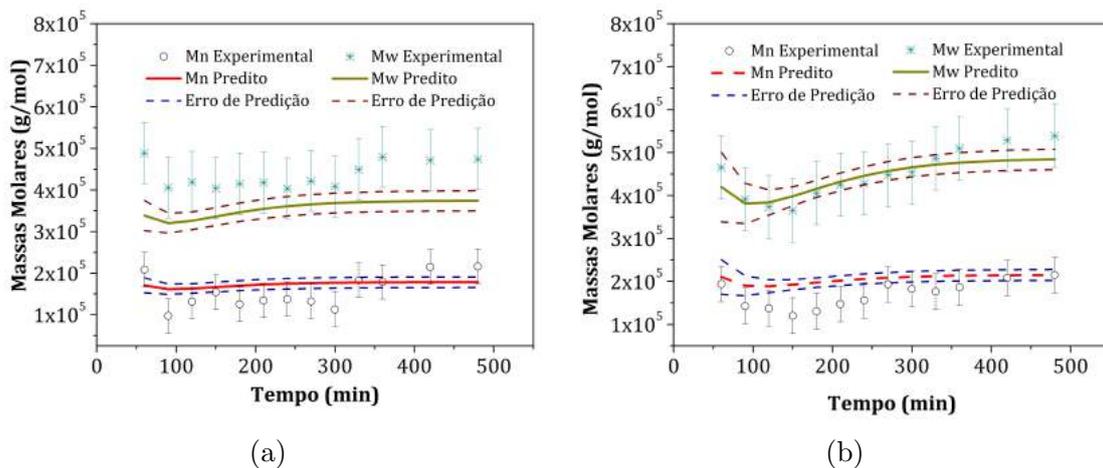


Figura 6.7: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para as massas molares médias para a reação R1: 6.7a Reator 1; 6.7b Reator 2.

pode ser visto na Figura 6.9. Os dados de concentração de traçador no primeiro reator foram descritos de forma satisfatória pelo modelo M1, confirmando que o comportamento do primeiro reator se aproxima bastante de um tanque de mistura perfeita nessas condições. Em relação ao segundo reator, apesar dos valores preditos para a concentração de traçador com o modelo de mistura perfeita estarem dentro do erro experimental, os dados experimentais sugerem uma resposta dinâmica com maior atraso do que o predito pelo modelo M1.

Em seguida, são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R1 e os dados simulados com o modelo M4, conforme apresentado na Figura 6.10. Assim como o modelo de mistura perfeita, o modelo de tanques em série com refluxo conseguiu descrever os dados de conversão do primeiro reator de

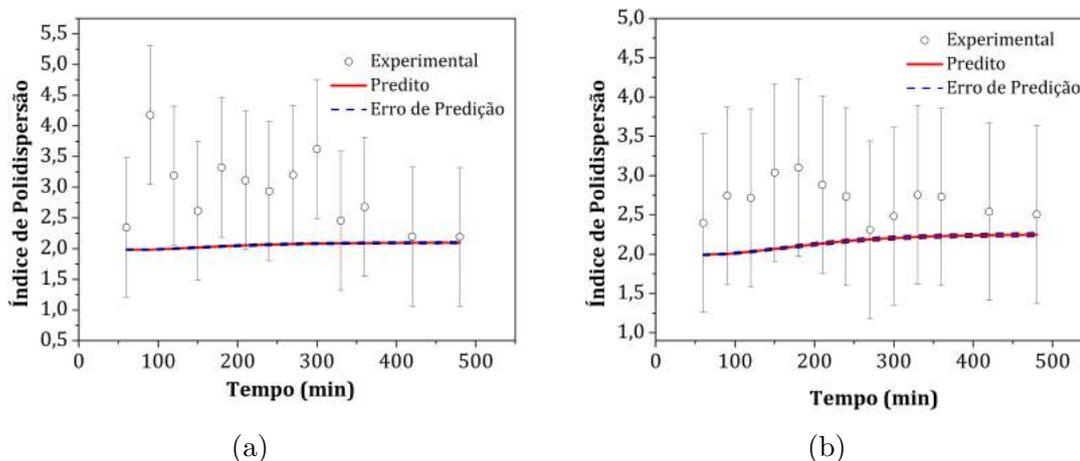


Figura 6.8: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para o índice de polidispersão para a reação R1: 6.8a Reator 1; 6.8b Reator 2.

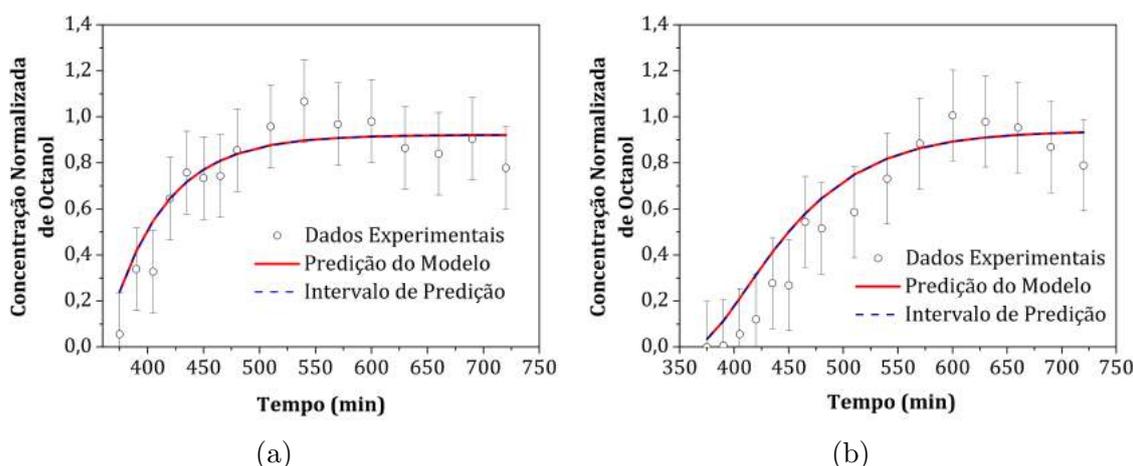


Figura 6.9: Dados experimentais e predições do modelo matemático M1 para as DTRs da reação R1: 6.9a Reator 1; 6.9b Reator 2.

forma satisfatória. Em relação ao segundo reator, o modelo M4 conseguiu descrever com sucesso a dinâmica, assim como o estado estacionário para os dados de conversão, ao contrário do modelo de mistura perfeita. Os tempos de residência médios dos reatores foram novamente mantidos fixos nas simulações de acordo com os valores estimados na Tabela 6.4. Estes resultados confirmam que o comportamento dinâmico do segundo reator está distante de um tanque de mistura perfeita nessas condições de reação. Os dados experimentais das massas molares dos reatores para a reação R1 e simulados a partir do modelo M4 são apresentados na Figura 6.11.

Em relação aos dados das massas molares médias, novamente é possível observar que os dados foram bem descritos pelo modelo proposto nos dois reatores. No caso das massas molares, observou-se novamente que a estimação adequada das concentrações de impurezas nos reatores e na alimentação é suficiente para descrever

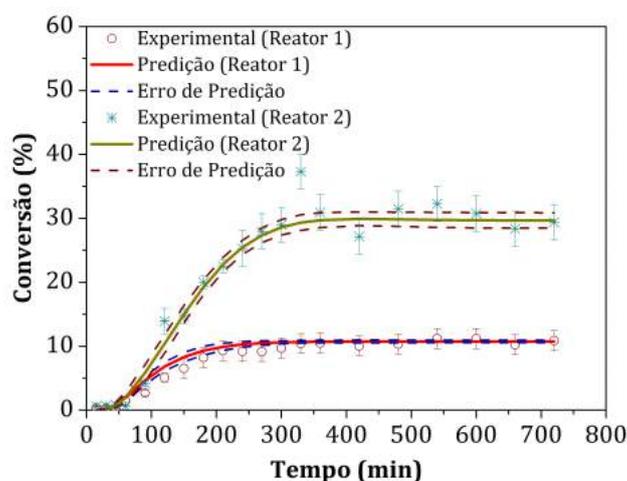


Figura 6.10: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para a conversão dos reatores na reação R1.

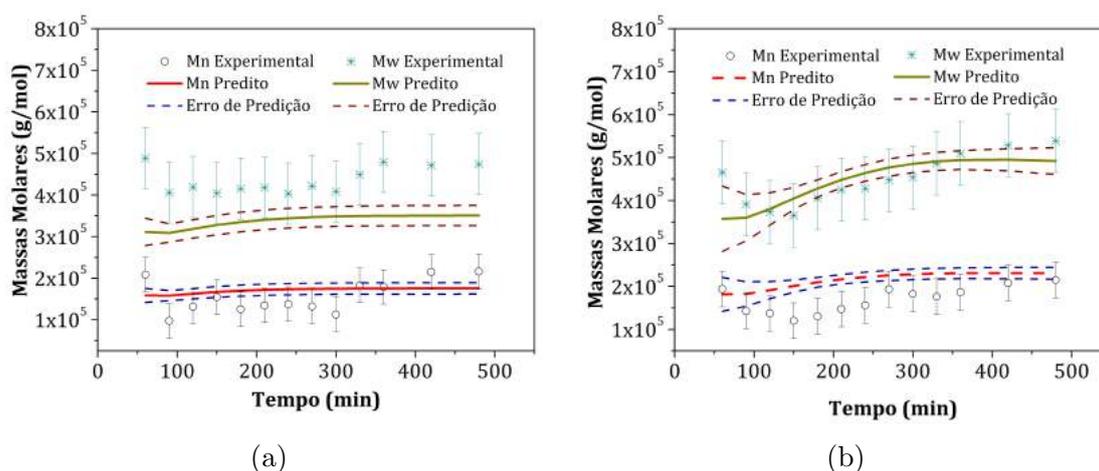


Figura 6.11: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para as massas molares médias para a reação R1: 6.11a Reator 1; 6.11b Reator 2.

de forma adequada estes dados. Estes resultados sugerem novamente que a fluidodinâmica do reator não exerce papel importante sobre as massas molares médias obtidas, para o erro experimental considerado. Os resultados para o índice de polidispersão são apresentados na Figura 6.12.

Por último são apresentados os dados experimentais das distribuições de tempos de residência para a reação R1 e os dados simulados com o modelo M4, conforme pode ser visto na Figura 6.13. Em particular, os resultados para os parâmetros estimados pelo modelo M4 indicam que na condição R1, os tempos de residência dos volumes dos compartimentos para o segundo reator contabilizam um valor maior que o nominal (experimento com solvente). Isto explica o atraso e maiores conversões observadas para o segundo reator. No caso do primeiro reator, os modelos M1

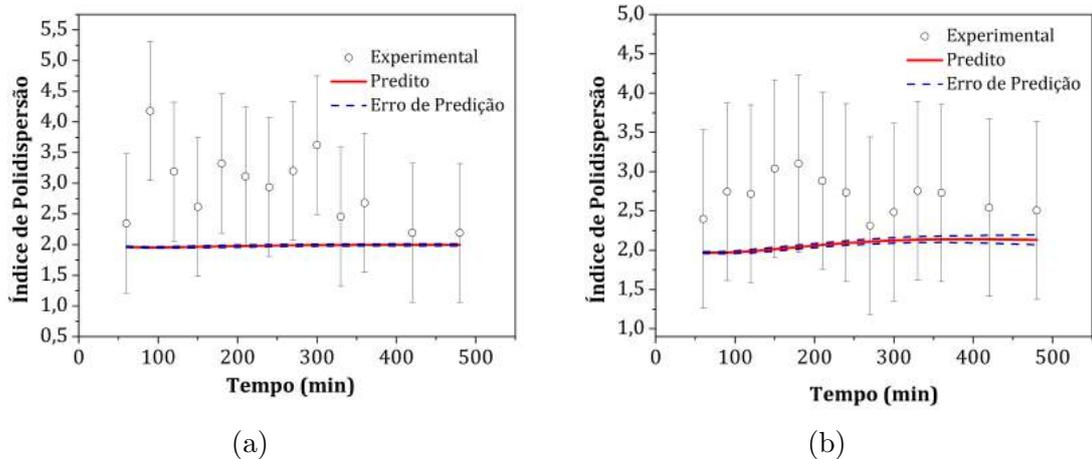


Figura 6.12: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para o índice de polidispersão para a reação R1: 6.12a Reator 1; 6.12b Reator 2.

e M4 apresentam tempos de residência similares, o que explica a adequação de ambos os modelos em relação aos dados experimentais. A adequação dos dados experimentais do segundo reator com o modelo M4 sugere que a fluidodinâmica do segundo reator apresenta módulos lentos de mistura, em decorrência das elevadas viscosidades alcançadas. Estes resultados indicam ainda possíveis gradientes na direção axial. Por outro lado, as faixas de concentração de impurezas estimadas pelos modelos M1 e M4 foram similares, confirmando que as massas molares são controladas por efeitos de transferência de cadeia para impurezas.

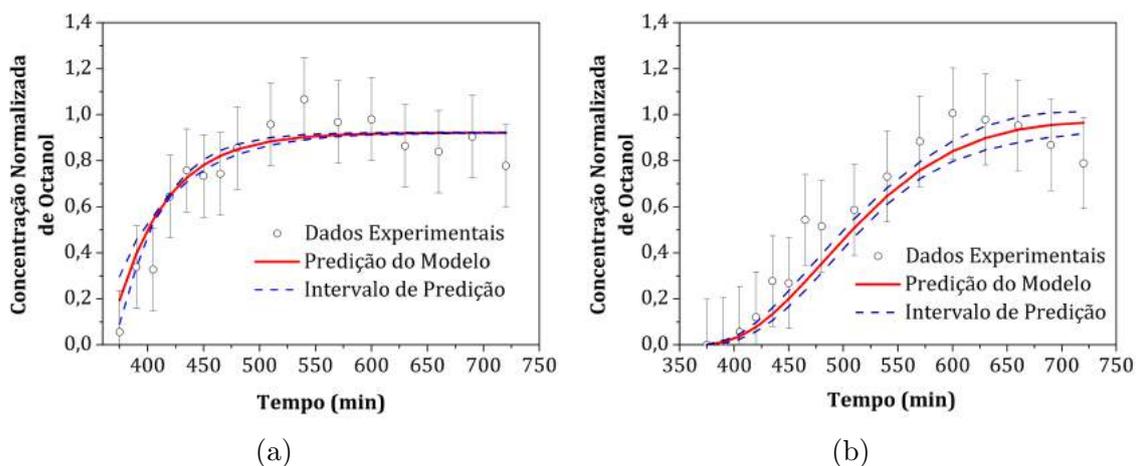


Figura 6.13: Dados experimentais e previsões do modelo matemático M4 para as DTRs da reação R1: 6.13a Reator 1; 6.13b Reator 2.

Os dados de concentração de traçador nos dois reatores foram descritos de forma satisfatória pelo modelo M4. Em especial, o modelo M4 conseguiu descrever com sucesso o atraso observado experimentalmente na resposta da concentração de traçador

no segundo reator. As regiões de confiança para os parâmetros estimados do modelo M4 são apresentados nas Figuras 6.14 e 6.15 .

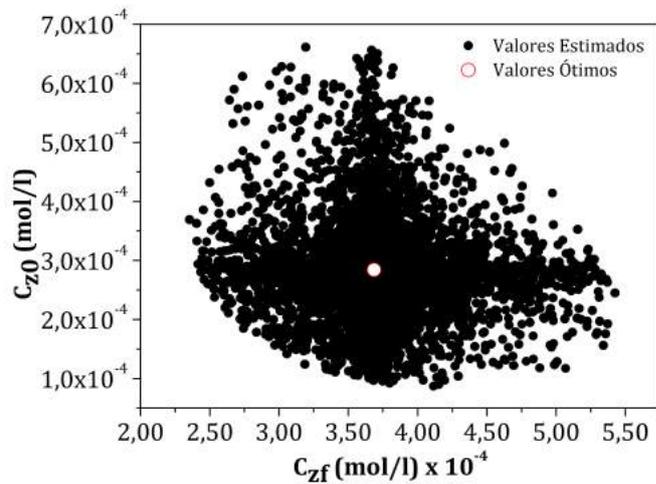


Figura 6.14: Região de confiança dos parâmetros estimados do modelo M4 com os dados da reação R1: Concentração de impurezas inicial nos reatores e na alimentação.

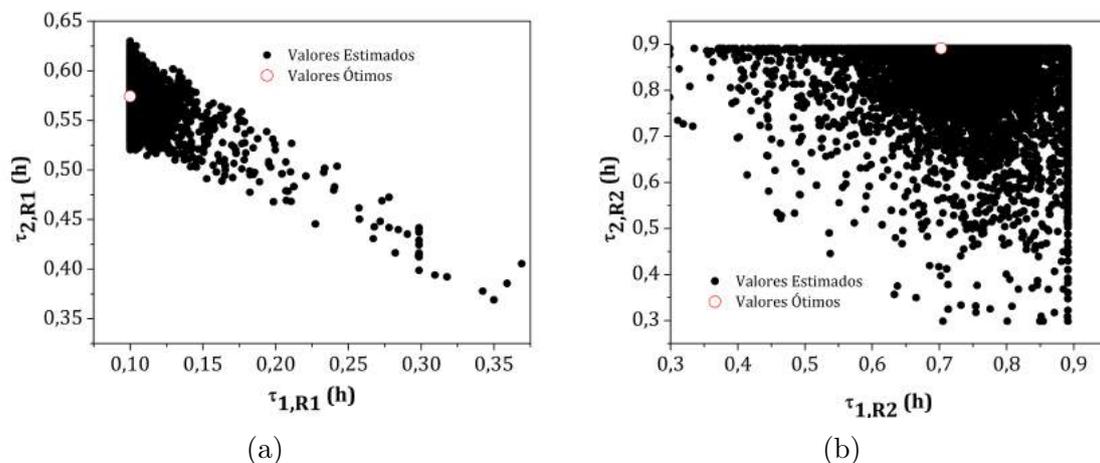


Figura 6.15: Região de confiança dos parâmetros estimados do modelo M4 com os dados da reação R1: Tempos de residência dos compartimentos no primeiro reator (6.15a) e no segundo reator (6.15b).

Na sequência são apresentados os resultados para a reação R2. Na Tabela 6.10 são apresentados os resultados obtidos para a função objetivo usando o modelo de tanque de mistura perfeita (Modelo M1) e o modelo de tanque com volume morto (Modelo M2). No caso do modelo M1, foram estimados novamente a concentração de impurezas na alimentação ( $C_{zf}$ ) e a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ) nos reatores. Neste caso, os tempos de residência médios dos reatores foram novamente mantidos fixos nos valores estimados apresentados na Tabela 6.4. No caso do modelo

M2, todavia, foram estimados os seguintes parâmetros: a concentração de impurezas na alimentação ( $C_{zf}$ ); a concentração inicial de impurezas ( $C_{z0}$ ) nos tanques; e os parâmetros de decaimento dos volumes úteis dos reatores ( $\alpha_{R1}$  e  $\alpha_{R2}$ ), conforme descrito pelas Equações (6.27) e (6.28).

Tabela 6.10: Resultados da estimação de parâmetros para os dados experimentais da reação R2

Modelo	$F_{obj}$	$\chi_{inf}^2$	$\chi_{sup}^2$
M1	209,98	110,90	176,88
M2	116,88	107,37	172,41

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.10, é possível afirmar que o modelo de mistura perfeita não foi capaz de descrever os dados experimentais, dentro do erro considerado. Os valores dos parâmetros estimados para as simulações realizadas com os modelos M1 e M2 são apresentados na Tabela 6.11. As matrizes de correlação dos parâmetros estimados são apresentados nas Tabelas 6.12 e 6.13.

Tabela 6.11: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados experimentais da reação R2

Parâmetro	Modelo M1		Modelo M2	
	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão
$C_{zf}$	$10^{-3,25}$	0,043	$10^{-3,38}$	0,042
$C_{z0}$	$10^{-3,75}$	0,17	$10^{-3,86}$	0,065
$\alpha_{R1}$	-	-	$10^{0,18}$	0,17
$\alpha_{R2}$	-	-	$10^{0,27}$	0,10

Tabela 6.12: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R2 e modelo M1

Parâmetro	$C_{zf}$	$C_{z0}$
$C_{zf}$	1,00	-0,41
$C_{z0}$	-0,41	1,00

Na Figura 6.16 são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R2 e simulados com o modelo M1. Em particular, é possível afirmar que nessas condições o modelo de mistura perfeita consegue descrever de

Tabela 6.13: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R2 e modelo M2

Parâmetro	$C_{zf}$	$C_{z0}$	$\alpha_{R1}$	$\alpha_{R2}$
$C_{zf}$	1,00	0,20	-0,005	-0,008
$C_{z0}$	0,20	1,00	-0,010	-0,011
$\alpha_{R1}$	-0,005	-0,010	1,00	-0,30
$\alpha_{R2}$	-0,008	-0,011	-0,30	1,00

forma razoável os dados de conversão até aproximadamente 8 h de reação, quando as conversões observadas experimentalmente nos dois reatores apresentam diminuição até o tempo final de reação. Nestas simulações os tempos de residência dos reatores foram mantidos fixos em 0,9 e 1,5 h; respectivamente, valores contidos na região de confiança ilustrada na Figura 6.4.

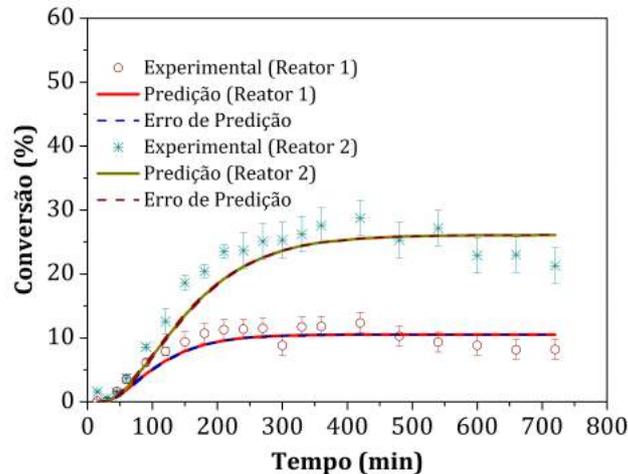


Figura 6.16: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para a conversão dos reatores na reação R2.

Os dados das massas molares médias, por sua vez, foram bem descritos pelo modelo de mistura perfeita. Neste caso, observou-se novamente que a estimação adequada das concentrações de impurezas nos reatores e na alimentação foi suficiente para descrever de forma adequada estes dados, conforme pode ser visto na Figura 6.17. Os resultados para o índice de polidispersão são apresentados na Figura 6.18.

Por último são apresentados os dados experimentais das distribuições de tempos de residência para a reação R2 e os dados simulados com o modelo M1, conforme

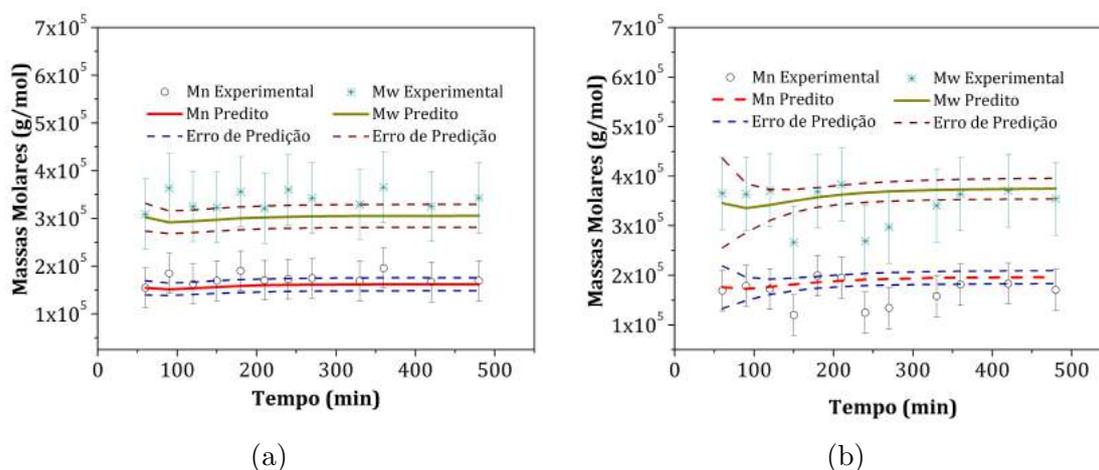


Figura 6.17: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para as massas molares médias para a reação R2: 6.17a Reator 1; 6.17b Reator 2.

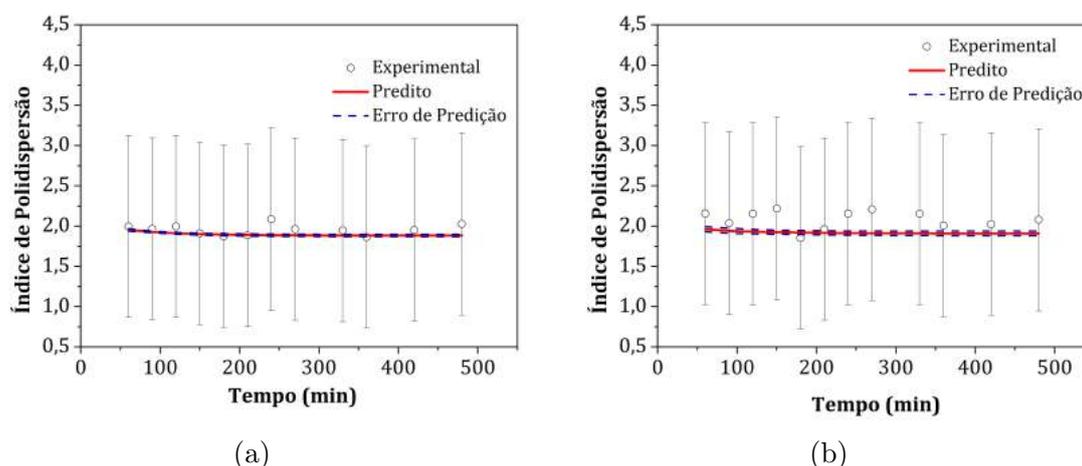


Figura 6.18: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para o índice de polidispersão para a reação R2: 6.18a Reator 1; 6.18b Reator 2.

pode ser visto na Figura 6.19. Os resultados mostram que o modelo de mistura perfeita não é capaz de descrever os dados de concentração de traçador nos dois reatores. Em particular as concentrações previstas pelo modelo M1 foram inferiores aos valores observados experimentalmente. Estes resultados fornecem indícios de que os reatores apresentam comportamento diferente do comportamento ideal em condições de baixa taxa de agitação.

Em seguida, são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R2, e os dados simulados com o modelo M2, conforme apresentado na Figura 6.20. Neste caso, admitiu-se que a partir de 8 h de reação, ocorre formação de uma zona morta no reator, em decorrência de deposição de polímero nas paredes do vaso reacional, por exemplo. A deposição de polímero pode ocorrer devido à baixa taxa de agitação e à formação do copolímero reticulado de estireno e divinilbenzeno.

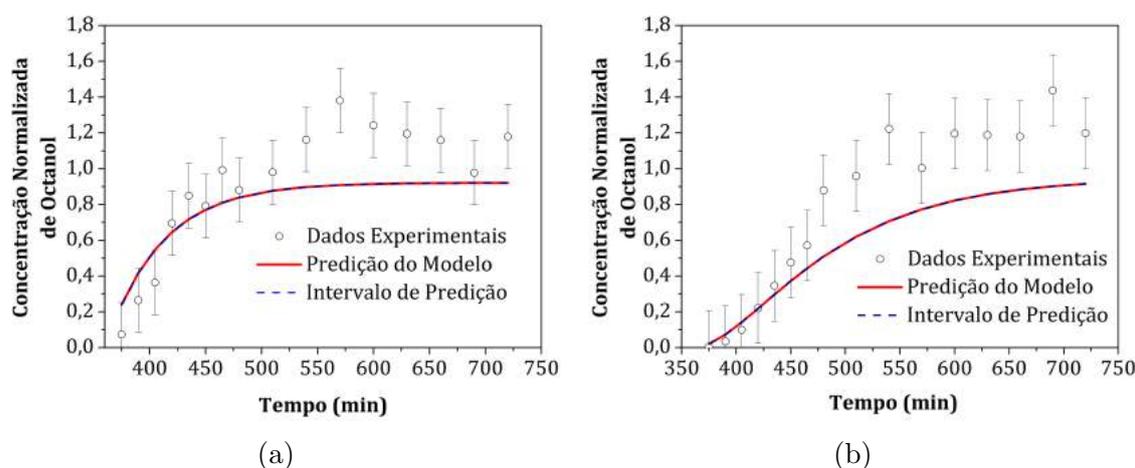


Figura 6.19: Dados experimentais e previsões do modelo matemático M1 para as DTRs da reação R2: 6.19a Reator 1; 6.19b Reator 2.

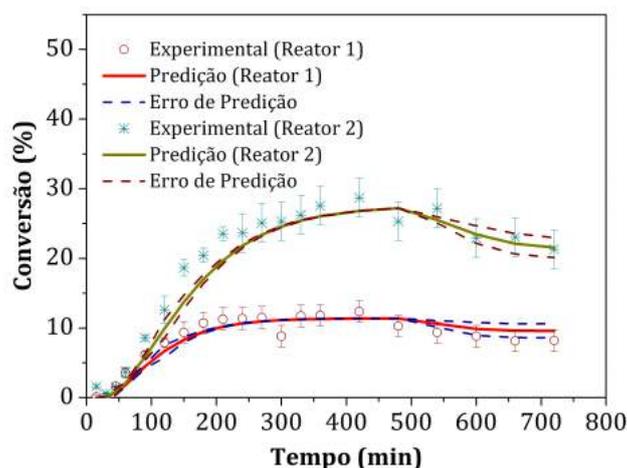


Figura 6.20: Perfis experimentais e simulados com o modelo M2 para a conversão dos reatores na reação R2.

Conforme os dados apresentados na Figura 6.20, é possível observar que um dos motivos para a diminuição da conversão nos tempos finais de reação pode ser a formação de zona morta, uma vez que os tempos de residência nos dois reatores diminuem; com isso, as taxas de polimerização também diminuem. Estes resultados mostram que as distribuições de tempos de residência em sistemas de polimerização podem ser bastante complexas. No caso da reação R2, pode-se afirmar que o sistema apresenta comportamento ideal na partida da reação (o que é de se esperar, em virtude das baixas viscosidades), e nos tempos finais de reação comporta-se como um tanque com volume morto. Os dados experimentais das massas molares e dos índices de polidispersão para os reatores para a reação R2 e simulados a partir do modelo M2 são apresentados nas Figuras 6.21 e 6.22.

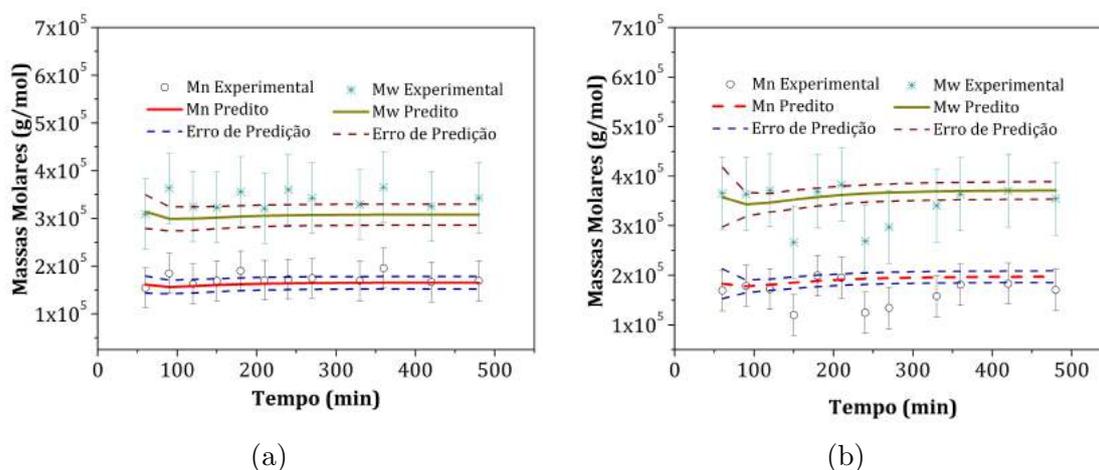


Figura 6.21: Perfis experimentais e simulados com o modelo M2 para as massas molares médias para a reação R2: 6.21a Reator 1; 6.21b Reator 2.

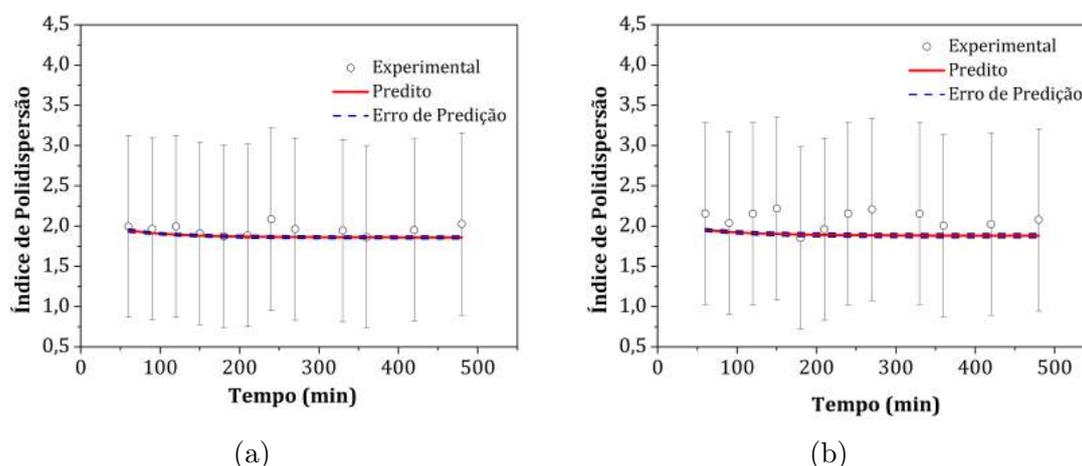


Figura 6.22: Perfis experimentais e simulados com o modelo M2 para o índice de polidispersão para a reação R2: 6.22a Reator 1; 6.22b Reator 2.

Por último são apresentados os dados experimentais das distribuições de tempos de residência para a reação R2 e os dados simulados com o modelo M2, conforme pode ser visto na Figura 6.23. Os dados de concentração de traçador nos dois reatores foram descritos de forma satisfatória pelo modelo M2. O aumento na concentração de traçador observado nos dados da reação R2, quando comparado com os dados da reação R1, pode ser explicado pela diminuição do volume útil do reator em decorrência da formação de zona morta. No caso da reação R2, a formação de zonas mortas nos dois reatores pode estar associada à diminuição da taxa de agitação. Como consequência da limitação da homogeneização do meio, o polímero reticulado tende a aderir nas paredes dos vasos reacionais com longos tempos de reação, ocasionando a diminuição do volume efetivo dos reatores. Os valores estimados para as concentrações de impurezas com os modelos M1 e M2 foram novamente similares,

confirmando que as massas molares são controladas por efeitos de transferência de cadeia nesta condição experimental. As regiões de confiança para os parâmetros estimados do modelo M2 são apresentados na Figura 6.24.

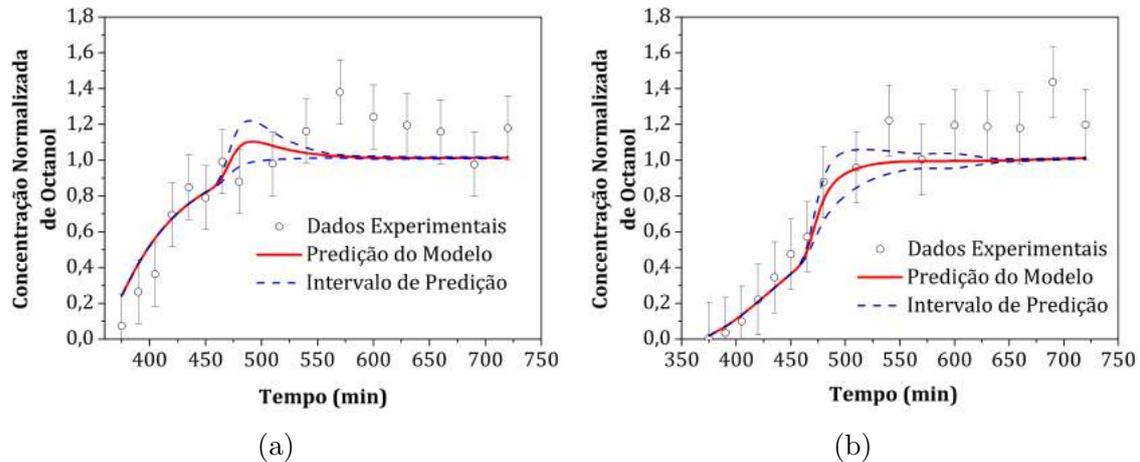


Figura 6.23: Dados experimentais e previsões do modelo matemático M2 para as DTRs da reação R2: 6.23a Reator 1; 6.23b Reator 2.

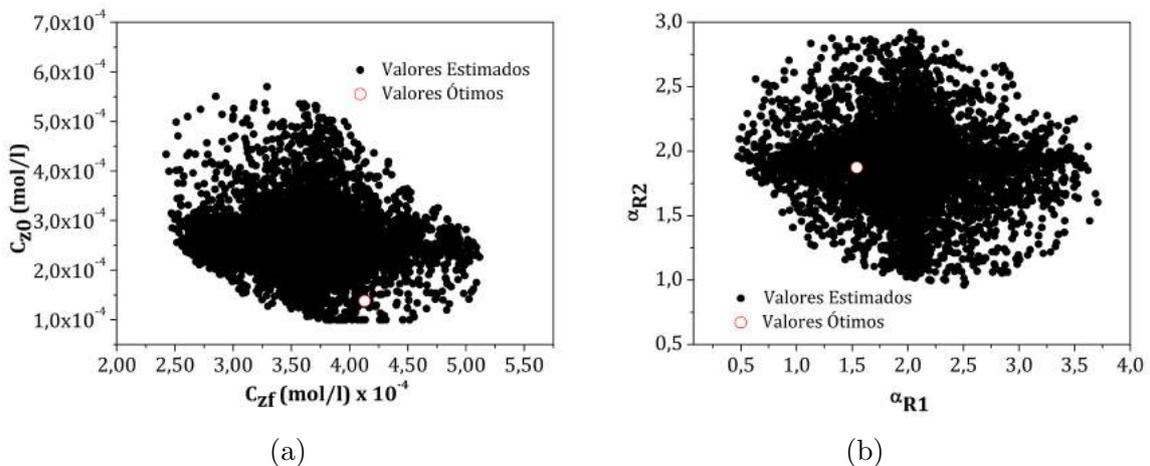


Figura 6.24: Região de confiança dos parâmetros estimados do modelo M2 com os dados da reação R2: Concentrações de impurezas (6.24a) e parâmetros de decaimento dos volumes dos reatores (6.24b).

Na sequência são apresentados os resultados para a reação R3. Na Tabela 6.14 são apresentados os resultados obtidos para a função objetivo usando o modelo de tanque de mistura perfeita (Modelo M1) e o modelo de tanque com transferência de material com zona estagnada (Modelo M3). No caso do modelo M1, foi estimada somente a constante de reincorporação ( $K_{dp11}$ ). Neste caso, os tempos de residência médios dos reatores foram mantidos fixos em 0,9 e 1,5 h; respectivamente, valores contidos na região de confiança ilustrada na Figura 6.4. No caso do modelo M3,

todavia, foram estimados os seguintes parâmetros: os tempos de residência dos tanques individuais ( $\tau_{1,R1}$ ,  $\tau_{2,R1}$ ,  $\tau_{1,R2}$  e  $\tau_{2,R2}$ ), além da constante de reincorporação ( $K_{dp11}$ ).

Tabela 6.14: Resultados da estimação de parâmetros para os dados experimentais da reação R3

Modelo	$F_{obj}$	$\chi_{inf}^2$	$\chi_{sup}^2$
M1	1472	115,32	182,45
M3	1036	110,90	176,88

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6.14, é possível afirmar que os dois modelos considerados no procedimento de estimação não foram capazes de descrever os dados experimentais, dentro do erro considerado. Os valores dos parâmetros estimados para as simulações realizadas com os modelos M1 e M3 são apresentados na Tabela 6.15. A matriz de correlação dos parâmetros estimados para o modelo M3 é apresentada na Tabela 6.16.

Tabela 6.15: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados experimentais da reação R3

Parâmetro	Modelo M1		Modelo M3	
	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão
$K_{dp11}$	$10^{-0,57}$	0,023	$10^{0,01}$	0,01
$\tau_{1,R1}$	-	-	$10^{-0,01}$	0,03
$\tau_{2,R1}$	-	-	$10^{0,01}$	0,04
$\tau_{1,R2}$	-	-	$10^{-0,01}$	0,04
$\tau_{2,R2}$	-	-	$10^{-0,58}$	0,02

Na Figura 6.25 são apresentados os perfis experimentais típicos e simulados com o modelo M1 para as temperaturas dos reatores e das camisas de aquecimento para a reação R3. Novamente, observa-se que, após a dinâmica inicial de aquecimento dos reatores, o sistema apresenta comportamento praticamente isotérmico, em decorrência das elevadas taxas de transferência de calor. Na Figura 6.26 são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R3 e simulados com o modelo M1.

Em particular, é possível afirmar que nessas condições o modelo de mistura perfeita consegue descrever de forma razoável os dados de conversão somente do primeiro reator. Em relação ao segundo reator, os valores preditos pelo modelo de mistura perfeita para o estado estacionário são bastante razoáveis. Todavia, a

Tabela 6.16: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R3 e modelo M3

Parâmetro	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$K_{dp11}$
$\tau_{1,R1}$	1,00	0,46	0,12	-0,12	-0,10
$\tau_{1,R1}$	0,46	1,00	-0,65	0,08	0,06
$\tau_{1,R1}$	0,12	-0,06	1,00	-0,99	-0,72
$\tau_{1,R1}$	-0,12	0,08	-0,99	1,00	0,70
$K_{dp11}$	-0,10	0,06	-0,72	0,71	1,00

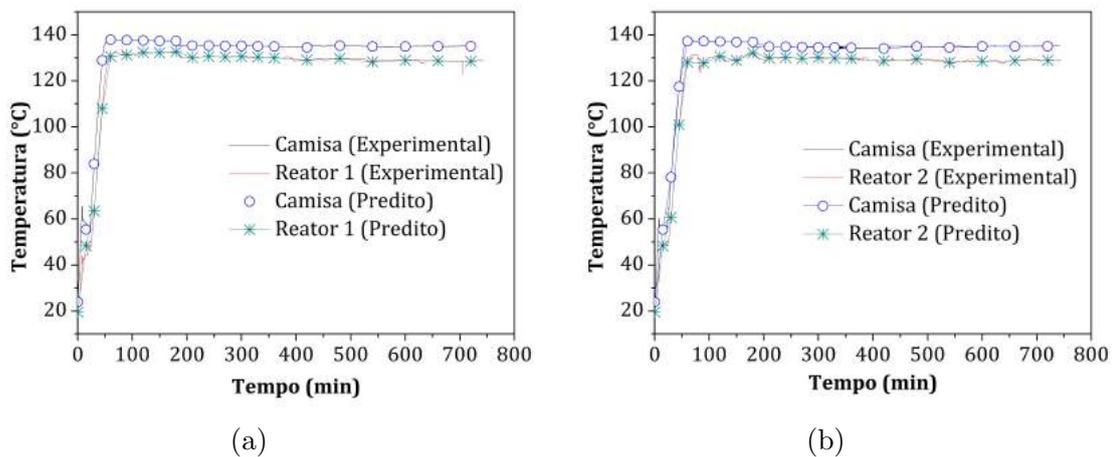


Figura 6.25: Perfis de temperatura experimentais e preditos para a reação R3: 6.25a Reator 1; 6.25b Reator 2.

dinâmica inicial dos dados de conversão sugerem algum efeito de auto-aceleração, como efeito-gel ou algum mecanismo de antecipação da mistura. Novamente, fica evidente que o segundo reator não apresenta comportamento de um tanque de mistura ideal. Os dados das massas molares médias são apresentados na Figura 6.27.

Conforme mostrado na Figura 6.27, os dados das massas molares médias foram bem descritos pelo modelo de mistura perfeita para o erro experimental considerado. Observou-se que nestas condições os dados das massas molares médias dependem exclusivamente da constante de reincorporação. A estimação adequada desta constante permitiu a descrição das elevadas massas molares observadas nestas condições. Os resultados para o índice de polidispersão são apresentados na Figura 6.28.

Por último são apresentados os dados experimentais das distribuições de tempos de residência para a reação R3 e os dados simulados com o modelo M1, conforme

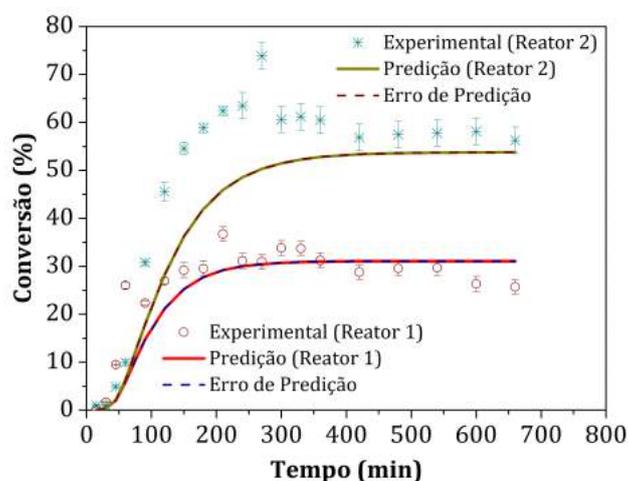


Figura 6.26: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para a conversão dos reatores na reação R3.

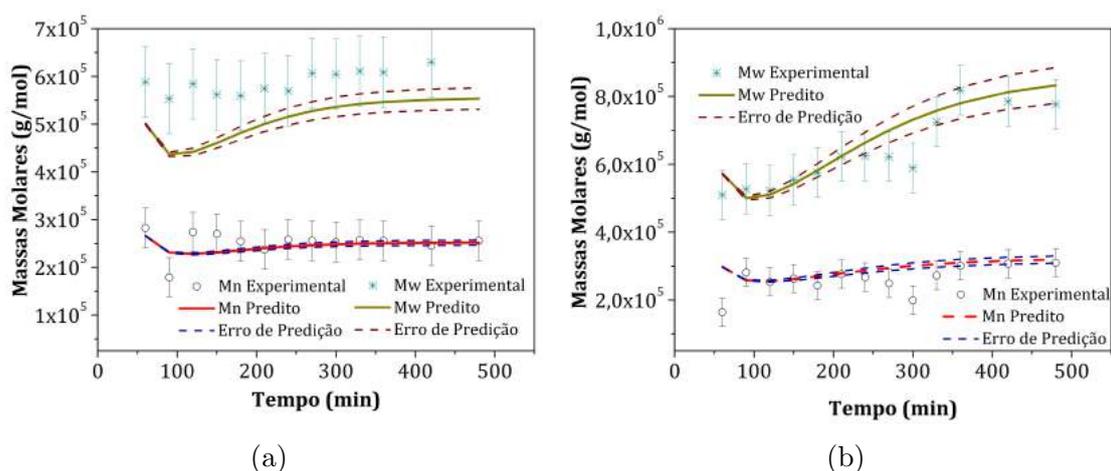


Figura 6.27: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para as massas molares médias para a reação R3: 6.27a Reator 1; 6.27b Reator 2.

pode ser visto na Figura 6.29.

Os resultados mostram que o modelo de mistura perfeita não é capaz de descrever os dados de concentração de traçador segundo reator, ao contrário do primeiro reator, que apresenta comportamento bastante próximo de um tanque de mistura perfeita. Em particular, as concentrações previstas pelo modelo M1 foram inferiores aos valores observados experimentalmente. Estes resultados fornecem novamente indícios de que o segundo reator apresenta comportamento bastante distante do comportamento ideal. Na Figura 6.30 são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R3 e simulados com o modelo M3.

É possível observar que nessas condições o modelo de mistura de tanque com troca com zona estagnada consegue descrever de forma razoável os dados de con-

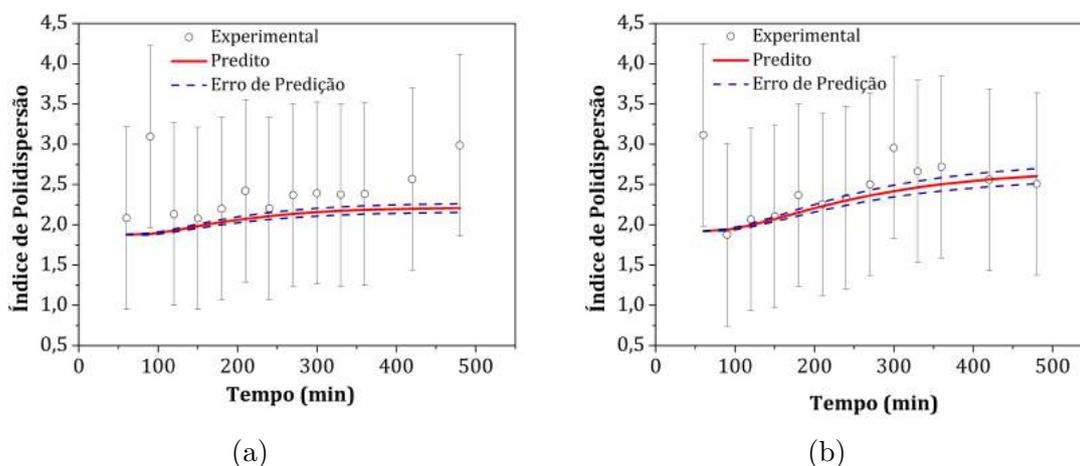


Figura 6.28: Perfis experimentais e simulados com o modelo M1 para o índice de polidispersão para a reação R3: 6.28a Reator 1; 6.28b Reator 2.

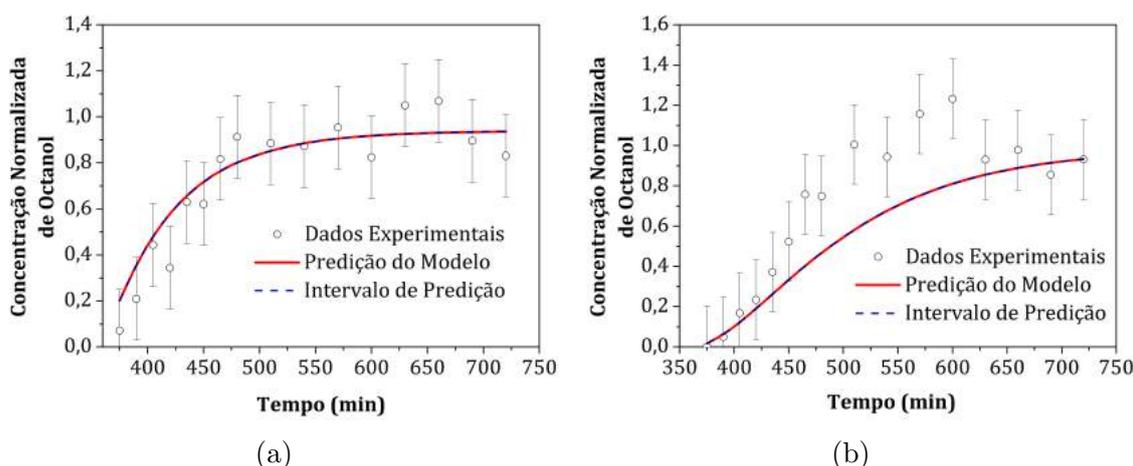


Figura 6.29: Dados experimentais e previsões do modelo matemático M1 para as DTRs da reação R3: 6.29a Reator 1; 6.29b Reator 2.

versão do primeiro reator, e o estado estacionário do segundo reator. Embora o modelo M3 consiga prever alguma antecipação da mistura, este modelo não foi capaz de prever a dinâmica de partida do segundo reator, que parece sujeita a efeitos de auto-aceleração, como efeito gel, por exemplo. Os dados das massas molares médias e do índice de polidispersão, por sua vez, são apresentados nas Figuras 6.31 e 6.32.

Conforme mostrado na Figura 6.31, os dados das massas molares médias foram bem descritos pelo modelo M3 para o erro experimental considerado. Novamente, os efeitos de reincorporação são fundamentais para explicar os dados das massas molares. A estimação adequada desta constante permitiu a descrição das elevadas massas molares observadas nestas condições. Os resultados para o índice de polidispersão são apresentados na Figura 6.32.

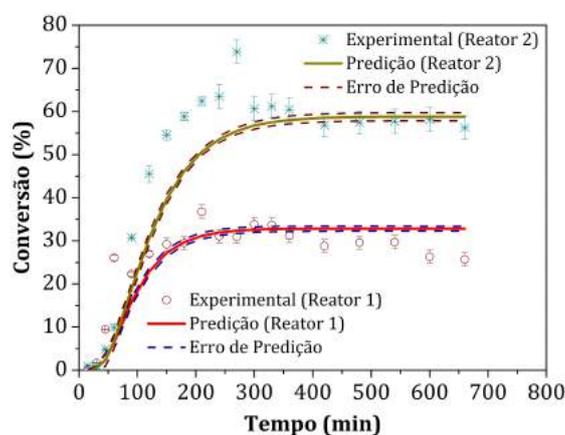


Figura 6.30: Perfis experimentais e simulados com o modelo M3 para a conversão dos reatores na reação R3.

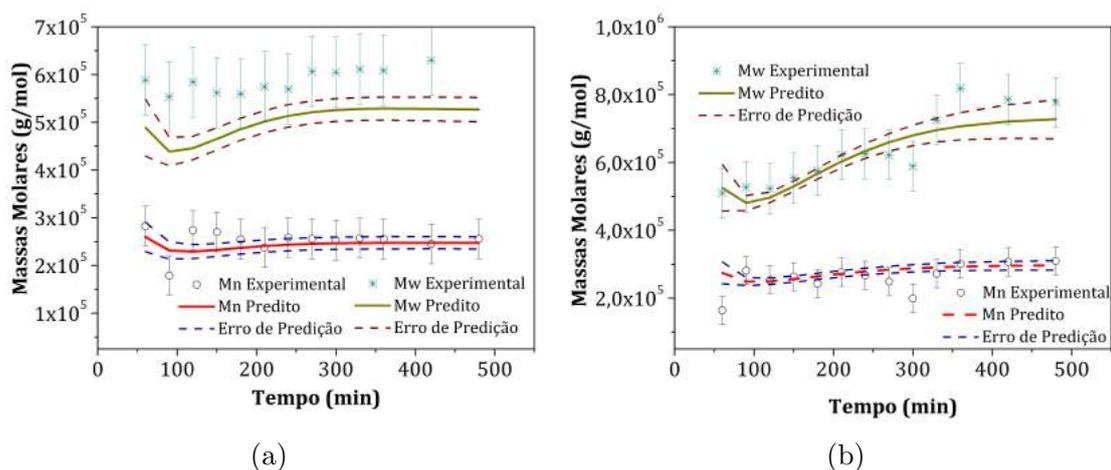


Figura 6.31: Perfis experimentais e simulados com o modelo M3 para as massas molares médias para a reação R3: 6.31a Reator 1; 6.31b Reator 2.

Por último são apresentados os dados experimentais das distribuições de tempos de residência para a reação R3 e os dados simulados com o modelo M3, conforme pode ser visto na Figura 6.33.

A partir dos resultados apresentados para a reação R3, é possível afirmar que os dois reatores estão sujeitos a efeitos de antecipação da mistura, em decorrência da dinâmica mais rápida que a observada nas reações R1 e R2. A melhor adequação dos resultados experimentais ao modelo M3 confirma essa afirmação. No caso da reação R3, a antecipação na mistura pode ocorrer em decorrência da temperatura mais elevada que acentua os efeitos de reticulação e, por consequência, a viscosidade do meio reacional. O aumento da viscosidade pode acentuar o efeito gel nesta condição e, ocasionar, portanto, a aceleração das taxas de reação. Por outro lado, as taxas de agitação mais elevadas podem também acelerar os módulos de mistura.

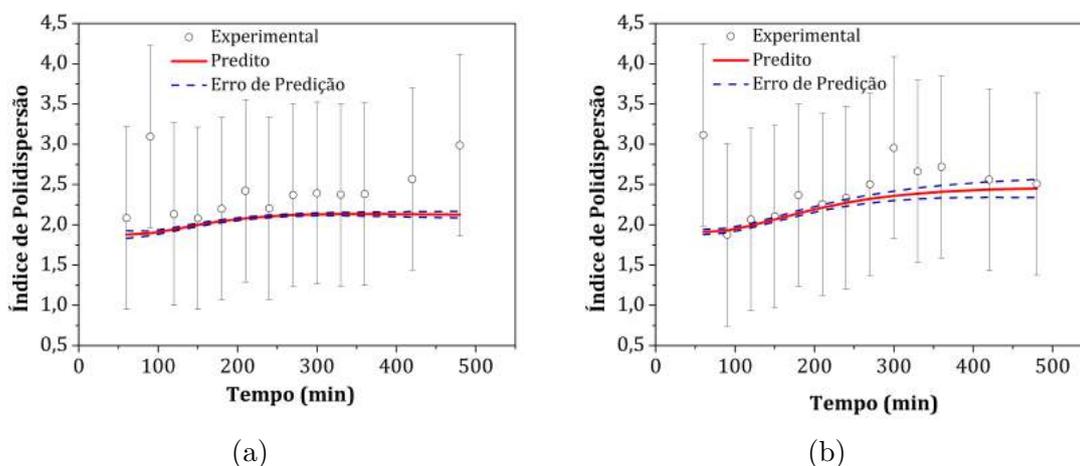


Figura 6.32: Perfis experimentais e simulados com o modelo M3 para o índice de polidispersão para a reação R3: 6.32a Reator 1; 6.32b Reator 2.

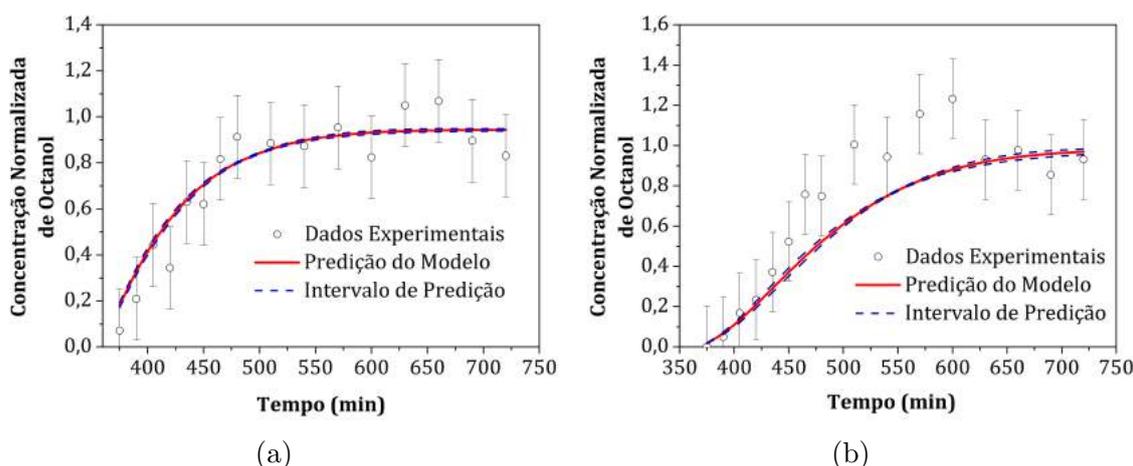


Figura 6.33: Dados experimentais e predições do modelo matemático M3 para as DTRs da reação R3: 6.33a Reator 1; 6.33b Reator 2.

Conforme pôde ser observado, os dados de conversão do segundo reator na reação R3 sugerem algum tipo de auto-aceleração das taxas, em decorrência da sobre-elevação observada nos dados experimentais. Conforme já discutido, essa sobre-elevação pode ocorrer devido ao efeito-gel. Neste contexto, é possível que o efeito gel esteja subestimado nas simulações efetuadas para a reação R3. Por estas razões, foi testada nas simulações a correlação para o efeito-gel proposta por MELO *et al.* (2001a), expressa pela equação abaixo:

$$g_{t11} = (1 - \nu_{m1f}X)^{\Lambda} \quad (6.123)$$

Foram efetuadas novas simulações para os dados da reação R3, utilizando o modelo M4, anulando-se, porém, as vazões de refluxo, de maneira a simular distribuições

de tempos de residência para dois tanques em série em cada um dos reatores. A anulação da corrente de refluxo foi efetuada com objetivo de acelerar o mecanismo de mistura. Nestas novas simulações foram estimados os seguintes parâmetros: os tempos de residência dos tanques individuais ( $\tau_{1,R1}$ ,  $\tau_{2,R1}$ ,  $\tau_{1,R2}$  e  $\tau_{2,R2}$ ), a constante de reincorporação ( $K_{dp11}$ ) e o parâmetro de efeito gel ( $\Lambda$ ). Os valores estimados dos parâmetros para os dados da reação R3, usando o modelo M4, são apresentados na Tabela 6.17. Os resultados obtidos para a matriz de correlação dos parâmetros a partir do procedimento de estimação são apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.17: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados do experimento R3 e modelo M4

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$\tau_{1,R1}$	$10^{-0,59}$	$10^{-0,58}$	$10^{-0,60}$	0,01
$\tau_{2,R1}$	$10^{-0,41}$	$10^{-0,39}$	$10^{-0,42}$	0,02
$\tau_{1,R2}$	$10^{-0,82}$	$10^{-0,33}$	$10^{-1,32}$	0,30
$\tau_{2,R2}$	$10^{0,059}$	$10^{-0,74}$	$10^{-0,88}$	0,04
$K_{dp11}$	$10^{-0,74}$	$10^{-0,69}$	$10^{-0,79}$	0,32
$\Lambda$	$10^{0,32}$	$10^{0,25}$	$10^{0,40}$	0,11

Tabela 6.18: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R3 e modelo M4

Parâmetro	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$K_{dp11}$	$\Lambda$
$\tau_{1,R1}$	1,00	-0,15	-0,28	0,55	-0,13	-0,35
$\tau_{1,R1}$	-0,15	1,00	0,45	0,28	0,51	-0,72
$\tau_{1,R1}$	-0,28	0,45	1,00	-0,42	0,77	-0,38
$\tau_{1,R1}$	0,55	0,27	-0,42	1,00	-0,22	-0,62
$K_{dp11}$	-0,14	0,51	0,77	-0,22	1,00	-0,51
$\Lambda$	-0,35	-0,72	-0,39	-0,62	-0,51	1,00

Em relação aos parâmetros estimados pelo modelo M4, é possível observar que os tempos de residência dos volumes para os dois reatores contabilizaram valores próximos dos valores nominais (experimento com solvente). Estes resultados indicam novamente a existência de gradientes axiais nos segundo reator, principalmente. Todavia, os efeitos combinados da temperatura e agitação mais elevadas tornam o escoamento nos reatores mais próximos de um PFR do que de um reator de dispersão axial, conforme observado nas reações R1 e R2, bem descritas pelo modelo M4 com refluxo. Em relação à constante de reincorporação, os valores estimados pelos modelos M4 e M1 foram similares, indicando que as massas molares são controladas por efeitos de reticulação nesta condição experimental.

Na Figura 6.34 são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R3 e simulados com o modelo M4. É possível afirmar que, embora o valor da função objetivo tenha sido um pouco acima do limite superior do Chi-Quadrado (conforme mostrado na Tabela 6.3), o modelo M4 consegue descrever de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais de conversão na reação R3 para os dois reatores, sobretudo a sobre-elevação característica nos dados do segundo reator. Portanto, estes dados mostram que o comportamento do segundo reator, principalmente, está distante do comportamento ideal predito pelo modelo de macromistura perfeita.

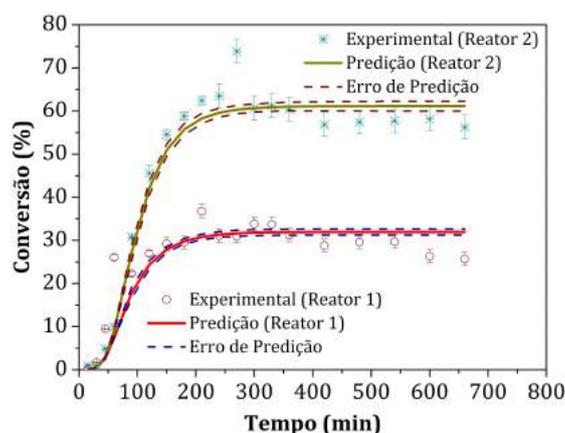


Figura 6.34: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para a conversão dos reatores na reação R3.

Os dados das massas molares médias, por sua vez, são apresentados nas Figuras 6.35. Em relação aos dados simulados para as massas molares médias, observa-se que as predições do modelo M4 para as massas molares ponderais do primeiro reator ficaram bem abaixo dos valores experimentais, ao contrário das simulações com o modelo de mistura perfeita. Estes resultados sugerem que o comportamento do primeiro reator está mais próximo de um tanque de mistura perfeita. Por outro lado, o modelo M4 foi capaz de representar de forma satisfatória os dados experi-

mentais das massas molares da reação R3 para o segundo reator, confirmando que, ao contrário do primeiro reator, o comportamento do segundo reator não segue um tanque de mistura perfeita. Os dados simulados para o índice de polidispersão são apresentados na Figura 6.36. Em relação aos dados do índice de polidispersão, é possível afirmar que o modelo M4 foi capaz de descrever os dados experimentais de forma satisfatória.

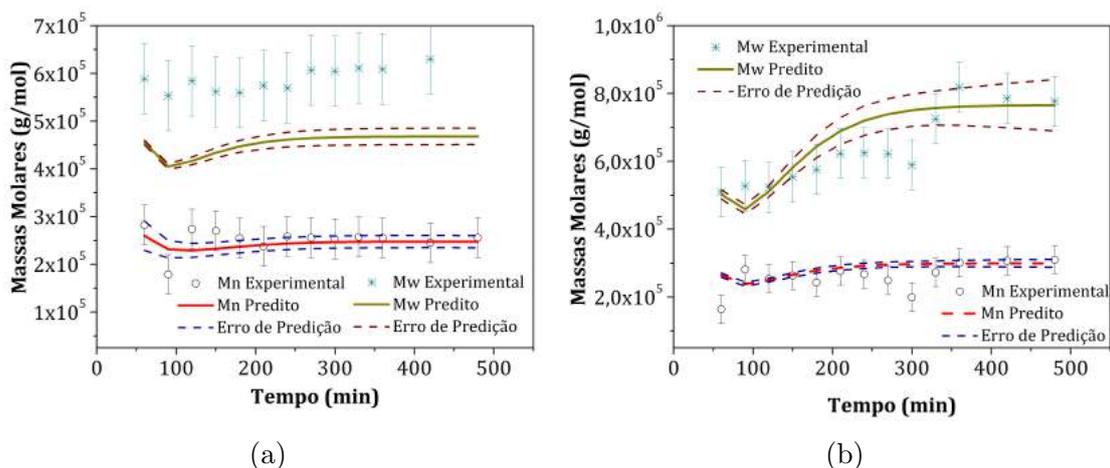


Figura 6.35: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para as massas molares médias para a reação R3: 6.35a Reator 1; 6.35b Reator 2.

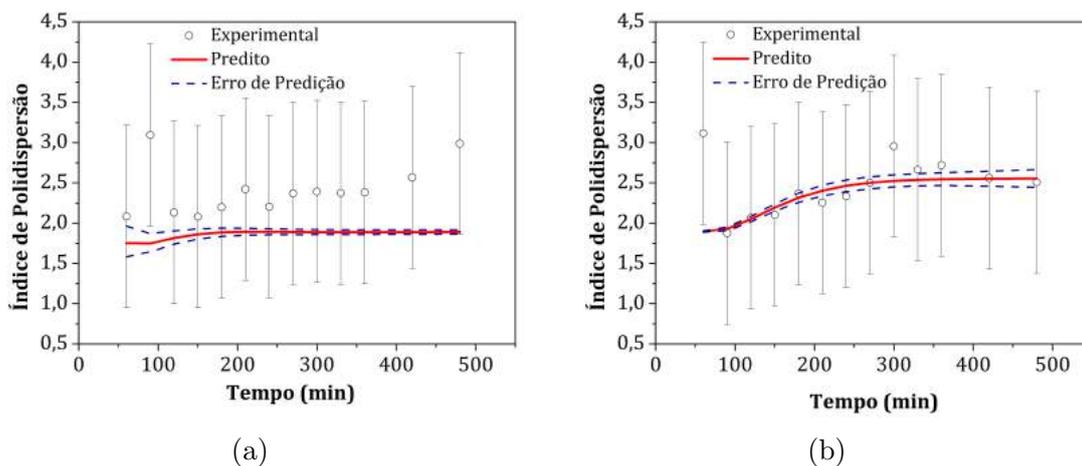


Figura 6.36: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para o índice de polidispersão para a reação R3: 6.36a Reator 1; 6.36b Reator 2.

Os dados para a concentração de traçador, por sua vez, são apresentados na Figura 6.37. É possível observar que o modelo M4 não foi capaz de descrever os dados do primeiro reator, visto que os dados simulados apresentaram antecipação na dinâmica, que não ocorre nos dados experimentais. Isso reforça, portanto, que o primeiro reator possui comportamento próximo de um tanque de mistura perfeita.

Em contrapartida, os dados do segundo reator foram descritos de forma adequada.

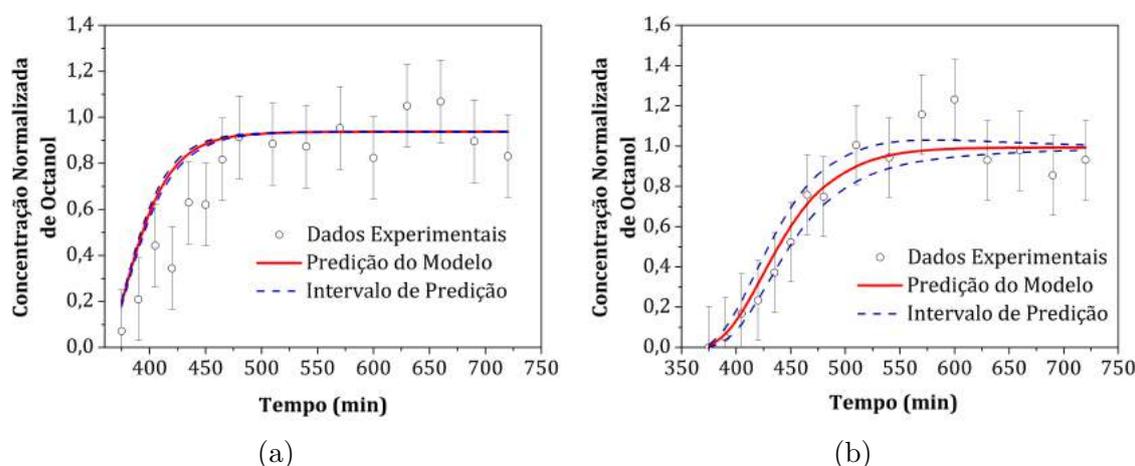


Figura 6.37: Dados experimentais e previsões do modelo matemático M4 para as DTRs da reação R3: 6.37a Reator 1; 6.37b Reator 2.

Na Tabela 6.19 são apresentados os resultados dos parâmetros estimados para a reação R4, usando o modelo de tanques em série com refluxo. Embora o valor da função objetivo tenha sido um pouco acima do limite superior do Chi-Quadrado (conforme mostrado na Tabela 6.3), o modelo M4 consegue descrever de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais na reação R4.

Tabela 6.19: Valores e limites de confiança para os parâmetros estimados com os dados do experimento R4

Parâmetro	Valor Estimado	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
$\tau_{1,R1}$	$10^{-0,77}$	$10^{-0,76}$	$10^{-0,79}$	0,01
$\tau_{2,R1}$	$10^{-0,268}$	$10^{-0,261}$	$10^{-0,275}$	0,01
$\tau_{1,R2}$	$10^{0,098}$	$10^{-1,05}$	$10^{1,24}$	5,90
$\tau_{2,R2}$	$10^{0,099}$	$10^{-1,11}$	$10^{1,38}$	6,46
$K_{dp11}$	$10^{-0,81}$	$10^{-0,74}$	$10^{-0,88}$	0,04

Portanto, é possível que o erro experimental possa estar subestimado nessas condições. Nestas simulações, foram estimados os seguintes parâmetros: os tempos de residência dos tanques individuais ( $\tau_{1,R1}$ ,  $\tau_{2,R1}$ ,  $\tau_{1,R2}$  e  $\tau_{2,R2}$ ) e a constante de reincorporação ( $K_{dp11}$ ). Por intermédio de simulações preliminares, observou-se que a concentração de impurezas nos tanques e na alimentação é baixa o suficiente, de

modo que o efeito de transferência de cadeia devido à presença de impurezas pode ser negligenciado neste caso. A matriz de correlação dos parâmetros estimados é apresentada, por sua vez, na Tabela 6.20.

Tabela 6.20: Matriz de correlação para os parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da reação R4 e modelo M4

Parâmetro	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$\tau_{1,R1}$	$K_{dp11}$
$\tau_{1,R1}$	1,00	0,46	0,12	-0,12	-0,10
$\tau_{1,R1}$	0,46	1,00	-0,65	0,08	0,06
$\tau_{1,R1}$	0,12	-0,06	1,00	-0,99	-0,72
$\tau_{1,R1}$	-0,12	0,08	-0,99	1,00	0,70
$K_{dp11}$	-0,10	0,06	-0,72	0,71	1,00

Em seguida, são apresentados os dados experimentais para a conversão dos reatores na reação R4 e os dados simulados com o modelo M4, conforme apresentado na Figura 6.38. É possível observar com bastante clareza que nestas condições os dois reatores apresentam comportamento bastante distinto de um tanque de mistura perfeita.

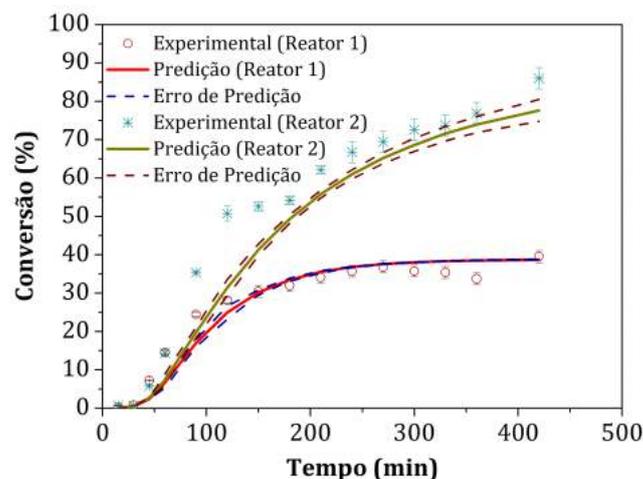


Figura 6.38: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para a conversão dos reatores na reação R4.

Em particular, o modelo de tanques em série com refluxo consegue explicar o aumento abrupto de conversão que ocorre no segundo reator, ocasionando a inter-

rupção do experimento, em decorrências das elevadas conversões alcançadas. Nestas condições, o segundo reator opera com tempos de residência muito elevados, conforme pode ser visto pelos valores estimados mostrados na Tabela 6.19. Estes elevados tempos de residência tornam a operação do segundo reator muito semelhante à de um reator batelada, ocasionando a perda de controle da operação. As possíveis causas para o aumento pronunciado dos tempos de residência pode estar associados às baixas taxas de agitação e à formação do polímero com elevada reticulação, dificultando a homogeneização do meio, e retirada de polímero do reator. Os dados das massas molares médias experimentais e simulados para a reação R4 são apresentados na Figura 6.39.

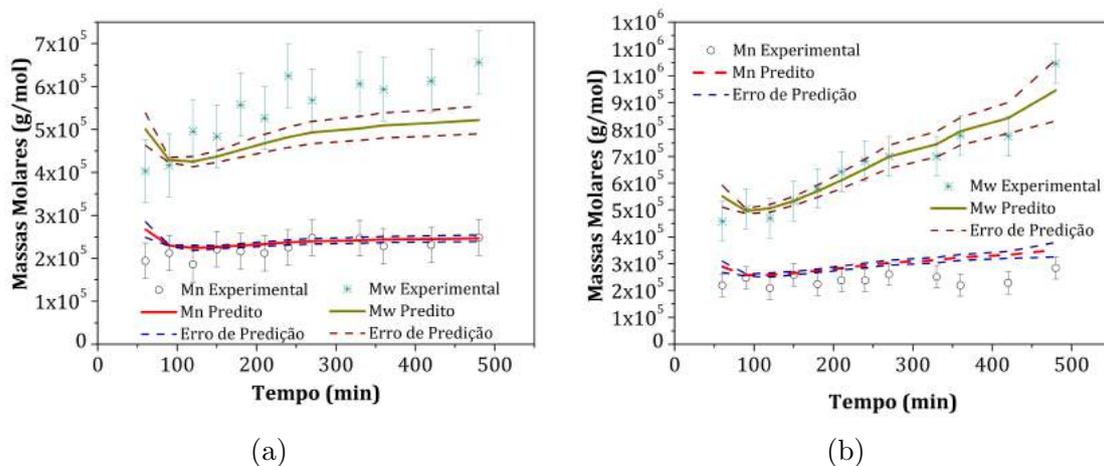


Figura 6.39: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para as massas molares médias para a reação R4: 6.39a Reator 1; 6.39b Reator 2.

Conforme mostrado na Figura 6.39, os dados das massas molares médias foram bem descritos pelo modelo de tanques em série com refluxo, para o erro experimental considerado. Observou-se novamente que nestas condições os dados das massas molares médias dependem exclusivamente da constante de reincorporação. A estimação adequada desta constante proporcionou a descrição das elevadas massas molares observadas nestas condições. Em particular, a diminuição da taxa de agitação proporcionou um aumento dos efeitos de reticulação do polímero formado, ocasionando a formação de polímero com elevada massa molar. O aumento abrupto, sobretudo, da massa molar ponderal é ocasionado por estes efeitos. Os resultados para o índice de polidispersão são apresentados na Figura 6.40.

Por último, a Figura 6.41 apresenta os perfis simulados para a conversão dos reatores no experimento R4, em que é possível observar que o modelo de mistura ideal não é capaz de prever os dados de conversão dos reatores, sobretudo o segundo. Nas simulações usando o modelo de mistura perfeita, os tempos de residência foram mantidos fixos e iguais a 1,1 h.

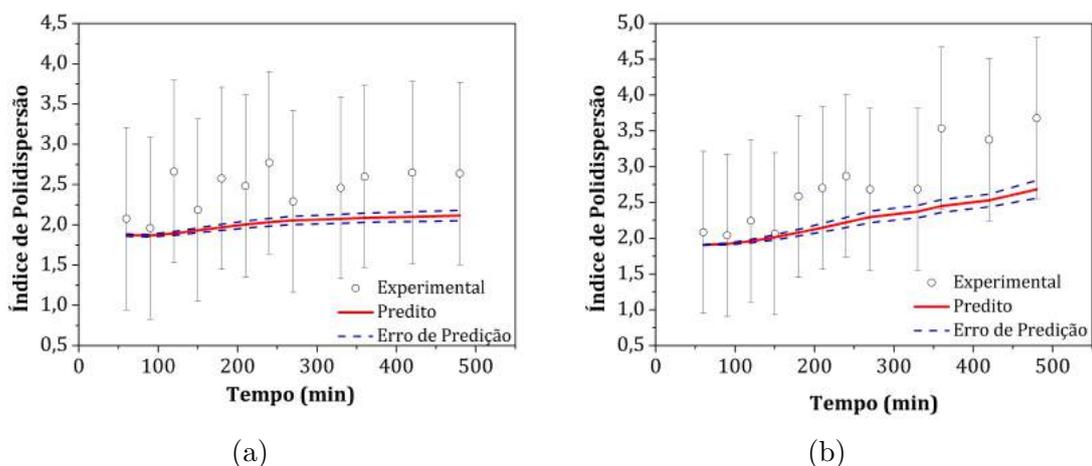


Figura 6.40: Perfis experimentais e simulados com o modelo M4 para o índice de polidispersão para a reação R4: 6.40a Reator 1; 6.40b Reator 2.

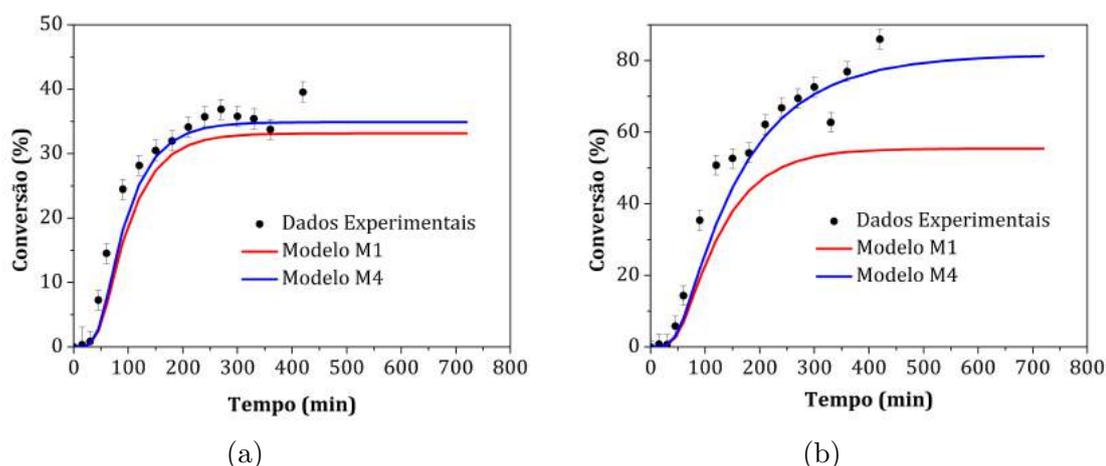


Figura 6.41: Perfis experimentais e simulados com os modelos M1 e M4 para as conversões da reação R4: 6.41a Reator 1; 6.41b Reator 2.

## 6.4 Comentários Finais

Neste capítulo, as distribuições de tempos de residência em reatores contínuos do tipo tanque agitado foram analisados a partir dos dados experimentais para a concentração de traçador na saída dos reatores, a partir de uma perturbação do tipo degrau na alimentação, e modelos de distribuição de tempos de residência. Foram propostos os seguintes modelos: modelo de mistura perfeita, modelo de tanque com volume morto, modelo de tanque com troca com zona estagnada e modelo de tanques em série com refluxo.

A partir dos dados experimentais analisados com o auxílio dos modelos de mistura, é possível afirmar que o primeiro reator apresenta comportamento bastante próximo de um CSTR ideal em condições de elevada agitação e baixa conversão.

Em contrapartida, o segundo reator apresenta comportamento oposto, e bastante distante da idealidade, tanto em relação aos dados de conversão como em relação aos dados de concentração de traçador. Além disso, os resultados sugerem que as distribuições de tempos de residência estão fortemente correlacionadas com a taxa de agitação do sistema. Em particular, observou-se que a diminuição da taxa de agitação pode estar associada à formação de zonas mortas e provocar atraso na mistura destes reatores. O atraso na mistura associado à formação do copolímero reticulado de estireno e divinilbenzeno pode ocasionar instabilidades estáticas, como perda de controle na reação.

Além disso, as distribuições de tempos de residência para estes reatores não são necessariamente estáticas. Para os experimentos com duração de 12h efetuados neste trabalho, foi possível observar que o estado estacionário pode ser alterado nos tempos finais de reação, em decorrência de alterações na fluidodinâmica do sistema. Novamente, a formação do polímero reticulado tem papel decisivo, pois compromete a homogeneização adequada do meio, devido às incrustações de polímero nas paredes e pás de agitação. Os resultados sugerem, portanto, que os efeitos de macromistura são extremamente importantes para a compreensão adequada do comportamento destes sistemas e apresentam características dinâmicas, via de regra ignoradas para as análises de distribuição de tempos de residência. Esse constitui um aspecto ainda pouco discutido na literatura. A proposição de modelos mais detalhados para a fluidodinâmica destes sistemas, apoiada em estudos de simulação por fluidodinâmica computacional (CFD), constitui, portanto, um aspecto bastante relevante para estudos futuros destes sistemas.

# Capítulo 7

## Análise dos Efeitos de Micromistura em Reatores Contínuos de Copolimerização Isotérmicos

*“What we know is a drop. What we don’t know is an ocean.”*

Sir. Isaac Newton

**Resumo:** Os efeitos de mistura sobre o comportamento dinâmico de reatores contínuos de copolimerização em solução foram analisados a partir de um modelo de micromistura, considerando distribuição de tempos de residência ideal. Neste capítulo, os efeitos de micromistura são analisados para o sistema constituído pelos dois reatores em série em condições isotérmicas. Em particular, os resultados mostram que os efeitos de micromistura são importantes na dinâmica inicial dos dados para as reações de polimerização com baixa quantidade de solvente, efetuadas em condições isotérmicas .

### 7.1 Introdução

Neste Capítulo, o modelo de micromistura apresentado no Capítulo 3 foi estendido para descrever o sistema experimental constituído pelos dois reatores contínuos em série. O objetivo deste Capítulo trata, portanto, da análise de possíveis efeitos de micromistura nos reatores contínuos de copolimerização de estireno e divinilbenzeno em solução. O conjunto de equações diferenciais parciais que constitui o modelo matemático foi discretizado pelo método das características, que foi abordado com maiores detalhes no Capítulo 3. Foram efetuadas simulações variando o grau de

micromistura dos dois reatores, considerando-se que as distribuições de tempos de residência são equivalentes à de reatores de macromistura perfeita. As simulações foram realizadas para os dados obtidos experimentalmente na unidade de reatores contínuos, de acordo com o planejamento apresentado no Capítulo 4.

## 7.2 Construção do Modelo Matemático

Nesta seção o modelo matemático de micromistura para os dois reatores contínuos em série de copolimerização é descrito. Para o desenvolvimento do modelo de micromistura, foram utilizadas as seguintes hipóteses, descritas a seguir:

- ◇ Embora os reatores apresentem distribuição de tempos de residência distante da ideal em algumas das condições experimentais, conforme mostrado no Capítulo 6 (principalmente o segundo reator), a hipótese de macromistura perfeita foi utilizada por opção de simplicidade;
- ◇ O polímero formado foi descrito como componente não-difusivo e, portanto, o balanço de massa foi desenvolvido, admitindo estado de segregação completa;
- ◇ O estado quase-estacionário foi novamente utilizado para os momentos das cadeias poliméricas vivas. Os momentos das cadeias poliméricas dormentes também foram admitidas como componentes não-difusivos e, portanto, são considerados em estado de segregação completa nos balanços desenvolvidos;
- ◇ Os balanços de energia para o meio reacional e camisa de aquecimento foram descritos, admitindo a hipótese de reator de mistura perfeita, em decorrência do caráter isotérmico das reações e da não-dependência das temperaturas com as taxas de agitação (e, portanto, com o grau de mistura dos reatores);
- ◇ Os balanços de massa para o solvente foram descritos, admitindo-se a hipótese de reator de mistura perfeita. No caso do solvente, essa hipótese é adequada, pois trata-se de um componente não-reativo, não afetado pela micromistura.

Portanto, os balanços populacionais para a descrição dos efeitos de micromistura foram desenvolvidos para os seguintes componentes: iniciador, monômeros, impurezas, polímero e momentos das cadeias dormentes nos dois reatores. As temperaturas dos reatores foram admitidas independente da taxa de micromistura, de modo que os balanços de energia foram descritos globalmente, conforme a abordagem apresentada no Capítulo 6. Além dos balanços populacionais, foram desenvolvidos os balanços de massa globais para a descrição das concentrações médias dos componentes nos dois reatores. As equações do modelo de micromistura para o primeiro reator são apresentadas abaixo:

## Primeiro Reator

### Balço para a distribuição de tempos de residência:

$$\tau_{R1} \left[ \frac{\partial}{\partial t} N^{V,R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} N^{V,R1}(t, \theta) \right] = - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) \quad (7.1)$$

A Equação (7.1) representa o balanço para o número de elementos fluidos e está sujeita as seguintes condições iniciais e de fechamento:

$$N^{V,R1}(t = 0, \theta) = \frac{\exp\left(\frac{-\theta}{\tau_{R1}}\right)}{\tau_{R1}} \quad (7.2)$$

$$\int_0^\infty f^{V,R1}(t, \theta) d\theta = 1 \quad (7.3)$$

em que  $f^{V,R1}(t, \theta)$  representa a fração de elementos fluidos que está relacionada com o número de elementos fluidos  $N^{V,R1}(t, \theta)$  pela seguinte expressão:

$$f^{V,R1}(t, \theta) = \frac{N^{V,R1}(t, \theta)}{\int_0^\infty N^{V,R1}(t, \theta) d\theta} \quad (7.4)$$

As equações do balanço populacional para os demais componentes presentes no meio reacional são apresentadas a seguir:

### Balço de massa local para iniciador:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i^{R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} C_i^{R1}(t, \theta) = -R_i^{R1} + k_m \left[ \bar{C}_i^{R1}(t) - C_i^{R1}(t, \theta) \right] \quad (7.5)$$

### Balço de massa local para o monômero 1 (estireno):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \nu_{m1}^{R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \nu_{m1}^{R1}(t, \theta) &= -\frac{R_{m1}^{R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} + k_m \left[ \bar{\nu}_{m1}^{R1}(t) - \nu_{m1}^{R1}(t, \theta) \right] \\ + \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1}^{R1}(t, \theta) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} & \end{aligned} \quad (7.6)$$

### Balço de massa local para o monômero 2 (divinilbenzeno):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \nu_{m2}^{R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \nu_{m2}^{R1}(t, \theta) &= -\frac{R_{m2}^{R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} + k_m \left[ \bar{\nu}_{m2}^{R1}(t) - \nu_{m2}^{R1}(t, \theta) \right] \\ + \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2}^{R1}(t, \theta) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} & \end{aligned} \quad (7.7)$$

### Balço de massa local para o polímero:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \nu_p^{R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \nu_p^{R1}(t, \theta) &= \frac{1}{\rho_p^{R1}} \left[ R_{m1}^{R1} M_{m1} + R_{m2}^{R1} M_{m2} \right] \\ + \rho_p^{R1} \nu_p^{R1}(t, \theta) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} & \end{aligned} \quad (7.8)$$

**Balanco de massa local para impurezas:**

$$\frac{\partial}{\partial t} C_z^{R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} C_z^{R1}(t, \theta) = -R_z^{R1} + k_m \left[ \bar{C}_z^{R1}(t) - C_z^{R1}(t, \theta) \right] \quad (7.9)$$

**Balanco de massa local para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\frac{\partial}{\partial t} \lambda_{k,l}^{R1}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \lambda_{k,l}^{R1}(t, \theta) = R_{\lambda_{k,l}^{R1}} \quad (7.10)$$

As equações diferenciais parciais acima estão sujeitas às seguintes condições de contorno:

$$C_i^{R1}(t, \theta = 0) = C_{if} \quad (7.11)$$

$$\nu_{m1}^{R1}(t, \theta = 0) = \nu_{m1f} \quad (7.12)$$

$$\nu_{m2}^{R1}(t, \theta = 0) = \nu_{m2f} \quad (7.13)$$

$$\nu_p^{R1}(t, \theta = 0) = 0 \quad (7.14)$$

$$C_z^{R1}(t, \theta = 0) = C_{zf} \quad (7.15)$$

$$\lambda_{k,l}^{R1}(t, \theta = 0) = 0 \quad (7.16)$$

Os balanços de massa globais, que descrevem as variáveis médias de estado, e o balanço global de energia são apresentados abaixo:

**Balanco de massa global para o iniciador:**

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} \bar{C}_i^{R1}(t) = C_{if} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{C}_i^{R1} - \tau_{R1} \bar{R}_i^{R1} \quad (7.17)$$

**Balanco de massa global para o solvente:**

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} \nu_s^{R1}(t) = \frac{\rho_{sf} \nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \nu_s^{R1} + \tau_{R1} \rho_s^{R1} \nu_s^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \quad (7.18)$$

**Balanco de massa global para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} \bar{\nu}_{m1}^{R1}(t) &= \frac{\rho_{m1f} \nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{\nu}_{m1}^{R1} - \tau_{R1} \frac{\bar{R}_{m1}^{R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} \\ &+ \tau_{R1} \rho_{m1}^{R1} \bar{\nu}_{m1}^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.19)$$

**Balço de massa global para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} \bar{V}_{m2}^{R1}(t) &= \frac{\rho_{m2f} V_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{V}_{m2}^{R1} - \tau_{R1} \frac{\bar{R}_{m2}^{R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} \\ &+ \tau_{R1} \rho_{m2}^{R1} \bar{V}_{m2}^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.20)$$

**Balço de massa global para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} \bar{V}_p^{R1}(t) &= - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{V}_p^{R1} + \frac{\tau_{R1}}{\rho_p^{R1}} \left[ \bar{R}_{m1}^{R1} M_{m1} + \bar{R}_{m2}^{R1} M_{m2} \right] \\ &+ \tau_{R1} \rho_p^{R1} \bar{V}_p^{R1} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.21)$$

**Balço de massa global para impurezas:**

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} \bar{C}_z^{R1}(t) = C_{zf} - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{C}_z^{R1} - \tau_{R1} \bar{R}_z^{R1} \quad (7.22)$$

**Balço de massa global para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} \bar{\lambda}_{k,l}^{R1}(t) = - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{\lambda}_{k,l}^{R1} - \tau_{R1} \bar{R}_{\lambda_{k,l}}^{R1} \quad (7.23)$$

**Balço de energia global no meio reacional:**

$$\begin{aligned} \tau_{R1} \frac{d}{dt} T^{R1}(t) &= \frac{(\rho C_p)_f}{\rho C_{pR1}} [T_f - T^{R1}] + \frac{\tau_{R1}}{\rho C_{pR1}} \Delta H_p \left( \bar{R}_{m1}^{R1} + \bar{R}_{m2}^{R1} \right) \\ &- \frac{\tau_{R1}}{\rho C_{pR1} V_{R1}} [U A_{R1} (T^{R1} - T_c^{R1}) + \alpha U A_{R1} (T^{R1} - T_a)] \end{aligned} \quad (7.24)$$

As taxas médias de reação para o primeiro reator são expressas pelas seguintes integrais:

$$\bar{R}_i^{R1} = \int_0^\infty R_i^{R1} N^{V,R1}(t, \theta) d\theta \quad (7.25)$$

$$\bar{R}_{m1}^{R1} = \int_0^\infty R_{m1}^{R1} N^{V,R1}(t, \theta) d\theta \quad (7.26)$$

$$\bar{R}_{m2}^{R1} = \int_0^\infty R_{m2}^{R1} N^{V,R1}(t, \theta) d\theta \quad (7.27)$$

$$\bar{R}_z^{R1} = \int_0^\infty R_z^{R1} N^{V,R1}(t, \theta) d\theta \quad (7.28)$$

$$\bar{R}_{\lambda_{k,l}}^{R1} = \int_0^\infty R_{\lambda_{k,l}}^{R1} N^{V,R1}(t, \theta) d\theta \quad (7.29)$$

As equações do modelo de micromistura para o segundo reator são apresentadas abaixo:

## Segundo Reator

### Balço para a distribuição de tempos de residência:

$$\tau_{R2} \left[ \frac{\partial}{\partial t} N^{V,R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} N^{V,R2}(t, \theta) \right] = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) N^{V,R2}(t, \theta) \quad (7.30)$$

A Equação (7.30) representa o balanço para o número de elementos fluidos e está sujeita as seguintes condições iniciais e de fechamento:

$$N^{V,R2}(t = 0, \theta) = \frac{1}{(\tau_{R1} - \tau_{R2})} \left[ \exp\left(\frac{-\theta}{\tau_{R1}}\right) - \exp\left(\frac{-\theta}{\tau_{R2}}\right) \right] \quad (7.31)$$

$$\int_0^\infty f^{V,R2}(t, \theta) d\theta = 1 \quad (7.32)$$

As Equações (7.2) e (7.31) são obtidas a partir da resolução analítica das Equações (7.1) e (7.30), admitindo-se que os reatores apresentam estado estacionário na condição inicial. As equações do balanço populacional para os demais componentes presentes no meio reacional são apresentadas a seguir:

### Balço de massa local para iniciador:

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \left[ \frac{\partial}{\partial t} C_i^{R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} C_i^{R2}(t, \theta) \right] &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) [C_i^{R1}(t, \theta) - C_i^{R2}(t, \theta)] \\ &- \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) R_i^{R2} + k_m \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) [\bar{C}_i^{R2}(t) - C_i^{R2}(t, \theta)] \end{aligned} \quad (7.33)$$

### Balço de massa local para o monômero 1 (estireno):

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \left[ \frac{\partial}{\partial t} \nu_{m1}^{R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \nu_{m1}^{R1}(t, \theta) \right] &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) \left[ \frac{\rho_{m1}^{R1}}{\rho_{m1}^{R2}} \nu_{m1}^{R1}(t, \theta) - \nu_{m1}^{R2}(t, \theta) \right] \\ &- \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \frac{R_{m1}^{R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} + k_m \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) [\bar{\nu}_{m1}^{R2}(t) - \nu_{m1}^{R2}(t, \theta)] \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1}^{R2}(t, \theta) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.34)$$

### Balço de massa local para o monômero 2 (divinilbenzeno):

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \left[ \frac{\partial}{\partial t} \nu_{m2}^{R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \nu_{m2}^{R1}(t, \theta) \right] &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) \left[ \frac{\rho_{m2}^{R1}}{\rho_{m2}^{R2}} \nu_{m2}^{R1}(t, \theta) - \nu_{m2}^{R2}(t, \theta) \right] \\ &- \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \frac{R_{m2}^{R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} + k_m \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) [\bar{\nu}_{m2}^{R2}(t) - \nu_{m2}^{R2}(t, \theta)] \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2}^{R2}(t, \theta) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.35)$$

**Balço de massa local para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \left[ \frac{\partial}{\partial t} \nu_p^{R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \nu_p^{R1}(t, \theta) \right] &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) \left[ \frac{\rho_p^{R1}}{\rho_p^{R2}} \nu_p^{R1}(t, \theta) - \nu_p^{R2}(t, \theta) \right] \\ + \tau_{R2} \frac{N^{V,R2}(t, \theta)}{\rho_p^{R1}} \left[ \bar{R}_{m1}^{R1} M_{m1} + \bar{R}_{m2}^{R1} M_{m2} \right] &+ \tau_{R2} \rho_p^{R2} \nu_p^{R2}(t, \theta) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.36)$$

**Balço de massa local para impurezas:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \left[ \frac{\partial}{\partial t} C_z^{R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} C_z^{R2}(t, \theta) \right] &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) [C_z^{R1}(t, \theta) - C_z^{R2}(t, \theta)] \\ - \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) R_z^{R2} + k_m \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) &\left[ \bar{C}_z^{R2}(t) - C_z^{R2}(t, \theta) \right] \end{aligned} \quad (7.37)$$

**Balço de massa local para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) \left[ \frac{\partial}{\partial t} \lambda_{k,l}^{R2}(t, \theta) + \frac{\partial}{\partial \theta} \lambda_{k,l}^{R2}(t, \theta) \right] &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N^{V,R1}(t, \theta) [\lambda_{k,l}^{R1}(t, \theta) - \lambda_{k,l}^{R2}(t, \theta)] \\ - \tau_{R2} N^{V,R2}(t, \theta) R_{\lambda_{k,l}}^{R2} &\end{aligned} \quad (7.38)$$

Em relação ao segundo reator, a condição de alimentação foi admitida como sendo equivalente às médias do primeiro reator. Neste caso, as equações diferenciais parciais acima estão sujeitas as seguintes condições de contorno:

$$C_i^{R2}(t, \theta = 0) = \bar{C}_i^{R1}(t) \quad (7.39)$$

$$\nu_{m1}^{R2}(t, \theta = 0) = \bar{\nu}_{m1}^{R1}(t) \quad (7.40)$$

$$\nu_{m2}^{R2}(t, \theta = 0) = \bar{\nu}_{m2}^{R1}(t) \quad (7.41)$$

$$\nu_p^{R2}(t, \theta = 0) = \bar{\nu}_p^{R1}(t) \quad (7.42)$$

$$C_z^{R2}(t, \theta = 0) = \bar{C}_z^{R2}(t) \quad (7.43)$$

$$\lambda_{k,l}^{R2}(t, \theta = 0) = \bar{\lambda}_{k,l}^{R1}(t) \quad (7.44)$$

Os balanços de massa globais, que descrevem as variáveis médias de estado no segundo reator, e o balanço de energia são apresentados abaixo:

**Balço de massa global para o iniciador:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} \bar{C}_i^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{C}_i^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \bar{C}_i^{R2} - \tau_{R2} \bar{R}_i^{R2} \quad (7.45)$$

**Balço de massa global para o solvente:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} \nu_s^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_s^{R1} \nu_s^{R1}}{\rho_s^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \nu_s^{R2} + \tau_{R2} \rho_s^{R2} \nu_s^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_s} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \quad (7.46)$$

**Balço de massa global para o monômero 1 (Estireno):**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} \bar{\nu}_{m1}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m1}^{R1} \bar{\nu}_{m1}^{R1}}{\rho_{m1}^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \bar{\nu}_{m1}^{R2} - \tau_{R2} \frac{\bar{R}_{m1}^{R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m1}^{R2} \bar{\nu}_{m1}^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (7.47)$$

**Balço de massa global para o monômero 2 (Divinilbenzeno):**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} \bar{\nu}_{m2}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_{m2}^{R1} \bar{\nu}_{m2}^{R1}}{\rho_{m2}^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \bar{\nu}_{m2}^{R2} - \tau_{R2} \frac{\bar{R}_{m2}^{R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m2}^{R2} \bar{\nu}_{m2}^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (7.48)$$

**Balço de massa global para o polímero:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} \bar{\nu}_p^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho_p^{R1} \bar{\nu}_p^{R1}}{\rho_p^{R2}} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \bar{\nu}_p^{R2} + \frac{\tau_{R2}}{\rho_p^{R2}} \left[ \bar{R}_{m1}^{R2} M_{m1} + \bar{R}_{m2}^{R2} M_{m2} \right] \\ &+ \tau_{R2} \rho_p^{R2} \bar{\nu}_p^{R2} \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R2} \end{aligned} \quad (7.49)$$

**Balço de massa global para impurezas:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} \bar{C}_z^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{C}_z^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \bar{C}_z^{R2} - \tau_{R2} \bar{R}_z^{R2} \quad (7.50)$$

**Balço de massa global para os momentos das cadeias dormentes:**

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} \bar{\lambda}_{k,l}^{R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \bar{\lambda}_{k,l}^{R1} - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) \bar{\lambda}_{k,l}^{R2} - \tau_{R2} \bar{R}_{\lambda_{k,l}}^{R2} \quad (7.51)$$

**Balço de energia global no meio reacional:**

$$\begin{aligned} \tau_{R2} \frac{d}{dt} T^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \frac{\rho \bar{C}_{pR1}}{\rho C_{pR2}} [T_f^{R2} - T^{R2}] + \frac{\tau_{R2}}{\rho C_{pR2}} \Delta H_p \left( \bar{R}_{m1}^{R2} + \bar{R}_{m2}^{R2} \right) \\ &- \frac{\tau_{R2}}{\rho C_{pR2} V_{R2}} [U A_{R2} (T^{R2} - T_c) + \alpha U A_{R2} (T^{R2} - T_a)] \end{aligned} \quad (7.52)$$

As relações entre as vazões volumétricas nos dois reatores são calculadas a partir dos balanços de massa globais a partir da restrição de que os volumes dos reatores são

iguais ao somatório dos volumes parciais dos componentes, conforme apresentado nas equações abaixo:

$$\begin{aligned}
 \frac{Q_{sR1}}{Q_o} = & \left[ \frac{\rho_{sf}\nu_{sf}}{\rho_s^{R1}} + \frac{\rho_{m1f}\nu_{m1f}}{\rho_{m1}^{R1}} + \frac{\rho_{m2f}\nu_{m2f}}{\rho_{m2}^{R1}} \right] + \tau_{R1} \left[ \bar{R}_{m1}^{R1} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R1}} \right) \right] \\
 & + \tau_{R1} \left[ \bar{R}_{m2}^{R1} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R1}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R1}} \right) \right] + \tau_{R1} \left[ \rho_s^{R1} \bar{\nu}_s^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R1} \bar{\nu}_{m1}^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right. \\
 & \left. + \rho_{m2}^{R1} \bar{\nu}_{m2}^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R1} \bar{\nu}_p^{R1} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R1}(t)
 \end{aligned} \tag{7.53}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{Q_{sR2}}{Q_o} = & \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) \left[ \frac{\rho_s^{R1} \bar{\nu}_s^{R1}}{\rho_s^{R2}} + \frac{\rho_{m1}^{R1} \bar{\nu}_{m1}^{R1}}{\rho_{m1}^{R2}} + \frac{\rho_{m2}^{R1} \bar{\nu}_{m2}^{R1}}{\rho_{m2}^{R2}} + \frac{\rho_p^{R1} \bar{\nu}_p^{R1}}{\rho_p^{R2}} \right] + \tau_{R2} \left[ \bar{R}_{m1}^{R2} M_{m1} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m1}^{R2}} \right) \right] \\
 & + \tau_{R2} \left[ \bar{R}_{m2}^{R2} M_{m2} \left( \frac{1}{\rho_p^{R2}} - \frac{1}{\rho_{m2}^{R2}} \right) \right] + \tau_{R2} \left[ \rho_s^{R2} \bar{\nu}_s^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_s} \right) + \rho_{m1}^{R2} \bar{\nu}_{m1}^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m1}} \right) \right. \\
 & \left. + \rho_{m2}^{R2} \bar{\nu}_{m2}^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_{m2}} \right) + \rho_p^{R2} \bar{\nu}_p^{R2} \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\rho_p} \right) \right] \frac{d}{dt} T^{R2}(t)
 \end{aligned} \tag{7.54}$$

De modo análogo ao primeiro reator, as taxas médias de reação no segundo reator são expressas pelas seguintes integrais:

$$\bar{R}_i^{R2} = \int_0^\infty R_i^{R2} N^{V,R2}(t, \theta) d\theta \tag{7.55}$$

$$\bar{R}_{m1}^{R2} = \int_0^\infty R_{m1}^{R2} N^{V,R2}(t, \theta) d\theta \tag{7.56}$$

$$\bar{R}_{m2}^{R2} = \int_0^\infty R_{m2}^{R2} N^{V,R2}(t, \theta) d\theta \tag{7.57}$$

$$\bar{R}_z^{R2} = \int_0^\infty R_z^{R2} N^{V,R2}(t, \theta) d\theta \tag{7.58}$$

$$\bar{R}_{\lambda_{k,l}}^{R2} = \int_0^\infty R_{\lambda_{k,l}}^{R2} N^{V,R2}(t, \theta) d\theta \tag{7.59}$$

### 7.3 Abordagens Numéricas

O sistema de equações íntegro-diferenciais parciais que constitui o modelo de micromistura para os dois reatores em série foi discretizado na variável independente ( $\theta$ ), usando o método das características, cujos detalhes de implementação foram apresentados no Capítulo 3. As integrais presentes nos termos das taxas médias de reação foram calculados pelo método dos trapézios. Um aspecto importante que deve ser ressaltado é que as equações do balanço populacional para o segundo reator foram resolvidas na forma implícita para os termos diferenciais (conforme apresentado nas Equações (7.33) a (7.38)). A resolução das equações do balanço populacional na forma explícita ocasiona problemas de singularidade no processo de integração, em decorrência do limite das distribuições de tempos de residência no segundo reator tender a zero, quando a variável independente ( $\theta$ ) tende a zero.

O código DASSL para integração de sistema de equações algébrico-diferenciais permite a resolução de problemas na forma implícita e, por esta razão, foi utilizado para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias no domínio do tempo. As simulações do modelo de micromistura foram realizadas usando uma malha de discretização composta por 50 curvas características, uma vez que foi observada convergência adequada dos resultados. As equações discretizadas pelo método das características são apresentadas a seguir:

#### Primeiro Reator

$$\tau_{R1} \frac{d}{dt} N_j^{V,R1}(t) = - \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) \quad (7.60)$$

$$\frac{d}{dt} C_{i,j}^{R1}(t) = -R_{i,j}^{R1} + k_m \left[ \bar{C}_i^{R1}(t) - C_{i,j}^{R1}(t) \right] \quad (7.61)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \nu_{m1,j}^{R1}(t) &= - \frac{R_{m1,j}^{R1} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R1}} + k_m \left[ \bar{\nu}_{m1}^{R1}(t) - \nu_{m1,j}^{R1}(t) \right] \\ &+ \rho_{m1}^{R1} \nu_{m1,j}^{R1}(t) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \nu_{m2,j}^{R1}(t) &= - \frac{R_{m2,j}^{R1} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R1}} + k_m \left[ \bar{\nu}_{m2}^{R1}(t) - \nu_{m2,j}^{R1}(t) \right] \\ &+ \rho_{m2}^{R1} \nu_{m2,j}^{R1}(t) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.63)$$

$$\frac{d}{dt} \nu_{p,j}^{R1}(t) = \frac{1}{\rho_p^{R1}} \left[ R_{m1,j}^{R1} M_{m1} + R_{m2,j}^{R1} M_{m2} \right] + \rho_p^{R1} \nu_{p,k}^{R1}(t) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \quad (7.64)$$

$$\frac{d}{dt} C_{z,j}^{R1}(t) = -R_{z,j}^{R1} + k_m \left[ \bar{C}_z^{R1}(t) - C_{z,j}^{R1}(t) \right] \quad (7.65)$$

$$\frac{d}{dt}\lambda_{k,l,j}^{R1}(t) = R_{\lambda_{k,l,j}}^{R1} \quad (7.66)$$

### Segundo Reator

$$\tau_{R2} \frac{d}{dt} N_j^{V,R2}(t) = \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) - \left( \frac{Q_{sR2}}{Q_o} \right) N_j^{V,R2}(t) \quad (7.67)$$

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{d}{dt} C_{i,j}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) [C_{i,j}^{R1}(t) - C_{i,j}^{R2}(t)] \\ &- \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) R_{i,j}^{R2} + k_m \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) [\bar{C}_i^{R2}(t) - C_{i,j}^{R2}(t)] \end{aligned} \quad (7.68)$$

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{d}{dt} \nu_{m1,j}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) \left[ \frac{\rho_{m1}^{R1}}{\rho_{m1}^{R2}} \nu_{m1,j}^{R1}(t) - \nu_{m1,j}^{R2}(t) \right] \\ &- \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{R_{m1,j}^{R2} M_{m1}}{\rho_{m1}^{R2}} + k_m \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) [\bar{\nu}_{m1}^{R2}(t) - \nu_{m1,j}^{R2}(t)] \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m1}^{R2} \nu_{m1,j}^{R2}(t) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m1}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.69)$$

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{d}{dt} \nu_{m2,j}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) \left[ \frac{\rho_{m2}^{R1}}{\rho_{m2}^{R2}} \nu_{m2,j}^{R1}(t) - \nu_{m2,j}^{R2}(t) \right] \\ &- \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{R_{m2,j}^{R2} M_{m2}}{\rho_{m2}^{R2}} + k_m \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) [\bar{\nu}_{m2}^{R2}(t) - \nu_{m2,j}^{R2}(t)] \\ &+ \tau_{R2} \rho_{m2}^{R2} \nu_{m2,j}^{R2}(t) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_{m2}} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.70)$$

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{d}{dt} \nu_{p,j}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) \left[ \frac{\rho_p^{R1}}{\rho_p^{R2}} \nu_{p,j}^{R1}(t) - \nu_{p,j}^{R2}(t) \right] \\ &+ \tau_{R2} \frac{N_j^{V,R2}(t)}{\rho_p^{R1}} \left[ \bar{R}_{m1,j}^{R1} M_{m1} + \bar{R}_{m2,j}^{R1} M_{m2} \right] + \tau_{R2} \rho_p^{R2} \nu_{p,j}^{R2}(t) \frac{d}{dT} \left[ \frac{1}{\rho_p} \right] \frac{d}{dt} T^{R1} \end{aligned} \quad (7.71)$$

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{d}{dt} C_{z,j}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) [C_{z,j}^{R1}(t) - C_{z,j}^{R2}(t)] \\ &- \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) R_{z,j}^{R2} + k_m \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) [\bar{C}_z^{R2}(t) - C_{z,j}^{R2}(t)] \end{aligned} \quad (7.72)$$

$$\begin{aligned} \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) \frac{d}{dt} \lambda_{k,l,j}^{R2}(t) &= \left( \frac{Q_{sR1}}{Q_o} \right) N_j^{V,R1}(t) [\lambda_{k,l,j}^{R1}(t) - \lambda_{k,l,j}^{R2}(t)] \\ &- \tau_{R2} N_j^{V,R2}(t) R_{\lambda_{k,l,j}}^{R2} \quad j = 1, \dots, N \end{aligned}$$

## 7.4 Resultados e Discussões

Nesta seção são apresentados os resultados de simulação para o modelo de micromistura proposto para os reatores contínuos de copolimerização de estireno com divinilbenzeno em solução. Estes resultados são comparados com os dados experimentais obtidos na unidade experimental em condições distintas de temperatura e agitação. Na Figura 7.1 são mostrados os resultados de conversão nos dois reatores para o experimento R1, conduzido na temperatura de 110 °C e taxa de agitação nos reatores 1 e 2 de 300 e 200 rpm, respectivamente.

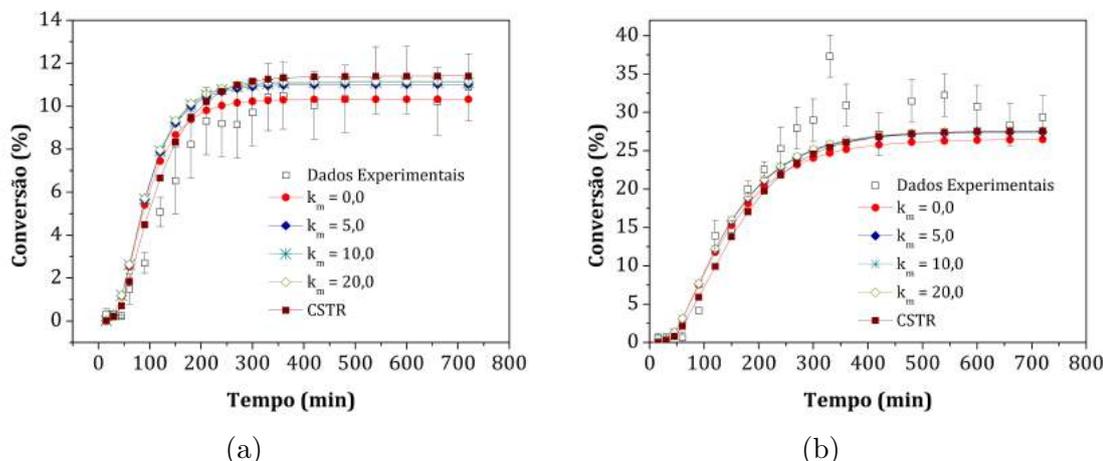


Figura 7.1: Dados experimentais e predições do modelo de micromistura para as conversões no experimento R1: 7.1a Reator 1; 7.1b Reator 2. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$  mol/l.

Em relação aos dados da Figura 7.1, é possível observar que o modelo de micromistura descreve de forma adequada os dados do primeiro reator. Conforme foi apresentado no Capítulo 6, as distribuições de tempos de residência do primeiro reator para a condição experimental R1, segue um tanque de mistura ideal, e possivelmente por esta razão, o modelo de micromistura conseguiu representar os dados experimentais. Todavia, é importante salientar que os efeitos de micromistura não são significativos, quando o erro experimental é levado em consideração. Em relação aos dados do segundo reator, pode-se afirmar que o modelo de micromistura não consegue explicar os dados experimentais, e isto se deve principalmente ao fato de que o segundo reator não segue uma distribuição de tempos de residência de um tanque de mistura perfeita. Além disso, embora existam efeitos quando o parâmetro de micromistura é variado entre a segregação completa e máxima micromistura, tais efeitos são pouco significativos. Na Figura 7.2 são apresentados os resultados de conversão para a reação R2, efetuada na temperatura de 110 °C e taxa de agitação nos reatores de 100 e 50 rpm, respectivamente.

Em relação aos resultados da Figura 7.2, novamente os efeitos de micromistura

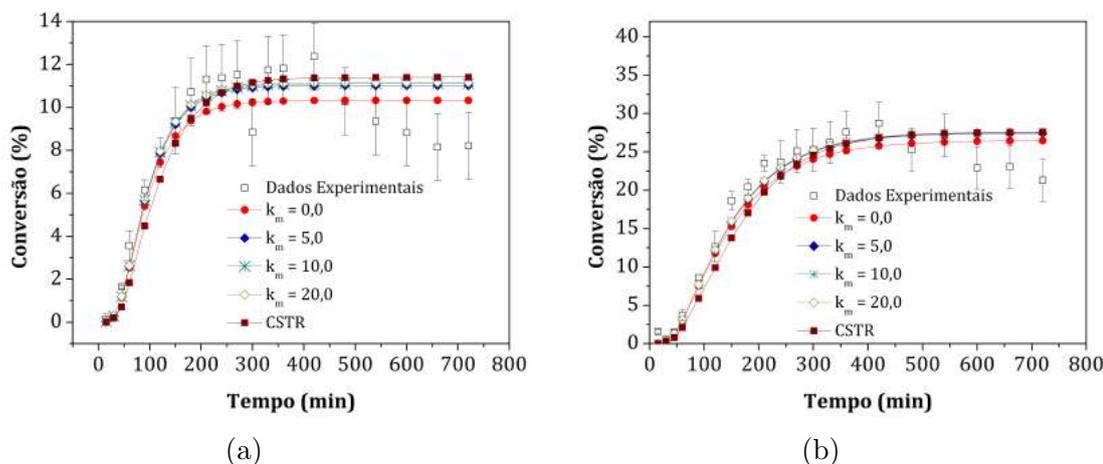


Figura 7.2: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as conversões no experimento R2: 7.1a Reator 1; 7.1b Reator 2. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$  mol/l.

são pouco significativos quando o erro experimental é levado em consideração. Em particular, o modelo de micromistura consegue representar bem os dados dos dois reatores até aproximadamente 8 h de reação. Todavia, o modelo não consegue prever a diminuição observada nas conversões dos dois reatores nos tempos finais de reação. Estes resultados confirmam o que foi apresentado no Capítulo 6, em que possivelmente este efeito de diminuição ocorre em decorrência de mudanças nas distribuições de tempos de residência, como a formação de zonas mortas, por exemplo.

Os resultados das massas molares para a reação R1 são apresentados nas Figura 7.3. Em relação aos dados de  $\overline{M}_n$ , pode-se também afirmar que os efeitos de micromistura são pouco significativas, quando comparados com o erro experimental. Em contrapartida, os dados de  $\overline{M}_w$  apresentaram um aumento súbito na condição de segregação completa. Este aumento está possivelmente associado ao maior consumo local de monômero nos elementos de fluido, ocasionando um aumento da concentração de cadeias vivas. O aumento da concentração de cadeias vivas, por sua vez, aumenta as reações de reincorporação, justificando dessa forma, o efeito de segregação completa ser mais evidente na massa molar ponderal  $\overline{M}_w$ .

Os dados experimentais e simulados das massas molares da reação R2 são apresentados na Figura 7.4. No caso dos dados da reação R2, as previsões do modelo de micromistura para o  $\overline{M}_w$  dos dois reatores ficaram bastante distantes dos dados experimentais. Esses resultados reforçam novamente que os efeitos de micromistura não são capazes de explicar os dados de massas molares. Portanto, a partir destes resultados, em conjunto com os resultados apresentados no Capítulo 6, pode-se afirmar que os dados das massas molares para o planejamento experimental efetu-

ado são influenciados pelos seguintes efeitos: distribuições de tempos de residência, transferência de cadeia e reações de reincorporação.

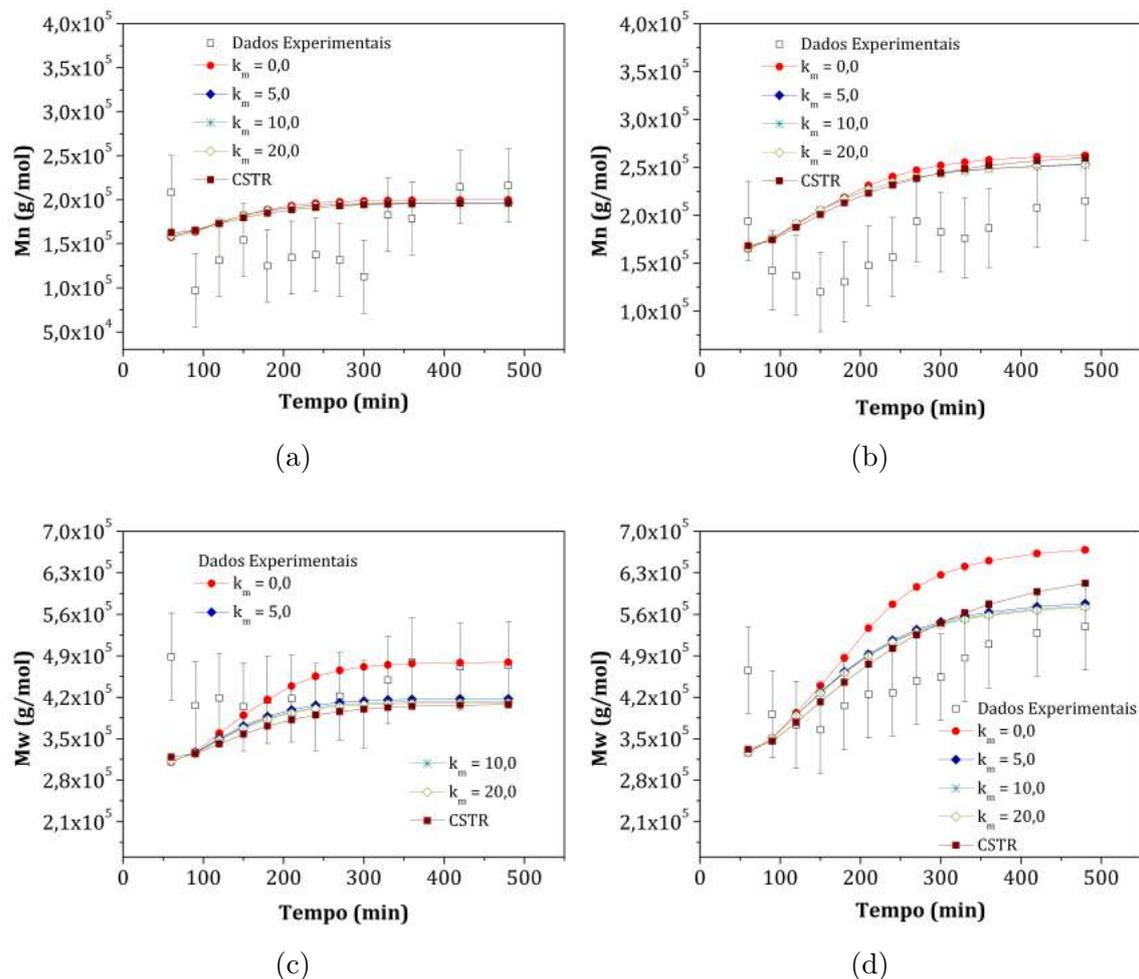


Figura 7.3: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R1: 7.3a  $\bar{M}_n$  no primeiro reator; 7.3b  $\bar{M}_n$  no segundo reator; 7.3c  $\bar{M}_w$  no primeiro reator e 7.3d  $\bar{M}_w$  no segundo reator. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$  mol/l.

Na Figura 7.5 são mostrados os resultados de conversão nos dois reatores para o experimento R1, conduzido na temperatura de 130 °C e taxa de agitação nos reatores de 300 e 200 rpm, respectivamente. Em relação aos dados de conversão do primeiro reator, o modelo de micromistura consegue descrever de forma adequada os dados experimentais. No caso do primeiro reator, foi mostrado no Capítulo 6 que as distribuições de tempos de residência estão bastante próximas de um tanque de mistura ideal. Neste caso, a diminuição observada nos tempos finais de reação para os dados de conversão pode ser atribuída a efeitos de segregação. É fácil entender que, com o aumento da viscosidade do meio, os efeitos de segregação tendem a aumentar. Como mostrado na Figura 7.5a, a diminuição do parâmetro de micromistura ocasiona diminuição na conversão. Assim, pode-se afirmar que o

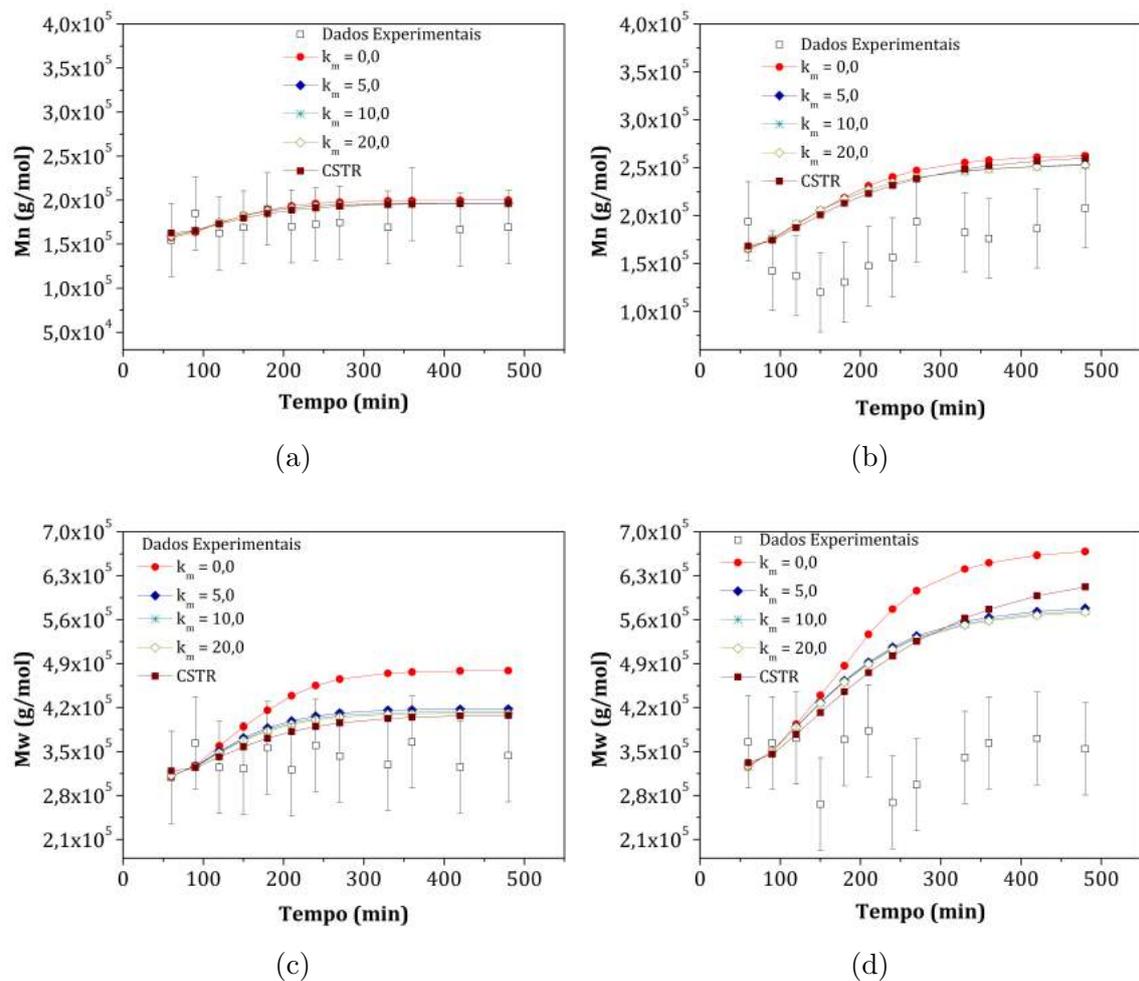


Figura 7.4: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R2: 7.4a  $\overline{M}_n$  no primeiro reator; 7.4b  $\overline{M}_n$  no segundo reator; 7.4c  $\overline{M}_w$  no primeiro reator e 7.4d  $\overline{M}_w$  no segundo reator. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,001$  mol/l.

primeiro reator apresenta máxima micromistura no início da reação e efeitos de segregação nos tempos finais. Em relação aos dados do segundo reator, o modelo de micromistura não foi capaz de descrever a sobre-elevação presente nos dados, o que reforça que este comportamento ocorre em decorrência das distribuições de tempos de residência e efeito gel, conforme mostrado no Capítulo 6.

Os resultados de conversão nos dois reatores para o experimento R4, conduzido na temperatura de 130 °C e taxa de agitação nos reatores de 100 e 50 rpm, respectivamente, são mostrados na Figura 7.6. Neste caso, os resultados mostram que o modelo de micromistura não foi capaz de descrever os dados de conversão dos dois reatores, uma vez que os dados experimentais apresentaram maiores conversões. Estes resultados mostram que em condições isotérmicas, o modelo de micromistura não é capaz de prever conversões elevadas como as que foram observadas para o segundo reator, principalmente. Portanto, estes resultados confirmam os resultados

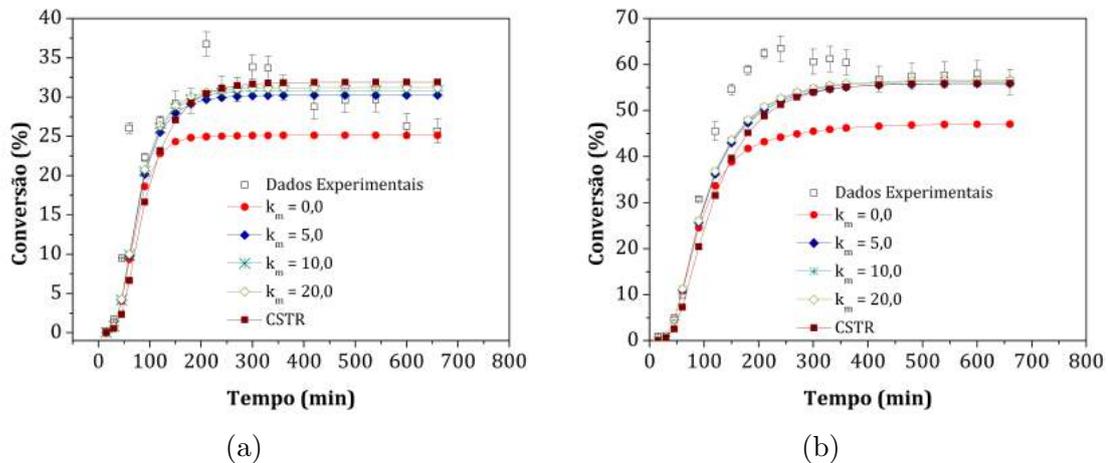


Figura 7.5: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as conversões no experimento R3: 7.5a Reator 1; 7.5b Reator 2. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,001 \text{ mol/l}$ .

apresentados no Capítulo 6, de que os dados da reação R4 são explicados pelas distribuições de tempos de residência não-ideais.

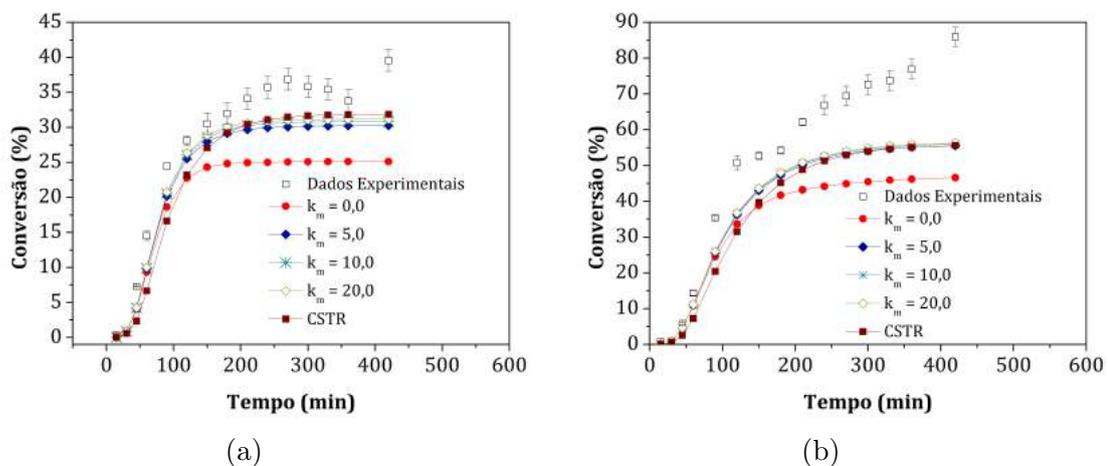


Figura 7.6: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as conversões no experimento R4: 7.6a Reator 1; 7.6b Reator 2. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,001 \text{ mol/l}$ .

Na Figura 7.7 são apresentados os resultados preditos e experimentais para as massas molares da reação R3. Observa-se que o modelo de micromistura foi capaz de descrever de forma adequada os dados de  $\overline{M}_n$  nos dois reatores. Em relação aos dados de  $\overline{M}_n$ , novamente, observa-se que os efeitos de micromistura são pouco significativas, quando comparados com o erro experimental. Em contrapartida, o modelo de micromistura não foi capaz de descrever os dados de  $\overline{M}_w$  nos dois reatores. É possível observar que os dados de  $\overline{M}_w$  são pouco sensíveis aos efeitos de micromistura, embora novamente os dados simulados tenham apresentado um

aumento súbito na condição de segregação completa. Conforme já discutido, este aumento está associado ao maior consumo local de monômero nos elementos de fluido, ocasionando um aumento da concentração de cadeias vivas. O aumento da concentração de cadeias vivas, por sua vez, aumenta as reações de reincorporação, justificando dessa forma, o efeito de segregação completa ser mais evidente na massa molar ponderal  $\overline{M}_w$ . Estes resultados confirmam novamente que os efeitos associados às distribuições de tempos de residência, transferência de cadeia para impurezas e reincorporação de cadeias são mais importantes para descrever os dados de massas molares do que os efeitos de micromistura.

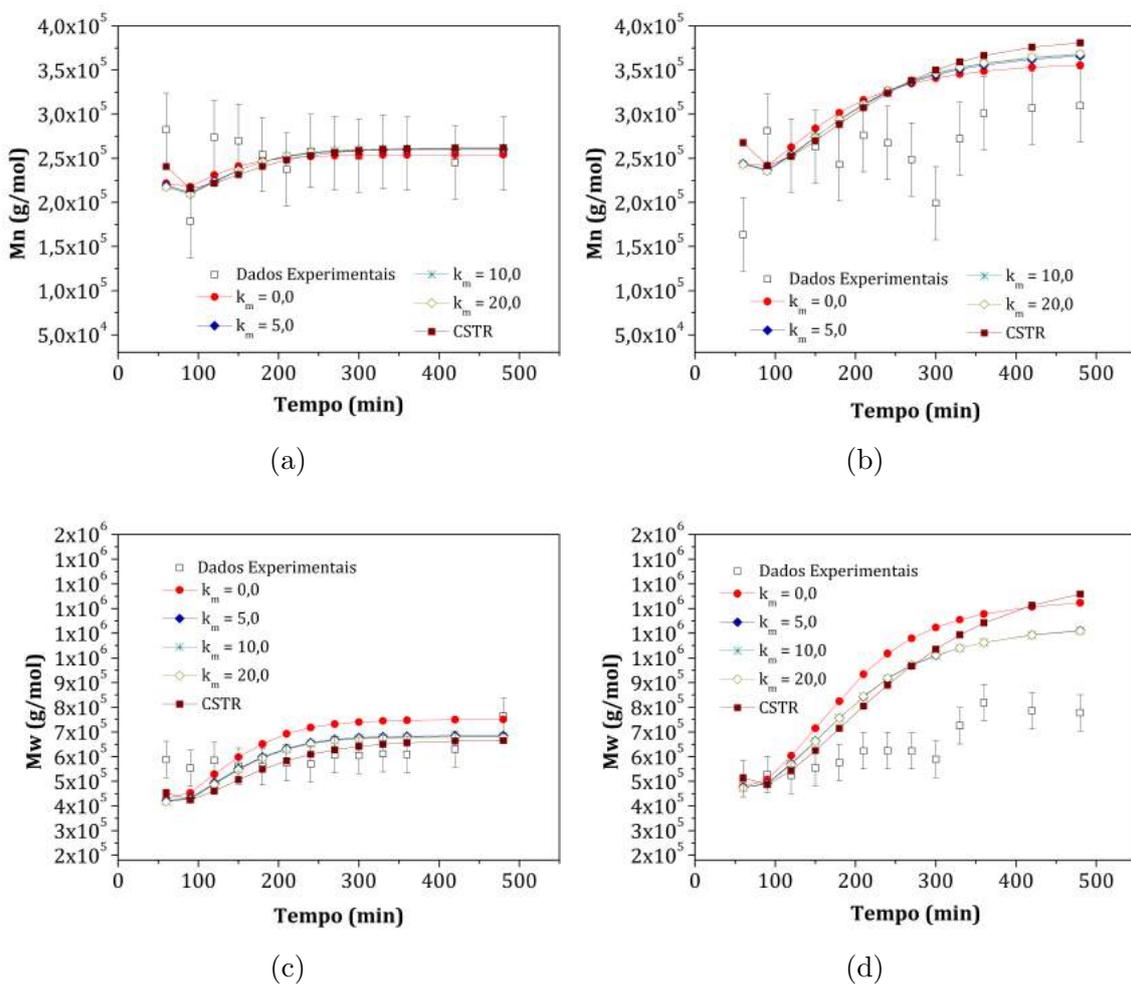


Figura 7.7: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R3: 7.7a  $\overline{M}_n$  no primeiro reator; 7.7b  $\overline{M}_n$  no segundo reator; 7.7c  $\overline{M}_w$  no primeiro reator e 7.7d  $\overline{M}_w$  no segundo reator. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,0$  mol/l.

Por último, são apresentados os resultados preditos e experimentais para as massas molares da reação R4, conforme pode ser visto na Figura 7.8. Novamente, os resultados mostram que os efeitos de micromistura são pouco significativos e não são capazes de descrever os dados de massas molares. Embora, o modelo de micro-

mistura consiga prever de forma adequada os dados do primeiro reator, já que o mesmo apresenta comportamento próximo da distribuição de tempos de residência ideal, as previsões para o segundo reator estão bastante distantes dos dados experimentais. Novamente, isto ocorre possivelmente em decorrência da distribuição de tempos de residência não-ideal apresentada no segundo reator.

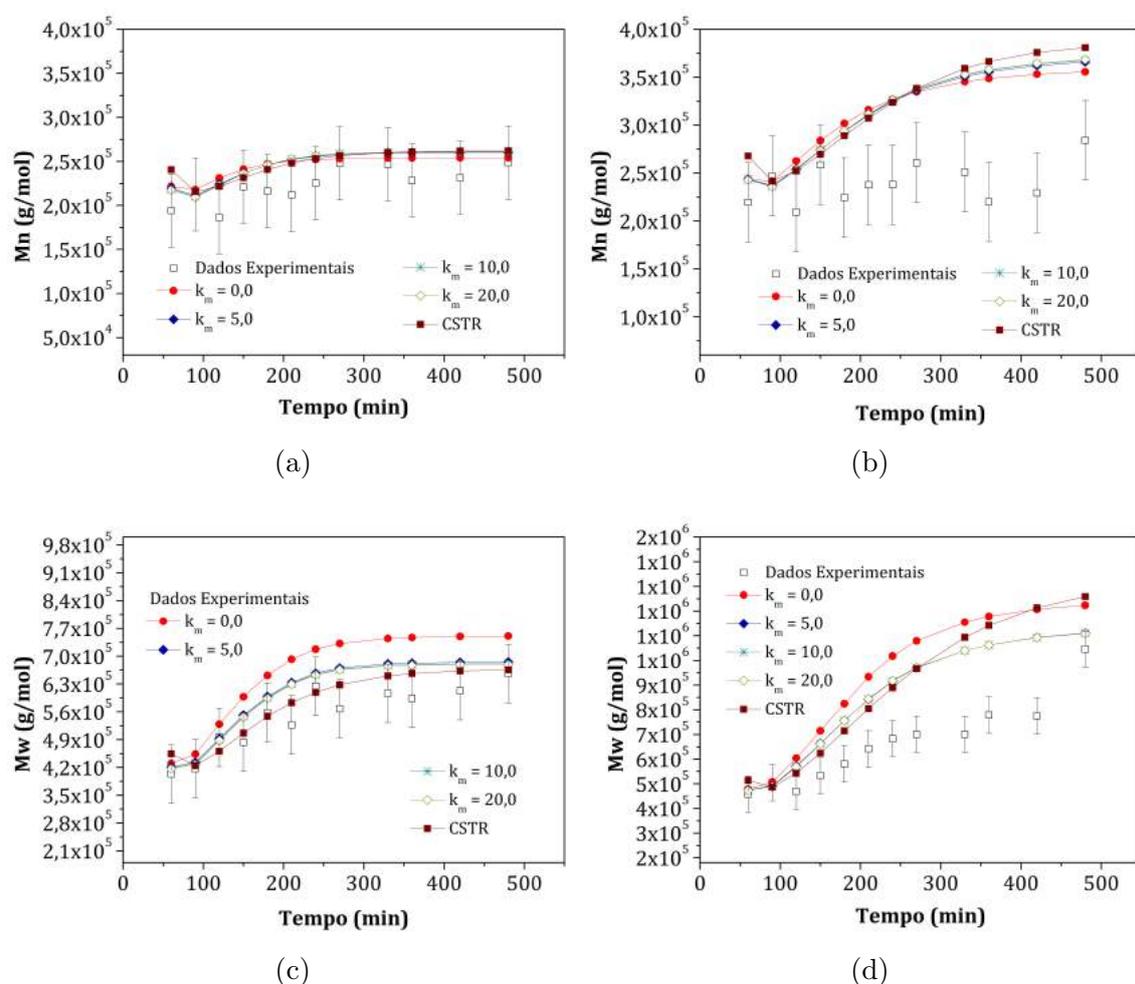


Figura 7.8: Dados experimentais e previsões do modelo de micromistura para as massas molares no experimento R4: 7.8a  $\overline{M}_n$  no primeiro reator; 7.8b  $\overline{M}_n$  no segundo reator; 7.8c  $\overline{M}_w$  no primeiro reator e 7.8d  $\overline{M}_w$  no segundo reator. Parâmetros:  $\tau_{R1} = 0,9$ ;  $\tau_{R2} = 1,5$ ;  $C_{zf} = C_{z0} = 0,0$  mol/l.

## 7.5 Comentários Finais

Neste capítulo os efeitos de micromistura foram analisados em reatores contínuos de copolimerização de estireno e divinilbenzeno em solução. Os resultados simulados para diversos graus de micromistura foram comparados com os dados experimentais disponíveis para condições distintas de temperatura e taxa de agitação. Em relação aos dados de conversão, é possível afirmar que nas reações conduzidas a 110 °C, os

efeitos de micromistura são pouco significativos. Conforme pôde ser observado, os perfis de conversão pouco se alteraram com a variação do parâmetro de micromistura. Isto pode ser associado a dois fatores: (i) baixas conversões apresentadas para estas reações e (ii) o fato dos reatores apresentarem comportamento isotérmico.

Por outro lado, nas reações efetuadas na temperatura de 130 °C, os efeitos de micromistura nos dados de conversão mostraram-se mais significativos, embora tais efeitos não sejam suficientes para explicar os dados experimentais, com exceção dos dados de conversão do primeiro reator da condição R3. Nesta condição, os resultados sugerem evidências de aparecimento de efeitos de segregação nos tempos finais de reação, em decorrência da diminuição da conversão. Para as demais condições experimentais, fica bastante claro que os efeitos da fluidodinâmica do sistema, ou seja, das distribuições de tempos de residência, são mais importantes do que os efeitos de micromistura em si. Conforme já discutido, as elevadas viscosidades alcançadas nestes reatores ocasionam desvios significativos da idealidade em relação às distribuições de tempos de residência.

Em relação aos dados de massas molares, por sua vez, os efeitos de segregação são significativos somente nos dados de  $\overline{M}_w$  para o caso completamente segregado, em que se observou um aumento abrupto nos dados de  $\overline{M}_w$ . Todavia, assim como nos dados de conversão, os efeitos de segregação não foram capazes de explicar os dados experimentais para as massas molares em condições nas quais as distribuições de tempos de residência são bastante distintas do comportamento ideal. No caso particular das massas molares, fica bastante evidente que estes resultados são influenciados sobretudo pelas distribuições de tempos de residência e pelos efeitos cinéticos associados às reações de transferência de cadeia para as impurezas e reações de reincorporação.

# Capítulo 8

## Considerações Finais

*“The important thing is not to stop questioning.”*

Albert Einstein

**Resumo:** Neste capítulo, são apresentados os comentários finais sobre a tese de doutorado desenvolvida, bem como as sugestões para trabalhos posteriores a serem realizados dentro desta temática.

### 8.1 Conclusões

Neste trabalho foram analisados aspectos teóricos e experimentais sobre a operação de mistura em reatores de polimerização via radicais-livres em solução. Em especial, foram propostos modelos matemáticos para reatores de polimerização do tipo tanque agitado, que levaram em consideração a não-idealidade dos aspectos de mistura, tanto da macromistura a partir dos efeitos de distribuição de tempos de residência, bem como os efeitos de micromistura. Conforme mostrado no Capítulo 3, os efeitos de micromistura podem ser bastante importantes em reatores contínuos de polimerização do tipo tanque em condições não-isotérmicas. Em particular, foi mostrado que nestas condições o aumento do grau de segregação no reator pode levar ao aparecimento de múltiplos estados estacionários e dinâmica oscilatória.

Além disso, foram realizadas reações de copolimerização de estireno e divinilbenzeno em sistema batelada e contínuo com o intuito de compreender a cinética de polimerização e o comportamento dinâmico dos reatores contínuos em condições distintas de agitação. Em especial, o divinilbenzeno foi escolhido como comonômero, por atuar como um agente promotor de ligações cruzadas e dificultar, portanto, a operação de mistura nos reatores. Os ensaios em sistema batelada foram utilizados para validar o modelo cinético proposto. Embora tenham sido analisadas somente as duas primeiras horas da batelada, observou-se que as massas molares do sistema de copolimerização de estireno e divinilbenzeno são influenciadas principalmente

pelos efeitos de reticulação e transferência de cadeia para impurezas. Portanto, embora as quantidades de divinilbenzeno utilizadas não afetem significativamente as conversões, os efeitos nas massas molares são bastante importantes.

Para avaliação dos efeitos de mistura, experimentos foram realizados na unidade de reatores contínuos do tipo tanque agitado construída no LMSCP. Conforme discutido, a unidade em escala de bancada foi construída seguindo as características do processo industrial, em que reatores contínuos em série são utilizados na produção de poliestireno comercial. Além disso, as condições experimentais também foram escolhidas de acordo com o processo industrial. Portanto, os resultados apresentados neste trabalho apresentam relevância tecnológica e industrial. Em especial, os resultados experimentais mostram que o comportamento dinâmico destes reatores de polimerização em baixas concentrações de solvente são bastante suscetíveis às condições de mistura do meio reacional. Portanto, a operação de mistura constitui um aspecto relevante para o processo industrial, visto que instabilidades dinâmicas, como perda de controle da reação, foram observadas nos experimentos em que propositalmente a taxa de agitação foi diminuída, visando a acentuar os problemas de mistura. É importante novamente salientar que a temperatura dos reatores foi bem controlada, e que todos os experimentos foram conduzidos em condições praticamente isotérmicas, de modo que todas as observações experimentais reportadas não podem ser atribuídas, portanto, aos efeitos térmicos.

Além dos dados experimentais de conversão e massas molares, foram também analisados os resultados para as distribuições de tempos de residência nos dois reatores. Em especial, modelos simplificados foram propostos para descrever as distribuições de tempos de residência. Observou-se que o comportamento dinâmico destes reatores pode ser atribuído à formação de zonas mortas, formação de volumes com transferência de material entre si, ilustrando que as distribuições de tempos de residência nestes reatores podem ser bastante complexas e certamente estão distantes de tanques de mistura ideal, sobretudo no segundo reator. Em geral, os modelos propostos para as distribuições de tempos de residência mostraram que a diminuição da taxa de agitação ocasiona atraso nos módulos de mistura, de maneira que os reatores apresentam comportamento semelhantes aos descritos por modelos de dispersão axial, sobretudo o segundo reator. Estes modelos apontam que estes sistemas não são homogêneos, ocorrendo formação de câmaras, cujos volumes não são necessariamente estáticos ao longo da reação. A compreensão adequada de como estes volumes interagem entre si, ou apresentam efeitos de contração de acordo com as condições de agitação e as propriedades do meio reacional é fundamental para o bom entendimento destes reatores. Os efeitos de reticulação proporcionados pela adição de DVB contribuem bastante para o comportamento não-homogêneo destes reatores, em decorrência da dificuldade de solubilização do copolímero.

Em relação aos efeitos de micromistura, é possível afirmar que nas condições experimentais analisadas estes efeitos são pouco significativos. Isto ocorre principalmente devido às elevadas viscosidades alcançadas nos reatores que tornam os efeitos de macromistura; ou seja, as distribuições de tempos de residência não-ideais são o aspecto mais significativo para a compreensão adequada do comportamento dinâmico destes reatores. Além disso, mesmo em condições de distribuição de tempos de residência ideal, é possível afirmar que a característica isotérmica dos reatores diminui significativamente os efeitos associados à micromistura, conforme pode ser observado nos resultados de simulação apresentados.

## 8.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos posteriores dentro da temática de mistura, sugere-se a execução de experimentos adicionais de injeção de corantes como traçadores, com o objetivo de confirmar qualitativamente a formação de zonas mortas e de transferência de material no interior dos reatores. Com o intuito de validar alguns resultados de dinâmica oscilatória apresentados no Capítulo 3, experimentos adicionais podem ser efetuados em condições de maior concentração de solvente com o intuito de aproximar as distribuições de tempos de residência do comportamento ideal, embora este cenário esteja bastante distante do processo industrial real. Além disso, são necessárias adaptações na unidade para diminuir as taxas de transferência de calor, a fim de possibilitar a execução de experimentos em condições não-isotérmicas. Uma alternativa é a troca do fluido de transferência de calor, utilizando ar quente para o aquecimento dos reatores, por exemplo.

Em relação aos estudos de modelagem matemática, a continuação natural deste trabalho envolve a realização de estudos de fluidodinâmica computacional, a fim de que um melhor entendimento possa ser adquirido no que diz respeito aos gradientes de concentração de polímero, que certamente existem nestes reatores, em decorrência da formação das ligações cruzadas entre as cadeias, que dificulta a homogeneização do sistema. Além disso, os estudos sobre a cinética de copolimerização do estireno com divinilbenzeno podem ser aprofundados, sobretudo acerca do comportamento destas reações em condições após a formação de gel, que constitui um tema bastante relevante e amplamente discutido na literatura.

Por último, sugere a continuação dos estudos de dinâmica e construção dos diagramas de bifurcação, utilizando os modelos de distribuição de tempos de residência não-ideais propostos neste trabalho, com o intuito de explorar as estruturas dinâmicas que podem surgir como multiplicidade de estados estacionários, dinâmica oscilatória e a validação experimental destes comportamentos.

# Referências Bibliográficas

- AGUIAR, L. G., GONÇALVES, M. A. D., PINTO, V. D., et al., 2014, “Mathematical Modeling of NMRP of Styrene-Divinylbenzene over the Pre- and Post-Gelation Periods Including Cyclization”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 4, pp. 295–313. ISSN: 1862832X. doi: 10.1002/mren.201300171. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mren.201300171>>.
- AGUIAR, L., 2013, *Síntese de Copolímeros de Estireno-Divinilbenzeno por Polimerização Radicalar Convencional e Mediada por Nitróxido: Experimentos e Modelagem Matemática*. Tese de D.Sc., Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- ALI, F., MENZINGER, M., 1991, “Inhomogeneity-Induced Isola Formation in the Chlorite/Iodide Reaction”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 17, pp. 6408–6411.
- ALI, F., MENZINGER, M., 1992, “Inhomogeneity of a CSTR with autocatalator: a classification of stirring effects”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 3 (fev.), pp. 1511–1514. ISSN: 0022-3654. doi: 10.1021/j100182a089. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100182a089>>.
- ANDERSON, T., ABRAMS, D., GRENS II, E., 1978, “Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models”, *AIChE Journal*, v. 24, n. 1, pp. 20–29.
- ANTOSIK, P., MIKUSINSKI, J., SIKORSKI, R., 1973, *Theory of distributions – The sequential approach*. Amsterdam, PWN – Polish Scientific Publishers, Warszawa, Elsevier Scientific Publishing Company.
- ARGOUL, F., ARNEODO, A., RICHETTI, P., et al., 1987, “From quasiperiodicity to chaos in the Belousov–Zhabotinskii reaction. I. Experiment”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 86, n. 6, pp. 3325–3328. ISSN: 00219606.

doi: 10.1063/1.452751. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/86/6/10.1063/1.452751>>.

ASTEASUAIN, M., BRANDOLIN, A., SARMORIA, C., 2004, “Molecular weight distributions in styrene polymerization with asymmetric bifunctional initiators”, *Polymer*, v. 45, n. 1 (jan.), pp. 321–335. ISSN: 00323861. doi: 10.1016/j.polymer.2003.10.083. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103010164>>.

ASUA, J., 2007, *Polymer Reaction Engineering*. 1 ed. Oxford, Inglaterra, Blackwell Publishing.

ATIQULAHH, M., NAUMAN, E. B., 1990, “A Model and Measurement Technique for Micromixing in Copolymerization Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 5, pp. 1267–1279.

AUBRY, C., VILLERMAUX, J., 1975, “Representation du melange imparfait de deux courants de reactifs dans un reacteur agite continu”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, pp. 457–464.

BALDYGA, J., BOURNE, J. R., 1989a, “Simplification of Micromixing Calculations. I. Derivation and Application of New Model”, *The Chemical Engineering Journal*, v. 42, pp. 83–92.

BALDYGA, J., BOURNE, J. R., 1989b, “Simplification of Micromixing Calculations. II. New Applications”, *The Chemical Engineering Journal*, v. 42, pp. 93–101.

BALDYGA, J., BOURNE, J. R., 1990, “Comparison of the engulfment and the interaction-by-exchange- with-the-mean micromixing models”, *The Chemical Engineering Journal*, v. 45, pp. 25–31.

BALDYGA, J., BOURNE, J., 1984a, “A Fluid Mechanical Approach to Turbulent Mixing and Chemical Reaction. Part I: Inadequacies of Available Methods”, *Chemical Engineering Communications*, v. 28, n. 4-6, pp. 231–241.

BALDYGA, J., BOURNE, J., 1984b, “A Fluid Mechanical Approach to Turbulent Mixing and Chemical Reaction. Part II: Micromixing in the Light of Turbulence Theory”, *Chemical Engineering Communications*, v. 28, n. 4-6, pp. 243–258.

- BELEVI, H., BOURNE, J. R., RYS, P., 1981, “Mixing and Fast Chemical Reaction-II Diffusion-Reaction Model for the CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 10, pp. 1649–1664.
- BEZZO, F., MACCHIETTO, S., PANTELIDES, C. C., 2000, “A general framework for the integration of computational dynamics and process simulation”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 54, pp. 653–658.
- BEZZO, F., MACCHIETTO, S., PANTELIDES, C. C., 2003, “General hybrid multizonal/CFD approach for bioreactor modeling”, *AIChE Journal*, v. 49, n. 8 (ago.), pp. 2133–2148. ISSN: 00011541. doi: 10.1002/aic.690490821. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690490821>>.
- BEZZO, F., MACCHIETTO, S., PANTELIDES, C., 2004, “A general methodology for hybrid multizonal/CFD models. Part I. Theoretical framework”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, n. 4 (abr.), pp. 501–511. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2003.08.004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135403002047>>.
- BIRD, R., STEWART, W., LIGHTFOOT, E., 2004, *Fenômenos de Transporte*. 2 ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- BOISSONADE, J., KEPPEL, P. D., 1987, “A comprehensive interpretation of mixing effects on stationary states and dynamical behavior of the bistable  $ClO_2^- - I^-$  reaction in a flow reactor”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 1, pp. 210–218. doi: 10.1063/1.453618.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E., GRULKE, E., 1999, *Polymer Handbook*, v. 1. 4 ed. New York, USA, John Wiley & Sons.
- BROOKS, B. W., 1997, “Why Are Polymerization Reactors Special?” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 4 (abr.), pp. 1158–1162. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie960375m. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie960375m>>.
- CALL, M., KADLEC, R., 1989, “Estimation of Micromixing Parameters from Tracer Concentration Fluctuation Measurements”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 6, pp. 1377 – 1389.
- CAREY, G., FINLAYSON, B., 1975, “Orthogonal Collocation on Finite Elements”, *Applied Mathematics and Computations*, v. 180, n. 1, pp. 516–523.

- CASTOR JR., C., 2010, *Incorporação in-situ de Cargas Poliméricas na Polimerização em Suspensão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHAN, W.-M., GLOOR, P. E., HAMIELEC, A. E., 1993, “A Kinetic Model for Olefin Polymerization in High-pressure Autoclave Reactors”, *AIChE Journal*, v. 39, n. 1, pp. 111–126.
- CHAUHAN, S., BELL, J., ADLER, R., 1972, “On optimum mixing in continuous homogeneous reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 3 (mar.), pp. 585–591. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(72)87014-3. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250972870143>>.
- CHELLA, R., OTTINO, J. M., 1983, “Modelling of Rapidly-Mixed Fast- Crosslinking Exothermic Polymerizations. Part I: Adiabatic Temperature Rise”, *AIChE Journal*, v. 29, n. 3, pp. 373–382.
- CHELLA, R., OTTINO, J. M., 1984, “Conversion and Selectivity Modifications due to Mixing in Unpremixed Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 9, pp. 551–567.
- CHEN, C. C., 2000, “Continuous production of solid polystyrene in back-mixed and linear-flow reactors”, *Polymer Engineering and Science*, v. 40, n. 2, pp. 441–464. ISSN: 00323888. doi: 10.1002/pen.11177.
- CHEN, C., NAUMAN, E. B., 1989, “Verification of a Complex, Variable Viscosity Model for a Tubular Polymertization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 1, pp. 179–188.
- 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.
- CHEN, M. S. K., 1971, “The theory of micromixing for unsteady state flow reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 26, pp. 17–28.
- CHENG, J., FENG, X., CHENG, D., et al., 2012, “Retrospect and Perspective of Micro-mixing Studies in Stirred Tanks”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 1 (fev.), pp. 178–190. ISSN: 10049541. doi: 10.1016/S1004-9541(12)60378-4. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954112603784>>.

- COSTA, M. R. P. F. N., DIAS, R. C. S., 2003, “Prediction of Sol Fraction and Average Molecular Weights after Gelation for Non-Linear Free Radical Polymerizations Using a Kinetic Approach”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, n. 8, pp. 560–572. ISSN: 10221344. doi: 10.1002/mats.200350011.
- COSTA, P., TREVISSOI, C., 1972a, “Reactions with non-linear kinetics in partially segregated fluids”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 11 (jan.), pp. 2041–2054. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(72)87062-3. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250972870623>>.
- COSTA, P., TREVISSOI, C., 1972b, “Some kinetic and thermodynamic features of reactions between partially segregated fluids 1 .”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 70, pp. 653–668.
- CURL, R., 1963, “Dispersed Phase Mixing : 1 . Theory and Effects in Simple Reactors”, *AIChE Journal*, v. 9, n. 2, pp. 175–181.
- DANCKWERTS, P., 1953, “Continuous flow systems - Distribution of Residence Times”, *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 8, pp. 2–12.
- DANCKWERTS, P., 1958, “The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions”, *Chemical Engineering Science*, v. 8, pp. 93–102.
- DAVID, R., VILLERMAUX, J., 1975, “Micromixing Effects on Complex Reactions”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, n. 2, pp. 1309–1313.
- DEWEL, G., BORCKMANS, P., WALGRAEF, D., 1985, “Turbulent mixing and bistability in chemical systems”, *Physical Review A*, v. 31, n. 3, pp. 1983–1985.
- DOEDEL, E. J., OLDEMAN, B. E., 2009, *AUTO 2007: Continuation and Bifurcation Software for Ordinary Differential Equations*. Relatório técnico, Concordia University, Montreal, Canada.
- DRISCOLL, K. F. O., KNORR, R., 1969, “Multicomponent Polymerization. II. The Effect of Mixing on Copolymerization in Continuous Stirred Tank Reactors”, *Macromolecules*, v. 2, n. 5, pp. 507–515.
- DUDOKOVIC, M., 1977, “Micromixing Effects on Multiple Steady States in Isothermal Chemical Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 32, n. 2, pp. 985–884.

- DUTT, A. K., MENZINGER, M., 1990, “Stirring and Mixing Effects on Chemical Instabilities: Bistability of the  $BrO_3^-/Br^-/Ce^{+3}$  System”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 12, pp. 4867–4870.
- FARR, W., ARIS, R., 1986, ““Yet who would have thought the old man to have had so much blood in him?– Reflections on the Multiplicity of Steady States of the Stirred Tank Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 6, pp. 1385–1402.
- FIELDS, S. D., OTTINO, M., 1987a, “Effect of Striation Thickness Distribution on the Course of an Unpremixed Polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 3, pp. 459–465.
- FIELDS, S. D., OTTINO, M., 1987b, “Effect of Stretching Path on the Course of Polymerizations: Applications to Idealized Unpremixed Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 42, n. 3, pp. 467–477.
- FINLAYSON, B., 1972, *The Method of Weighted Residuals and Variational Principles*. 1 ed. New York, USA, Academic Press.
- FOGLER, H., 2012, *Engenharia das Reações Químicas*. 4 ed. Rio de Janeiro, Brasil, LTC.
- FOX, R., 1992, “Commutation of Turbulent Reactive Flows: Micromixing Models Using Probability Density Function Methods”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 9-11, pp. 2853–2858.
- FOX, R., 1989, “Steady-State IEM Model: Singular Perturbation Analysis Near Perfect-Micromixing Limit”, *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 12, pp. 2831–2842.
- FOX, R., 1991, “Micromixing Effects in the Nicolis-Puhl Reaction: Numerical Bifurcation and Stability Analysis of the IEM Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 46, n. 7, pp. 1829–1847.
- 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, n. 2, pp. 373–386.
- FOX, R., VILLERMAUX, J., 1990b, “Micromixing Effects in the  $ClO_2^- + I^-$  Reaction: Perturbation Analysis and Numerical Simulation of the Unsteady-State IEM Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 9, pp. 2857–2876.

- FOX, R., CURTIS, W. D., HALASI, K., 1990, “Linear Stability Analysis of the Unsteady-State IEM Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 12, 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, n. 20, pp. 3454–3484.
- FREITAS, I. P., BISCAIA, E. C., PINTO, J., 1994, “Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reactors - A General Approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 22, pp. 3745–3755.
- FREUND, A., KRUEL, T., SCHNEIDER, F. W., 1986, “Distinction Between Deterministic Chaos and Amplification of Statistical Noise in an Experimental System”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 90, n. 11, pp. 1079–1084. ISSN: 0005-9021. doi: 10.1002/bbpc.19860901130. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19860901130>>.
- FROMENT, G., BISCHOFF, G., 1979, *Chemical Reactor Analysis and Design*, v. 1. 1 ed. New York, USA, John Wiley & Sons.
- GAUR, U., WUDERLICH, B., 1982, “Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties for Linear Macromolecules”, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data*, v. 11, n. 2, pp. 313–325.
- GILLILAND, E. R., MASON, E. A., 1952, “Gas Mixing in Beds of Fluidized Solids”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, pp. 218–224.
- GOMES, F., 2013, *Estudo da Polimerização do Poli(2,5-Furanodicarboxilato de Etileno)*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GONÇALVES, M. A. D., PINTO, V. D., DIAS, R. C. S., et al., 2011, “Kinetic Modeling of the Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene with Gel Formation”, *Macromolecular Symposia*, v. 302, n. 1, pp. 179–190. ISSN: 10221360. doi: 10.1002/masy.201000040. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.201000040>>.
- GOTO, H., GOTO, S., MATSUBARA, M., 1975, “A Generalized Two-Environment Model for Micromixing in a Continuous Flow Reactor - II. Identification of the Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, n. 1 (jan.), pp. 71–77. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(75)85117-7.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250975851177>>.

- GOTO, S., MATSUBARA, M., 1975, “A Generalized Two-Environment Model for Micromixing in a Continuous Flow Reactor-I. Construction of the Model”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, pp. 61–70.
- GYÖRGY, L., FIELD, R., 1988, “Aperiodicity Resulting from External and Internal Two-Cycle Coupling in the Belousov-Zhabotinskii Reaction”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 25, pp. 7079–7088.
- GYÖRGYI, L., FIELD, R., 1989, “Aperiodicity Resulting from Two-cycle Coupling in the Belousov-Zhabotinskii Reaction. 2. Modeling of the Effect of Dead Spaces at the Input Ports of a Continuous-Flow Stirred Tank Reactor”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 93, pp. 2865–2867.
- HAMER, J. W., 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, n. 12, pp. 1897–1914.
- HAMIELEC, A., TOBITA, H., 2005, *Polymerization Process*, v. 1. 1 ed. Weinheim, Alemanha, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- HANNON, L., HORSTHEMKE, W., 1987, “Stirring effects and bistability in the iodate–arsenous acid reaction: Premixed vs segregated flows”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 66, n. 1, pp. 140–143. doi: 10.1063/1.452604.
- HARADA, M., ARIMA, K., EGUCHI, W., et al., 1962, *Micromixing in a continuous flow reactor (coalescence and redispersion models)*. In: The Memoirs of the Faculty of Engineering, 24, 431–446, Kyoto University.
- HAUSER, M. J. B., LEBENDER, D., SCHNEIDER, F. W., 1992, “Stirring Sense in a Chemical Reactor”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 23, pp. 9332–9338.
- HILD, G., OKASHA, R., 1985a, “Kinetic investigations of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, 2. Styrene/ethylene dimethacrylate and styrene/diisopropenylbenzene systems”, *Die Makromolekulare Chemie*, v. 186, n. 2, pp. 389–406. ISSN: 0025-116X. doi: 10.1002/macp.1985.021860218. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1985.021860218/abstract>>.

- HILD, G., OKASHA, R., 1985b, “Kinetic investigations of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, 2. Styrene/ethylene dimethacrylate and styrene/diisopropenylbenzene systems”, *Die Makromolekulare Chemie*, v. 186, n. 2, pp. 389–406. ISSN: 0025-116X. doi: 10.1002/macp.1985.021860218. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1985.021860218/abstract>>.
- HILD, G., OKASHA, R., REMPP, P., 1985, “Free radical crosslinking copolymerization in the post-gel state, 3. Swelling and mechanical properties of polystyrene networks”, *Die Makromolekulare Chemie*, v. 186, n. 2, pp. 407–422. doi: 10.1002/macp.1985.021860219. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1985.021860219/abstract>>.
- HIRSCH, W., SMALE, S., 1974, *Differential Equations, Dynamical Systems, and Linear Algebra*. New York, USA, Academic Press.
- HORSTHEMKE, W., HANNON, L., 1984, “Nonequilibrium chemical instabilities in continuous flow stirred tank reactors: The effect of stirring”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 81, n. 10, pp. 4363–4368. ISSN: 00219606. doi: 10.1063/1.447447. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/81/10/10.1063/1.447447>>.
- HUTCHINSON, R. A., PENDILIS, A., 2007, “Free-Radical Polymerization: Homogeneous Systems”. In: Asua, J. (Ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., cap. 3, Oxford, Inglaterra, Blackwell Publishing.
- JAISINGHANI, R., RAY, W., 1977, “On the dynamic behaviour of a class of homogeneous continuous stirred tank polymerization reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 32, n. 8 (jan.), pp. 811–825. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(77)80067-5. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250977800675>>.
- JENSEN, K., RAY, W., 1982, “The Bifurcation Behavior of Tubular Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 37, n. 2, pp. 199–221.
- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., 1993, “Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 2. Experiments in Batch Reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 9, pp. 1822–1830. ISSN: 0888-5885. doi: 10.1021/ie00021a005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie00021a005>>.

- KATTAN, A., ADLER, R., 1972, “A conceptual framework for mixing in continuous chemical reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1013–1028.
- KENNEDY, J., EBERHART, R., 1995, “Particle Swarm Optimization”, *Proc IEEE International Conference on Neural Networks*, pp. 1942–1948.
- KIM, J. Y., LAURENCE, R. L., 1998, “The Mixing Effect on the Free Radical MMA Solution Polymerization”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 15, n. 3, pp. 273–286.
- KIM, K. J., CHOI, K. Y., 1992, “Dynamics of a Continuous Stirred Tank Reactor for Styrene Polymerization Initiated by a Binary Initiator Mixture. II: Effect of Viscosity Dependent Heat Transfer Coefficient”, *Polymer Engineering and Science*, v. 32, n. 7, pp. 494–505.
- KIPARISSIDES, C., 1996, “Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions Classification by the Molecular Structure of Polymers Step-Growth Polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, pp. 1637–1659.
- KREYZSIG, E., 1989, *Introductory Functional Analysis with Applications*. USA, John Wiley & Sons.
- KUMPINSKY, E., EPSTEIN, I. R., 1985, “A model for stirring effects on transitions in bistable chemical systems”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 1985, pp. 1–6. doi: 10.1063/1.448777.
- LAPIDUS, L., 1962, *Digital computation for chemical engineers*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- LAW, V., BAILEY, R., 1963, “A Method for the Determination of Approximate System Transfer Functions”, *Chemical Engineering Science*, v. 18, pp. 189–202.
- LEIZA, J. R., PINTO, J., 2007, “Control of Polymerization Reactors”. In: Asua, J. (Ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1 ed., cap. 8, Oxford, Inglaterra, Blackwell Publishing.
- LE MOS, E., A.R. SECCHI, BISCAIA, E., 2014, “Implementation of Galerkin and moments methods by Gaussian quadrature in advection–diffusion problems with chemical reactions”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 61 (fev.), pp. 156–174. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.

- 11.001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135413003517>>.
- LENZI, M., 2004, *Métodos Alternativos para a Produção de Resinas Poliméricas Bimodais*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIOU, C., CHIEN, Y., 1990, “Steady-state multiplicity caused by nonideal mixing in two isothermal CSTR’s”, *AIChE Journal*, v. 36, pp. 951–954.
- LUCAS, E., SOARES, B., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, e-papers.
- LUO, Y., EPSTEIN, I. R., 1986, “Stirring and premixing effects in the oscillatory chlorite – iodide reaction”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 85, n. 10, pp. 5733–5740. doi: 10.1063/1.451534.
- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., A.H. ALEXOPOULOS, et al., 1998, “Use of CFD in prediction of particle size distribution in suspension polymer reactors”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22 (mar.), pp. S315–S322. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/S0098-1354(98)00070-2. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135498000702>>.
- MAGGIORIS, D., GOULAS, A., ALEXOPOULOS, A. H., et al., 2000, “Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors : effect of turbulence nonhomogeneity”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 4611–4627.
- MAGRINI, A., MELO, C. K., CASTOR, C. A., et al., 2012, *Impactos Ambientais causados pelos Plásticos: Uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos*, v. 1. 1 ed. Rio de Janeiro, Brasil, E-papers.
- MARCONI, P., VATISTAS, N., 1980, “Steady State Multiplicity depending on Coalescence in Liquid-Liquid Continuous Stirred Reactors with Reaction in the Dispersed Phase”, *Chemical Engineering Science*, v. 35, pp. 2305–2310.
- MARINI, L., GEORGAKIS, C., 1984a, “Low-Density Polyethylene Vessel Reactors. Part I: Steady State and Dynamic Modelling”, *AIChE Journal*, v. 30, n. 3, pp. 401–408.

- MARINI, L., GEORGAKIS, C., 1984b, “The Effect of Imperfect Mixing on Polymer Quality in Low Density Polyethylene Vessel Reactors”, *Chemical Engineering Communications*, v. 30, n. 6, pp. 361–375.
- MELO, C. K., SOARES, M., CASTOR, C. A., et al., 2014, “In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 1, pp. 46–60. ISSN: 1862832X. doi: 10.1002/mren.201300144.
- MELO, P. A., 2000, *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MELO, P. A., SAMPAIO, J., BISCAIA JR, E. C., et al., 2001a, “Periodic oscillations in continuous free-radical solution polymerization reactors — a general approach”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 3469–3482.
- MELO, P., PINTO, J., BISCAIA JR., E., 2001b, “Characterization of the Residence Time Distribution in loop reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2703–2713. ISSN: 0737-3937. doi: 10.1081/DRT-120018460. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/DRT-120018460>>.
- MENZINGER, M., GIRAUDI, A., 1987, “Stirring Effects in Chemical Instabilities: Heterogeneity Induced Oscillations in the  $I^-$  Reaction”, *Journal of Physical Chemistry*, v. 91, pp. 4391–4393.
- MENZINGER, M., BOUKALOUCH, M., KEPPEL, P. D., et al., 1986, “Dynamical Consequences of Nonideal Mixing in Continuously Stirred Tank Reactor Studies of Chemical Instabilities: Comparative Stirring Effects of Premixed and Nonpremixed Feeds on the Bistable  $ClO_2^- + I^-$  Reaction”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 8, pp. 313–315.
- MENZINGER, M., DUTT, A. K., 1990, “The Myth of the Well-Stirred CSTR in Chemical Instability Experiments: The Chlorite/Iodide Reaction”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 11, pp. 4510–4514.
- MENZINGER, M., JANKOWSKI, P., 1990, “Concentration Fluctuations and Stirring Effects in the Belousov-Zhabotinsky Reaction”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 6, pp. 4123–4126.
- MENZINGER, M., JANKOWSKI, P., 1986, “Heterogeneities and Stirring Effects in the Belousov-Zhabotinsky Reaction”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 90, n. 7, pp. 1217–1219.

- MERMIER, N., CASTOR JR., C., PINTO, J., 2015, “Solution styrene polymerizations performed with multifunctional initiators”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 39, pp. 1839–1846.
- METHOT, J. C., ROY, P., 1970, “Segregation effects on homogeneous second-order chemical reactions”, *Chemical Engineering Science*, v. 26, n. 6, pp. 569–576.
- MEYER, T., KEURENTJES, J., 2005, *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, v. 1. 1 ed. Weinheim, Alemanha, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A., 1986, “Kinetic Modeling of Copolymerization/Cross-Linking Reactions”, *Macromolecules*, v. 19, pp. 2174–2182.
- MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A., 1987, “Evidence of unequal vinyl group reactivity in copolymerization/crosslinking reactions of mono- and divinyl comonomers”, *Polymer*, v. 28, n. 6, pp. 998–1004. ISSN: 00323861. doi: 10.1016/0032-3861(87)90176-5.
- MOORE, E., 1989, *Styrene Polymers. The Dow Chemical Company, Encyclopedia of Polymer and Engineering*. 2 ed. New York, Cornell University Press, John Wiley & Sons.
- MUNUSAMY, S., NARASIMHAN, S., KAISARE, N. S., 2013, “Approximate dynamic programming based control of hyperbolic PDE systems using reduced-order models from method of characteristics”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 57, pp. 122–132. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.01.017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S009813541300046X>>.
- NAUMAN, E. B., 1969, “Residence time distribution theory for unsteady stirred tank reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 24, pp. 1461–1470.
- NAUMAN, E. B., 1975, “The Droplet Diffusion Model for Micromixing”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, pp. 1135–1140.
- NAUMAN, E., BUFFHAM, B., 1983, *Mixing in Continuous Flow Systems*. 4 ed. New York, USA, John Wiley & Sons.
- NELE, M., SOARES, J. B. P., PINTO, J. C., 2003, “Evolution of Molecular Weight and Long Chain Branch Distributions in Olefin-Diene Copolymerization”,

- Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, n. 8, pp. 582–592. ISSN: 10221344. doi: 10.1002/mats.200350027.
- NETO, G. M., FREITAS, M. F., PINTO, C., 2005, “Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerizations in Industrial Slurry”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, pp. 2697–2715.
- NICOLIS, G., FRISCH, H., 1985, “Inhomogeneous perturbations of multiple-steady-state transitions: Effect of stirring”, *Physical Review A*, v. 31, n. 1, pp. 439–445.
- NISHIMURA, Y., MATSUBARA, M., 1970, “Micromixing theory via the two-environment model”, *Chemical Engineering Science*, v. 25, n. 11 (nov.), pp. 1785–1797. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(70)80069-0. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250970800690>>.
- OCHIAI, E.-I., MENZINGER, M., 1990, “Chemical Instabilities : A Spectroscopic Study of Spatial Inhomogeneities in the  $ClO_2^-$  Reaction in a Continuously Stirred Tank Reactor”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 26, pp. 8866–8868.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. 4 ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons.
- OECHSLER, B. F., 2012, *Análise de Bifurcações de Problemas de Micromistura em Reatores de Polimerização em Solução*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OECHSLER, B. F., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2016, “Micromixing effects on the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 40, pp. 4778–4794. ISSN: 0307904X. doi: 10.1016/j.apm.2015.11.048.
- OLIVEIRA, A. T. M., BISCAIA, E. C., PINTO, J. C., 1998, “Optimization of Batch Solution Polymerizations : Simulation Studies Using an Inhibitor and a Chain-Transfer Agent”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, pp. 1137–1152.
- OLIVEIRA, J. P., 2012, *Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- O'NEIL, G., WISNUDEL, M., TORKELSON, J., 1998, "An evaluation of free volume approaches to describe the gel effect in free radical polymerization", *Macromolecules*, v. 31, n. 97, pp. 4537–4545. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9713670>>.
- OTTINO, J. M., 1980, "Mixing Models for Structured Chemical Reactions and their Relationship to Statistical and the Macro and Micromixing and the Problem of Averages", *Chemical Engineering Science*, v. 35, pp. 1377–1391.
- OTTINO, J. M., RANZ, W. E., MACOSKO, C. W., 1979, "A Lamellar Model for Analysis of Liquid-Liquid Mixing", *Chemical Engineering Science*, v. 34, pp. 877–890.
- OTTINO, J., 1994, "Mixing and chemical reactions a tutorial", *Chemical engineering science*, v. 49, n. 24, pp. 4005–4027. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(05)80004-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250905800041>>.
- OURIQUE, C., BISCAIA JR., E., PINTO, J., 2002, "The Use of Particle Swarm Optimization for Dynamical Analysis in Chemical Process", *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, n. 1, pp. 1783–1793.
- PETZOLD, L. R., 1989, *DASSL code, version 1989, Computing and Mathematics Research Division*. Relatório técnico, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, EUA.
- PINTO, J. C., 1990a, "Dynamic behavior of continuous vinyl chloride suspension polymerization reactors: Effects of segregation", *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n. 15 (ago.), pp. 925–930. ISSN: 0032-3888. doi: 10.1002/pen.760301507. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760301507>>.
- 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, RJ, Brasil.
- 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., 1990b, "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., 1994, “Porque a Indústria de Plásticos não Precisa ter Medo do Caos”, *Ciência Hoje*, v. 18, n. 105, pp. 52–60.
- PINTO, J., 2007, “Carta ao Leitor”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, pp. 12–14.
- PINTO, J., LAGE, P., 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. 1 ed. Rio de Janeiro, Brasil, E-Papers.
- PINTO, J., RAY, W., 1995, “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors VII . Experimental Study of a Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4 (fev.), pp. 715–736. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(94)00456-2. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250994004562>>.
- PINTO, J., RAY, W., 1996, “The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors—IX. Effects of inhibition”, *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 1 (jan.), pp. 63–79. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(95)00209-X. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000925099500209X>>.
- POHORECKI, R., BAKLYGA, J., 1983a, “New Model of Micromixing in Chemical Reactors . I . General Development and Application to a Tubular Reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 22, pp. 392–397.
- POHORECKI, R., BAKLYGA, J., 1983b, “New Model of Micromixing in Chemical Reactors. 2. Application to a Stirred Tank Reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 22, pp. 398–405.
- POLING, B., THOMSON, G., FRIEND, D., et al., 2008, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook. Physical and Chemical Data*, v. 2. 8 ed. New York, USA, McGraw-Hill eBooks.
- POPE, S., 1985, “PDF Methods for Turbulent Reactive Flows”, *Prog. Energy Combust. Science*, v. 11, pp. 119–192.
- PUHL, A., NICOLIS, G., 1986, “Micromixing and Multiple Steady State Transitions in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 12, pp. 3111–3117.
- QUINTERO-ORTEGA, I. A., VIVALDO-LIMA, E., LUNA-BÁRCENAS, G., et al., 2005, “Modeling of the Free-Radical Copolymerization Kinetics

- with Cross Linking of Vinyl / Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, pp. 2823–2844.
- RAHIMI, M., MANN, R., 2001, “Macro-mixing , partial segregation and 3-D selectivity ”elds inside a semi-batch stirred reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 763–769.
- RAO, D. P., EDWARDS, L. L., 1971, “Mixing effects in stirred tank reactors: a comparison of models”, *Chemical Engineering Science*, v. 28, pp. 1179–1192.
- REICHERT, K., MORITZ, H., 1989, “Polymer Reaction Engineering”, *Polymer Reaction Engineering*, v. 3, pp. 1–41.
- RITCHIE, B. W., TOBGY, A. H., 1979, “A Three-Environment Micromixing Model for Chemical Reactors with Arbitrary Separate Feedstreams”, *The Chemical Engineering Journal*, v. 17, pp. 173–182.
- 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, RJ, Brasil.
- ROSA, I. D. S., 2013, *Análise Dinâmica e de Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização de Propeno do Tipo Loop*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- ROUX, J., DE KEPPER, P., BOISSONADE, J., 1983, “Experimental Evidence of Nucleation Induced Transition in a Bistable Chemical System”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 4, pp. 168–170.
- SCHMIDT, A. D., RAY, W., 1981, “The dynamic behavior of continuous polymerization reactors - I: Isothermal Solution Polymerization in a CSTR”, *Chemical Engineering Science*, v. 36, n. 8 (jan.), pp. 1401–1410. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(81)80174-1. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250981801741>>.
- SCHNEIDERBAUER, S., PUTTINGER, S., PIRKER, S., et al., 2015, “CFD modeling and simulation of industrial scale olefin polymerization fluidized bed reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 264, pp. 99–112. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2014.11.058. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.058>>.

- SCHWAAB, M., 2005, *Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- SCHWAAB, M., PINTO, J., 2007, *Análise de Dados Experimentais I Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, v. 1. e-papers.
- SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., MONTEIRO, J. L., et al., 2008, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542–1552. doi: 10.1016/j.ces.2007.11.024.
- SCORAH, M., DHIB, R., PENLIDIS, A., 2006, “Modelling of free radical polymerization of styrene and methyl methacrylate by a tetrafunctional initiator”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 15 (ago.), pp. 4827–4859. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2006.03.018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925090600162X>>.
- SEVCÍK, P., ADAMCÍKOVÁ, I., 1988, “Stirring Effects in the Belousov-Zhabotinskii Reaction”, *Chemical Physics Letters*, v. 146, n. 5, pp. 419–421.
- SEYDEL, R., 1994, *Practical Bifurcation and Stability Analysis From Equilibrium to Chaos. In: Interdisciplinary Applied Mathematics*, v. 5. Springer.
- SHEIKH, F., VIGIL, R. D., 1998, “Simulation of imperfect micromixing for first-order adiabatic reactions: the coalescence – dispersion model”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 12, pp. 2137–2142.
- SMITH, J., NESS, H. V., ABBOTT, M., 2005, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7 ed. Boston, USA, McGraw-Hill.
- SOARES, J. B., HAMIELEC, A. E., 1995, “Effect of Reactor Residence Time Distribution on the Size Distribution of Polymer Particles Made with Heterogeneous Ziegler-Natta and Supported Metallocene Catalysts. A Generic Mathematical Model”, *Macromol. Theory Simul.*, v. 4, pp. 1085–1104. ISSN: 10221344. doi: 10.1002/mats.1995.040040606.
- SPIELMAN, L., LEVENSPIEL, O., 1965, “A Monte Carlo treatment for reacting and coalescing dispersed phase systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 20, n. 3 (mar.), pp. 247–254. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(65)80035-5. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250965800355>>.

- STEWART, W., VILLADSEN, J., 1969, “Graphical Calculation of multiple Steady States and Effectiveness Factors for Porous Catalysts”, *AIChE Journal*, v. 15, n. 1.
- STRIZHAK, P. E., 1995, “Stirring-induced bifurcation driven by the chaotic regime in the Belousov-Zhabotinsky reaction in a CSTR”, *Chemical Physics Letters*, v. 243, pp. 540–544.
- SZABO, T., NAUMAN, E. B., 1969, “Copolymerization and Terpolymerization in Continuous Nonideal Reactors”, *AIChE Journal*, v. 15, n. 4, pp. 575–580.
- TADMOR, Z., BIESENBERGER, J. A., 1966, “Influence of Segregation on Molecular Weight Distribution in Continuous Linear Polymerizations”, *I & EC Fundamentals*, v. 5, n. 3, pp. 336–343.
- TEYMOUR, F., CAMPBELL, J. D., 1994, “Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the ”Numerical Fractionation” Technique”, *Macromolecules*, v. 27, pp. 2460–2469. ISSN: 0024-9297. doi: 10.1021/ma00087a015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00087a015>>.
- TEYMOUR, F., RAY, W. H., 1992a, “The Dynamic of Continuous Experimental Investigation of Limit-Cycle Behavior for Vinyl Acetate Polymerization”, *Chemical Engineering Communications*, v. 47, n. 15/16, pp. 4121–4132.
- 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.
- TEYMOUR, F., RAY, W., 1989, “The Dynamic 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., 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. A. R., 1989, *The Dynamic Behavior of Free Radical Solution Polymerization Reactions in a Continuous Stirred Tank Reactor*. Tese de D.Sc., University of Madison, Madison, EUA.
- TOBITA, H., 1995, “Molecular Weight Distribution in Random Crosslinking of Polymer Chains”, *Journal of Polymer Science*, v. 33, pp. 1191–1202.

- TOBITA, H., HAMIELEC, A., 1989, “Modeling of network formation in free radical polymerization”, *Macromolecules*, v. 3105, n. 12, pp. 3098–3105. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00197a034>>.
- TOBITA, H., AOYAGI, N., TAKAMURA, S., 2001, “Bimodal molecular weight distribution formed in emulsion crosslinking copolymerization”, *Polymer*, v. 42, n. 18, pp. 7583–7587. ISSN: 00323861. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00263-4.
- TOBITA, H., 1993, “Molecular Weight Distribution in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization”, pp. 836–841.
- TOBITA, H., 2014, “Continuous free-radical polymerization with long-chain branching and scission in a tanks-in-series model”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 23, n. 3, pp. 182–197. ISSN: 15213919. doi: 10.1002/mats.201300148.
- TOSUN, G., 1992, “A Mathematical Model of Mixing and Polymerization in a Semibatch Stirred-Tank Reactor”, *AIChE Journal*, v. 38, n. 3, pp. 425–437.
- TOSUN, G., BAKKER, A., 1997, “A Study of Macrosegregation in Low-Density Polyethylene Autoclave Reactors by Computational Fluid Dynamic Modeling”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 296–305.
- TRELEAVEN, C. R., TOBGY, A. H., 1972, “Monte Carlo methods of simulating micromixing in chemical reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1497–1513.
- TSOUKAS, A., TIRRELL, M., STEPHANOPOULOS, G., 1982, “Multiobjective Dynamic Optimization of Semibatch Copolymerization Reactors”, *Chemical Engineering Communications*, v. 37, n. 2, pp. 1785–1795.
- UPPAL, A., RAY, W. H., POORE, A. B., 1974, “On the Dynamic Behavior of Continuous Stirred Tank Reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 29, pp. 967–985.
- UPPAL, A., RAY, W. H., POORE, A. B., 1976, “The Classification of the Dynamic Behavior of Continuous Stirres Tank Reactors - Influence of Reactor Residence Time”, *Chemical Engineering Science*, v. 31, n. 3, pp. 205–214.
- VATISTAS, N., MARCONI, P. F., 1992, “The IEM Mixing Model in Exothermic Reactions”, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 7, pp. 1727–1731.

- VIANNA, A., NICHELE, J., 2010, “Modeling an annular flow tubular reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 14 (jul.), pp. 4261–4270. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2010.04.016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250910002551>>.
- VIANNA JR., A. D. S., 2003, *Reatores Tubulares para Polimerização: Caracterização da Fluidodinâmica, Modelagem e Simulação*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- VIANNA JR., A., BISCAIA JR, E., PINTO, J. C., 2007, “A Stochastic Flow Model for a Tubular Solution Polymerization Reactor”, *Polymer Engineering and Science*, v. 47, pp. 1839—1846. doi: 10.1002/pen.
- VIANNA JR., A., BISCAIA JR., E., PINTO, J., 2007, “A Stochastic Flow Model for a Tubular Solution Polymerization Reactor”, *Polymer Engineering and Science*, v. 47, pp. 1839–1846.
- VIEIRA, R. C., 1998, *Métodos Diretos para Iniciação de Sistemas Algébricos-Diferenciais*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VILLA, C. M., DIHORA, J., RAY, W. H., 1998, “Effects of Imperfect Mixing on Low-Density Polyethylene Reactor Dynamics”, *AIChE Journal*, v. 44, n. 7, pp. 1646–1656.
- VILLADSEN, J., MICHELSEN, M., 1978, *Solution of Differential Equations Models by Polynomial Approximation*. 1 ed. New York, USA, Prentice-Hall.
- VILLALOBOS, M., HAMIELEC, A., WOOD, P., 1993, “Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of n-Pentane. An Evaluation of Monofunctional and Bifunctional Initiation”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 327–343.
- VILLERMAUX, J., DEVILLON, J., 1972, “Représentation de la coalescence et de la redispersion des domaines de ségrégation dans un fluide par un modèle d’interaction phénoménologique”. In: *Chemical Reaction Engineering. Proceedings of the Fifth European (Second International) Symposium on Chemical Reaction Engineering Elsevier*, Nova Iorque.
- VILLERMAUX, J., ZOULALIAN, A., 1969, “Etat de mélange du fluide dans un réacteur continu. A propos d’un modèle de Weinstein et Adler”, *Chemical Engineering Science*, v. 24, pp. 1513–1517.

- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, E., HAMIELEC, A., et al., 1998a, “Calculation of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Model using a Compartment-Mixing Model”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 76, pp. 495–505.
- VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., et al., 1998b, “Kinetic model-based experimental design of the polymerization conditions in suspension copolymerization of styrene/divinylbenzene”, *Journal of Polymer Science*, v. 36, n. 12 (set.), pp. 2081–2094. ISSN: 0887-624X. doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19980915)36:12<2081::AID-POLA14>3.0.CO;2-2.
- WEINSTEIN, H., ADLER, R. J., 1967, “Micromixing effects in continuous chemical reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 22, n. 1, pp. 65–75.
- WELLS, G. J., RAY, W. H., 2005a, “Methodology for modeling detailed imperfect mixing effects in complex reactors”, *AIChE Journal*, v. 51, n. 5 (maio), pp. 1508–1520. ISSN: 0001-1541. doi: 10.1002/aic.10407. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aic.10407>>.
- WELLS, G. J., RAY, W. H., 2005b, “Mixing Effects on Performance and Stability of Low-Density Polyethylene Reactors”, *AIChE Journal*, v. 51, n. 12, pp. 3205–3218. doi: 10.1002/aic.10544.
- WELLS, G. J., RAY, W. H., 2005c, “Prediction of Polymer Properties in LDPE Reactors”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 4 (abr.), pp. 319–346. ISSN: 1438-7492. doi: 10.1002/mame.200400128. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mame.200400128>>.
- WITTMER, P., 1979, “Kinetics of Copolymerization”, *Die Makromolekulare Chemie*, v. 3, pp. 129–156.
- YOON, W. J., CHOI, K. Y., 1996, “Polymerization of styrene in a continuous filled tubular reactor”, *Polymer Engineering & Science*, v. 36, n. 1, pp. 65–77. ISSN: 0032-3888. doi: 10.1002/pen.10385. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10385>>.
- ZACCA, J. J., 1995, *Distributed Parameter Modelling of the Polymerization of Olefins in Chemical Reactors*. Tese de D.Sc., University of Madison, Madison, EUA.
- ZACCA, J., DEBLING, J., RAY, W., 1996, “Reactor Residence Time Distribution Effects on the Multistage Polymerization of Olefins - I. Basic Principles and Illustrative Examples, Polypropylene”, *Chemical Engineering Science*, v. 21, pp. 4859–4886.

- ZACCA, J. J., DEBLING, J. A., RAY, W. H., 1997, “Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins - II. Polymer properties: Bimodal polypropylene and linear low-density polyethylene”, *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 12, pp. 1941–1967. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/S0009-2509(97)00026-2.
- ZAHRADNIK, J. H., MANN, R., FIALOVÁ, M., et al., 2001, “A networks-of-zones analysis of mixing and mass transfer in three industrial bioreactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 485–492.
- ZALDÍVAR, C., IGLESIAS, G., DEL SOL, O., et al., 1997, “On the preparation of acrylic acid/vinyl acetate copolymers with constant composition: 4. Modelling batch and continuous free-radical AA/VA copolymerization”, *Polymer*, v. 38, n. 23, pp. 5823–5833.
- ZHANG, S. X., RAY, W. H., 1997, “Modeling of Imperfect Mixing and its Effects on Polymer Properties”, *AIChE Journal*, v. 43, n. 5, pp. 1265–1277.
- ZHU, S., HAMIELEC, A. E., 1992, “Influence of cross-link density distribution on network formation in free-radical copolymerization of vinyl/divinyl monomers”, *Macromolecules*, v. 25, n. 20, pp. 5457–5464. ISSN: 0024-9297. doi: 10.1021/ma00046a052. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00046a052>>.
- ZHU, S., HAMIELEC, A. E., 1993, “Modeling of free-radical polymerization with crosslinking: monoradical assumption and stationary-state hypothesis”, *Macromolecules*, v. 26, n. 12, pp. 3131–3136. ISSN: 0024-9297. doi: 10.1021/ma00064a022. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00064a022>>.
- ZWIETERING, T., 1959, “The degree of mixing in continuous flow systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 11, n. 1, pp. 1–15.
- ZWIETERING, T., 1984, “A Backmixing Model describing Micromixing in Single-Phase Continuous-Flow”, *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 12, pp. 1765–1778.

# Apêndice A

## Análise do Sistema de Agitação

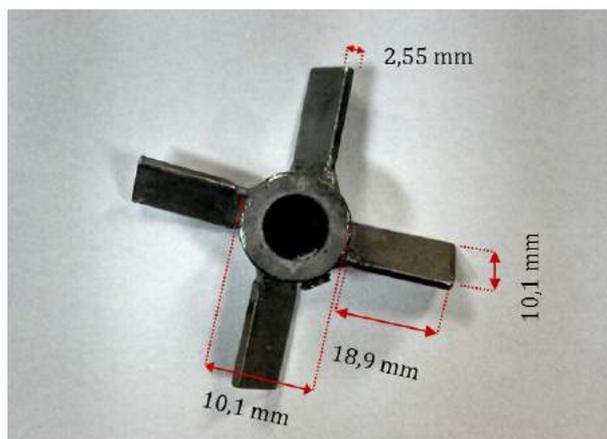
### A.1 Introdução

Neste apêndice é apresentado o detalhamento do sistema de agitação presente nos dois reatores de mistura utilizados nas corridas experimentais efetuadas nesta tese de doutorado. Além disso, o processo de mistura é analisado a partir do cálculo do número de Reynolds e estimativas para o trabalho de eixo.

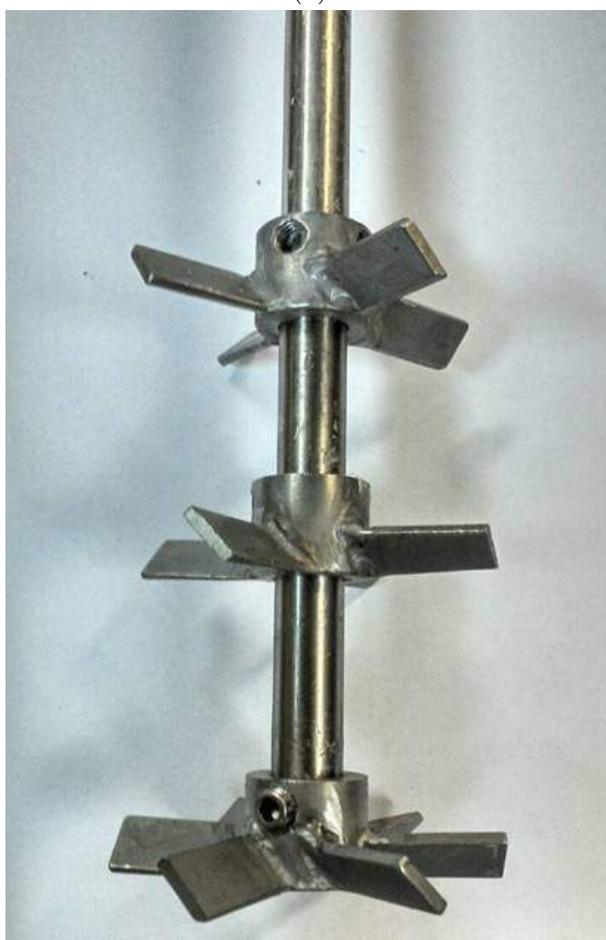
### A.2 Detalhamento do Sistema de Agitação

As Figuras A.1 e A.2 apresentam as dimensões características para os agitadores utilizados na unidade experimental constituída pelos dois reatores tanque de mistura conectados em série. Conforme pode ser visto na Figura A.1b, o sistema de agitação do primeiro reator é constituído por três impelidores do tipo pá com inclinação de  $45^\circ$ . Além disso, é possível observar que os dois primeiros impelidores são constituídos por 4 pás, enquanto que o último impelidor, posicionado ao fundo do reator, é constituído por 6 pás. As dimensões características das pás são apresentadas na Figura A.1b.

O sistema de agitação do segundo reator, por sua vez, é constituído por um impelidor do tipo âncora, cujas dimensões características podem ser visualizadas na Figura A.2. Conforme discutido por BIRD *et al.* (2004), os fatores de escala comprimento ( $l$ ), velocidade ( $v_o$ ), massa específica ( $\rho$ ) e viscosidade ( $\mu$ ) estão correlacionados entre si no grupo adimensional conhecido como número de Reynolds. A magnitude desse grupo adimensional indica a importância relativa das forças inerciais e viscosas no sistema. No caso de um sistema de agitação, o comprimento característico é o diâmetro do impelidor ( $D$ ) e a velocidade é o produto da velocidade de rotação ( $N$ ) e o diâmetro do impelidor. Portanto, o número de Reynolds é calculado por:



(a)



(b)

Figura A.1: Detalhamento do sistema de agitação do primeiro reator: A.1a Dimensões características do impelidor do tipo pá; A.1b Arranjo dos impelidores.

$$Re = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (A.1)$$

A viscosidade do meio reacional (em cP) foi estimada a partir das correlações

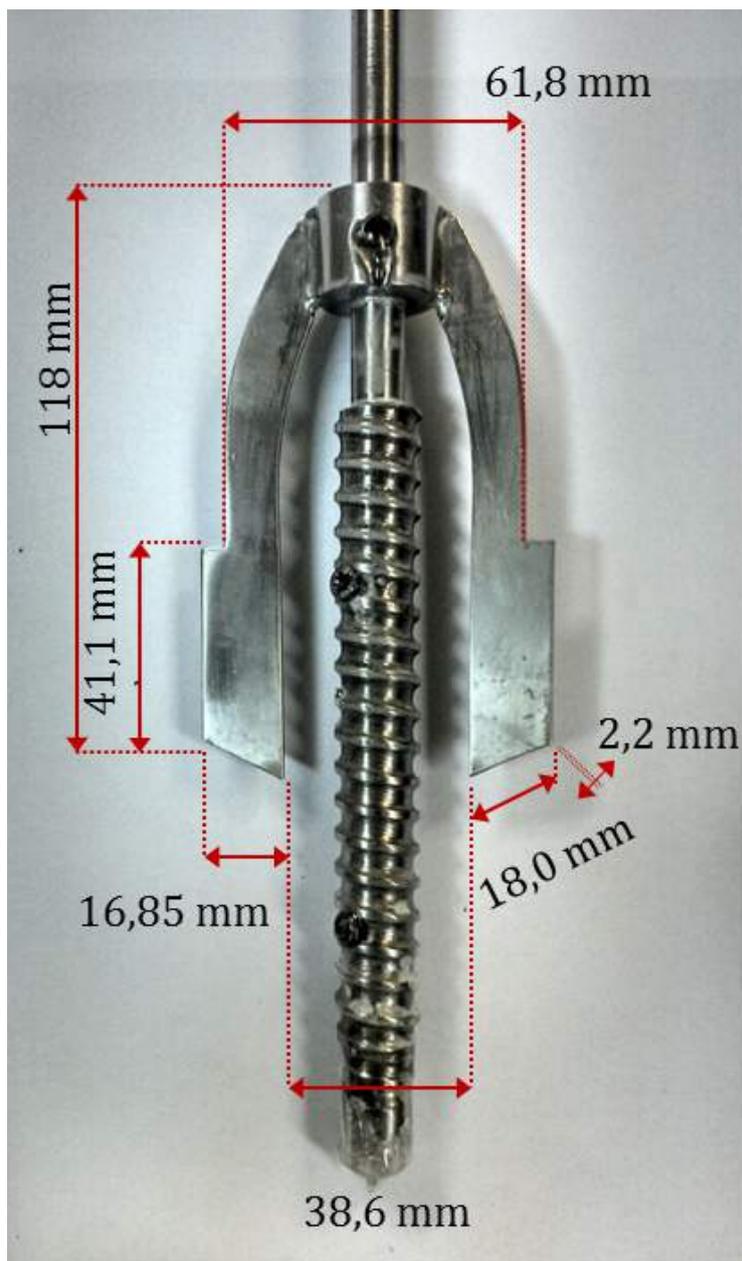


Figura A.2: Dimensões características do impelidor do tipo âncora.

propostas por KIM e CHOI (1992), que são apresentadas a seguir:

$$\mu = \mu_s + \mu_{200} \exp \left[ \frac{E_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{473,0} \right) \right] \quad (\text{A.2})$$

em que  $\mu_s$  é a viscosidade da solução de estireno e etilbenzeno (em cP), que é calculada pela seguinte expressão:

$$\mu_s = 0,667 \exp \left[ \frac{2300}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{303,0} \right) \right] \quad (\text{A.3})$$

A energia de ativação para o escoamento viscoso ( $E_v$  em cal/mol) é uma função

da fração de polímero ( $X_p$ ), sendo obtida pela seguinte expressão:

$$E_v = 2300 \exp(2,4X_p) \quad (\text{A.4})$$

Por último,  $\mu_{200}$  é a viscosidade da solução polimérica a 200 ° (em cP), calculada pela seguinte equação:

$$\mu_{200} = 3,31 \cdot 10^{-12} X_p^{10,7} M_w^{3,4} \quad (\text{A.5})$$

em que  $M_w$  é a massa molar média ponderal do polímero em g/mol.

A Tabela A.1 apresenta os valores calculados para o número de Reynolds para os diversos experimentos apresentados no Capítulo 4 desta tese de doutorado, considerando o escoamento em regime permanente.

Tabela A.1: Número de Reynolds para as reações em sistema contínuo

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Temperatura (°C)	110	110	130	130	120	120
Taxa de Agitação (rpm)						
Reator 1	300	100	300	100	300	200
Reator 2	200	50	200	50	200	100
Número de Reynolds ( $Re$ )						
Reator 1	3144	1065	2,76	0,01	34,52	627,61
Reator 2	2,31	61,79	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,01	0,02

A partir dos resultados obtidos, é possível afirmar que os efeitos viscosos são de extrema importância nas condições experimentais praticadas em decorrência dos baixos valores obtidos para o número de Reynolds, sobretudo no segundo reator (que opera a conversões mais altas). Portanto, o escoamento é praticamente laminar na maioria das condições experimentais analisadas, com exceção do primeiro reator nas condições de baixa temperatura, em que os valores obtidos para o número de Reynolds foram intermediários. Os efeitos de turbulência podem ser considerados pouco significativos em todas as condições experimentais analisadas.

Por último, estimativas da ordem de grandeza para o trabalho de eixo foram efetuadas com o objetivo de analisar a importância dessa parcela de energia que foi desconsiderada nos balanços de conservação desenvolvidos nessa tese de doutorado.

O trabalho de eixo pode ser obtido a partir da equação da conservação de quantidade de movimento na direção angular. Essa equação possui solução analítica em condições especiais que incluem as hipóteses de escoamento em regime permanente e fluido Newtoniano. A partir da aplicação de condições de contorno adequadas que incluem o conhecimento da velocidade de rotação do impelidor e a condição de não-deslizamento do fluido na parede do reator, esta equação permite obter a distribuição de velocidades na direção angular e o fluxo de quantidade de movimento. Com o fluxo de quantidade de movimento, o torque e o trabalho do agitador podem ser calculados. Para maiores detalhes, favor consultar BIRD *et al.* (2004). Portanto, a taxa de trabalho do agitador ( $\dot{W}$ ) sob tais circunstâncias pode ser obtida pela seguinte equação:

$$\dot{W} = \frac{4\mu N^2 \pi k R^2 L}{(k^2 - 1)} \quad (\text{A.6})$$

em que  $k$  é a razão entre o raio do impelidor e o raio do reator ( $R$ ) e  $L$  é a largura do impelidor.

A Tabela A.2 apresenta os valores calculados para as taxas de energia fornecidas pelo agitador nos os diversos experimentos apresentados no Capítulo 4 desta tese de doutorado, considerando o escoamento em regime permanente.

Tabela A.2: Estimativas para o trabalho de eixo para as reações em sistema contínuo

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6
Temperatura (°C)	110	110	130	130	120	120
Taxa de Agitação (rpm)						
Reator 1	300	100	300	100	300	200
Reator 2	200	50	200	50	200	100
$\dot{W}$ (J/h)						
Reator 1	0,912	0,01	546,83	1538	84,58	1,356
Reator 2	24320	13,95	1, 1.10 <sup>8</sup>	7, 1.10 <sup>8</sup>	4, 9.10 <sup>6</sup>	3, 3.10 <sup>5</sup>

A partir dos resultados obtidos, é possível afirmar que a quantidade de energia associada ao trabalho de eixo pode ser da mesma ordem de grandeza da quantidade de energia gerada pela reação de polimerização sobretudo para o segundo reator, nas condições de elevada temperatura. O trabalho de eixo se torna importante em decorrência das elevadas viscosidades alcançadas no sistema reacional. Entretanto,

em relação ao primeiro reator, as quantidades de energia associadas ao trabalho de eixo podem ser consideradas pouco importantes em comparação com a quantidade de calor gerada pela reação de polimerização.