



COPPE/UFRJ

ANÁLISE DE EFEITOS DE MISTURA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DO
TIPO TANQUE USANDO FERRAMENTAS DE CFD

Willian Melo Poubel

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

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Carlos Eduardo Fontes da Costa e
Silva

Rio de Janeiro

Maio de 2009

ANÁLISE DE EFEITOS DE MISTURA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DO
TIPO TANQUE USANDO FERRAMENTAS DE CFD

Willian Melo Poubel

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

Aprovada por:

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

Eng. Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva, D.Sc.

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Ardson dos Santos Vianna Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

Poubel, Willian Melo

Análise de Efeitos de Mistura em Reatores de Polimerização do Tipo Tanque Usando Ferramentas de CFD/ Willian Melo Poubel. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVI, 130 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 120-130.

1. Efeitos de Mistura. 2. Reator Tipo Tanque Agitado. 3. Polimerização. 4. CFD. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

A Deus acima de tudo, por suas manifestações na minha vida, independentemente do que muitos chamam de sorte.

A minha mãe e minha irmã, por toda a força, carinho e paciência, tornando mais fácil suportar a perda do meu pai durante o andamento desse trabalho.

A meus amigos que me apoiaram, independentemente da distância geográfica, em especial a Julio Sampaio Dutra e a Diogo Ribeiro Costa, pessoas que vejo como meus irmãos.

A meus orientadores José Carlos Costa da Silva Pinto e Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva, pela experiência, paciência e confiança.

Aos amigos do laboratório, LMSCP, que tornam os dias de trabalho animadores, pela experiência compartilhada, em especial a Jorge Guimarães França dos Santos Júnior, por sua experiência em polímeros.

Aos amigos do IME, pela troca de experiências, principalmente a Evandro de Souza Nogueira, pela sua experiência e companheirismo.

A todos, o meu muito obrigado.

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

ANÁLISE DE EFEITOS DE MISTURA EM REATORES DE POLIMERIZAÇÃO DO TIPO TANQUE USANDO FERRAMENTAS DE CFD

Willian Melo Poubel

Maio/2009

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Programa: Engenharia Química

Este trabalho avalia a possível influência das inevitáveis flutuações de temperatura e de concentração que ocorrem no interior de um reator tanque agitado de polimerização sobre o andamento da reação por meio de ferramentas de CFD. Análises preliminares são realizadas a respeito das constantes de tempo, tanto térmicas quanto mássicas, de uma partícula polimérica suspensa em meio aquoso, para avaliar a inércia da partícula em relação às variações de temperatura e de concentração que ela experimenta ao percorrer sua trajetória ao longo do reator. Conclui-se que as partículas de sistemas característicos de polimerização respondem quase imediatamente às perturbações do meio. Por isso, são feitas simulações para compreender os efeitos que as inevitáveis flutuações dos campos de temperatura e concentração que se estabelecem no interior do reator podem exercer sobre o andamento de reação. Conclui-se que nas condições usuais de reação de sistemas heterogêneos de polimerizações, os efeitos causados pelas oscilações de temperatura e concentração no interior do reator podem ser desprezados.

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

ANALYSIS OF MIXING EFFECTS IN STIRRED TANK
POLYMERIZATION REACTOR USING CFD TOOLS

Willian Melo Poubel

May/2009

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Carlos Eduardo Fontes da Costa e Silva

Department: Chemical Engineering

This work analyses the possible influence of the inevitable temperature and concentration fluctuations that take place inside stirred tank polymerization reactors on the evolution of kinetic variables, using CFD tools. Preliminary analyses regarding the characteristic time constants for heat transfer and mass transfer inside polymer particles that are suspended in a continuous phase are performed in order to evaluate how fast particles respond to perturbations along a dynamic trajectory inside the reactor. It is concluded that particles of typical heterogeneous systems respond almost immediately to operation changes. For this reason, simulations are performed to evaluate the influence of the varying temperature and concentration fields on the evolution of kinetic variables. It is concluded that temperature and concentration fluctuations inside the vessel can be neglected in usual heterogeneous polymerization systems.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Introdução	1
1.1. Contexto	1
1.2. Problema.....	1
1.3. Motivação	3
1.4. Objetivo da Dissertação.....	4
1.5. Apresentação do Trabalho	4
CAPÍTULO II – Uma Revisão Sobre Polimerização e Tanques de Mistura	5
2.1. Introdução a Polímeros e aos Processos de Polimerização	5
2.2. Classificação dos Polímeros	7
2.3. Reatores de Polimerização	12
2.4. A Cinética da Reação de Polimerização.....	12
2.5. Efeitos da Agitação em Sistemas Dispersos Líquido/líquido.....	14
2.6. Uso de Computational Fluid Dynamics - CFD	17
2.7. Uso de CFD em Tanques de Mistura	18
2.8. Uso do CFD em Sistemas de Polimerização	22
2.9. Análise Crítica	23
CAPÍTULO III - Análise Preliminar	24
3.1. Avaliação das Constantes Características.....	28
3.2. Investigação de Polimerizações Sujeitas a Flutuações de Temperatura.....	31
3.2.1. Oscilações de Temperatura em Polimerizações em Lama	32
3.2.2. Oscilações de Temperatura em Polimerizações em Suspensão.....	36
3.2.3. Oscilações de Temperatura em Polimerizações em Emulsão	41
3.3. Conclusão	41
CAPÍTULO IV – Modelagem Fluidodinâmica	43
4.1. O PHOENICS.....	44
4.2. Apresentação do Problema e Estratégia	44
4.3. Geometria do Tanque Estudado	46
4.4. Fluidodinâmica	47
4.5. Escolha do Modelo de Turbulência.....	48
4.6. Modelo κ - ϵ e suas Características	49
4.7. Métodos Numéricos na Fluidodinâmica Computacional	52
4.7.1 O Método dos Volumes Finitos.....	52
4.7.2. Esquemas de Interpolação	53

4.7.3. Integração Dinâmica.....	56
4.7.4. Convergência	56
4.8. A Malha de Discretização	57
4.9. Independência de Malha.....	58
CAPÍTULO V - Resultados de CFD	59
5.1. Testes Preliminares.....	59
5.1.1. Teste de Entrada e Saída.....	60
5.1.2. Teste de Troca Térmica	64
5.1.3. Teste de Reação	66
5.1.4. Comentários Finais	70
5.2. Resultados de Independência de Malha.....	71
5.3. Sistemas de Polimerização em Batelada	75
5.3.1. Agitação de Água em Batelada	75
5.3.2. Simulação do Sistema de Polimerização em Batelada	78
5.4. Sistemas em Processos Contínuos.....	86
5.4.1. Agitação de Água em Modo Contínuo.....	86
5.4.2. Simulação do Sistema de Polimerização em Modo Contínuo.....	88
5.4.2.1. Alimentação em Diferentes Dutos.....	88
5.4.2.2. Alimentação no Mesmo Duto.....	97
5.5. Uma Análise Crítica	102
5.6. Dissipação de Energia Turbulenta.....	103
CAPÍTULO VI - Conclusões e Sugestões.....	107
APÊNDICE I.....	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Cadeia linear ou sem ramificação	6
Figura 2.2 - Cadeia com ramificações.	6
Figura 2.3 - Cadeia com ramificações cruzadas	7
Figura 2.4 - Impelidor do tipo naval.....	14
Figura 2.5 - Impelidor do tipo pás.	15
Figura 2.6 - Impelidor do tipo turbina.	15
Figura 3.1 - Resultados para simulação referente à situação 01 da Tabela 3.5.	34
Figura 3.2 - Resultados para simulação referente à situação 02 da Tabela 3.5.	35
Figura 3.3 - Resultados para simulação referente à situação 03 da Tabela 3.5.	36
Figura 3.4 - Resultados para simulação de polimerização de estireno em suspensão....	38
Figura 3.5- Resultados para simulação de polimerização de MMA em suspensão.	40
Figura 4.1 - Impelidor usado.	45
Figura 4.2 - Esquema simplificado do reator semi-contínuo.	46
Figura 4.3 - Aproximação por diferenças centrais.	54
Figura 5.1 - Visão da malha para um valor de X constante no teste de alimentação.	60
Figura 5.2 - Visão da malha para um valor de Z constante no teste de alimentação.....	60
Figura 5.3 - Visão da malha para um valor de Y constante no teste de alimentação.	60
Figura 5.4 - Campos estacionários de velocidades para o teste de alimentação.	61
Figura 5.5 - Campo de concentração do composto A (t=1,5seg).	62
Figura 5.6 - Campo de concentração do composto A (t=60seg).	62
Figura 5.7 - Campo de concentração do composto B (t=1,5seg).	63
Figura 5.8 - Campo de concentração do composto B (t=60seg).	63
Figura 5.9 - Visão da malha para um valor de Z constante no teste térmico.	64
Figura 5.10 - Visão da malha para um valor de Y constante no teste térmico.....	65
Figura 5.11 - Visão da malha para um valor de X constante no teste térmico.....	65
Figura 5.12 - Teste preliminar de troca de térmica vista ao longo da direção Z.	65
Figura 5.13 - Teste preliminar de troca de térmica vista para um valor constante de Y.66	
Figura 5.14 - Teste preliminar de troca de térmica vista para um valor constante de X.66	
Figura 5.15 - Visão da malha para um valor de Z constante no teste de reação.	67
Figura 5.16 - Visão da malha para um valor de Y constante no teste de reação.....	67
Figura 5.17 - Visão da malha para um valor de X constante no teste de reação.....	67

Figura 5.18 - Campo de concentração de polímeros no teste de reação.....	69
Figura 5.19 - Campo de concentração de monômero no teste de reação.	69
Figura 5.20 - Campo de temperatura no teste de reação.	69
Figura 5.21 - Variação da velocidade radial com diferentes refinis na direção radial. .	73
Figura 5.22 - Variação da velocidade axial com diferentes refinis na direção axial.....	73
Figura 5.23 - Variação da velocidade axial com diferentes refinis na direção angular. 74	
Figura 5.24 - Malha referente a uma posição axial fixa do reator.....	74
Figura 5.25 - Malha referente a posição angular fixa do reator.	75
Figura 5.26 - Campo de velocidades para agitação de água em reator em batelada.	76
Figura 5.27 - Ampliação da Figura 5.26.....	76
Figura 5.28 - Visão superior do campo de velocidades.....	77
Figura 5.29 - Concentração de monômero no reator em batelada.....	78
Figura 5.30 - Concentração de catalisador no reator em batelada.....	80
Figura 5.31 - Concentração de polímero no reator em batelada.....	80
Figura 5.32 - Temperatura no reator em batelada.	82
Figura 5.33 - Resíduos locais no reator batelada.....	84
Figura 5.34 - Campo estacionário de velocidade para agitação em sistema contínuo. ..	86
Figura 5.35 - Ampliação da Figura 5.33.....	87
Figura 5.36 - Ampliação de campo de velocidade para saída em sistema contínuo.	87
Figura 5.37 - Visão superior do campo de velocidades em sistema contínuo.....	87
Figura 5.38 - Concentração de monômero no reator contínuo	89
Figura 5.39 - Concentração de catalisador no reator contínuo	90
Figura 5.40 - Concentração de polímero no reator contínuo.....	91
Figura 5.41 - Perfil de temperatura no reator contínuo	92
Figura 5.42 - Resíduos locais no reator contínuo	94
Figura 5.43 - Concentração de monômero no reator contínuo B	97
Figura 5.44 - Concentração de catalisador no reator contínuo B	98
Figura 5.45 - Concentração de polímero no reator contínuo B	99
Figura 5.46 - Perfil de temperatura no reator contínuo B.....	100
Figura 5.47 - Taxa de dissipação de energia turbulenta no reator em batelada.....	104
Figura 5.48 - Ampliação da Figura 5.45.....	105
Figura 5.49 - Taxa de dissipação de energia turbulenta no reator contínuo.....	105
Figura 5.50 - Ampliação da Figura 5.47.....	106

Figura A.1 - Concentração de monômero no reator batelada.....	110
Figura A.2 - Concentração de catalisador no reator batelada.....	111
Figura A.3 - Concentração de polímero no reator batelada.....	111
Figura A.4 - Temperatura no no reator batelada	112
Figura A.5 - Concentração de monômero no reator contínuo	113
Figura A.6 - Concentração de catalisador no reator contínuo	114
Figura A.7 - Concentração de polímero no reator contínuo	114
Figura A.8 - Perfil de temperatura no reator contínuo	115
Figura A.9 - Concentração de monômero no no reator contínuo B	116
Figura A.10 - Concentração de catalisador no reator contínuo B	117
Figura A.11 - Concentração de polímero no reator contínuo B	118
Figura A.12 - Perfil de temperatura no reator contínuo B.....	119

NOMENCLATURA

Símbolos

Romanos	Descrição	Unidades
A	Amplitude	adimensional
C_1	constante	adimensional
C_2	constante	adimensional
C_a	concentração do monômero	kg/m ³
C_c	concentração do catalisador	kg/m ³
C_μ	constante	adimensional
C_p	calor específico do material	cal/g.K
Cat	catalisador	
Cat^*	catalisador desativado	
D	diâmetro interno do reator	m
D_a	diâmetro do agitador	m
D_t	diâmetro externo do reator	m
D	difusividade molecular do monômero	cm ² /s
D_d	diâmetro dos dutos	m
f	fator de eficiência	adimensional
f_1	função de amortecimento	adimensional
f_2	função de amortecimento	adimensional
f_μ	função de amortecimento	adimensional
g_p	fator de efeito gel associado a propagação	adimensional
g_t	fator de efeito gel associado a terminação	adimensional

H_p	altura das pás	m
H_t	altura total do reator	m
H_s	altura da tampa	m
H_a	altura do agitador	m
H_d	altura dos dutos	m
I	iniciador	
K	constante cinética global	s^{-1}
k	difusividade térmica do material	cal/cm.s.K
k_1	constante de velocidade da reação	$m^3/kg.s$
k_d	constante cinética de decomposição de iniciador	1/s
k_p	constante cinética de propagação	L/mol.s
k_{tc}	constante cinética de terminação por combinação	L/mol.s
k_{td}	constante cinética de terminação por decomposição	L/mol.s
k_t'	constante cinética de terminação do efeito gel	L/mol.s
k_{th}	constante cinética de iniciação espontânea	$L^2/mol^2.s$
L_e	comprimento de entrada	m
M	monômero	
M_w	massa molar média do polímero	kg/kmol
\bar{n}	número médio de radicais por partícula	
N_p	número de partículas do polímero amulsificadas	
p	pressão	Pa.s
P	polímero	
\overline{PM}	massa molar do monômero	kg/kmol
r	direção radial	m

R^\bullet	radical	adimensional
R	raio da partícula	m
Re	número de Reynolds	adimensional
Re_c	Reynolds da célula	adimensional
Re_t	Reynolds turbulento	adimensional
Re_y	Reynolds turbulento	adimensional
R_{Pol}	taxa de polimerização	kg/m ³ .s
R^\bullet	radical livre	
S^ϕ	termo de geração	
t	tempo	s
τ_T	constante de tempo térmica	s
τ_M	constante de tempo mássica	s
T	temperatura	K
T_o	temperatura inicial	K
U	velocidade na direção do escoamento	m/s
u_τ	velocidade de atrito	m/s
\mathbf{v}	vetor velocidade	m/s
v	velocidade	m/s
v_{med}	velocidade média	m/s
v'	flutuação de velocidade	m/s
v_f	volume livre	L/g
v_i	fração volumétrica do componente i no meio	L/g
vol	volume do meio reacional	L
w_m	fração mássica de monômero	adimensional

w_p	fração mássica de polímero	adimensional
w_s	fração mássica de solvente	adimensional
x	conversão	adimensional
X	agente de transferência de cadeia	
y	distância à parede	m
y^+	coordenada de parede	adimensional
z	direção axial	m

Gregos	Descrição	Unidades
Δp	variação de pressão	Pa
Δx	comprimento da célula na direção do escoamento	m
ΔE_p	energia de ativação de propagação	cal/mol.K
ΔE_d	energia de ativação de dissociação	cal/mol.K
ΔH	entalpia	J/kg
ε	taxa de dissipação de energia turbulenta	m ² /s ³
ϕ	quantidade transportada	
ϕ'	flutuação da quantidade transportada	
Γ^ϕ	coeficiente de difusão	kg/m.s
λ	constante do modelo cinético	adimensional
κ	energia cinética turbulenta	m ² /s ²
μ	viscosidade dinâmica	kg/m.s
μ_t	viscosidade turbulenta	kg/m.s
ν	viscosidade cinemática	m ² /s
ρ	densidade do fluido	kg/m ³

ρ_m	densidade do monômero	kg/m ³
ρ_p	densidade do polímero	kg/m ³
ρ_s	densidade do solvente	kg/m ³
σ_ε	constante	
σ_k	constante	
τ	tensão cisalhante na parede	kg/m.s ²
T_t	tensão de Reynolds	kg/m.s ²
ω	frequência de oscilação	

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Contexto

Com o passar dos anos, a utilização de materiais poliméricos vem aumentando de forma continuada, devido à geração de novos materiais poliméricos, mais baratos e com propriedades melhoradas, adequados para a substituição de outros materiais tradicionais. Ferro, aço, vidro, papel, cerâmicas, assim como outros materiais vêm sendo substituídos continuamente por materiais poliméricos. Eletrodomésticos seguem essa mesma tendência, assim como os equipamentos usados em praticamente todos os lares, hospitais, indústrias, fábricas e meios de transportes (Padilha, 1999). Por isso, não chega a surpreender o fato de que carros novos contenham maior porcentagem de polímeros do que de ligas metálicas (Hemais, 2003).

“Assim como a pré-história conheceu as idades da pedra, do bronze e do ferro, o século XX marcou o início da idade do plástico”.

Segundo Souza (2001), essas foram as palavras iniciais da palestra de Wolfgang Sutterlin, presidente do Comitê de Planejamento da K 2001, cujo objetivo foi destacar o rápido desenvolvimento dos plásticos na última década do século XX. Motivado sempre pelo desafio de desenvolver novas aplicações em substituição a materiais convencionais (metais, vidro, papel), a sociedade elevou dezenas de resinas e compostos à categoria de materiais nobres, de ampla aplicação em funções extremamente delicadas e precisas. Por essa razão, novos estudos são bem vindos nessa área relativamente nova, ainda sujeita a muitas descobertas e revoluções.

1.2. Problema

Devido à ausência de equipamentos sofisticados que auxiliassem os cálculos necessários para a realização das complexas tarefas da química e da engenharia, foram

propostas inúmeras soluções simplificadas no passado, para que dessa forma fossem sanados problemas práticos e industriais relevantes. Essa postura necessária muitas vezes forçou a criação de um universo muito simplificado na área da engenharia química. A questão que se põe em muitos casos é como essas aproximações interferem na compreensão dos diferentes processos e até que ponto essas aproximações podem ser consideradas realmente representativas da operação. Quanto mais complexo o ambiente reacional, mais questionadas podem ser as teorias desenvolvidas no passado.

Quando se trata o problema da polimerização em tanques de mistura, admite-se quase sempre uma temperatura uniforme e constante no vaso de reação. Desprezam-se assim as inevitáveis variações de temperatura ao longo do reator, admitindo-se que essas flutuações não interferem no processo de polimerização. Contudo, sabe-se que nesses sistemas pequenas perturbações podem exercer uma notável influência sobre o comportamento da reação e do processo (Pinto e Ray, 1995). Portanto parece relevante entender se essas aproximações são mesmo válidas em condições normais de operação.

Uma partícula suspensa no interior de um reator de polimerização heterogênea percorre uma trajetória na qual pode ser exposta a variações de temperatura consideráveis. Nas proximidades da parede do reator as temperaturas são mais baixas, enquanto as temperaturas são mais elevadas no interior do reator. Compreender como essa partícula responde a tais variações pode revelar se a hipótese de uniformidade dos campos de temperatura é mesmo razoável.

Tão relevante e importante quanto investigar as possíveis influências oriundas de variações de temperatura sobre o andamento da reação é a investigação sobre as possíveis influências resultantes de variações de concentração durante o processo reacional. Essa investigação pode ser particularmente importante quando há injeções de monômero e de catalisador ao longo da reação, dadas as altas reatividades desses compostos e a alta exotermicidade de reação. Sendo assim, parece também relevante compreender a qualidade da hipótese usual de uniformidade dos campos de concentração no interior do reator.

1.3. Motivação

A utilização de muitas aproximações nos modelos de processo impede que se tenha certeza se um desvio de predições é devido ao modelo ou a algum problema na alimentação dos dados. A validação dessas aproximações pode permitir a criação de uma ferramenta que permita analisar de modo mais confiável os resultados de processo. Isso é particularmente verdadeiro nos reatores de polimerização em tanques de mistura. Investigar o comportamento das partículas suspensas no interior do reator, focando prioritariamente na história que cada partícula experimenta ao longo de sua trajetória, expostas a variações características de temperatura e de concentração, pode permitir a identificação da real influência que essas variações exercem sobre as propriedades do polímero gerado.

Esta investigação é motivada por estudos prévios do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ desenvolvidos por Freitas et al (2005), que mostram que a existência de pequenos volumes segregados no interior de reatores de polimerização de etileno em suspensão (lama) podem causar efeitos significativos sobre as propriedades finais dos materiais produzidos. Como observado por Freitas et al (2005), a formação de uma zona segregada de volume inferior a 1% ao redor do ponto de alimentação de catalisador pode provocar a desativação do catalisador e a redução das massas molares do polímero produzido. Esse efeito é devido à formação de um ponto quente nas regiões de alta concentração de catalisador. Portanto, o efeito de mistura pode ser fundamental para a interpretação do comportamento desses reatores. Além disso, há vários relatos de operações de unidades industriais que indicam a medição de temperaturas com diferenças de até 10°C no interior de um mesmo vaso de reação (Matos Neto, 2000). Sendo assim, o estudo dos efeitos causados pelas variações de temperatura e concentração no interior do reator sobre o desempenho do processo parece ser plenamente justificável.

1.4. Objetivo da Dissertação

Um dos objetivos fundamentais desse trabalho é avaliar o comportamento de uma partícula de polímero suspensa em um reator de polimerização do tipo tanque agitado, quando sujeita a variações de temperatura e concentração ao longo de sua trajetória. Procura-se compreender de que forma essas oscilações podem alterar as características cinéticas do processo das propriedades finais do produto gerado. Para atingir esse objetivo, diferentes casos característicos foram analisados, considerando que as partículas experimentam campos oscilatórios de temperatura e concentração ao longo do tempo. Em seguida, ferramentas de CFD foram usadas para caracterizar o desenvolvimento de campos de temperatura e concentração em vasos de mistura e os efeitos causados sobre a operação.

1.5. Apresentação do trabalho

Este primeiro capítulo desenvolve a motivação para realização desta investigação em uma área que demanda ainda muita pesquisa para seu completo entendimento. No Capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica, discutindo-se diversos aspectos relacionados a este trabalho. O capítulo é composto por uma revisão de estudos de polimerização e por uma revisão de estudos de CFD aplicados a reatores de polimerização tipo tanque agitado. No Capítulo III apresenta-se uma análise preliminar referente às constantes características de tempo térmicas e mássicas do processo de polimerização heterogênea. Apresente-se ainda uma investigação sobre os efeitos causados pelas variações de temperatura ao longo do reator em diferentes tipos característicos de polimerização. Isso permitiu identificar como a partícula é influenciada pela variação de temperatura ao longo de sua trajetória dentro do reator de mistura. No Capítulo IV são feitas simulações com o auxílio de ferramentas de CFD. Apresenta-se o programa utilizado, assim como o modelo adotado. Finalmente, no Capítulo V são exibidos os resultados obtidos em uma geometria de testes preliminares e para a geometria de interesse. No Capítulo VI, são apresentadas as principais conclusões obtidas e são feitas sugestões para trabalhos futuros. Ao final, no Capítulo VII, são apresentadas as referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

UMA REVISÃO SOBRE POLIMERIZAÇÃO E TANQUES DE MISTURA

2.1. Introdução a Polímeros e aos Processos de Polimerização

Segundo a Norma ISO 1382 (1996), “Polímero é uma substância composta por moléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou de várias espécies de átomos ou de grupos de átomos ligados entre si, em quantidade suficiente para conferir um conjunto de propriedades que não variam de uma forma marcada por adição ou remoção de uma ou de algumas unidades constitutivas.”

Durante a Segunda Guerra Mundial, a falta de borracha natural e de seda motivou a realização de pesquisas para obtenção de materiais substitutos, resultando no desenvolvimento dos primeiros polímeros sintéticos (Canevarolo, 2004). Nesse contexto, um grande marco na história da indústria de plásticos foi a descoberta do processo de vulcanização da borracha natural em 1839 a partir do látex, um polímero natural que já era largamente empregado pela Goodyear (Snyder, 1995). Um outro grande passo foi a nitração da celulose, resultando na nitrocelulose, produto comercializado primeiramente por Hyatt, em 1870. Desse produto foi obtido o celulóide, alavancando a indústria cinematográfica (Utracki, 1995). Em 1865 foi descoberto o processo de acetilação da celulose, resultando em produtos comerciais de grande uso no início deste século, como fibras de nylon, celofane, entre outros. Entretanto, o primeiro polímero puramente sintético somente surgiu em 1907: resinas de fenol-formaldeído foram produzidas por Baekeland. Dentre elas, o primeiro polímero sintético de uso comercial foi o "Bakelite". Desde então, a indústria e o uso de polímeros não para de crescer (Wineman e Rajagopal, 2000).

As unidades básicas presentes em uma molécula de polímero podem se repetir por várias vezes. O número de repetição é definido como o Grau de Polimerização. À

medida que aumenta o grau de polimerização, melhoram as propriedades físicas do produto, de maneira que normalmente há interesse em produzir materiais de alta massa molar. Como os materiais poliméricos se apresentam como uma mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos, definem-se massas molares médias e graus de polimerização médios para a resina (Mano, 1995).

Segundo Odian (2003), os polímeros podem ser classificados como homopolímeros ou como copolímeros. Essa denominação é baseada na quantidade de tipos de meros constituintes do polímero. Quando existe somente um tipo de mero composto o polímero, ele é definido como um homopolímero. Quando o polímero é composto por mais de um mero, é definido como um copolímero. Copolímeros são produzidos para obter melhores desempenhos operacionais. As cadeias dos polímeros podem ainda conter ramificações, como mostrado nas Figuras 1.1, 1.2 e 1.3. As ramificações alteram as propriedades físicas, térmicas e reológicas do material final.

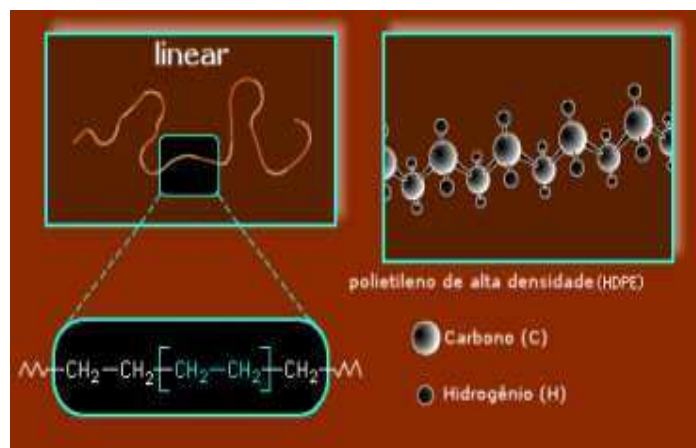


Figura 2.1 - Cadeia linear ou sem ramificação

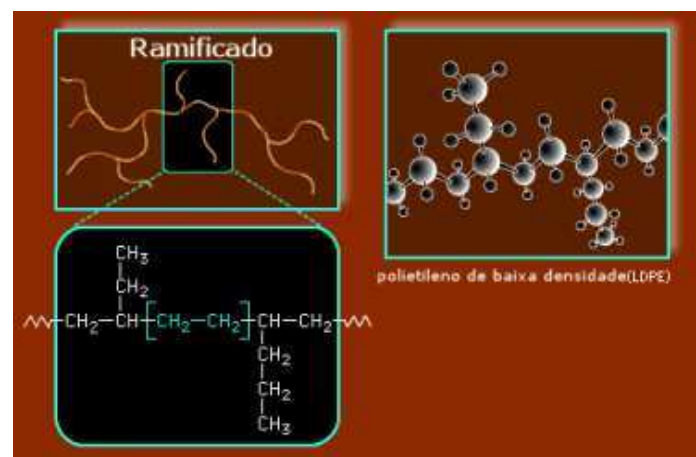


Figura 2.2 - Cadeia com ramificações.

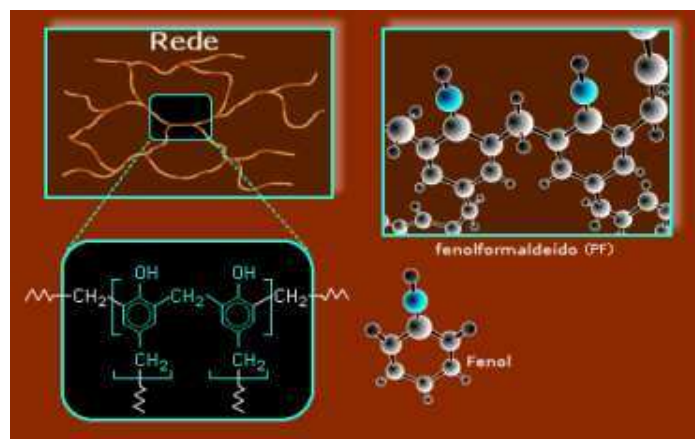


Figura 2.3 - Cadeia com ramificações cruzadas

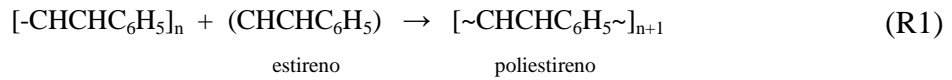
Segundo Odian (2003), as propriedades dos polímeros variam bastante com a massa molar, que por sua vez depende muito das condições de operação do processo de polimerização. A variação das propriedades é pouco significativa quando as massas molares atingem a ordem de grandeza de 10^5 g/mol. Com o aumento da massa molar ocorre aumento da viscosidade das soluções, da temperatura de amolecimento, da resistência ao impacto, da resistência à tração, e da capacidade de formar filmes. Por isso, as condições de operação precisam ser precisamente controladas, para que a massa molar correta para uma dada aplicação seja produzida.

2.2. Classificação dos Polímeros

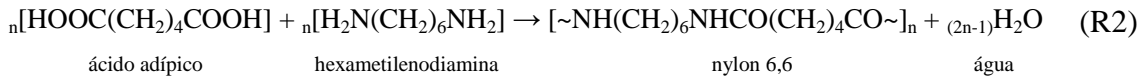
Os materiais poliméricos podem ser classificados em função das diferentes características dos mecanismos de reação, da estrutura da cadeia principal, da utilização industrial e do processo de obtenção (Flory, 1981; Mano, 1995; Odian, 2003). Essas classificações são apresentadas a seguir.

a) Mecanismo de reação

Os polímeros podem ser classificados em dois grandes grupos: os polímeros de poliadição e os polímeros de policondensação. Os polímeros de poliadição resultam de uma reação de adição, em que a cadeia cresce com a incorporação de um novo monômero de cada vez à cadeia polimérica. A Equação (R1) ilustra esse caso.



Os polímeros de policondensação resultam de uma reação em que ocorre a reação entre monômeros com diferentes grupos funcionais, ocorrendo geralmente uma eliminação de moléculas de menor massa molar. A equação (R2) abaixo ilustra esse caso:



No caso das policondensações, a cadeia polimérica pode ocorrer aos saltos, através de reação de cadeias funcionalizadas com elevados graus de polimerização.

b) Estrutura da cadeia principal

A depender da estrutura de cadeia principal, é possível classificar os materiais poliméricos de diferentes maneiras. Homopolímeros são estruturas formadas por apenas um tipo de monômero. Copolímeros são estruturas formadas por dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Copolímeros enxertados são estruturas em que a cadeia principal e as ramificações são formadas por diferentes tipos de monômeros. Copolímeros em bloco são estruturas formadas por longas seqüências de tipos diferentes de monômero. Copolímeros estrela, como o próprio nome sugere, são aqueles que apresentam muitas ramificações a partir de um núcleo central. Copolímeros alternados são aqueles que possuem em sua cadeia principal dois tipos de monômeros, que se intercalam de forma alternada.

c) Utilização Industrial

Fibras são materiais com elevada resistência à tração e elevada ductilidade. Essa característica permite que esses materiais apresentem elevada razão entre seu comprimento e seu diâmetro. Fibras resistem a variações expressivas de temperaturas sem apresentarem consideráveis alterações das propriedades mecânicas. Em geral, esses materiais possuem também pequena extensibilidade e alto módulo de elasticidade.

Elastômeros são materiais que têm como característica mais marcante a alta elasticidade a temperatura ambiente, sendo capazes de recuperarem grandes deformações de forma rápida. Considera-se um elastômero o material polimérico que, ao ser esticado por duas vezes em relação seu tamanho original em um período de um minuto, tem a capacidade de retornar a menos de uma vez e meia do seu tamanho original no minuto seguinte.

Plásticos são materiais que se apresentam sólidos a temperatura ambiente, mas que podem ser facilmente fundidos. Os plásticos podem ser termoplásticos ou termorrígidos, dependendo de reversibilidade do processo de fusão. Termoplásticos podem ser fundidos e moldados repetidas vezes, enquanto os termorrígidos só podem ser moldados e fundidos uma vez.

d) Processo de obtenção

Existem muitos processos distintos para produção de materiais poliméricos, embora sejam quatro os principais processos de polimerização empregados industrialmente. Esses processos são classificados como em massa e em solução, realizados em sistemas homogêneos, e ainda como em emulsão e em suspensão, realizados em sistemas heterogêneos (Mano, 1995). Os processos heterogêneos são empregados para a produção de partículas poliméricas, que facilitam a manipulação do material e o processo de polimerização (Dowding e Vicent, 2000).

Polimerização em massa é a técnica de polimerização mais simples. É também chamada de polimerização *bulk* e é empregada sem adição de solvente ou diluente. A técnica consiste em aquecer o monômero contido no reator ou molde, adicionando-se um agente que atua como iniciador da polimerização. Essas reações são conduzidas em reatores do tipo tanque agitado, encamisados para remoção de calor, pois a reação é fortemente exotérmica. Como a viscosidade cresce rapidamente, a transferência de calor fica dificultada conforme a reação avança, podendo haver superaquecimento na massa reacional. Uma forma de evitar esses problemas é conduzir a reação em reatores tubulares, com transporte mecânico por parafuso sem fim. A polimerização em massa

resulta em produto com larga distribuição de massas molares, uma vez que é difícil exercer o controle de temperatura e manter as condições da reação uniformes.

A principal vantagem desse processo é a possibilidade de moldagem direta a partir de monômeros, sem aplicação de pressão elevada. Na polimerização ocorre o fenômeno do efeito gel, em que as constantes cinéticas de reações diminuem. À medida que a reação avança a viscosidade do material aumenta, tornando a reação limitada por difusão.

A **Polimerização em solução** é a técnica de polimerização em que é utilizado um componente que atua como solvente dos reagentes. Nesse sistema, os problemas de transferência de calor são menores e o controle de temperatura é mais fácil. A aplicação da técnica de polimerização em solução pode ser restringida pela toxicidade e/ou inflamabilidade do solvente requerido. As reações são também mais lentas, pois a presença de um solvente promove uma redução de concentração do monômero. (Dowding e Vicent, 2000). As massas molares são também menores, por causa de menor concentração de monômero e de possível transferência de cadeia para o solvente. Na maior parte das vezes, é difícil remover o solvente, o que causa limitações no uso da técnica. Este tipo de polimerização é muito aplicado em policondensações e, em menor frequência, em poliadições. Quando o polímero formado em solução precipita, diz-se que a polimerização ocorre em leito de lama, ou que a polimerização ocorre em dispersão. Como exemplo dessas polimerizações, podem ser citados as produções de poli(ácido acrílico) e de poli(vinil pirrolidona).

Na **Polimerização em emulsão** o monômero é imiscível com o solvente (dispersante). Os monômeros são emulsionados em um meio dispersante contínuo (não-solvente), onde também está presente um iniciador. Adiciona-se também um sabão, com o objetivo de estabilizar a emulsão. É uma técnica muito usada em poliadições, gerando partículas poliméricas com tamanho médio na faixa de 10nm a 1µm. Na polimerização em emulsão, o iniciador adicionado à fase aquosa é capturado pelas micelas de sabão, onde a polimerização ocorre. O monômero é transferido das gotas emulsionadas para as micelas inchadas, funcionando como depósitos de reagentes.

A polimerização em emulsão é muito mais rápida que a polimerização em massa e a polimerização em solução. (Dowding e Vicent, 2000). Os produtos resultantes apresentam massas molares muito mais elevadas. As principais vantagens dessa técnica são o fácil controle de temperatura, que permite melhor controle da homogeneidade do produto, as elevadas conversões obtidas e a fácil agitação, devido ao fato de não haver aumento expressivo de viscosidade. O produto final é obtido na forma de látex, de maneira que as partículas poliméricas obtidas podem ser usadas diretamente ou separadas da emulsão. O uso de um maior número de aditivos utilizados torna mais complexa a purificação do produto, o que pode limitar a aplicabilidade do material.

Na **Polimerização em suspensão**, o monômero e o iniciador são imiscíveis como o meio dispersante (em geral é a água). Também é denominada de polimerização por pérolas, devido à forma esférica das pequenas partículas produzidas, com tamanhos médios na faixa de 10 μm e 1000 μm . O produto pode ser facilmente recuperado. O sistema de agitação é de extrema importância, sendo empregado para a dispersão do monômero e do iniciador e responsável pela morfologia final das partículas. Cada gota atua como um pequeno reator em massa independente, refrigerado pelo diluente (Mikos et al, 1986; Billmeyer, 1984; Mano, 1985; Biesenberger e Sebastian, 1983; Kalfas et al, 1993; Machado e Bolzan, 1998; Dowding e Vincent, 2000). Fatores como o tipo de monômero usado, a velocidade de agitação e o formato do reator influenciam diretamente o tamanho médio das partículas de polímero formadas. O controle da distribuição de tamanhos das partículas do produto final é complexo e constitui um problema tecnológico relevante.

A técnica de polimerização em suspensão procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa, ao mesmo tempo que procura eliminar algumas de suas desvantagens. A facilidade de remoção de calor e do controle de temperatura, o baixo custo de separação (se comparada com à polimerização em emulsão), assim como os baixos níveis de impureza (se comparada com à técnica de emulsão) e a baixa viscosidade da fase dispersa são as principais vantagens dessa técnica. Algumas desvantagens são a menor produtividade, a possibilidade de parte do polímero obtido permanecer grudado na parede do reator e ou agitador, a dificuldade de estabelecer um processo operado de forma contínua e a dificuldade de produzir copolímeros homogêneos durante o processo de batelada (Pinto et al, 2007).

2.3. Reatores de Polimerização

A agitação do sistema de reação é de extrema importância para dispersão do monômero e do iniciador em sistemas heterogêneos de polimerização. Os reatores mais usados para conduzir essas polimerizações são os reatores do tipo Tanque Agitado, operando em batelada ou de forma contínua. Uma das vantagens dos reatores do tipo tanque agitado é a grande flexibilidade de operação, além da fácil manutenção e limpeza. Nos sistemas contínuos desenvolve-se uma distribuição de tempo de residência da partícula dentro do reator, o que pode levar ao aparecimento de heterogeneidades do produto final (Freitas et al, 2005; Fogler, 2002).

2.4. A Cinética da Reação de Polimerização

As reações heterogêneas de polimerização ocorrem quase sempre por intermédio de radicais livres (Kalfas et al, 1993). De acordo com esse mecanismo, as etapas são descritas a seguir (Lenzi et al, 2004; Flory, 1981; Mano, 1995; Odian, 2003).

Iniciação

Durante a etapa de iniciação ocorre a decomposição do iniciador I , formando radicais livres R^\bullet . Os centros ativos formados podem reagir com moléculas de monômero M , iniciando a polimerização. A decomposição do iniciador pode ser promovida por incidência de luz ultravioleta, por radiações gama, por agentes químicos que atuem como um ativador ou pelo uso de temperatura. Em uma polimerização iniciada termicamente, as equações que representam a cinética da etapa de iniciação são definidas na forma:



Propagação

Moléculas de monômero são adicionadas sequencialmente à cadeia do radical formado na etapa de iniciação, promovendo a propagação da cadeia. Durante essa etapa ocorre o crescimento da molécula. O radical em crescimento tem reatividade independente do tamanho, embora a reatividade dependa da natureza dos monômeros adicionados (Billmeyer, 1984). A equação representativa da etapa de propagação é:



Transferência para o monômero

A reatividade de um radical pode ser transferida para outras espécies através da transferência de um átomo para o radical em crescimento (Flory, 1981). Essas reações são usadas para controlar a massa molar do produto final. De forma geral, a reação de transferência de cadeia pode ser representada na forma:



onde X é uma espécie capaz de transferir um átomo para o radical em crescimento.

Terminação

Dois radicais em crescimento podem reagir entre si, destruindo os centros ativos, formando uma terminação por combinação ou uma terminação por desproporcionamento. Essas reações podem ser representadas na forma:



2.5. Efeitos da agitação em sistemas dispersos líquido/líquido

Uma polimerização heterogênea é iniciada com a dispersão do monômero orgânico na fase aquosa, que é promovida pela ação da agitação e adição de agentes de suspensão para estabilizar as gotas no sistema. As gotas formadas estão sujeitas à quebra e à coalescência, de maneira que as dispersões apresentam características dinâmicas. O tamanho médio das gotas depende da escala de turbulência. Vários trabalhos admitem que a distribuição de tamanhos de partículas independe da cinética de polimerização, o que vem sendo sistematicamente negado por dados experimentais (Machado et al, 2000). As distribuições de tamanhos de partículas obtidas ao final do processo dependem das taxas de quebra e coalescência das partículas que difundem do campo de dissipação de energia turbulenta no vaso de agitação.

Como as polimerizações heterogêneas são conduzidas em meio aquoso, as viscosidades são semelhantes à viscosidade da água. Sendo assim, agitadores padrões que podem ser usados para suprir a agitação necessária são os com impelidores do tipo turbina (Joaquim Jr et al, 2007).

Os **impelidores do tipo naval** são impelidores de fluxo axial, que apresentam boa eficiência em termos de fluxo de massa por unidade de potência. São utilizados em processos em que o bombeamento (volume escoado por área do impelidor por unidade de tempo) é o fator mais importante (Joaquim Jr et al, 2007). O impelidor naval é ilustrado na Figura 2.4.



Figura 2.4 - Impelidor do tipo naval.

Os **impelidores do tipo pás** são impelidores que geram componentes radiais e tangenciais de velocidade, sendo possível o aparecimento de um movimento axial proporcional à inclinação das pás. São indicados principalmente para a agitação de

suspensões de sólidos (Joaquim Jr et al, 2007). A Figura 2.5 ilustra um impelidor do tipo pás.



Figura 2.5 - Impelidor do tipo pás.

Os **impelidores do tipo turbina** geram componentes tangenciais e radiais de velocidade, sendo bastante utilizados em processos que necessitam de altas turbulência e tensões de cisalhamento, como nos casos dos processos que visam à transferência de massa entre fases distintas (Joaquim Jr et al, 2007). O impelidor do tipo turbina é ilustrado na Figura 2.6.



Figura 2.6 - Impelidor do tipo turbina.

Durante o processo de polimerização, o motor do agitador fornece a força que movimentam o impelidor. Essa energia é transferida para o fluido dentro do tanque. Formam-se os vórtices, sendo a energia transferida dos grandes vórtices para os pequenos vórtices. Finalmente a energia é dissipada na forma de calor (Abrunhosa, 2003).

Segundo Arai (1981) a região próxima ao impelidor apresenta altas taxas de dissipação de energia turbulenta. Nesse local, o quebramento das gotas ocorre de forma

intensa. Segundo Tanaka (1985), tamanhos médios de partículas são maiores na região de circulação do reator do que na região do impelidor. Quanto maior a intensidade da agitação, maior essa diferença e menor o tamanho médio das partículas. Os dados experimentais obtidos indicam que ocorre a quebra das partículas nas áreas próximas ao impelidor e coalescência na região de circulação. Vários estudos corroboram esses resultados (Chatzi e Kiparissides, 1992; Sovová e Procházka, 1981; Kalfas et al, 1993).

A teoria clássica desenvolvida a partir dos trabalhos de Shinnar (1961) admite que existem um diâmetro máximo $d_{\text{máx}}$ e um diâmetro mínimo d_{min} das gotas, de maneira que acima do diâmetro máximo não existem gotas estáveis devido ao quebramento e que abaixo do diâmetro mínimo não existem gotas estáveis devido à coalescência. Considerando a energia cinética das oscilações de uma gota submetida a um campo turbulento, torna-se possível definir a existência de um diâmetro máximo de estabilidade. O fenômeno de quebra pode ocorrer enquanto o comprimento característico da escala turbulenta é menor que o diâmetro da gota. O tamanho mínimo de estabilidade para coalescência depende muito das características superficiais de partículas e do filme líquido que deve ser vencido para que a coalescência ocorra.

Com relação à fração volumétrica da fase dispersa, resultados experimentais mostram que o aumento na fração volumétrica causa alargamento de distribuição de tamanhos e deslocamento para tamanhos maiores, já que aumenta a possibilidade de haver colisões entre gotas, aumentando a ocorrência do fenômeno de coalescência (Zerfa e Brooks, 1996).

É importante salientar que, embora existam diversos estudos envolvendo a modelagem matemática dos fenômenos de quebramento e coalescência em sistemas de polimerização, as teorias existentes são deficientes e ainda não permitem uma descrição do sistema completamente preditiva (Kiparissides e Morris, 1996).

2.6. Uso de Computational Fluid Dynamics - CFD

A Fluidodinâmica Computacional (Computational Fluid Dynamics - CFD) é a denominação conferida ao grupo de técnicas matemáticas, numéricas e computacionais usadas para obter, visualizar e interpretar soluções computacionais para as equações de conservação, de grandezas físicas de interesse em um dado escoamento (Fontes e Guimarães (2005).

Sharratt (1990) efetuou uma revisão abrangente sobre o uso de ferramentas de CFD para predição de desempenho de processos industriais. Segundo Mathews et al (1998), o uso de CFD no ambiente industrial apresenta a vantagem de permitir uma rápida análise de novas condições de processos (comparando-se com o tempo necessário para introduzir modificações no processo) e a redução de riscos em projetos inovadores, assim como a possibilidade de uso eficiente de energia e baixo custo de execução de projeto.

Hamill (1998) revisou as principais evoluções relacionadas às técnicas de CFD, identificando que os pré-processadores estavam mais eficientes, que as técnicas de resolução estavam mais avançadas, que a facilidade de uso das ferramentas de CFD era crescente e que os tempos necessários para obter respostas computacionais eram cada vez menores. O autor também observou que o uso de CFD se apresenta cada vez mais presente no quadro de análises e projetos de empresas de engenharia, permitindo a análise preditiva de desempenho de processos e equipamentos.

Gosman (1998) também realizou uma extensa revisão das evoluções observadas no emprego e no desenvolvimento de ferramentas de fluidodinâmica computacional, ressaltando o uso de CFD para simulação de equipamentos industriais. O autor enfatizou que a combinação de fatores computacionais (evolução do *hardware* e *software*) permite prever que a técnica de CFD será usada cada vez mais frequentemente para realização de projetos de equipamentos e estudos de *troubleshooting* de processo.

2.7. Uso de CFD em Tanques de Mistura

A técnica de CFD vem sendo empregada para análise de tanques de mistura desde a década de 70. O estudo de Souza e Pike (1972) foi pioneiro no uso de CFD para análise de desempenho de tanques de mistura. Por meio de análises numéricas baseadas em observação experimental, foi feita a análise de escoamento no interior de um tanque de mistura com uma linha de descarga.

Harvey e Greaves (1982) foram os que primeiro fizeram uma detalhada descrição do escoamento no interior de um tanque agitado, utilizando o modelo de turbulência κ - ϵ . Admitiram, no entanto, que a turbulência na região do impelidor poderia ser desprezada, fato que foi contestado oito anos mais tarde pelos estudos de Ranade e Joshi (1990). Foi então mostrado que a modelagem do processo de mistura na região de impelidor é fundamental para a compreensão de todo o vaso de mistura.

Hockey et al (1989), mostraram que as características não Newtonianas do fluido influenciam significativamente o perfil do escoamento gerado pelos impelidores. Por isso, os impelidores apresentam desempenho inferior, quando o fluido de processo apresenta características não Newtonianas.

Ranade (1997) desenvolveu um eficiente modelo em CFD para descrever o escoamento imposto por uma turbina rotativa em tanques de agitação. Mishra e Joshi (1991) mostraram que os perfis de escoamento podem variar muito com o uso de diferentes tipos de impelidores. Kresta e Philip (1993) observaram o mesmo para diferentes tipos de impelidores de fluxo axial.

Sahu et al. (1995, 1998, 1999) analisaram a influência de diferentes esquemas numéricos (*upwind*, *hybrid* e *power-law*), fatores de relaxação e condições iniciais sobre os efeitos da mistura. Diferentes geometrias de agitadores foram analisadas em seus estudos a respeito de hidrodinâmica em tanques de mistura, propondo algumas modificações no modelo de turbulência padrão κ - ϵ que resultaram em melhorias da capacidade de previsão dos modelos de CFD usados.

O trabalho de Abidi e Bertrand (1994) estudou o fenômeno de mistura em tanques agitados por impelidor do tipo pás e o impelidor com duas lâminas. Obteve padrões de escoamento que apresentaram boa concordância com dados experimentais.

Ciofalo et al (1996) estudou o comportamento hidrodinâmico do fluido no interior de tanques de mistura, operados em regime turbulento, sem a presença de chicanas. Campos de velocidade, de turbulência e de consumo de energia, obtidos por simulação computacional por meio de ferramentas de CFD, foram comparados a dados experimentais e a dados publicados na literatura, mostrando a boa capacidade preditiva dos modelos.

Estudos realizados por Peixoto et al (2000) aplicaram técnicas de CFD para descrever os gradientes de temperatura em tanques encamisados. Foi mostrado que existe uma relação entre as trocas de energia térmica e mecânica e o nível de agitação do fluido do sistema.

Brucato et al (2000) estudou a interação existente entre as reações químicas e o comportamento hidrodinâmico em reator do tipo tanque agitado. As reações estudadas, basicamente de caráter inorgânico, foram descritas de forma satisfatória usando apenas efeitos de macromistura. Este resultado, por não considerar efeitos de micromistura, admite que o sistema é perfeitamente misturado localmente.

Sommerfield e Decker (2004) revisaram trabalhos de fluidodinâmica computacional em vasos de agitação com diferentes formas, complexidades e sistemas, envolvendo sistemas monofásicos e bifásicos. Foram discutidos aspectos relacionados ao acoplamento dos balanços populacionais com os cálculos hidrodinâmicos, através da modelagem dos fenômenos de quebra e coalescência.

Dakshinamoorthy et al. (2004) estudaram a hidrodinâmica de sistemas reativos, avaliando o efeito da adição de inibidores, catalisadores e contaminantes em vasos de agitação. Constataram que os modelos computacionais gerados para a representação desses vasos permitiram a predição adequada de dados experimentais disponíveis.

Jaworski et al. (1993) utilizaram a técnica de Anemometria a laser (LDA, *Laser Doppler Anemometry*) para avaliar perfis de velocidade em tanques agitados, avaliando o desempenho de um impelidor tipo turbina (Rushton) operando em regime laminar. Este impelidor foi analisado em regime turbulento por Yianneskis e Whitelaw (1993).

Ismailov et al. (1997) estudaram reatores tanques agitados contendo chicanas, operando em regime turbulento e empregando um impelidor de baixo atrito. Os dados computacionais foram obtidos com o uso de CFD, empregando o modelo κ - ϵ , e comparados com os resultados experimentais obtidos por meio do uso de técnicas de LDA. As semelhanças foram satisfatórias.

Schäfer et al. (1998) estudaram a geração e a natureza dos vórtices existentes nas proximidades das lâminas do impelidor (no caso, pás inclinadas a 45°). Foi mostrado que a formação dos vórtices é o principal mecanismo responsável pelo fenômeno de mistura. Resultados experimentais obtidos com a técnica LDA foram utilizados para comparação com resultados computacionais originários do uso de CFD, demonstrando-se a boa capacidade preditiva da simulação.

Lee e Yianneskis (1998) estudaram a estrutura do escoamento em um reator tipo tanque agitado com um impelidor do tipo turbina *Rushton*, operando em regime turbulento de escoamento. Os estudos computacionais foram comparados a dados experimentais obtidos com a técnica de LDA. Foram estimadas as taxas de dissipação de energia turbulenta, mostrando-se que os níveis mais elevados de dissipação ocorriam nas áreas mais próximas ao impelidor, ocorrendo diminuição apreciável dessas taxas nas regiões mais afastadas.

Sheng et al. (1998) empregaram métodos de CFD para estudar o escoamento em tanques agitados, utilizando resultados experimentais obtidos através de técnicas de velocimetria de imagem (PIV, *Particle Image Velocimetry*). Os resultados obtidos com a técnica de PIV permitiram a obtenção da energia cinética turbulenta, dos campos de velocidade, das tensões de Reynolds e das taxas de dissipação viscosas. As similaridades foram quantificadas através da comparação entre os resultados obtidos por simulação e por PIV.

Patwardhan e Joshi (1999) estudaram a relação existente entre a eficiência da mistura e os diferentes padrões de escoamento do sistema. Foram avaliados 40 impelidores do tipo axial, com diferentes inclinações e larguras das pás, diâmetros do impelidor e direções de bombeamento. Os padrões experimentais de escoamento foram obtidos com a técnica de LDA e comparados com as respostas obtidas pelo uso de fluidodinâmica computacional, com ótima concordância.

Lamberto et al. (1999) estudaram a estrutura do escoamento em tanque agitado sem chicanas, operando em regime laminar e usando impelidor de seis lâminas do tipo *Rushton*. Os resultados numéricos foram comparados a dados obtidos experimentalmente com o uso da técnica de PIV. Foram observadas duas regiões de escoamento secundário, para cima e para abaixo do impelidor. Foi possível relacionar a capacidade de bombeamento do impelidor com a velocidade do impelidor.

Blackburn et al. (2000) desenvolveram um modelo para descrever os escoamentos em tanque de mistura com impelidores axiais operando em regime turbulento. O método proposto tornou a simulação mais eficiente em relação ao esforço e tempo computacional, quando comparada a resultados obtidos com outros modelos que detalham a região próxima ao impelidor. Com ajuda da aplicação da técnica de LDA, os resultados computacionais foram comparados a dados experimentais, tendo os resultados desta comparação sido excelentes.

Aubin et al. (2004) estudaram a influência da modelagem do escoamento do fluido em tanques de mistura através de ferramenta CFD. Esse trabalho questiona a influência de modelos aproximados e a influência do modelo de turbulência sobre o esquema numérico usado nas simulações.

Kumaresan et al. (2005) e Kumaresan e Joshi (2006) estudaram os efeitos internos do escoamento e mistura em tanques agitados e avaliaram a influência do formato do impelidor sobre os padrões de escoamento do fluido e do consequente efeito de mistura em tanques agitados.

2.8. Uso do CFD em Sistemas de Polimerização

Atiqullah e Nauman (1990) mostraram que poucos trabalhos estudaram processos de polimerização em tanques agitados com o uso de CFD. Mais importante, nos poucos estudos existentes há mais especulação do que observação. O cenário não mudou muito de lá para cá. Ao longo dos últimos anos, apenas os estudos de Maggioris (1998) e de Alexopoulos et al (2002) podem ser relacionados a estudos de CFD envolvendo polimerizações em tanques de mistura. Em ambos os casos, os estudos foram direcionados para a predição das distribuições de tamanhos de partículas em polimerizações em suspensão. E estudos de McKenna e Erikson (2004) estudaram os fenômenos de transferência de calor e massa em partículas de catalisador usadas para a polimerização de olefinas, mas consideraram apenas sistemas em que o monômero é alimentado na forma gasosa.

Cherbanski et al. (2007) empregaram ferramentas de CFD para entender aspectos de segurança em reatores de polimerização do tipo tanque contínuo. Em nenhum dos poucos trabalhos publicados é feita uma análise dos efeitos que os campos de temperatura e concentração que se estabelecem em tanques agitados podem exercer sobre o desempenho cinético do sistema e a qualidade do produto final obtido.

Outros trabalhos que utilizam CFD na área de polimerização estão relacionados à avaliação de desempenho dos reatores tubulares. Hoefsloot et al. (2001) investigaram a influência da misturação sobre a distribuição de massas molares durante a degradação do polipropileno na presença de misturadores estáticos. Ekambara et al. (2006) simularam um reator tubular não catalítico, operando em regime turbulento, com reações homogêneas. Serra et al. (2007) modelaram a polimerização de estireno via radicais livres em micro-reatores tubulares. Mas recentemente, Guidolini (2009) usou ferramentas de CFD para avaliar a influência de misturadores estáticos sobre a operação de reatores tubulares de polimerização em soluções.

2.9. Análise crítica

Muitos são os trabalhos relacionados ao uso de CFD em reatores do tipo tanque agitado, principalmente no que diz respeito à compreensão dos padrões de escoamento que se desenvolvem nesses vasos. Entretanto, poucos são os trabalhos que abordam sistemas de polimerização em reatores do tipo tanque agitado. Dentre os poucos trabalhos, existentes alguns direcionam os estudos para a análise mais envolvente do cálculo das distribuições de tamanho de partículas em sistemas heterogêneos de polimerização em suspensão. Em nenhum dos poucos trabalhos publicados é feita uma análise dos efeitos que os campos de temperatura e concentração que se estabelecem em tanques agitados podem exercer sobre o desempenho cinético do sistema e a qualidade do produto final obtido.

Esse trabalho se propõe a analisar a influência das variações de temperatura e de concentração ao longo de um reator tipo tanque de agitação em sistemas heterogêneos de polimerização, utilizando para isso ferramentas de modelagem clássica e de CFD. O principal objetivo é compreender a possível influência das variações de temperatura e de concentração sobre o desempenho cinético de sistemas heterogêneos de polimerização.

CAPÍTULO III

ANÁLISE PRELIMINAR

Para entender um sistema heterogêneo de polimerização, é conveniente em primeiro lugar compreender como uma partícula suspensa em um meio fluido troca calor e massa com o meio que a circunda. Admitindo-se a morfologia esférica, a seguinte equação clássica e respectivas condições de contorno podem ser usadas para representar as taxas de massa no sistema:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) - K \cdot C \quad (3.01)$$

$$\text{CCI} \quad C(0, \xi) = C_0 \quad (3.02)$$

$$\text{CC1} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.03)$$

$$\text{CC2a} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad (3.04)$$

$$\text{CC2b} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = h \cdot [K_T \cdot C_b - C|_{l=R}] \quad (3.05)$$

onde c é a concentração de um reagente, t é o tempo, D é o coeficiente de difusão, r representa a posição radial na partícula e K é uma constante cinética de reação (admitida de primeira ordem, por simplicidade de análise). É importante salientar que a condição de contorno CC2a representa a ausência de trocas de massa entre o meio e a partícula (como na polimerização em suspensão), enquanto a condição de contorno CC2b representa uma condição de contorno em que o monômero é transferido do meio para a partícula a medida que a reação avança (como na polimerização em emulsão e por coordenação Ziegler-Natta).

Adimensionalizando os termos da equação na forma.

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (3.06)$$

$$\tau = \frac{t.D}{R^2} \quad (3.07)$$

$$X = \frac{C}{C_0} \quad (3.08)$$

Chega-se a:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{1}{\xi^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \cdot \frac{\partial X}{\partial \xi} \right) - \left(\frac{K.R^2}{D} \right) \cdot X \quad (3.09)$$

$$\text{CCI} \quad X(0, \xi) = 1 \quad (3.10)$$

$$\text{CC1} \quad \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (3.11)$$

$$\text{CC2a} \quad \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = 0 \quad (3.12)$$

$$\text{CC2b} \quad \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} = Sh \cdot [K_T - X]_{\xi=1} \quad (3.13)$$

É importante observar que o termo fonte da reação é sempre muito pequeno. Como o termo cinético K tem uma ordem de grandeza de 10^{-3} a 10^{-4} s^{-1} , o coeficiente de difusão D , tem uma ordem de grandeza de $10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ e o termo R^2 , no pior dos casos, tem uma ordem de grandeza em torno de 10^{-4} mm , o termo fonte do problema tem ordem de grandeza máxima de 10^{-1} , que realmente é muito pequeno. Portanto, a não ser que a simulação trate de sistemas Ziegler-Natt de alta atividade (K elevado) em estágios avançados de polimerização (R elevado), pode-se dizer com segurança que os termos de reação influenciam muito pouco o comportamento dinâmico do sistema e os perfis estacionários de concentração que se estabelecem na partícula.

Com relação ao tempo adimensional τ , é importante observar que o tempo de circulação varia de cerca de 1 s (admitindo-se que a velocidade de agitação é da ordem de 100 rpm) a cerca de 60 s (valor mais realista, quando se consideram os efeitos de mistura). Portanto, o valor de τ ao longo de um período de circulação de partícula pode variar na faixa de 10^{-3} (rápida circulação de partículas grandes) a 10^{10} (lenta circulação de partículas pequenas). Para uma partícula de suspensão, a faixa característica é de 10^{-1} a 6.

Os resultados anteriores mostram que, a depender da condição da partícula considerada, as partículas podem apresentar comportamento dinâmico (τ menor que 3) ou quase estacionário (τ maior que 3). Nesse caso, é importante perceber que a solução quase estacionária é aquela que maximiza os efeitos de reação, já que o comportamento oscilatório do meio é amortecido quando se considera a dinâmica do processo. Por isso, analisa-se a seguir o caso crítico quase estacionário.

No estado estacionário, o modelo de partícula pode ser representado na forma:

$$\frac{1}{\xi^2} \cdot \frac{d}{d\xi} \left[\xi^2 \cdot \frac{dX}{d\xi} \right] = \left(\frac{K \cdot R^2}{D} \right) \cdot X \quad (3.15)$$

$$\text{CC1: } \left. \frac{dX}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (3.16)$$

$$\text{CC2a: } \left. \frac{dX}{d\xi} \right|_{\xi=1} = 0 \quad (3.17)$$

$$\text{CC2b: } \left. \frac{dX}{d\xi} \right|_{\xi=1} = 2 \cdot [K_T \cdot X_b - X]_{\xi=1} \quad (3.18)$$

Onde foi admitido a condição limite para as trocas de massa da partícula

$$\frac{h \cdot R^2}{D} = 2 \quad (3.19)$$

Quando a condição de contorno CC2a é usada, conclui-se que a solução dos modelos é igual a uma constante, não existindo perfis internos de concentração

expressivos no interior da partícula. Quando a condição de contorno CC2b é usada, conclui-se que:

$$X = \frac{2.K_T.X_b \cdot \text{sen}\left(\sqrt{\frac{h.R^2}{D}}.\xi\right)}{\left[\cos\left(\sqrt{\frac{h.R^2}{D}}\right)\sqrt{\frac{h.R^2}{D}} + \text{sen}\left(\sqrt{\frac{h.R^2}{D}}\right)\right] \cdot \xi} \quad (3.20)$$

Como foi observado, o termo fonte é quase sempre muito pequeno. Portanto,

$$X \cong K_T.X_b \quad (3.21)$$

indicando que os perfis internos de concentração na partícula são pouco relevantes. Mesmo que se considere que o termo fonte tem ordem igual a 1, ainda assim a máxima diferença de concentração entre o seio da partícula e a superfície não chega a 15%.

Portanto, por tudo o que foi dito, pode-se admitir com segurança que a hipótese de que a partícula tem um perfil homogêneo de concentração é boa. Como as constantes de tempo características de recirculação adimensional podem ser baixas, a hipótese do estado quase estacionário para a partícula pode ser encarada como um caso limite que maximiza os possíveis efeitos que um campo externo oscilatório pode causar sobre as trocas de massa.

Análise similar pode ser realizada para o balanço de energia de partícula. Nesse caso, no entanto, é importante salientar que o tempo característico de circulação adimensional (τ) é cerca de 100 vezes maior, indicando que os perfis de temperatura se aproximam mais rapidamente de solução estacionárias. Apesar disso, por causa das baixas velocidades de reação, o exercício proposto leva às mesmas conclusões observadas anteriormente.

3.1. Avaliação das constantes características.

O trabalho investigou inicialmente o efeito das variações de temperatura durante o tempo de circulação de uma partícula no interior de um reator de mistura onde ocorre uma polimerização heterogênea. Como descrito anteriormente, essa investigação é motivada pelo trabalho de Freitas et al (2005), que mostra que a existência de pequenas zonas segregadas de volume inferior a 1% ao redor do ponto de alimentação de catalisador pode provocar a desativação do catalisador e a redução das massas molares do polímero produzido. Esse efeito é devido à formação de um ponto quente nas regiões de alta concentração de catalisador. É importante salientar que as diferenças de temperatura ocorrem como resultado de dois fatos: a alta exotermicidade das reações de polimerizações e as limitações intrínsecas à troca de calor existentes em grandes equipamentos, por causa da limitada relação entre área e volume. Nessa etapa, desconsideram-se os efeitos de concentração, pois são analisados inicialmente sistemas que operam em modo batelada. Como as reações são lentas (escala de tempo de 1 hora) em relação ao fenômeno de mistura (escala de tempo inferior a 1 minuto), não existem problemas relevantes associados ao aparecimento de gradientes de concentração nesses sistemas, como observado na seção anterior. Para avaliar o quanto as variações de temperatura e de concentração podem influenciar o andamento da reação de polimerização, calculam-se inicialmente as características dos processos de difusão de calor e massa no interior das partículas para complementar o estudo anterior. Utilizando o mesmo modelo de difusão em uma partícula esférica já apresentado, é possível definir as seguintes constantes de tempo térmica e mássica que são definidas respectivamente por:

$$\tau_T = \left(\frac{k}{\rho \cdot Cp \cdot R^2} \right)^{-1} \quad (3.22)$$

$$\tau_M = \left(\frac{D}{R^2} \right)^{-1} \quad (3.23)$$

onde τ_T é a constante de tempo característica de difusão térmica [s], k é a difusividade térmica do material [cal/cm.s.K], ρ é a densidade da partícula [g/m³], Cp é o calor

específico do material [cal/g.K], R é o raio da partícula [cm], τ_M é a constante de tempo característica de difusão mássica [s] e D é a difusividade molecular do monômero na partícula polimérica [mm²/s].

Valores característicos das propriedades para alguns materiais poliméricos tradicionais são apresentados na Tabela 3.1 (Biasoto e Mendes, 1999; Brandrup, 1999).

Tabela 3.1 - Valores para o cálculo das constantes de tempo para variados polímeros.

	k [cal/cm.s.K]	ρ [g/cm ³]	Cp [cal/g.K]	D [mm ² /s]
Propileno (PP)	0,00041	0,935	0,518	0,0069
Polietileno (PEAD)	0,00043	0,900	0,620	0,0060
Polietileno (PEBD)	0,00040	0,970	0,620	0,0070
Policloreto de Vinila (PVC)	0,00038	1,390	0,900	0,0072
Policarbonato (PC)	0,00044	1,300	0,240	0,0067
Poliestireno (PS)	0,00043	1,050	0,340	0,0066
Polimetil-metacrilato (PMMA)	0,00045	1,170	0,380	0,0062
Acetato de Polivinila (PVAc)	0,00039	0,970	0,620	0,0071

Os dados foram associados a diferentes tamanhos da partícula, característicos de alguns sistemas de polimerização, permitindo uma análise quantitativa geral das constantes de tempo característicos calculados com as Equações 3.22 e 3.23. Os tamanhos característicos são apresentados na Tabela 3.2. As constantes de tempo características dos processos de difusão térmica e mássica são apresentadas respectivamente nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3.2 - Tamanho característico de partícula.

Tipo de polimerização	Valor de R(mm)
Zigler Nata	1
Suspensão	1.10^{-1}
Dispersão	1.10^{-2}
Emulsão	1.10^{-4}

Analisando-se os valores das constantes características de tempo apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4, pode-se ter uma idéia de quão rapidamente a partícula responde a mudanças dos campos de temperatura e de concentração. Valores pequenos das constantes indicam que a partícula pode sofrer influência destas variações locais ao

longo de sua trajetória. É importante enfatizar que o tempo de circulação da partícula (escala inferior a 1 minuto) é muito menor que o tempo de residência (escala de 1 hora).

Tabela 3.3 - Valores obtidos para as constantes de tempo térmica.

R(mm)	1	1.10^{-1}	1.10^{-2}	1.10^{-4}
Propileno (PP)	1,182	0,118	1,182E-3	1,182E-7
Polietileno (PEAD)	1,297	0,129	1,297E-3	1,297E-7
Polietileno (PEBD)	1,503	0,150	1,503E-3	1,503E-7
Policloreto de Vinila (PVC)	3,292	0,329	3,292E-3	3,292E-7
Policarbonato (PC)	0,709	0,071	7,091E-4	7,091E-8
Poliestireno (PS)	0,830	0,083	8,302E-4	8,302E-8
Polimetil-metacrilato (PMMA)	0,988	0,099	9,880E-4	9,880E-8
Poliacetato de Vinila (PVAc)	1,542	0,154	1,542E-3	1,542E-7

Tabela 3 4 - Valores obtidos para as constantes de tempo mássica

R(mm)	1	1.10^{-1}	1.10^{-2}	1.10^{-4}
Propileno (PP)	144,928	1,449	1,45E-2	1,45E-6
Polietileno (PEAD)	166,667	1,667	1,67E-2	1,67E-6
Polietileno (PEBD)	142,857	1,428	1,43E-2	1,43E-6
Policloreto de Vinila (PVC)	140,889	1,408	1,41E-2	1,41E-6
Policarbonato (PC)	149,254	1,493	1,49E-2	1,49E-6
Poliestireno (PS)	151,515	1,515	1,52E-2	1,52E-6
Polimetil-metacrilato (PMMA)	161,290	1,613	1,61E-2	1,61E-6
Poliacetato de Vinila (PVAc)	140,845	1,409	1,41E-2	1,41E-6

Os resultados obtidos são em geral bastante pequenos, a não ser quando a partícula tem dimensões características na casa de 1mm, o que só é comum nos estágios finais da polimerização Ziegler Natta ou em certas polimerizações em suspensão. De forma geral, os tempos característicos são de mesma ordem de grandeza ou bem inferiores ao tempo característico de circulação do meio. Dessa forma, parece claro que a partícula é capaz de responder às flutuações de temperatura e concentração do meio, tornando a análise desse fenômeno relevante. É importante enfatizar que essa conclusão é bastante conservativa por algumas razões. Primeiramente, como já mencionado, partículas grandes podem ser pouco sensíveis às flutuações observadas no interior dos vasos de mistura, já que as constantes características de tempo podem alcançar nesse caso o valor equivalente a cerca de 20 minutos. (Na prática, esses sistemas são operados em condições brandas de reação, para evitar o descontrole térmico). Em segundo lugar,

as resistências à transferência de calor e massa entre o meio e a partícula podem não ser desprezíveis. Nesse caso, as oscilações de temperatura e concentração do meio podem ser atenuadas pela limitada capacidade de troca do sistema, fazendo com que a partícula experimente flutuações de temperatura e concentração muito inferiores às observadas no meio fluido. Por todas essas razões é possível dizer que as partículas suspensas no meio fluido podem ser sensíveis às flutuações de temperatura e concentração do meio, desde que tenham o tamanho suficientemente pequeno, como nas suspensões, dispersões e emulsões típicas.

3.2. Investigação de Polimerizações Sujeitas a Flutuações de Temperatura

Em função das conclusões obtidas na Seção 3.1, foram feitas simulações baseadas em modelos já conhecidos para polimerização e disponíveis na literatura especializada. Os modelos usados descrevem o comportamento da partícula em diferentes casos de polimerização em suspensão e em lama. Os modelos foram implementados em linguagem computacional Fortran 90, em um computador Intel® Core™ 2 Extreme X9650 3.0GHz e 8.0GB de RAM.

Os dados obtidos através das simulações desses sistemas fornecem a evolução dinâmica das concentrações de polímero, o que permite analisar o comportamento das taxas de reação ao longo do processo.

Para fazer a análise de influência das oscilações do campo de temperaturas sobre o comportamento do sistema de polimerização, o valor da temperatura é variada na forma de uma função oscilatória, para simular o que ocorre ao longo da trajetória que uma partícula percorre no interior do reator. Nas proximidades da parede do reator, que sofre influência da temperatura da camisa de resfriamento, as temperaturas são menores. Nas áreas mais distantes da parede do reator, as temperaturas são maiores.

A variação de temperaturas do processo real é emulada na forma de uma função senoidal. Admite-se, para tanto, que a temperatura da reação flutua em torno de uma

temperatura média. A equação usada para representar as variações de temperatura é representada na forma:

$$T(t) = A.\text{sen}(2.\pi.\omega.t) + T_0 \quad (3.24)$$

onde A é a amplitude da oscilação em torno da temperatura média T_0 e ω é a frequência da oscilação.

Simulações foram conduzidas para diferentes combinações paramétricas da Equação (3.24), com amplitudes variando de 1 a 10°C, frequências variando de 10^{-2} a 10^0 s^{-1} e temperaturas médias da faixa de 60°C a 110°C. As variações de amplitude são propositalmente exageradas, já que não se esperam a princípio diferenças de 20°C no interior dos reatores de polimerização reais (Mattos Neto, 2000). As variações de frequência são compatíveis com um tempo de circulação característico de alguns poucos segundo até uns poucos minutos, As variações de temperatura média são compatíveis com aquelas observadas em sistemas reais de polimerização. Os resultados obtidos são apresentados nas próximas seções.

3.2.1. Oscilações de Temperatura em Polimerizações em Lama

Admite-se nesse caso que a polimerização segue a cinética característica de uma polimerização em lama catalisada por catalisadores Ziegler-Natta. O modelo simples, proposto descreve a evolução dinâmica das quantidades de polímero e de catalisador formados, relacionando essas quantidades às constantes de propagação e de decaimento catalítico. Admite-se que o mecanismo cinético simplificado pode ser escrito na forma



onde Cat representa o catalisador, Cat^* representa o catalisador desativado, M representa o monômero, P representa o polímero formado e Kp e Kd representam as

constantes cinéticas de propagação e de decaimento catalítico. Como essas reações são frequentemente conduzidas em modo semi-batelada ou contínuo, a concentração de monômero permanece essencialmente constante durante a reação. Nesse caso, é possível escrever os balanços de massa simplificados para uma batelada alimentada:

$$\frac{dP}{dt} = +k_p \cdot M \cdot M_{cat} \quad P(0) = P_0 = 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{dM_{cat}}{dt} = -k_d \cdot M_{cat} \quad M_{cat}(0) = M_{cat_0} \quad (3.26)$$

onde M representa a concentração de monômeros, M_{cat} representa a massa de catalisador e P representa a massa de polímero gerada. Admite-se que no início do processo as quantidades iniciais de catalisador e polímero são conhecidas.

As constantes cinéticas empregadas podem ser definidas na forma:

$$k_p = k_{p0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_p}{1,987} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{343,15}\right)\right) \quad (3.27)$$

$$k_d = k_{d0} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_d}{1,987} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{343,15}\right)\right) \quad (3.28)$$

Admite-se arbitrariamente que os parâmetros k_p e k_d são iguais a $3,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ e $3,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Esses valores foram definidos de forma a representar dados de operação usuais, em que a produtividade do catalisador pode atingir 10^5 grama de polímero por grama de catalisador e que o tempo de meia-vida do catalisador é igual a cerca de 1 hora na temperatura de 70°C . Esses dados são suportados por vários estudos experimentais apresentados na literatura (Matos et al, 2007). Da mesma forma, as energias de ativação são definidas como apresentado na Tabela 3.5. As energias de ativação propostas estão de acordo com as faixas experimentais conhecidas e espelham 3 casos. No primeiro caso avaliado, a propagação aumenta moderadamente e o decaimento catalítico aumenta acentuadamente com o aumento de temperatura. Esse é um caso que privilegia a baixa produtividade do catalisador. No segundo caso avaliado,

a propagação aumenta acentuadamente e o decaimento catalítico aumenta moderadamente com a temperatura. Esse é um caso que privilegia a alta produtividade do catalisador. Esse efeito é exacerbado no terceiro caso, em que se admite que o decaimento catalítico independe da temperatura. Em todos os casos os parâmetros da Equação (3.03) foram variados de forma explicada na seção anterior. Os resultados estão apresentados nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5.

Tabela 3.5 - Valores de energia de ativação [cal/gmol.K]

	ΔE propagação	ΔE dissociação
Situação 01	8000	6000
Situação 02	15000	3000
Situação 03	15000	0000

A Figura 3.24 mostra os resultados obtidos para simulações conduzidas com oscilações ao redor de temperaturas médias de 60, 70, 80, 90, 100 e 110°C para a situação 01. As taxas de polimerização aumentam à medida que aumentam as temperaturas médias. Para cada temperatura média há um conjunto de 10 curvas, onde cada curva é o resultado de cada amplitude usada em torno da temperatura média.

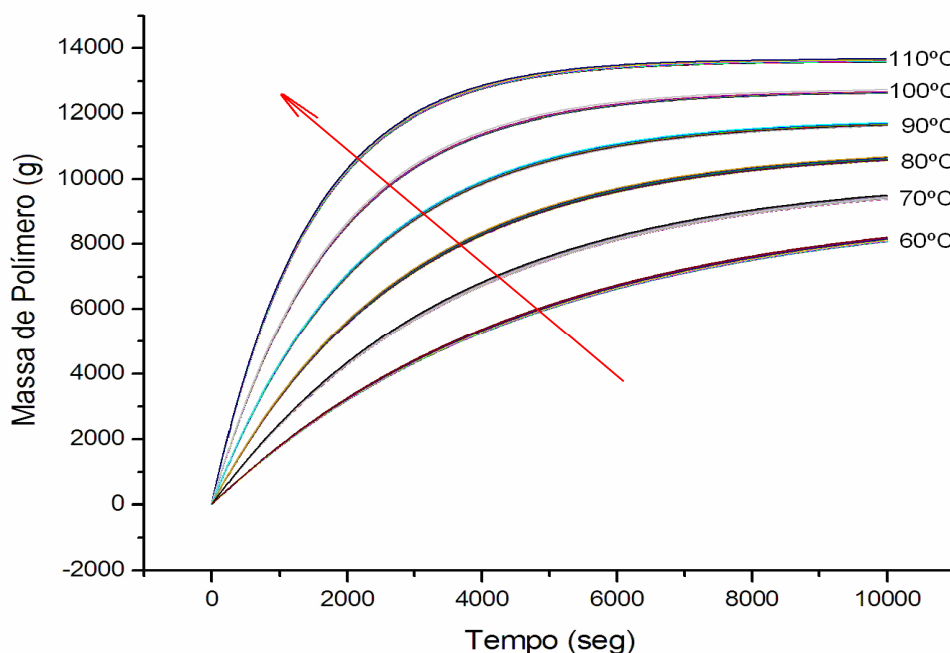


Figura 3.1 - Resultados para simulação referente à situação 01 da Tabela 3.5.

Observa-se que as curvas obtidas para diferentes frequências e amplitudes de oscilação são muito semelhantes, de maneira que o único parâmetro relevante para as

taxas médias é a temperatura médias de reações. Esse resultado mostra que as oscilações são filtradas pelo comportamento cinético da reação, não havendo diferença significativa entre as simulações conduzidas a temperatura constante e nas condições de campo variável de temperatura, a despeito das amplitudes exageradas de oscilações consideradas.

A Figura 3.2 mostra resultados obtidos para a situação 02 da Tabela 3.5 em condições similares de simulação. Para cada temperatura média há um conjunto de 10 curvas, que é o resultado de cada amplitude à temperatura média. Os resultados obtidos mostram que a maior atividade do catalisador aumenta a influência das oscilações de temperatura sobre a massa de polímero produzido. A despeito disso, as diferenças são pequenas e inferiores a 5% da massa média de polímero produzido. Dados os erros experimentais, é provável que essas diferenças sequer pudessem ser detectadas experimentalmente no ambiente real de produção, a despeito das oscilações exageradas.

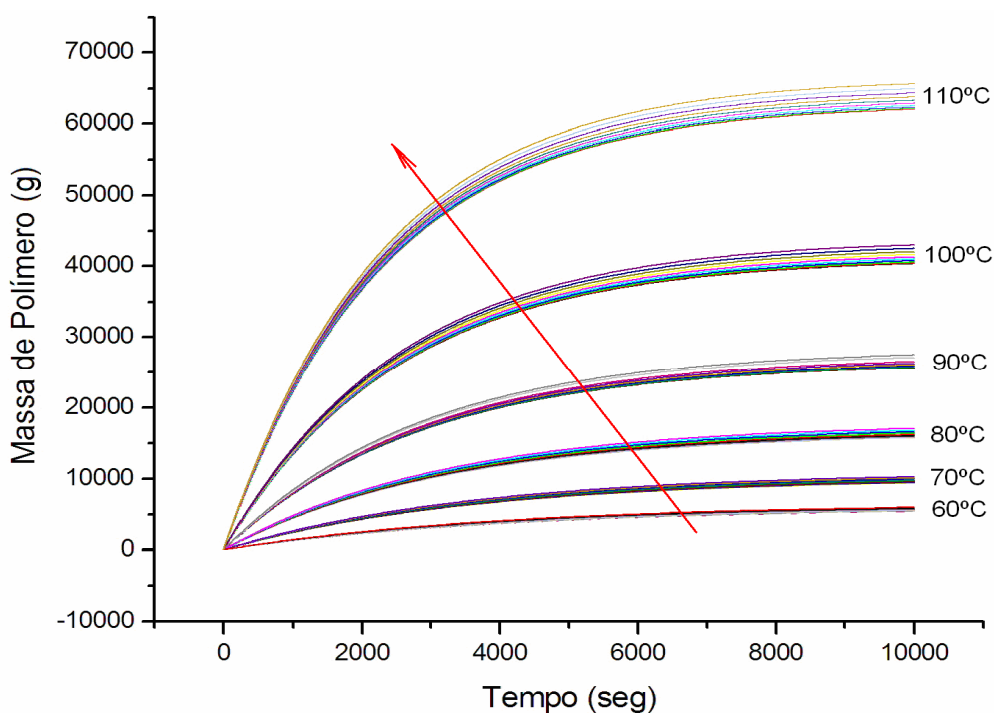


Figura 3.2 - Resultados para simulação referente à situação 02 da Tabela 3.5.

A Figura 3.3 mostra resultados obtidos para a situação 03 da Tabela 3.5 em condições similares de simulação. Os resultados obtidos corroboram as observações feitas no parágrafo anterior. Uma vez mais, as diferenças observadas são pequenas e pouco significativas experimentalmente.

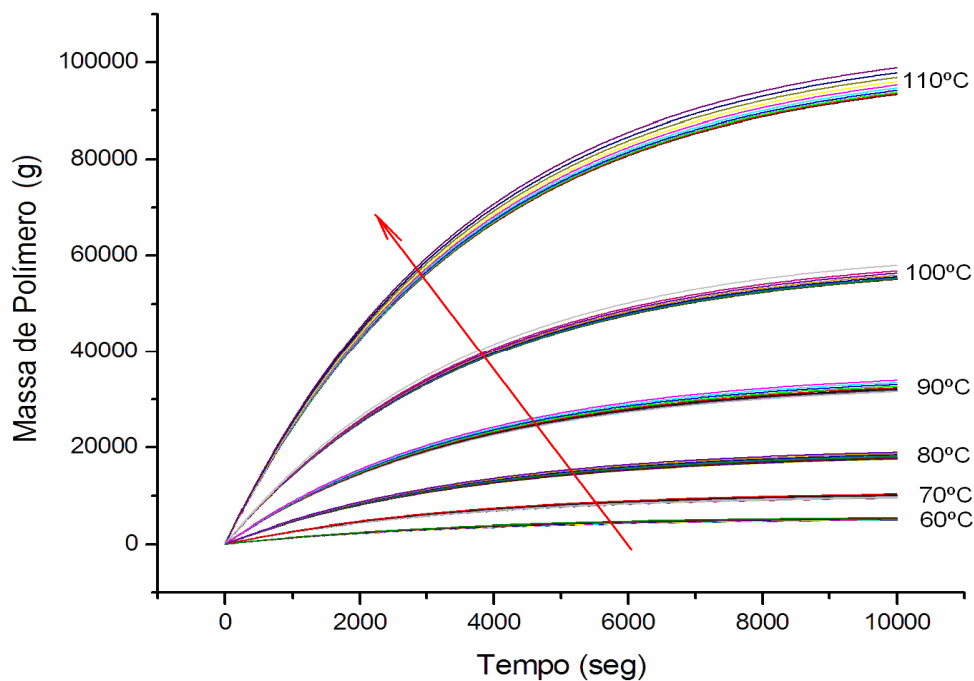


Figura 3.3 - Resultados para simulação referente à situação 03 da Tabela 3.5.

Com base nas Figuras 3.1 a 3.3, conclui-se que as rápidas oscilações de temperatura eventualmente experimentadas por partículas suspensas em um reator agitado em leito de lama não influenciam significativamente o desempenho do reator. Observa-se que o aumento das energias de ativação e de atividade do catalisador torna o sistema mais sensível a mudanças dos campos de temperatura, mas não o suficiente para que as perturbações possam ser detectadas experimentalmente. Por isso, parece razoável dizer que as oscilações dos campos de temperatura são pouco importantes nesses sistemas de reação.

3.2.2. Oscilações de Temperatura em Polimerizações em Suspensão

Admite-se nesse caso que a reação segue a cinética clássica de radicais livres apresentada no Capítulo 2. O modelo simples proposto descreve a evolução dinâmica de concentração de monômero e de iniciador no sistema. Toma-se como exemplo a princípio o caso típico de polimerização de estireno na presença de peróxido de benzoíla. Nesse caso, é possível escrever:

$$\frac{dM}{dt} = -\sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot (I/Vol) + R_t}{k_t}} \cdot k_p \cdot M \quad M_{(0)} = M_0 \quad (3.29)$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \cdot I \quad I_{(0)} = I_0 \quad (3.30)$$

onde f é o fator de eficiência do iniciador, k_d é a constante de decomposição térmica do iniciador, k_p é a constante cinética de propagação, k_t é constante cinética de terminação e R_t representa o termo de iniciação térmica. M e I representam a massa de monômero e a massa de iniciador no interior das gotas. Os parâmetros necessários para simulação podem ser definidos na forma (Lenzi et al., 2004):

$$f = 0,62 \quad [\text{adimensional}] \quad (3.31)$$

$$k_d = 7,13 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-29589/1,987 \cdot T) \quad [1/\text{s}] \quad (3.32)$$

$$k_p = 1,051 \cdot 10^7 \cdot \exp(-70600/1,987 \cdot T) \quad [\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}] \quad (3.33)$$

$$k_t = k_{t0} \cdot g_t^2 \quad [\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}] \quad (3.34)$$

$$k_{t0} = 1,255 \cdot 10^9 \cdot \exp(-16800/1,987 \cdot T) \quad [\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}] \quad (3.35)$$

$$g_t = 0,5093 + 2,4645 \cdot x - 3,7473 \cdot x^2 \quad [\text{adimensional}] \quad (3.36)$$

$$x = (M_0 - M) / M_0 \quad [\text{adimensional}] \quad (3.37)$$

$$R_t = k_{th} \cdot C^3 \quad [\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}] \quad (3.38)$$

$$k_{th} = 2,190 \cdot 10^5 \cdot \exp(-27440/1,987 \cdot T) \quad [\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}] \quad (3.39)$$

$$C = M / (\text{vol} \cdot PM) \quad [\text{mol}/\text{L}] \quad (3.40)$$

$$\text{vol} = M / \rho_{est} + I / \rho_{bpo} \quad [\text{L}] \quad (3.41)$$

$$\rho_{est} = 0,9193 \cdot 10^3 - 6,65 \cdot 10^{-1} \cdot (T_{(K)} - 273,15) \quad [\text{g}/\text{L}] \quad (3.42)$$

$$\rho_{bpo} = 0,9926 \cdot 10^3 - 2,65 \cdot 10^{-1} \cdot (T_{(K)} - 273,15) \quad [\text{g}/\text{L}] \quad (3.43)$$

Nas Equações (3.31) a (3.43) g_t representa o efeito gel. O efeito gel, como já relatado, descreve o efeito de redução de constante cinética de terminação por causa do aumento expressivo das resistências difusionais, à medida que aumenta a concentração de polímero. x representa a conversão do monômero (ou a fração mássica de polímero

produzido). k_{th} é uma constante cinética de iniciação espontânea, vol é o volume do meio reacional e ρ_i representa a densidade do componente i considerado.

Como na seção anterior, simulações foram realizadas para combinações diferentes dos parâmetros da Equação (3.24), em torno das temperaturas médias de 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C e 120°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.4. Observa-se que as taxas aumentam, à medida que aumenta a temperatura média. Observa-se também que os maiores efeitos de flutuações dos campos de temperatura ocorrem nas temperaturas mais baixas. No entanto, mesmo quando as temperaturas são mais baixas e os efeitos são mais marcantes, as maiores diferenças observadas não são muito maiores que os erros experimentais.

Na Figura 3.4 observa-se claramente a presença do efeito gel, que também magnifica a influência das oscilações do campo de temperatura. O efeito gel provoca aceleração da reação e a formação de um característico S na curva de conversão. Para magnificar ainda mais a importância do efeito gel, foram conduzidas simulações para o metacrilato de metila.

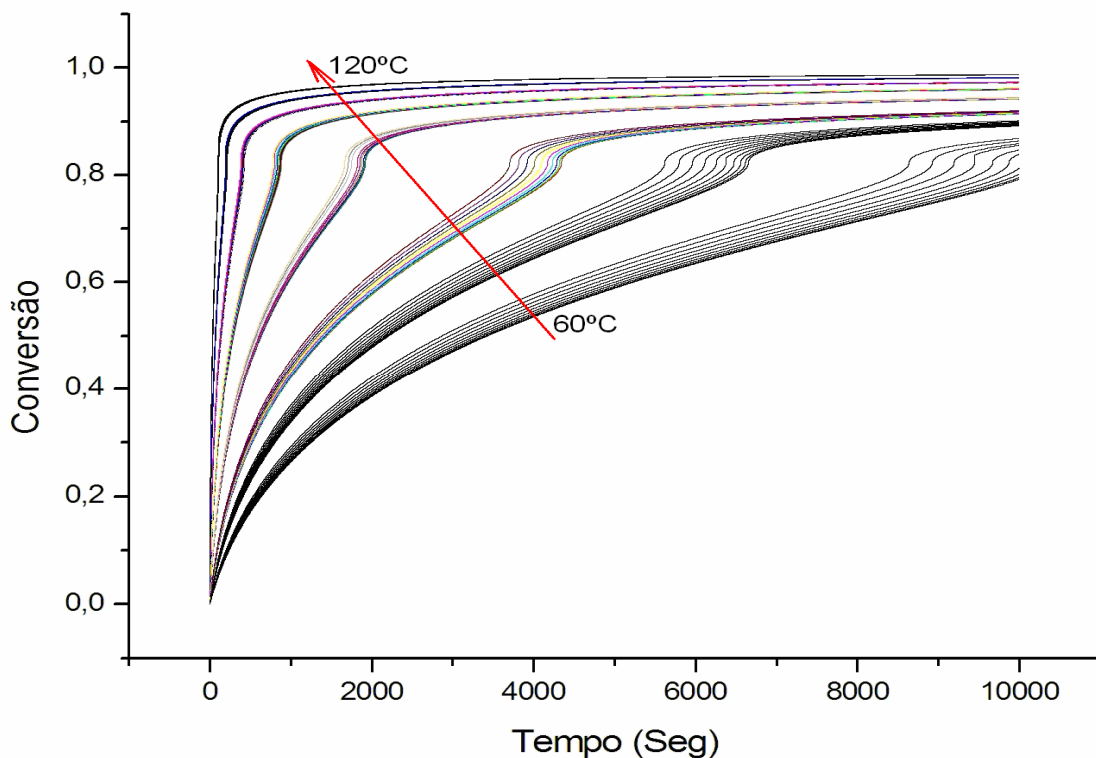


Figura 3.4 - Resultados para simulação de polimerização de estireno em suspensão.

Os parâmetros necessários para simulação da polimerização em suspensão do metacrilato de metila podem ser definidos na forma (Santos Jr, 2006):

$$f = 0,62 \quad [\text{adimensional}] \quad (3.44)$$

$$k_d = 3,816 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-27343,69/1,987 \cdot T) \quad [1/\text{s}] \quad (3.45)$$

$$k_p = k_{p0} \cdot g_p \quad [\text{L/mol.s}] \quad (3.46)$$

$$k_{p0} = 7,000 \cdot 10^6 \cdot \exp(-6300/1,987 \cdot T) \quad [\text{L/mol.s}] \quad (3.47)$$

$$k_t = k_{t0} \cdot g_t \quad [\text{L/mol.s}] \quad (3.48)$$

$$k_{t0} = 1,700 \cdot 10^9 \cdot \exp(-2800/1,987 \cdot T) \quad [\text{L/mol.s}] \quad (3.49)$$

$$g_p = 1 \quad v_f < v_{fic} \quad [\text{adimensional}] \quad (3.50)$$

$$g_p = 7,1 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(171,53 \cdot v_f) \quad v_f > v_{fic} \quad [\text{adimensional}] \quad (3.51)$$

$$g_t = 0,10575 \cdot \exp(17,15 \cdot v_f - 0,01715 \cdot (T - 273,15)) \quad v_f < v_{fic} \quad [\text{adimensional}] \quad (3.52)$$

$$g_t = 2,3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(171,53 \cdot v_f) \quad v_f > v_{fic} \quad [\text{adimensional}] \quad (3.53)$$

$$v_f = v_{fmma} \cdot v_{mma} + v_{fpmma} \cdot v_{pmma} \quad [\text{L/g}] \quad (3.54)$$

$$v_{fic} = 0,1856 - 2,965 - 4 \cdot (T - 273,15) \quad [\text{L/g}] \quad (3.55)$$

$$v_{fpc} = 0,05 \quad [\text{L/g}] \quad (3.56)$$

$$v_{fmma} = 0,025 + 0,00100 \cdot (T - 167) \quad [\text{L/g}] \quad (3.57)$$

$$v_{fpmma} = 0,025 + 0,00048 \cdot (T - 387) \quad [\text{L/g}] \quad (3.58)$$

$$v_{mma} = \frac{(1-x)/\rho_{mma}}{\left(\frac{(1-x)}{\rho_{mma}}\right) + \left(\frac{x}{\rho_{pmma}}\right)} \quad [\text{L/g}] \quad (3.59)$$

$$v_{pmma} = 1 - v_{mma} \quad [\text{L/g}] \quad (3.60)$$

$$\rho_{mma} = 0,9654 \cdot 10^3 - 1,09 \cdot (T - 273,15) - 9,7 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 273,15) \quad [\text{g/L}] \quad (3.61)$$

$$\rho_{pmma} = \frac{\rho_{mma}}{0,754 - 9 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 343,15)} \quad [\text{g/L}] \quad (3.62)$$

$$x = (M_0 - M) / M_0 \quad [\text{adimensional}] \quad (3.63)$$

$$C_{mma} = m_{mma} / PM_{mma} \quad [\text{mol/L}] \quad (3.64)$$

$$C_{bpo} = m_{bpo} / PM_{bpo} \quad [\text{mol/L}] \quad (3.65)$$

Nas Equações (3.44) a (3.65) g_p representa o efeito vítreo, que descreve a redução da constante cinética de propagação quando a concentração de polímero (e, conseqüentemente, as restrições difusionais) é suficientemente grande. v_f representa o volume livre, que é a fração de vazios entre as moléculas, responsável pelo controle da difusividade das moléculas no meio reacional. v_i representa a fração volumétrica do componente i no meio de reação.

Como feito anteriormente, simulações foram realizadas para combinações diferentes dos parâmetros da Equação (3.24), em torno das temperaturas médias de 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C e 120°C. Os resultados estão apresentados na Figura 3.5. Como no caso anterior, observa-se aumento das taxas, à medida que a temperatura média de simulação aumenta. Uma vez mais, os efeitos mais marcantes das oscilações do campo de temperatura ocorrem nas temperaturas mais baixas. No entanto, o efeito mais acentuado do efeito gel provoca aumento mais marcante das taxas de reação e, conseqüentemente, redução da importância das oscilações de temperatura impostas ao sistema. Assim, uma vez mais os efeitos observados na faixa de interesse são menos importantes que as incertezas experimentais usualmente reportadas para esses sistemas, a despeito dos exagerados valores de amplitude das oscilações de temperatura considerados.

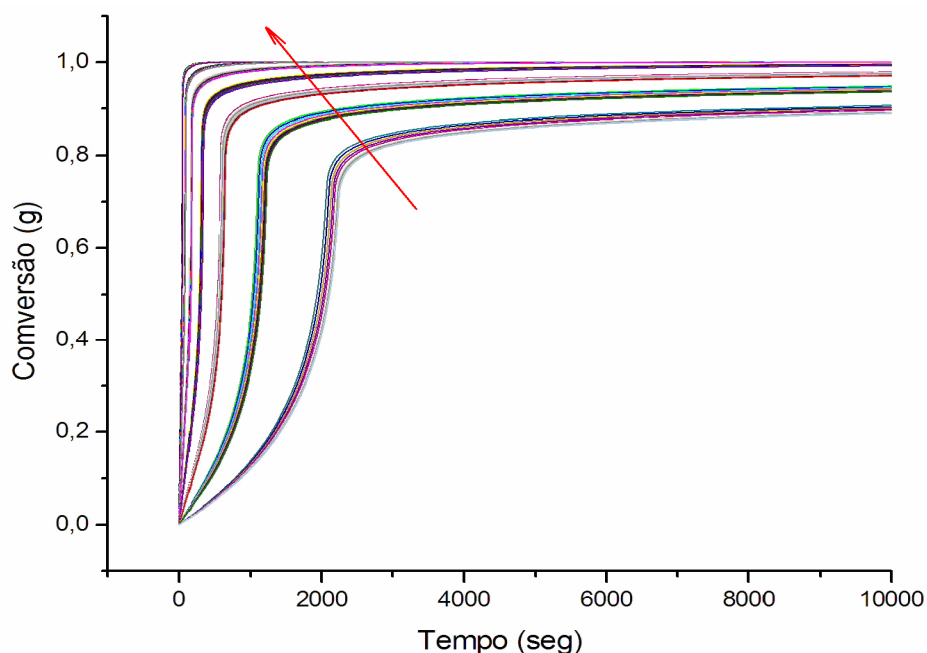


Figura 3.5- Resultados para simulação de polimerização de MMA em suspensão.

Os resultados mostrados nas Figuras 3.4 e 3.5 indicam que os efeitos das flutuações dos campos de temperatura são mais importantes quando as taxas de reação são pequenas e o efeito gel é pronunciado. No entanto, essas condições de reação não são relevantes do ponto de vista prático nas reações de polimerizações em suspensão. Por isso, conclui-se que as oscilações de temperatura eventualmente observadas em reações de polimerizações em suspensão conduzidas em batelada afetam de forma pouco significativa o comportamento cinético desses sistemas.

3.2.3. Oscilações de Temperatura em Polimerizações em Emulsão

O modelo clássico de polimerização em emulsão pode ser escrito na forma:

$$\frac{dP}{dt} = k_p \cdot \bar{n} \cdot N_p \cdot M \quad (3.45)$$

onde \bar{n} é o número médio de radicais por partícula (usualmente um número próximo de 0,5) e N_p é o número de partículas de polímero emulsificadas. Do ponto de vista matemático, a estrutura do modelo da polimerização em emulsão é bastante similar àquele apresentado na Seção 3.2.1 para polimerização em lama, com energias de ativação menores que as já analisadas. Por isso, os resultados obtidos são similares àqueles apresentados nas Figuras 3.1 e 3.3 que nos mostram que as oscilações dos campos de temperatura exercem influência pouco significativa sobre o desempenho do sistema analisado.

3.3. Conclusão

Os resultados obtidos mostram que partículas poliméricas com dimensões características àquelas usualmente observadas em sistemas heterogêneos de polimerização podem responder de forma extremamente rápida às perturbações do meio fluido que as mantém em suspensão. Por isso, modelos cinéticos simplificados foram construídos para avaliar a resposta de produção de polímero a flutuações senoidais de

temperatura, com diferentes amplitudes e frequências, características dos tempos de recirculação nos tanques agitados. Modelos representativos das polimerizações em lama, das polimerizações em suspensão e das polimerizações em emulsão mostram que as oscilações de temperatura são filtradas pelo sistema reacional, de forma que os efeitos observados são pouco significativos e da ordem das imprecisões experimentais. Assim, conclui-se que as oscilações de temperatura observadas em reações heterogêneas de polimerização conduzidas em batelada são pouco importantes para explicar eventuais efeitos cinéticos observados, a não ser que as condições de operação sejam extremas (taxas de reação excessivamente altas ou baixas).

CAPÍTULO IV

MODELAGEM FLUIDODINÂMICA

Observou-se no Capítulo 3 que o tempo característico de reação de polimerização é de 1h, enquanto o tempo característico de mistura em um vaso de agitação é inferior a 1 min. Por isso, flutuações de concentração no meio reacional são pouco relevantes quando essas reações são conduzidas em batelada. Verificou-se também que, apesar dos tempos característicos de transporte de calor e massa em partículas poliméricas mantidas em suspensão serem pequenos, oscilações de temperatura, de frequência e amplitude variadas, são filtradas no meio reacional, de maneira que as eventuais não homogeneidades dos campos de concentração e temperatura pouco influenciam o comportamento cinético do sistema.

Uma pergunta pertinente diz respeito ao papel das linhas de alimentação de reagentes no estabelecimento de não homogeneidades no reator e na possível influência que essas não homogeneidades podem exercer sobre o desempenho dos sistemas heterogêneos de polimerização. É importante enfatizar que os efeitos de mistura analisados por Freitas et al (2005) foram observados em tanques de reação operados de forma contínua. Da mesma forma, as diferenças de temperatura reportadas industrialmente foram medidas em reatores contínuos de polimerização em leito de lama (Mattos Neto, 2000).

Para analisar os efeitos associados à inserção de linhas de alimentação de reagentes em tanques agitados, alimentadas de forma contínua ou semi-contínua, onde ocorrem reações de polimerização heterogênea, é necessário utilizar abordagem de fluidodinâmica computacional.

A solução dos sistemas de equação diferenciais parciais formado é feita com auxílio de *software* de fluidodinâmica computacional PHOENICS 2008, versão CHAM 2008.

4.1. O PHOENICS

Originária das palavras Parabolic, Hyperbolic Or Elliptic Numerical Integration Code Series, PHOENICS referencia o código fluidodinâmico capaz de simular os fenômenos envolvendo escoamentos monofásicos e multifásicos, reativos ou não, com transferência de massa e calor. O Software desenvolvido é representado pela firma inglesa CHAM, nome originário de Concentration, Heat & Momentum Limited POLIS, (2009).

O software PHOENICS usa o método dos volumes finitos (Patankar, 1980) para transformar o sistema de equações diferenciais parciais no espaço em um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo (se o problema for dinâmico) ou algébricas (se o problema for estacionário). As equações diferenciais dinâmicas são discretizadas com auxílio de técnicas de Euler implícito. As equações algébricas são resolvidas por intermédio de técnicas de relaxação.

O programa é basicamente composto pelos módulos *URE*, *Earth*, *URV* e pelo *Autoplot*, tendo funções de pré-processador, processador e de pós-processador. O pré-processador é usado para definição de geometrias e condições de simulação. O processador é o responsável pela solução numérica e o pós-processador trata graficamente os resultados.

4.2. Apresentação do Problema e Estratégia

Este trabalho visa a estudar a influência de alterações de temperatura e de concentração sobre o desempenho de polimerização heterogêneas conduzidas em um reator do tipo tanque agitado. O reator usado como modelo de estudo possui uma capacidade de um metro cúbico e é utilizado na polimerização do tipo suspensão. O reator possui um fundo semi-esférico e um agitador, formado por um impelidor de seis pás de 90° do tipo turbina Rushton, concêntrico ao eixo. O agitador pode ser observado na Figura 4.1. Esse tipo de agitador pode ser considerado de baixa eficiência, sendo ideal para realização do presente estudo, por maximizar o desenvolvimento de perfis

espaciais de temperatura e concentração e aumentar o tempo de recirculação do meio fluido no interior do equipamento.



Figura 4.1 - Impelidor usado.

Para o desenvolvimento do estudo é simulado inicialmente o escoamento de água no interior do reator tipo tanque agitado. Dessa maneira, esse sistema é usado para realização de estudos preliminares, como preparação para simulações mais complexas. É importante dizer que a suspensão polimérica apresenta propriedades semelhantes às do meio aquoso. Em seguida estudam-se os sistemas mais complexos envolvendo a alimentação de monômero e de catalisador em dutos de alimentação diferentes e depois em um mesmo duto.

A alimentação de monômero e catalisador em um mesmo duto é justificável por causa da alta atividade do catalisador e, conseqüentemente, das baixas vazões de alimentação necessárias. Nesse caso, podem ser identificados efeitos térmicos expressivos na linha de alimentação, como verificado por Freitas et al (2005).

Segundo Tucker (1989), em termos matemáticos, um modelo de CFD deve ser simplificado tanto quanto possível, visando à redução do número de equações, do número de termos nas equações, do grau de não-linearidade, do grau de acoplamento entre as equações e das combinações destas estratégias. Tendo em vista a geometria complexa do problema proposto, uma vez que não existe simetria radial nem axial, e à natureza dinâmica do problema, o modelo deve ser posto na forma tridimensional e dinâmico, não sendo possível introduzir as simplificações recomendadas por Tucker (1989).

A malha computacional é resolvida, como já mencionado, segundo o método dos volumes finitos (MVF). A vantagem desse método frente ao método das diferenças finitas (MDF) e ao método dos elementos finitos (MEF), é a sua robustez, devido às características conservativas do MVF (Maliska, 2004).

4.3. Geometria do Tanque Estudado

O tanque estudado apresenta um volume útil de processo de aproximadamente $1,0 \text{ m}^3$. Seu diâmetro é de 1,0 metro e seu fundo semi-esférico, como em muitas aplicações químicas. Nos sistemas contínuos é necessário introduzir os dutos de alimentação. Essa alimentação é feita a uma velocidade de $0,05 \text{ m/s}$, correspondente a uma vazão de cerca de $0,35 \text{ m}^3/\text{h}$ por duto, de maneira que o tempo de residência está em torno de $1,50\text{h}$, como na maior parte dos processos reais de polimerização. As velocidades de alimentação podem ser consideradas baixas, o que também favorece o desenvolvimento de gradientes locais de concentração e temperatura no meio fluido. A injeção do fluido ocorre nas proximidades das pás de agitação, como nos projetos usuais de reatores industriais Joaquim Jr (2008).

O esquema do reator é mostrado na Figura 4.2, e detalhes geométricos do esquema usados são apresentados na Tabela 4.1.

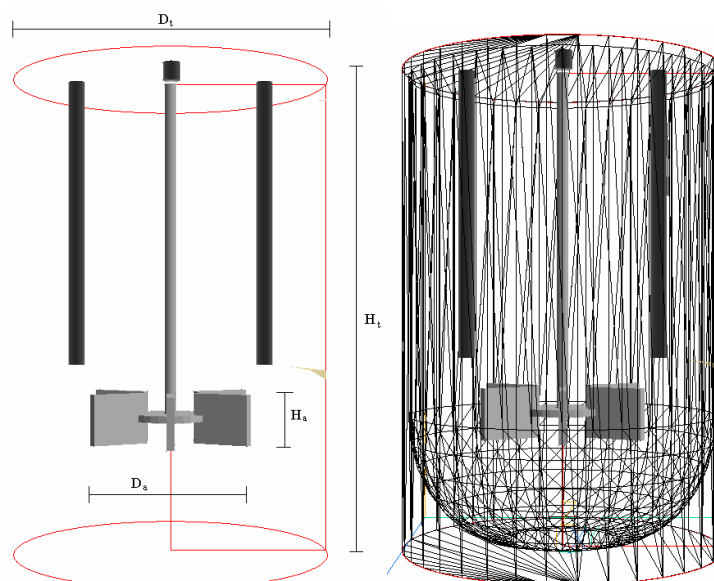


Figura 4.2 - Esquema simplificado do reator semi-contínuo.

Tabela 4.1 - Detalhes do esquema do reator para as simulações.

Características Geométricas	Simbolização	Valores (cm)
Altura das pás	H_p	15
Altura total do reator	H_t	150
Altura da tampa	H_s	3
Altura do agitador	H_a	115
Altura dos dutos	H_d	90
Diâmetro Interno dos dutos	D_d	5
Diâmetro do agitador	D_a	50
Diâmetro interno do reator	D	95
Diâmetro externo do reator	D_t	100

4.4. Fluidodinâmica

Para efetuar a simulação das variáveis de interesse do problema, mais especificamente os campos de velocidades, de concentração e de temperatura, são utilizados modelos matemáticos que representam os princípios de conservação de massa, quantidade de movimento e energia. Juntamente a essas equações de balanço, é usado também um modelo de turbulência. Uma derivação mais detalhada das equações de conservação em suas formas mais adequadas para aplicação em CFD pode ser obtida em Anderson Jr (1995).

As equações de conservação para um fluido incompressível, na forma conservativa tensorial, podem ser escritas na forma:

Equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho \bar{\mathbf{v}}) = 0 \quad (4.01)$$

Equação do movimento

$$\frac{\partial (\rho \bar{\mathbf{v}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}}) = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot [\mu \nabla \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{T}_t] \quad (4.02)$$

Equação de transporte escalar

$$\frac{\partial (\rho \bar{\phi})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\phi}) = \nabla \cdot [\Gamma^\phi \nabla \bar{\phi} - \rho \bar{\mathbf{v}}' \phi'] + S^{\bar{\phi}} \quad (4.03)$$

Equação de conservação de energia térmica

$$\rho \hat{C}_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot C_p \cdot T \cdot \bar{v}) = -(\nabla \cdot q) + \Phi_v \quad (4.04)$$

Nas Equações (4.01) a (4.04), ρ representa a densidade, \mathbf{v} representa o vetor velocidade, ∇ representa o vetor gradiente, p representa a pressão, ϕ representa uma grandeza escalar (como a concentração molar de uma espécie), Γ^ϕ representa um termo difusivo, S^ϕ representa uma fonte, T é a temperatura, q é o vetor de fluxo de calor, o C_v é a capacidade calorífica a volume constante e Φ_v é uma fonte de calor.

Para representação do sistema foi utilizado o sistema de coordenadas cilíndricas. As condições iniciais e de contorno usadas durante a simulação foram: pressão constante na saída do reator, o reator cheio de monômero e de solvente no início das simulações, velocidade média na entrada de 0,05 m/s, velocidade nula nas paredes do reator (*no-slip*) e velocidade de agitação de 10 rad/s. Admitiu-se que as temperaturas iniciais eram iguais à 70°C, temperatura de alimentação igual a 30°C, e que as paredes, que estão a 30°C, trocam calor com o meio. Essas condições foram mantidas constantes em todas as simulações, exceto nos casos em que é feita explícita menção em contrário.

4.5. Escolha do modelo de turbulência

Inúmeros modelos de turbulência já foram desenvolvidos para modelar o regime turbulento em um tanque de mistura. Os modelos de turbulência podem ser divididos em ordem crescente de esforço computacional da seguinte forma (Wilcox, 1994):

- Modelos Algébricos

- Modelos tipo RANS (Reynolds Averaged Navier-Stokes)

 - de duas equações (κ - ϵ , κ - ω e suas variantes)

 - de sete equações (Reynolds-Stress Model)

- Simulação de grandes vórtices (Large Eddy Simulation, LES)

Os modelos algébricos são os modelos mais simples, destinados à simulações de escoamentos em geometrias simples e sem geração de padrões complexos de escoamento. Esses modelos são inadequados para a descrição de escoamentos em geometrias complexas, como o reator tipo tanque agitado usado nesse trabalho.

Os modelos tipo RANS de duas equações proporcionam uma relação favorável entre custo e benefício computacional para a modelagem de turbulência. Por isso um grande número de trabalhos da literatura usam esse tipo de modelo como referência. Os modelos tipo RANS de sete equações proporcionam resultados mais precisos e detalhados, quando comparados aos resultados obtidos com modelos duas equações, mas apresenta maior sensibilidade numérica e dificuldade de convergência.

O uso do modelo LES, que descreve vórtices turbulentos maiores, leva em conta os vórtices formados de diferentes tamanhos, é extremamente desaconselhável para esse trabalho, pois esses modelos requerem a definição de malhas muito mais refinadas que nos outros casos. Como consequência, o esforço computacional exigido para resolver as diversas escalas de turbulência pode ser exagerado, especialmente para a realização de análises exploratórias, como as conduzidas nessa dissertação. Portanto, o modelo de turbulência escolhido foi o modelo κ - ϵ , devido a sua simplicidade e histórico de bons resultados. O modelo κ - ϵ não é aconselhável para escoamentos rotacionais com alto grau de anisotropia do tensor de Reynolds, o que se adéqua a agitação lenta.

4.6. Modelo κ - ϵ e suas Características

O modelo κ - ϵ é fundamentado na análise estatística e não na física da turbulência, fazendo com que constantes do modelo precisem ser ajustadas para satisfazer cada tipo de escoamento. A implementação das equações RANS é muito simples, já que apresentam forma similar aos casos laminares. Porém, no caso do uso de equações de dois parâmetros, como o modelo κ - ϵ , duas equações devem ser resolvidas.

O modelo κ - ϵ é o modelo mais usado em problemas de engenharia desde sua introdução por Jones e Launder (1972). O modelo associa a sua chamada “robustez”

computacional ao seu caráter de modelo econômico. O modelo permite a obtenção de resultados razoavelmente precisos para uma grande variedade de escoamentos turbulentos, o que explica sua popularidade em simulações de escoamentos industriais e transferência de calor. As equações empregadas pelo modelo são apresentadas a seguir.

É possível mostrar (Jones e Launder, 1972; Wilcox, 1994) que os parâmetros de energia cinética turbulenta (κ) e a dissipação de energia cinética turbulenta (ε) devem satisfazer as seguintes equações:

$$\rho \frac{\partial \kappa}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} = \tau_{ij} \frac{\partial U_j}{\partial x_i} - \rho \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\kappa} \right) \frac{\partial \kappa}{\partial x_j} \right] \quad (4.05)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho U_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_1 \frac{\varepsilon}{\kappa} \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{\kappa} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \quad (4.06)$$

onde μ_T é a chamada viscosidade turbulenta, que modula a importância da turbulência no escoamento, dada pela Equação 4.07.

$$\mu_T = \frac{\rho C_\mu \kappa^2}{\varepsilon} \quad (4.07)$$

onde C_μ é uma constante, κ é a energia cinética turbulenta e ε é a dissipação turbulenta

Constantes empíricas e relações auxiliares para simulação, como descritas por Wilcox (1994).

$$\sigma_\varepsilon = 1,30 \quad \sigma_\kappa = 1,00 \quad C_\mu = 0,09 \quad C_1 = 1,44 \quad C_2 = 1,92 \quad (4.08)$$

A frequência (ω) e tamanho (l) característicos dos vórtices formados são auxiliares que podem ser representados na forma:

$$\omega = \frac{\varepsilon}{C_\mu^{1/2} \cdot \kappa} \quad (4.09)$$

$$l = \frac{C_\mu^{3/4} \cdot \kappa^{3/2}}{\varepsilon} \quad (4.10)$$

A implementação desse modelo apresenta uma limitação referente à exigência de um refinamento de malha, principalmente em regiões próximas a parede. Essa limitação está associada ao número adimensional y^+ , também denominado coordenada de parede, que descreve uma distância adimensional medida a partir da parede, definido pela Equação 4.10.

$$y^+ = \frac{u_\tau y}{\nu} \quad (4.10)$$

onde u_τ é a velocidade de atrito, y é a distancia à parede e ν é a viscosidade cinemática.

A velocidade de atrito u_τ é definida pela Equação 4.11.

$$u_\tau = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad (4.11)$$

onde τ é a tensão de corte e ρ é a densidade do fluido.

Uma lei de parede é uma correlação empírica usada em escoamentos sem descolamentos, que permite avaliar a tensão cisalhante e a velocidade na primeira célula de cálculo junto a uma parede. A lei de parede pode ser usada para minimizar essa limitação de refinamento do modelo. O escoamento é afetado pela distância à parede y , pela tensão de corte na parede τ_o e pelas propriedades do fluido, como descrito na Equação 4.12. Através de análise dimensional, a Equação 4.12 permite que a lei de parede possa ser descrita na forma da Equação 4.13.

$$\bar{u}_\tau = F(y, \tau_o, \rho, \nu) \quad (4.12)$$

$$f(y^+) = u^+ = \frac{\bar{u}}{u_\tau} \quad (4.13)$$

Para o modelo empregado, o primeiro elemento de malha na direção da parede deve estar na faixa de $y^+ \leq 1$, sendo que os cinco primeiros elementos de malha devem estar na faixa de $y^+ \leq 11.5$ (POLIS, 2009). É importante salientar que essas restrições foram rigorosamente obedecidas em todas as simulações aqui realizadas.

4.7. Métodos Numéricos na Fluidodinâmica Computacional

Os métodos numéricos mais usados em problemas de escoamento são o Método das Diferenças Finitas (MDF), o Método dos Elementos Finitos (MEF) e o Método dos Volumes Finitos (MVF) (Maliska, 2004). Segundo Patankar (1980) e Maliska (2004), a grande maioria dos códigos de CFD tem como base o método de Volume Finitos, como no *software* PHOENICS empregado nesse trabalho. Fletcher (1991) apresenta os diferentes métodos de forma bastante detalhada e deve ser consultado para referências.

4.7.1 O Método dos Volumes Finitos

O Método dos Volumes Finitos reduz os termos diferenciais parciais no espaço a equações algébricas, através da realização de balanços de conservação da propriedade envolvida (massa, quantidade de movimento, entalpia, etc.) no volume elementar. A vantagem dessa abordagem é que o sistema resultante garante a conservação das propriedades nos elementos de volume e garante a conservação das propriedades em todo o domínio.

De uma forma geral, as equações de conservação, em sua forma conservativa, são compostas por um termo de acúmulo de uma determinada propriedade, um termo de transporte por inércia, um termo de transporte difusivo e um termo fonte. A forma geral das equações de conservação, em coordenadas cartesianas, com a identificação dos seus respectivos termos pode ser apresentado na forma:

$$\left[\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \right]^I + \left[\frac{\partial (\rho U_1 \phi)}{\partial x_1} + \frac{\partial (\rho U_2 \phi)}{\partial x_2} + \frac{\partial (\rho U_3 \phi)}{\partial x_3} \right]^{II} = \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_1} \right) + \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_3} \right) \right]^{III} + [S^\phi]^{IV} \quad (4.14)$$

onde o termo I representa o termo de acumulação transiente, o termo II representa o transporte advectivo, o termo III representa o transporte difusivo e o termo IV

representa o termo fonte, ϕ é a grandeza conservada, Γ^ϕ é a difusividade dessa grandeza no meio e S^ϕ é o termo de geração. (Esse último corresponde à soma de todos os termos das equações de conservação que não sejam de acúmulo ou de transporte).

Os valores de ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ para as principais equações de conservação estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores dos parâmetros para o método de volumes finitos.

Equação de conservação	ϕ	Γ^ϕ	S^ϕ
Continuidade	1	0	0
<i>Momentum</i> na direção x_1	U_1	μ	$(\partial p / \partial x_1) + \rho_{ref} g_x$
<i>Momentum</i> na direção x_2	U_2	μ	$(\partial p / \partial x_2) + \rho_{ref} g_y$
<i>Momentum</i> na direção x_3	U_3	μ	$(\partial p / \partial x_3) + \rho_{ref} g_z$
Massa de um componente A	C_A	ρD_{AB}	0
Energia Cinética Turbulenta	κ	$\mu + \mu_t / \sigma_\kappa$	$-\overline{\rho u_i u_j} (\partial U_i / \partial x_j) - \rho \epsilon$
Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta	ϵ	$\mu + \mu_t / \sigma_\epsilon$	$-C_{\epsilon 1} (\epsilon / \kappa) \overline{\rho u_i u_j} (\partial U_i / \partial x_j) - C_{\epsilon 2} (\epsilon^2 / \kappa)$

Cabe destacar que esta equação está de acordo com as apresentadas na Seção 4.4.

4.7.2. Esquemas de Interpolação

As grandezas discretizadas são calculadas nos pontos centrais das células, havendo a necessidade da aplicação de funções de interpolação que usam os pontos centrais para determinar os fluxos nas faces, como discutido por Versteeg e Malalasekera (1995). Na literatura de simulação de vasos de reação por CFD, os esquemas mais utilizados de interpolação são os esquemas *upwind* e *híbrido*.

Antes de apresentar os esquemas de discretização, no entanto, é conveniente introduzir alguns comentários sobre o número de Peclet. O número de Peclet (Pe) da

célula da malha é uma medida relativa do transporte advectivo em relação ao transporte difusivo no volume de controle (Versteeg e Malalasekera, 1995):

$$Pe_C = \frac{\rho U_i}{\Gamma^\phi} \Delta x \quad (4.15)$$

onde U_i é a velocidade, Δx é o comprimento característico da célula e Γ^ϕ é o coeficiente de difusão da variável analisada. Na Equação 4.15 verifica-se que Pe baixo indica um domínio do transporte difusivo, enquanto Pe elevado indica um transporte essencialmente advectivo.

O esquema de diferenças centrais é aplicável a problemas simples e com domínio do termo difusivo, que ocorrem normalmente para valores de Pe inferiores a 2. O esquema de interpolação consiste em fazer uma interpolação linear entre os valores da propriedade no elemento e os valores à montante e à jusante, calculados em E e W, para estimar o valor da propriedade nos limites do volume de controle. A Figura 4.3 ilustra o comportamento qualitativo da aproximação.

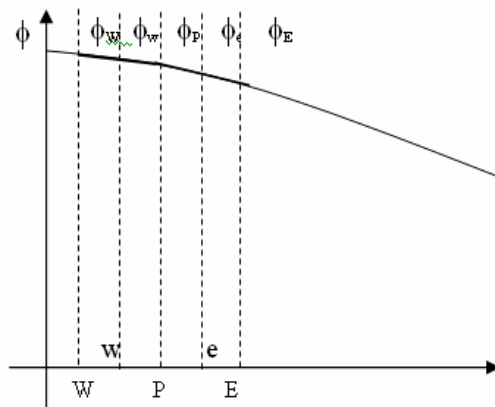


Figura 4.3 - Aproximação por diferenças centrais.

Os valores da propriedade nos limites w e e ficam expressos então por:

$$\phi_e = \frac{(\phi_P + \phi_E)}{2} \quad (4.16)$$

$$\phi_w = \frac{(\phi_P + \phi_W)}{2} \quad (4.17)$$

Definindo-se as Equações 4.18 e 4.19.

$$F = \rho.u \quad (4.18)$$

$$D = \frac{\Gamma}{\Delta x} \quad (4.19)$$

a expressão resultante da aplicação do esquema de diferenças centrais à Equação 4.14 resulta em:

$$\frac{F_e}{2}(\phi_P + \phi_E) - \frac{F_e}{2}(\phi_P + \phi_W) = D_e(\phi_e - \phi_P) - D_e(\phi_w - \phi_P) \quad (4.20)$$

$$\left[\left(D_w + \frac{F_w}{2} \right) + \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right) + (F_e - F_w) \right] \phi_P = \left(D_w + \frac{F_w}{2} \right) \phi_W + \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right) \phi_E \quad (4.21)$$

$$a_P \phi_P = a_w \phi_W + a_e \phi_E \quad (4.22)$$

Quando o problema é dominado pelos termos de transporte convectivo, quando Pe é maior do que 2, um esquema de interpolação que propõe uma aproximação baseada em valores advectivos das células que antecedem o nó considerado na direção do fluxo advectivo é preferível. A aproximação realizada pela técnica upwind pode ser representada na forma:

$$\phi_w = \phi_W \text{ e } \phi_e = \phi_P, \quad \text{, se } u_w > 0 \text{ e } u_e > 0 \quad (4.23)$$

$$\phi_w = \phi_P \text{ e } \phi_e = \phi_E, \quad \text{, se } u_w < 0 \text{ e } u_e < 0 \quad (4.24)$$

A equação discretizada resultante assume então a seguinte forma:

$$[D_w + (D_e - F_e) + (F_e - F_w)] \phi_P = D_w \phi_W + (D_e - F_e) \phi_E \quad (4.25)$$

O esquema híbrido de interpolação consiste na tentativa de associar o que há de melhor dos dois esquemas apresentados anteriormente (diferenças centrais e upwind). A equação discretizada assume então a seguinte forma:

$$a_P \phi_P = \max \left[F_w, \left(D_w + \frac{F_w}{2} \right), 0 \right] \phi_W + \max \left[-F_e, \left(D_e - \frac{F_e}{2} \right), 0 \right] \phi_E \quad (4.26)$$

4.7.3. Integração Dinâmica

Para resolver o problema dinâmico, foi usado o conhecido método de Euler Implícito com passos constantes e definidos em cada problema, a depender do desempenho numérico do sistema (tempo para atingir a convergência especificada) (Pinto e Lage, 2001). As equações discretizadas foram resolvidas por uma técnica de relaxação numérica do PHOENICS. A Tabela 4.3 apresenta os fatores de relaxação usados para cada variável do problema.

Tabela 4.3 – Fatores de relaxação usados para cada variável.

Variável	Relaxação Linear	Variável	False Time Step
p	-0,5	u	0,01
k	-0,5	v	0,01
ε	-0,5	w	0,01
		MON (monômero)	1,0
		CAT (catalisador)	1,0
		POL (polímero)	1,0

4.7.4. Convergência

Critério de convergência é o limite definido, a partir do qual a solução obtida pode ser considerada suficientemente precisa. Um possível critério de convergência é admitir que o resíduo global da simulação seja inferior a um valor limite (1×10^{-3} , por exemplo) ou que uma determinada variável tenha uma variação inferior a um valor especificado (1×10^{-5} , por exemplo) entre duas iterações simultâneas. Apesar de conceitualmente simples, alcançar a convergência ou não em um determinado sistema numérico não é tarefa fácil. Dentre vários fatores que influenciam a estabilidade e convergência de uma simulação de CFD, são destacados:

- Escolha das condições de contorno adequadas;
- Escolha do modelo de turbulência e esquema de discretização;
- Escolha dos tamanhos de passo para as malhas espaciais e intervalo de tempo;
- Tratamento das superfícies sólidas;
- Escolha de condições iniciais adequadas;
- Limite estabelecido como critério de convergência;

Nesse trabalho, a convergência foi especificada em termos de resíduo global das equações (*RES*), definidos na forma:

$$RES = \left(\sum_{i=1}^{NE} RES_i \right) \quad (4.27)$$

onde *NE* é o número de elementos de malha e RES_i é o resíduo local observado para a equação considerada no elemento *i* de malha de discretização. Considerou-se que a convergência havia sido atingida quando o resíduo era inferior a 1×10^{-6} .

4.8. A Malha de Discretização

A malha é o conjunto de sub-regiões, ou elementos, em que se divide o domínio geométrico do problema original. As equações são resolvidas gerando variáveis com valores discretos em cada elemento. A solução de um elemento é então utilizada como condição de contorno para o elemento adjacente. Por isso, deve-se definir uma malha apropriada, com refinamento suficiente em regiões onde os gradientes de variação das variáveis são mais elevados, para que seja possível capturar essas variações. Os gradientes mais acentuados geralmente ocorrem nas regiões de parede ou nas regiões próximas ao impelidor.

O tipo de malha adequado para o escoamento varia conforme a complexidade e geometria do domínio. As malhas se dividem em estruturadas e não-estruturadas. As malhas estruturadas apresentam uma estrutura, uma regularidade na distribuição espacial de seus pontos. Cada volume tem o mesmo número de faces e de vizinhos. Um exemplo de malha estruturada é a malha hexaédrica. Também são utilizadas malhas não-estruturadas na discretização dos domínios. Esses tipos de malha são caracterizados pela ausência de regularidade na distribuição espacial dos pontos. São compostas de diferentes tipos com diferentes números de faces e de vizinhos. As malhas não-estruturadas são mais utilizadas para geometrias complexas.

As malhas estruturadas podem ser uniformes, quando seus pontos estão igualmente espaçados, sendo muito utilizadas para geometria simples. As malhas também podem ser não-uniformes, quando seus pontos são espaçados de acordo com a necessidade do domínio, possibilitando a aglutinação ou o maior espaçamento dos pontos em áreas específicas. Os pontos aglutinados estão nas áreas em que se espera que a variação espacial da solução seja grande. Já os pontos afastados entre si estão nas regiões nas quais a solução apresenta pequena variação espacial. As malhas não-estruturadas são geralmente não-uniformes.

4.9. Independência de Malha

A independência de malha é obtida quando resultados obtidos para uma simulação efetuada em uma certa malha não variam significativamente de outra simulação efetuada em uma malha com maior refino; ou seja, quando um refino na malha empregada não representar significativas mudanças nos resultados.

No Capítulo V são apresentados os resultados obtidos para independência de malha para o sistema particular estudado.

CAPÍTULO V

RESULTADOS DE CFD

A apresentação dos resultados de CFD é feita em três etapas. Na primeira etapa, desenvolve-se uma estrutura simplificada para ilustrar a modelagem dos efeitos de mistura em uma câmara retangular simples. Na segunda etapa são feitas simulações em tanques agitados operados em batelada, para fins de calibração dos resultados. Finalmente, na terceira etapa são feitas simulações como o sistema de interesse, onde o reator agitado opera de forma contínua em condições que simulam condições reais de operação em sistemas heterogêneos de polimerização.

5.1. Testes Preliminares

Alguns testes preliminares foram feitos em uma geometria simples, apenas para caracterizar os aspectos principais de modelagem. A estratégia perseguida foi a de realizar testes numéricos antes de aumentar progressivamente a complexidade do modelo, testando cada novo elemento acrescentado antes de fazer as simulações do reator.

Alguns desses procedimentos incluíram a verificação da alimentação, a realização de troca térmica e a correta inserção da reação de polimerização. Essa estratégia permitiu a correção de erros de implementação de forma sequencial, antes do início das simulações no reator de polimerização. Os testes foram realizados sem o rigor da correta caracterização da convergência de malha, pois tiveram como objetivo principal a análise qualitativa do funcionamento das implementações primárias de alimentação, troca térmica e da reação de polimerização, não sendo usados para qualquer caracterização do problema real de interesse, relacionado ao tanque de polimerização.

5.1.1. Teste de Entrada e Saída

Os testes de entrada e saída do fluido consistiram em verificar se as condições de contorno de velocidade de entrada e de composição da corrente estavam sendo respeitadas, permitindo identificar a forma como o escoamento se desenvolve na geometria simples. A velocidade usada na simulação é de 1 m/s em cada uma das duas alimentações. A pressão na saída é mantida constante e igual à pressão atmosférica. A malha usada para conduzir estes testes pode ser observada nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, referentes a planos coordenados constantes. Foram usados 20 elementos ao longo da direção Z, 20 ao longo da direção Y e 2 ao longo da direção X. Como discutido no Capítulo 4, foi usado o modelo κ - ϵ para a simulação hidrodinâmica.

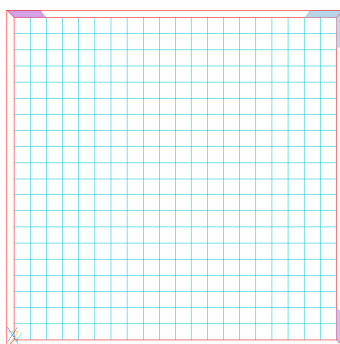


Figura 5.1 - Visão da malha para um valor de X constante no teste de alimentação.



Figura 5.2 - Visão da malha para um valor de Z constante no teste de alimentação.

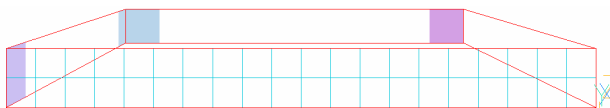


Figura 5.3 - Visão da malha para um valor de Y constante no teste de alimentação.

A primeira finalidade do teste foi avaliar as vazões de entrada e saída de dois componentes A e B no sistema, analisando-se os perfis de velocidade obtidos e os perfis de concentração. O componente A é alimentado puro ao sistema (como a alimentação

de monômero, em um reator de polimerização) e o componente B é alimentado com fração mássica de 50%, diluído em solvente (como no caso de catalisador, em um reator de polimerização). Admite-se que o solvente é a água. A simulação dos perfis estacionários de velocidade é realizada em regime transiente por 60 segundos, com 6000 iterações (passo de 1/100 s). Admite-se que as concentrações iniciais de A e B são nulas (ou seja, no início o reator só contém água). As dimensões da caixa são iguais a 0,1 metro na direção X e 1 metro nas direções Z e Y.

Os perfis estacionários de velocidade podem ser observados na Figura 5.4.

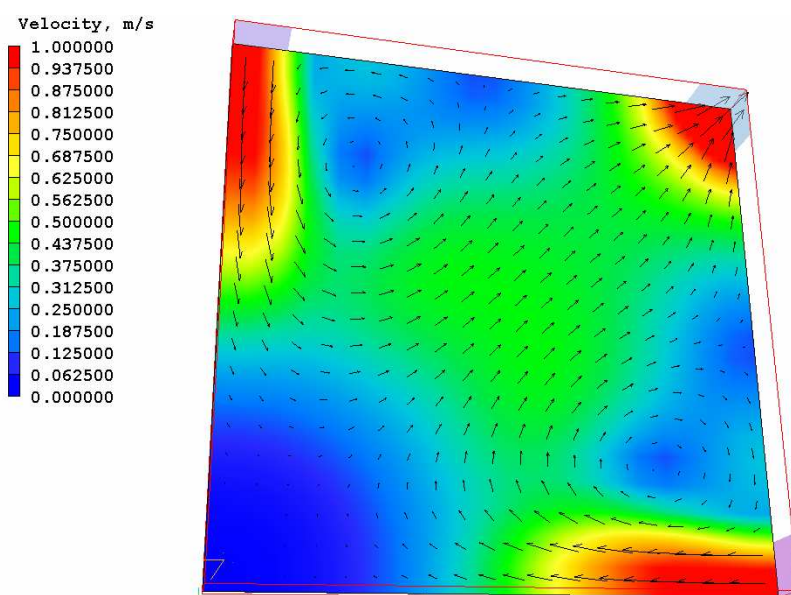


Figura 5.4 - Campos estacionários de velocidades para o teste de alimentação.

Os resultados apresentados da Figura 5.4 são coerentes com os dados de alimentação introduzidos no sistema. Observa-se que as velocidades são aproximadamente iguais a de 1 m/s nas regiões próximas das alimentações, como especificado, e na saída (já que a área disponível para a saída é igual à área total de alimentação). Além disso, observa-se a formação dos vórtices, com zonas estagnadas centrais características e zonas estagnadas na região oposta de linha de saída.

Como esses testes são destinados a identificar a forma como o escoamento se desenvolve, não há implementação de reação nessa simulação. A simulação dos perfis de concentração também é feita para 60 segundos com 6000 iterações. Os perfis de

concentração dos componentes A no tempo de 1,5 segundos e no tempo final de simulação estão apresentados nas Figura 5.5 e 5.6 respectivamente.

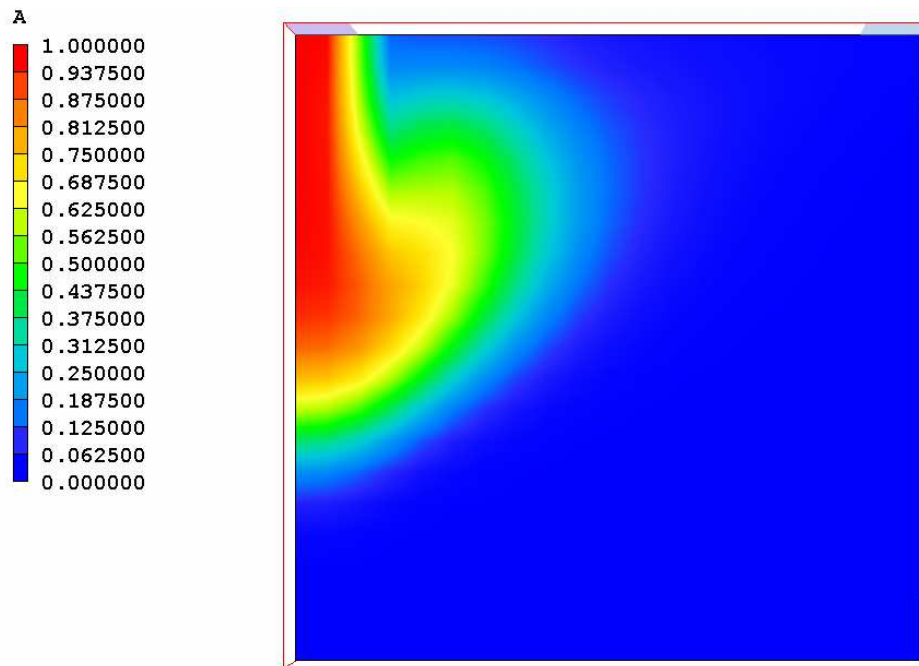


Figura 5.5 - Campo de concentração do composto A (t=1,5seg).

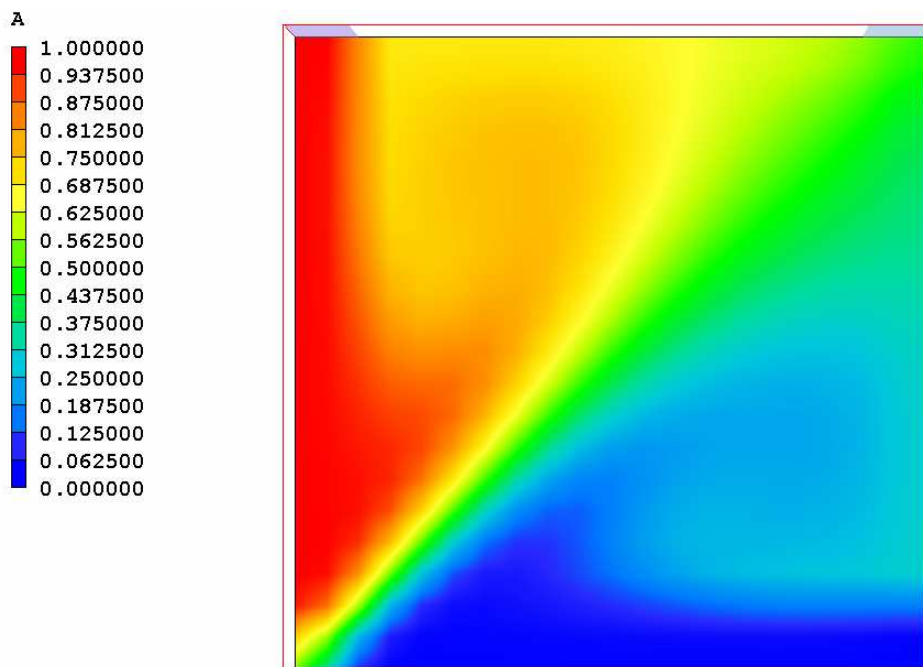


Figura 5.6 - Campo de concentração do composto A (t=60seg).

Os perfis de concentração dos componentes B no tempo de 1,5 segundos e no tempo final de simulação estão apresentados nas Figura 5.7 e 5.8 respectivamente.

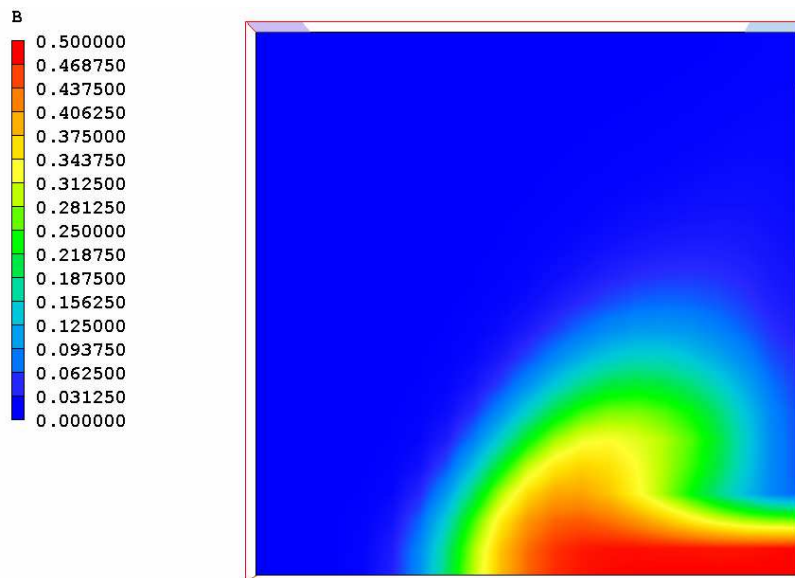


Figura 5.7 - Campo de concentração do composto B (t=1,5seg).

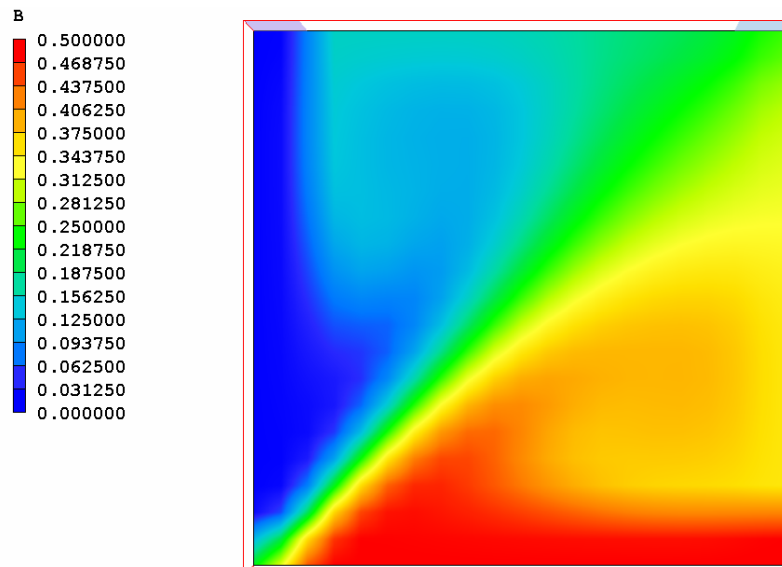


Figura 5.8 - Campo de concentração do composto B (t=60seg).

As Figuras 5.5 a 5.8 mostram que a evolução dos perfis de concentração seguem os padrões esperados. Observa-se a formação de um gradiente de concentrações, em que as concentrações de A e B decrescem dos valores máximos na linha de alimentação aos valores mínimos na região oposta. Observa-se ainda a formação de uma zona de mistura, onde as concentrações apresentam o correto valor médio nas proximidades da

linha de saída. No início da simulação há grandes quantidades de solventes, já que foi admitido que o sistema não continha os reagentes A e B no início do processo.

Conclui-se, portanto, que os testes de alimentação foram executados de maneira apropriada, caracterizando a correta definição das condições de contorno mássicas no PHOENICS.

5.1.2. Teste de Troca Térmica

A reação de polimerização é bastante exotérmica. Por isso, é necessário monitorar a temperatura do processo. Para manter a temperatura sob controle, é utilizada uma camisa de troca térmica. O processo de troca térmica ocorre entre o fluido do processo e a parede do tanque e entre o fluido presente no reator de polimerização (em geral mais quente) e o fluido alimentado no sistema (em geral mais frio). É importante salientar que as correntes de alimentação são normalmente inseridas no reator a uma temperatura menor do que a temperatura do fluxo no interior do tanque, para contribuir com o resfriamento do processo.

O teste aqui realizado consiste em avaliar o efeito que uma placa, mantida a uma temperatura inferior à temperatura de alimentação do sistema, exerce sobre o perfil de temperaturas que se desenvolve em uma caixa retangular, antes de partir para a análise do reator de polimerização. Pretende-se dessa forma avaliar a definição das condições de contorno térmicas no PHOENICS. Foi usada uma malha contendo 40 elementos em Z, 20 elementos em Y e 04 elementos em X. A malha usada para esse teste pode ser observada nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11.

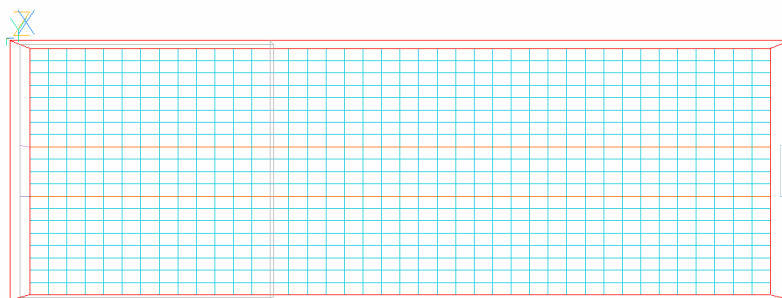


Figura 5.9 - Visão da malha para um valor de Z constante no teste térmico.

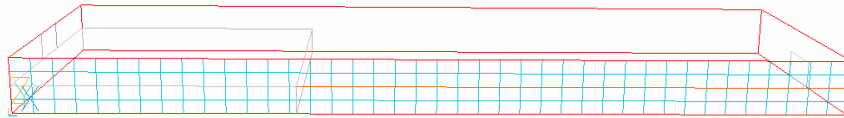


Figura 5.10 - Visão da malha para um valor de Y constante no teste térmico.

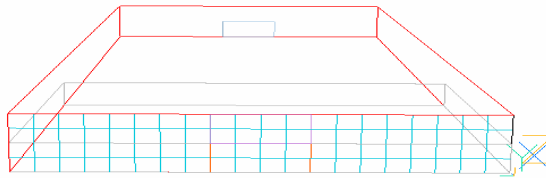


Figura 5.11 - Visão da malha para um valor de X constante no teste térmico.

As dimensões usadas para conduzir o teste foram de 1,00 metro de comprimento ao longo da direção X, de 0,50 metro de largura ao longo da direção Y e de 0,10 metros de altura ao longo da direção Z. Para conduzir o teste, foi admitido que a velocidade de alimentação é de 1 m/s, que o fluido está inicialmente a 50°C e que a temperatura de alimentação também é igual a 50°C. A pressão de saída foi considerada constante e igual à pressão atmosférica. Dentro da caixa foi inserida uma placa de dimensões iguais a 0,05 metros na direções Z, de 0,50 metros na direção Y e 0,50 na direção X. A placa foi posicionada na região imediatamente inferior ao ponto de alimentação. A temperatura da placa é de 1°C. Como condição de contorno, foi admitida a troca de calor entre a placa e o fluido em contato com a placa, com um coeficiente de transferência de calor igual a 4000 W/(m².K) recomendado para projeto de sistemas. Como reportado por Burmeister (1993), o coeficiente de troca de calor para sistemas aquosos varia na faixa de 2000 a 7000 W/(m².K). Foi usado o modelo κ-ε para a simulação hidrodinâmica. A simulação foi efetuada em regime dinâmico por um tempo de 60 segundos, com 3600 de iterações totais (passo de 1/60 s). Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14.

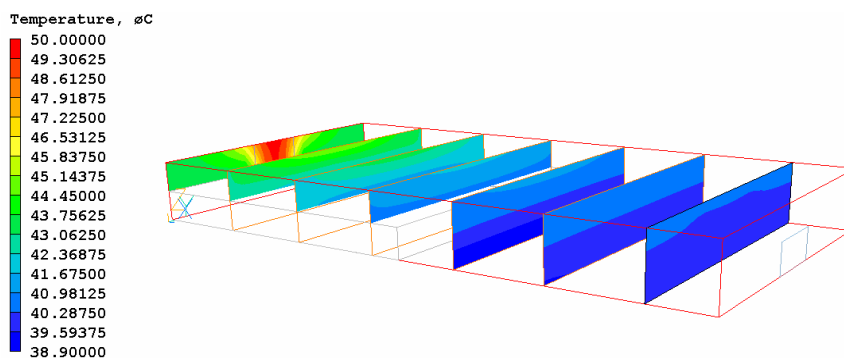


Figura 5.12 - Teste preliminar de troca de térmica vista ao longo da direção Z.

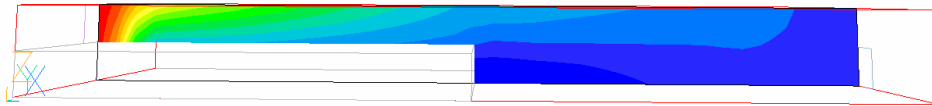


Figura 5.13 - Teste preliminar de troca de térmica vista para um valor constante de Y.

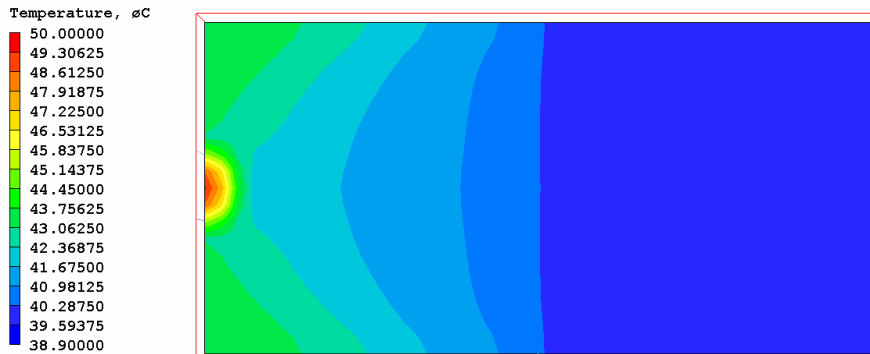


Figura 5.14 - Teste preliminar de troca de térmica vista para um valor constante de X.

As Figuras 5.12 a 5.14 mostram que os perfis estacionários de temperatura seguem os padrões esperados. Observa-se a formação de um gradiente de temperaturas, em que as temperaturas diminuem do ponto de alimentação em direção à placa fria. Observa-se também que as temperaturas variam pouco após a placa fria, porque a partir desse ponto os efeitos térmicos são essencialmente devidos à mistura do fluido que escoar na caixa. É importante enfatizar que os gradientes de temperatura são inexistentes, quando o coeficiente de troca de calor é igualado a zero e/ou quando a temperatura da placa é igualada à temperatura de alimentação, o que corrobora a consistência de análise proposta.

Conclui-se, portanto, que os testes de troca de calor foram executados de maneira apropriada, caracterizando a correta definição das condições de contorno térmicas no PHOENICS.

5.1.3. Teste de Reação

O teste de reação realizado teve a finalidade de caracterizar de forma apropriada a estrutura da entrada de dados no código PHOENICS durante a reação. Para tanto, foi usada uma malha contendo 15 elementos em Z, 15 elementos em Y e 15 elementos em X. A malha usada é apresentada nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17. As dimensões

consideradas foram iguais a 0,50 metros na direções Z, de 1,00 metros na direção Y e 1,00 na direção X.

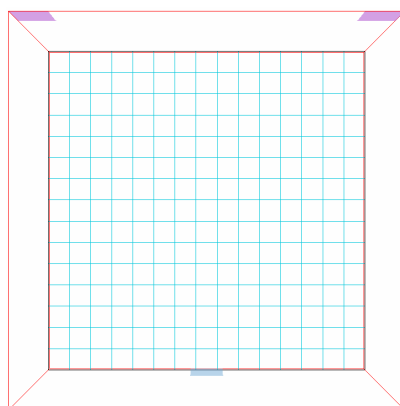


Figura 5.15 - Visão da malha para um valor de Z constante no teste de reação.

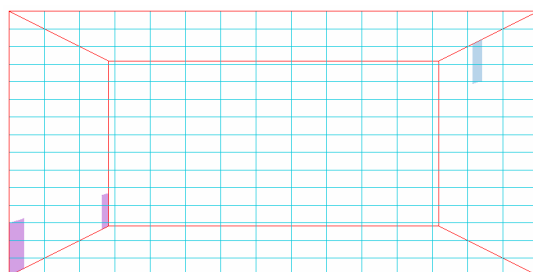


Figura 5.16 - Visão da malha para um valor de Y constante no teste de reação.

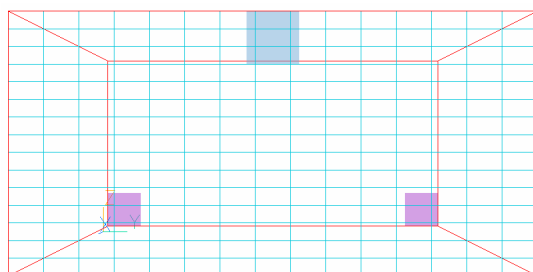


Figura 5.17 - Visão da malha para um valor de X constante no teste de reação.

A simulação foi feita para um tempo de 60 segundos, para uma simulação dinâmica com número de iterações totais igual a 3600 (passo de 1/60 s). A velocidade de entrada considerada foi igual a 0,5 m/s para cada uma das correntes de alimentação, efetuadas a 70°C. A temperatura inicial do sistema também foi considerada igual a 70°C e o sistema foi considerado adiabático. A condição adiabática foi imposta para provocar o aumento de temperatura até a temperatura adiabática. Foi usado o modelo κ - ϵ para a simulação fluidodinâmica. A pressão de saída foi considerada constante e igual à pressão atmosférica. A alimentação é efetuada com solvente puro em uma das

alimentações e de monômero e catalisador em outra alimentação, com fração mássica de monômero igual a 0,998.

Para conduzir o teste de reação, as equações da taxa de reação empregadas, foram definidas na forma:

$$R_{pol} = k_1 \cdot Ca \cdot Cc \quad (5.01)$$

onde Ca é a concentração de monômero [kg/m^3], Cc é a concentração de catalisador [kg/m^3] e k_1 , é uma constante de velocidade definida pela Equação 5.02, em ($m^3/kg.s$).

$$k_1 = \frac{1}{7200} \exp\left(\frac{6000}{1,987} \cdot \left(\frac{1}{343,15} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (5.02)$$

Admite-se que a energia de ativação ΔE_p é igual a 6000 $cal/gmol.K$ e que a temperatura de referência T_R igual a 343,15 K. A taxa de liberação de calor, dada em $J/(m^3.s)$, é definida pela Equação 5.03. A entalpia de reação ΔH foi considerada igual a 418600 J/kg .

$$Q = k_1 \cdot Ca \cdot Cc \cdot \Delta H \quad (5.03)$$

Os dados utilizados caracterizam sistemas usuais de polimerizações (Matos et al., 2007). Na temperatura de 70°C e nas condições de alimentação, a taxa de reação pode ser calculada na forma:

$$R = k_1 \cdot Ca \cdot Cc = \frac{1}{7200} \cdot (998) \cdot (002) = 0,28 \frac{kg}{m^3.s} \quad (5.04)$$

de maneira que o tempo característico de reação é de cerca de 1 hora, já que a concentração mássica total é equivalente a 1000 kg/m^3 .

Os resultados obtidos para os perfis de concentração de monômero e de polímero e para os perfis de temperatura são apresentados nas Figuras 5.18 a 5.20.

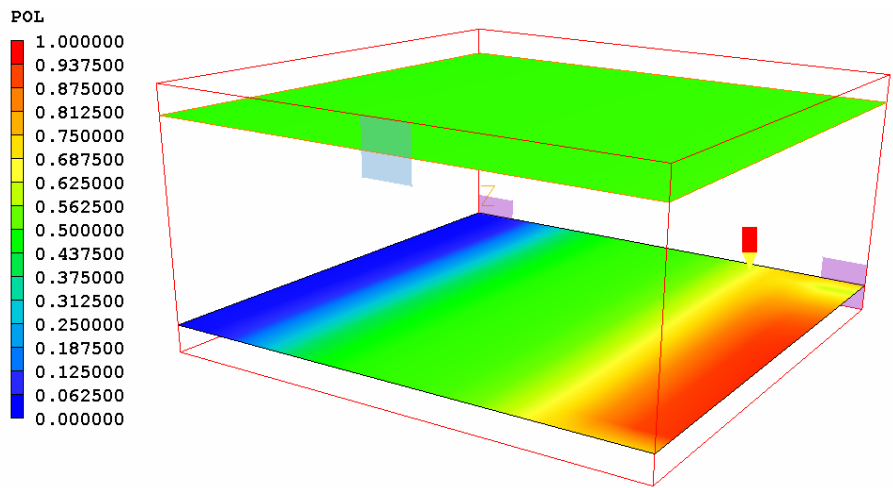


Figura 5.18 - Campo de concentração de polímeros no teste de reação.

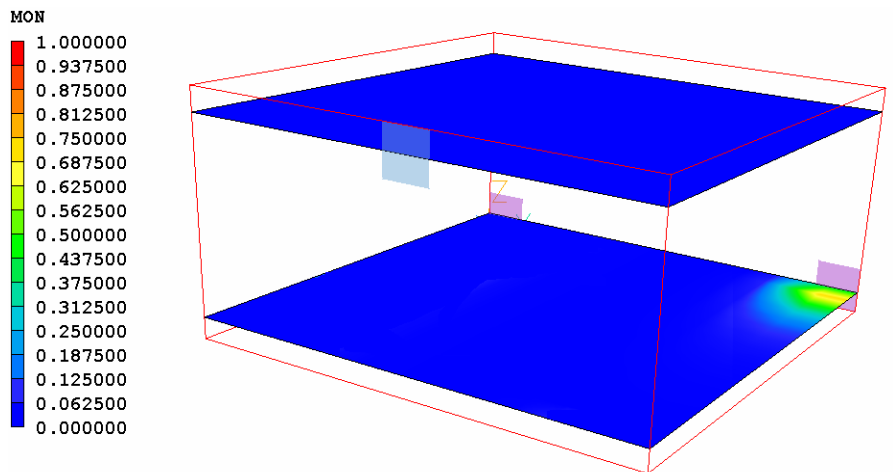


Figura 5.19 - Campo de concentração de monômero no teste de reação.

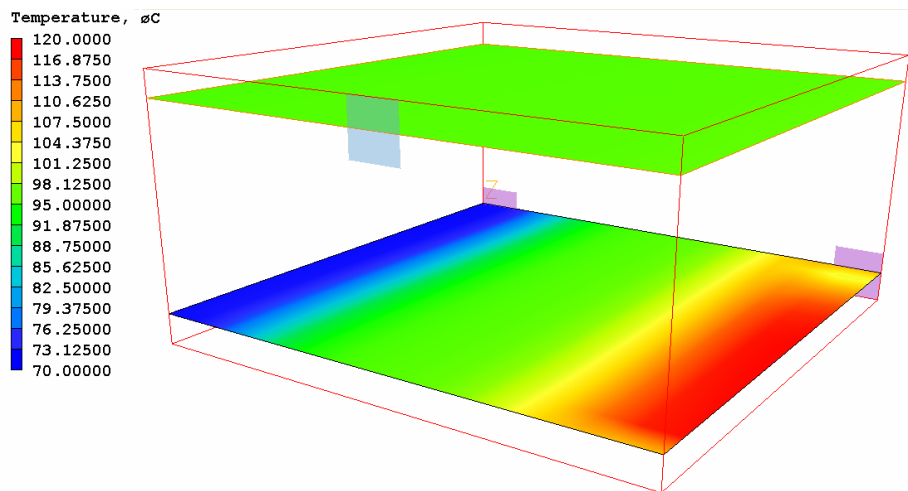


Figura 5.20 - Campo de temperatura no teste de reação.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.18 e 5.20 parecem bastante coerentes com os dados usados para representar as linhas de alimentação e as taxas de reação. É observada uma grande taxa de formação de polímero na região próxima da alimentação de monômero e de catalisador, e a ausência de polímero nas áreas próximas da alimentação de solvente. Em regiões próximas à saída observa-se a presença de uma concentração aproximadamente equivalente de polímero e de solvente, como deveria ser esperado no caso de uma reação completa.

Deve ser observado na Figura 5.20 que o perfil de temperaturas apresenta variações extremamente elevadas nas proximidades de alimentação, como esperado em uma reação exotérmica submetida a um processo adiabático. A elevação pronunciada de temperatura e a alta energia de ativação de reação justificam o consumo total do monômero no meio reacional. Isso mostra como o controle de temperatura deve ser feito de forma cuidadosa nesses sistemas de reação. É particularmente importante enfatizar que a temperatura máxima observada é de cerca de 120°C, equivalente à temperatura adiabática de reação. Além disso, observa-se que a temperatura na saída é igual a media entre as temperaturas de alimentação de solvente e a temperatura adiabática, como deveria se esperado.

Conclui-se, portanto, que os testes de reação foram executados de maneira apropriada, caracterizando a correta definição das condições de reação no PHOENICS.

5.1.4. Comentários Finais

Os testes preliminares realizados permitem concluir que a inserção de correntes de alimentação e de retirada foram conduzidas de maneira apropriada nas funcionalidades oferecidas pelo PHOENICS. Da mesma forma, mostrou-se que a inserção das trocas térmicas entre o fluido e a parede pode ser feita de maneira adequada. Finalmente, mostrou-se que a programação das reações foi feita a contento. Dessa forma, depois de dominadas as funcionalidades principais do sistema, foi iniciado o trabalho de simulação dos tanques de mistura onde ocorrem as reações heterogêneas de polimerização.

5.2. Resultados de Independência de Malha

Como mencionado na Seção 4.9, a independência de malha é obtida, quando resultados obtidos para uma simulação efetuada em uma certa malha não variam significativamente de outra simulação efetuada em uma malha com maior refino; ou seja, quando um refino na malha empregada não representar significativas mudanças nos resultados.

A temperatura inicial do sistema é de 70°C. Admitiu-se que o fluido estava em repouso no início do processo. A simulação foi efetuada em regime transiente por 120 minutos, com 120000 iterações (passo de 0,06s). Admitiu-se que a velocidade angular do impelidor era igual a 10 rad/s. As dimensões referentes ao reator são apresentadas no Capítulo IV, na Seção 4.3.

Foi usado o modelo de turbulência κ - ϵ para a simulação hidrodinâmica. Para simular o movimento de agitação do impelidor foi usada a condição de *Slip Velocity*, que implementa uma condição de contorno no impelidor, informando que a velocidade de agitação é a introduzida através do *Menu* do PHOENICS. Formas de agitação do impelidor foram avaliadas por Nogueira (2009). Nesse estudo, 3 casos foram analisados: um usando o movimento do impelidor através do módulo MOFOR, outro via condição de contorno no impelidor e outro via condição de contorno no volume (em que o agitador fica parado e o reator gira). Foi constatado que os resultados obtidos são sempre muito próximos uns dos outros, indicando que a movimentação do impelidor pode ser feita de maneira adequada através de quaisquer das três opções disponíveis no PHOENICS. Nesse trabalho, o agitador é o elemento móvel de simulação.

O ajuste de malha para esse trabalho foi realizado para a malha tridimensional, fixando-se inicialmente o refino da malha na direção axial θ e na direção em z , e variando-se gradativamente os elementos de malha na direção radial Y . Assim que é determinado o número ótimo de pontos para a direção radial, esse valor é tomado como fixo, sendo feitas variações em outras direções, até que se obtenham valores ótimos em todas as direções. Após obtenção do número ótimo de elementos na direção radial, foi iniciada a variação na direção em Z e, posteriormente, na direção angular. A variável de

análise para o ajuste da malha foi a velocidade do fluido na região próxima ao impelidor, onde os efeitos de velocidade são mais pronunciados.

Para o reator em regime semi-contínuo, alguns perfis de velocidade podem ser observados na Figura 5.21 para diferentes quantidades de elementos de malha na direção radial. (As condições de simulação serão definidas de forma precisa no próximo capítulo). O número de 35 elementos pode ser considerado um valor adequado, permitindo um bom equilíbrio entre a qualidade da simulação e o tempo computacional. Foram usados 40 elementos na direção axial e 30 na direção angular. Seguindo o mesmo procedimento, já com o valor de elementos adequados para a direção radial, foi variado o número de elementos na direção axial Z e fixado um número de 60 elementos para essa direção, como pode ser observado na Figura 5.22. Fixando-se em seguida os valores dos elementos nas direções radial e axial, foi determinado para a direção angular que 70 elementos eram adequados para representação, como mostrado na Figura 5.23. Aumento posterior do número de elementos em quaisquer das condições consideradas não levou a qualquer mudança significativa dos resultados prostrados. Portanto, a não ser que seja explicitamente declarado em contrário, todas as simulações foram feitas com uma malha cilíndrica contendo 35 elementos na direção radial, 60 elementos na direção axial e 90 elementos na direção angular. A malha de discretização usada está ilustrada nas Figuras 5.24 e 5.25.

Nas Figuras 5.21 a 5.23, observa-se que a velocidade radial é igual a zero na superfície do eixo de agitação e na parede interna do vaso, como já poderia ser esperado das condições de contorno especificadas. Na Figura 5.22 observa-se efeito similar no fundo do reator, sendo que a velocidade é máxima nas proximidades do agitador e se aproxima de zero na superfície superior do vaso. Os comportamentos observados são consistentes com as condições de contorno do problema, indicando de forma indireta a boa qualidade das simulações realizadas.

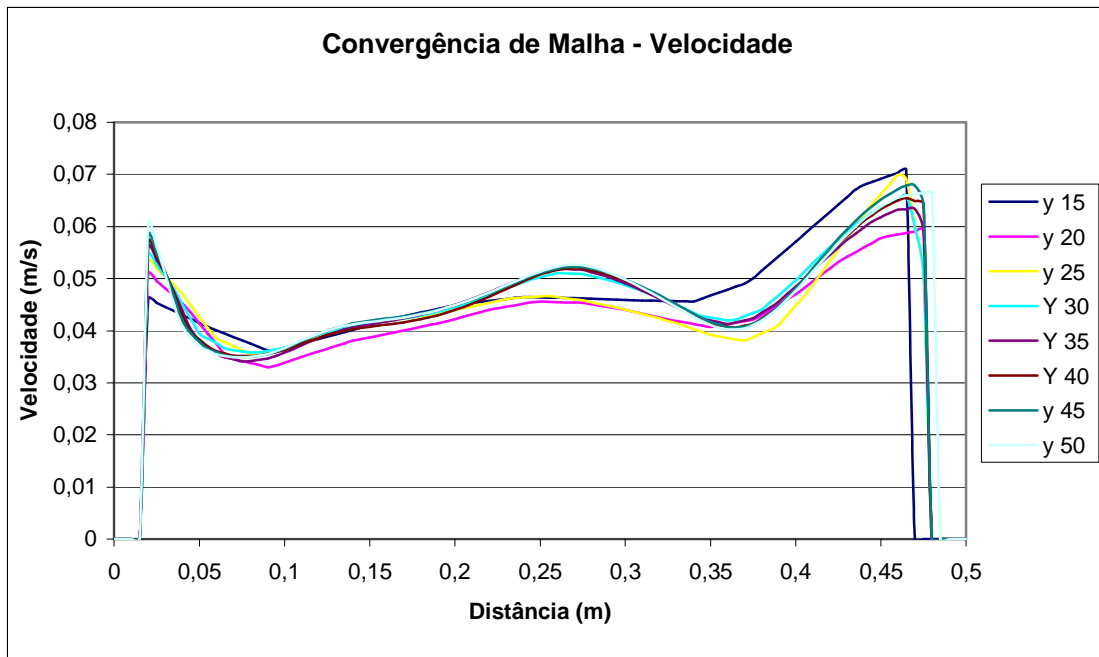


Figura 5.21 - Variação da velocidade radial com diferentes refinamentos na direção radial. Para valor constante de θ e igual a 0,50 e para valor constante de z e igual a 0,55.

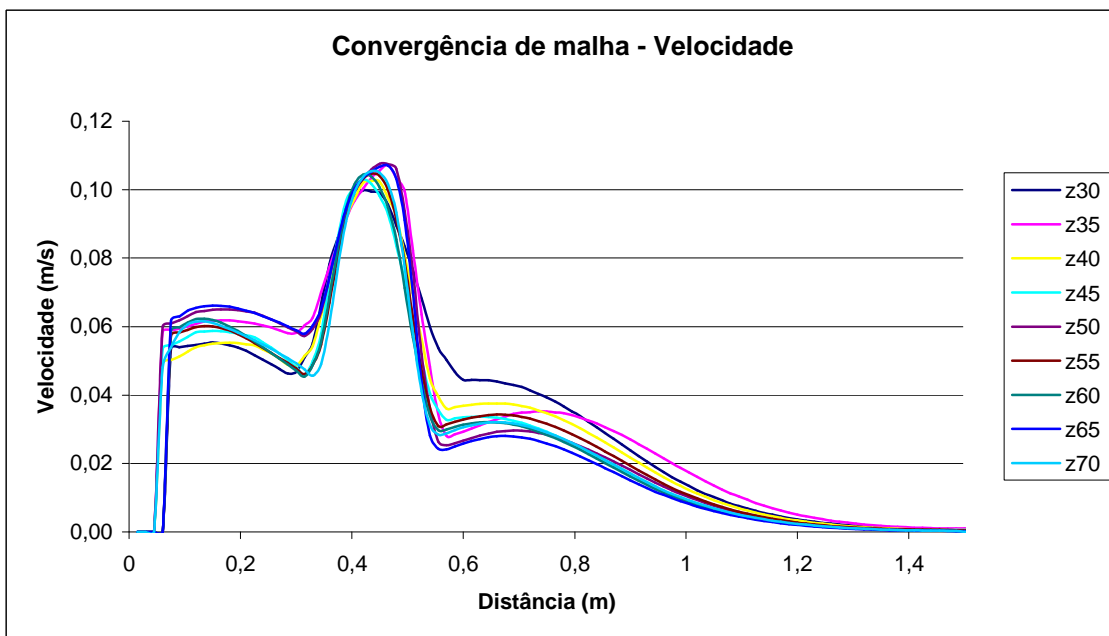


Figura 5.22 - Variação da velocidade axial com diferentes refinamentos na direção axial. Para valor constante de θ e igual a 0,50 e para valor constante de r e igual a 0,30.

Pelos resultados obtidos para a convergência de malha ao longo da direção axial, pode-se observar uma velocidade igual a zero e reduzidas em áreas próximas ao fundo do reator, um pico que corresponde à indução do escoamento em direção à parede, o

que é típico desse tipo de agitador usado, e uma redução na velocidade em regiões mais distantes do impelidor.

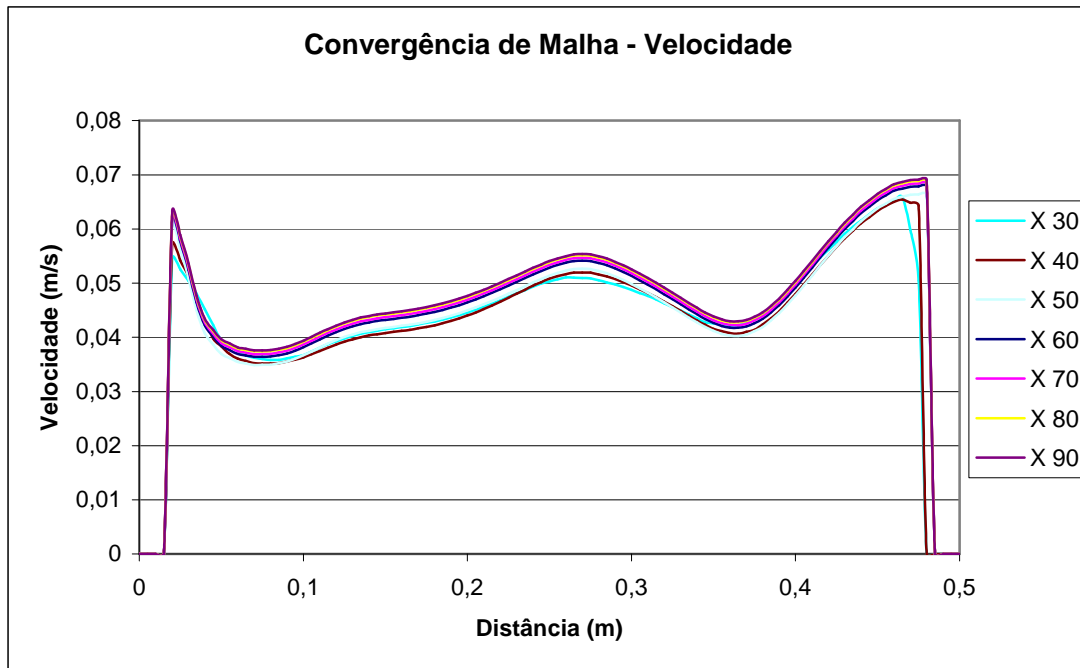


Figura 5.23 - Variação da velocidade axial com diferentes refinamentos na direção angular. Para valor constante de θ e igual a 0,50 e para valor constante de z e igual a 0,55.

A malha usada para as simulações pode ser observada nas Figuras 4.24, referente a uma posição axial fixa do reator, e na Figura 4.25, referente a uma posição angular fixa do reator.

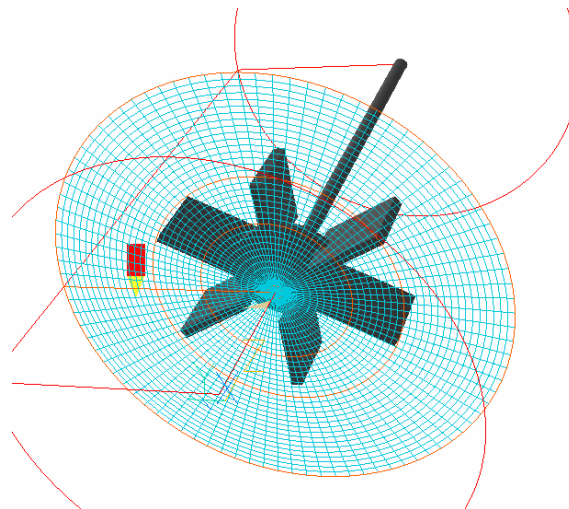


Figura 5.24 - Malha referente a uma posição axial fixa do reator.

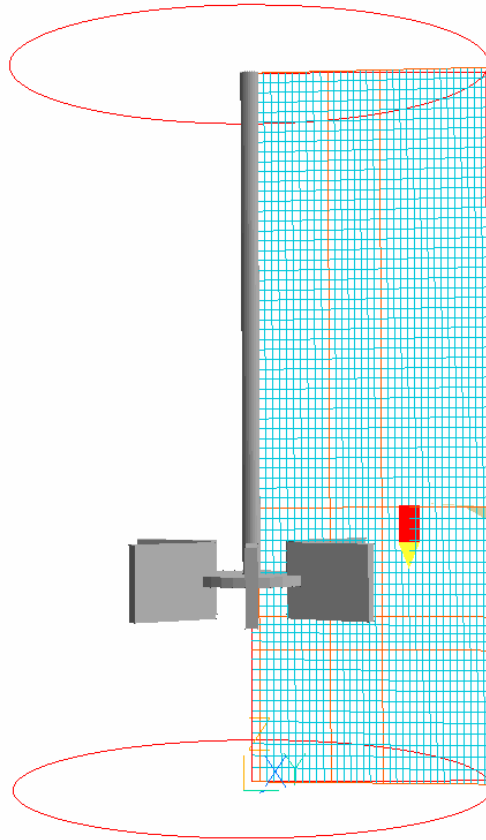


Figura 5.25 - Malha referente a posição angular fixa do reator.

5.3. Sistemas de Polimerização em Batelada

5.3.1. Agitação de Água em Batelada

A descrição de um reator de polimerização como um tanque de mistura que contém somente água e é operado em batelada é a forma que simplifica o problema estudado ao máximo. Essa abordagem pode ser considerada como o primeiro estágio de uma operação real, em que o reator é carregado com a água que promoverá a dispersão dos reagentes no segundo estágio de operação. Além disso, esse primeiro estágio permite a verificação dos resultados de simulação obtidos através da comparação dos perfis de velocidades, calculados com aqueles relatados por outros autores, como Joaquim Jr (2007) e Vakili e Esfahany (2009), que estudaram o escoamento de fluidos simples em reatores tipo tanque agitado. A validação do modelo foi baseada nos resultados apresentados por Alexopoulos et al (2002), tendo sido identificada uma excelente semelhança entre os resultados obtidos.

Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 5.26 e 5.27, que mostram o campo de velocidades simulado na condição pseudo-estacionária (ou seja, após um tempo suficientemente grande).

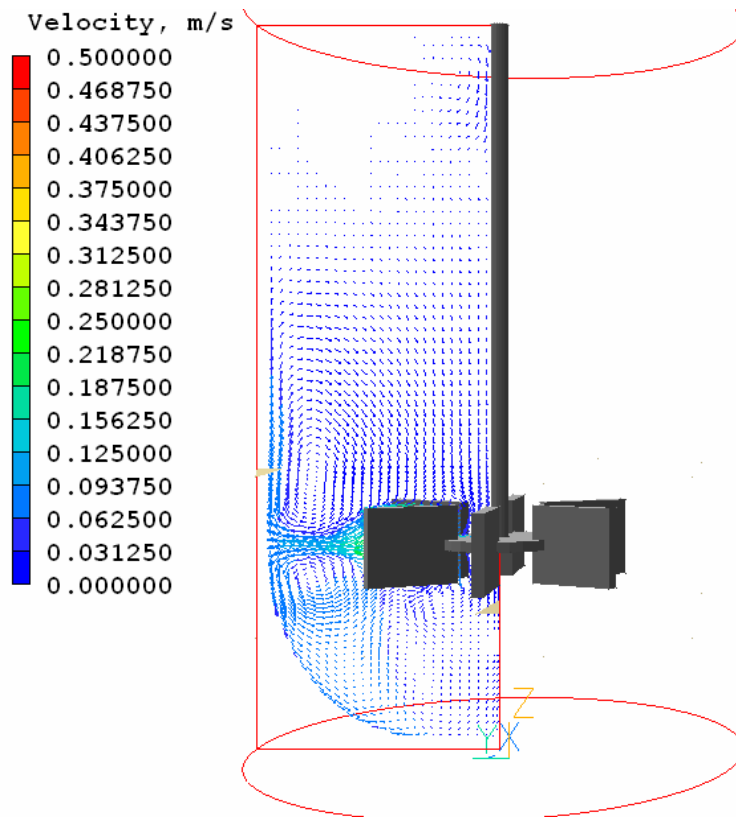


Figura 5.26 - Campo de velocidades para agitação de água em reator em batelada.

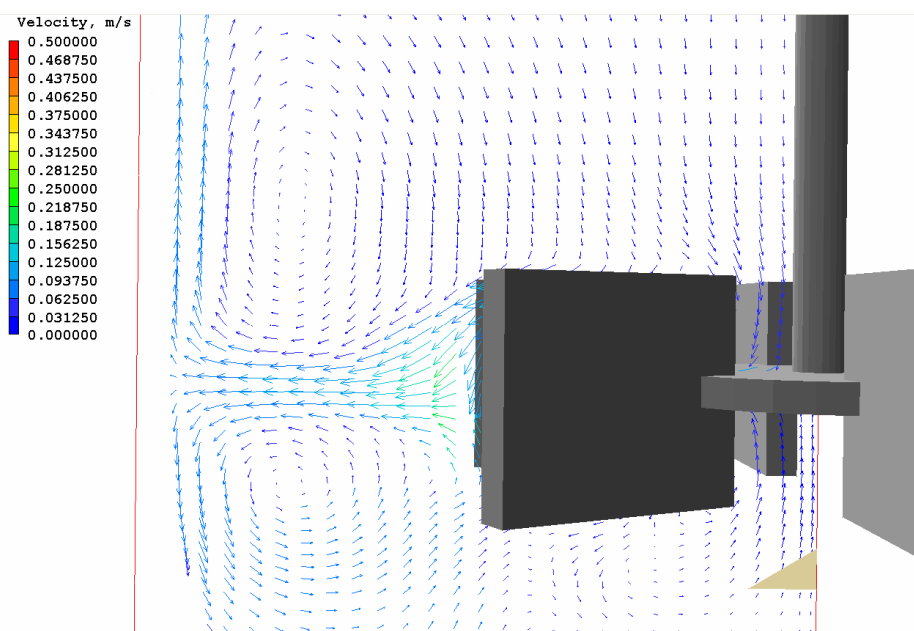


Figura 5.27 - Ampliação da Figura 5.26.

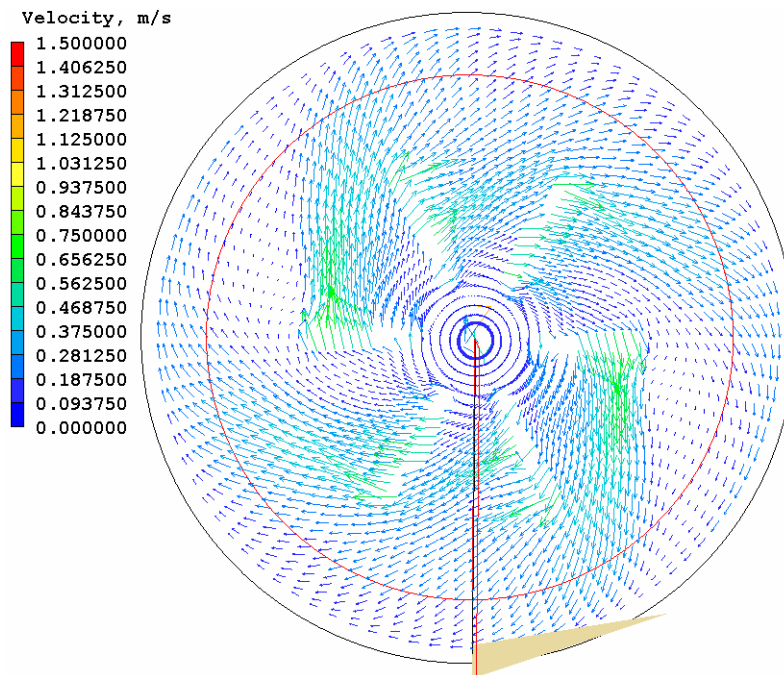


Figura 5.28 - Visão superior do campo de velocidades.

As Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 mostram os perfis de velocidade característicos do impelidor tipo turbina Rushton, com 06 pás (Joaquim Jr et al , 2007). Observa-se um escoamento intenso na direção radial nas proximidades do impelidor. A turbina Rushton impele o fluido diretamente na direção da parede do reator, dividindo a região em duas zonas de recirculação distintas, acima e abaixo do impelidor, o que é típico de impelidores radiais. Nas zonas mais distantes da região do impelidor, o grau de mistura não é muito intenso. Isso pode ser considerado ruim, do ponto de vista prático, mas pode ser considerada uma condição extrema para um vaso real de agitação. Do ponto de vista do presente trabalho, o perfil de misturas obtido pode ser considerado adequado, por minimizar os efeitos de mistura e maximizar a possibilidade de observar perfis de concentração e temperatura no reator. A ampliação apresentada na Figuras 5.27 mostra o desenvolvimento de zonas de recirculação induzidas pela parede do reator, acima e abaixo das pás do agitador. A figura 5.28 mostra, como esperado, as velocidades máximas na região do impelidor.

Conclui-se que os resultados de simulação fluidodinâmica estão de acordo com o comportamento esperado para um vaso agitado por impelidor tipo turbina Rushton, como constatado em outros estudos experimentais e teóricos (Yapici et al, 2008). Dessa forma, pode-se avançar à fase seguinte de análise.

5.3.2. Simulação do Sistema de Polimerização em Batelada

A simulação de um sistema de polimerização em reator tipo tanque agitado em batelada foi conduzida na forma definida no Capítulo 4 e em condições de agitação de 10 rad/s. A temperatura inicial do sistema foi considerada igual a 70°C, temperatura da parede de 30°C e temperatura de alimentação também igual a 30°C. Os resultados das simulações podem ser observados nas Figuras 5.29 e 5.32. A simulação foi feita para um tempo de 120 minutos, que representa um tempo de residência característico para o reator. A simulação é realizada de forma dinâmica, com número de iterações totais igual a 120000 (passo de 0.06s). A velocidade angular do impelidor usada foi igual a 10 rad/s.. A pressão de saída foi considerada constante e igual à pressão atmosférica. O modelo de turbulência usado para a simulação hidrodinâmica foi o modelo κ - ϵ . A composição de mistura inicial consistia de solvente, monômero e catalisador, com fração mássicas respectivamente iguais a 0,50, 0,498 e 0,002. Admitiu-se que o campo inicial de velocidades era aquele obtido como resultado de simulações realizada na Seção 5.2.1. Para a taxa de reação foram usadas as mesmas expressões definidas para o teste de reação, de acordo com as Equações (5.01) a (5.03). Todas as propriedades físicas necessárias foram consideradas iguais às de água, já que os sistemas heterogêneos de polimerização apresentam propriedades similares às de água. As concentrações de monômero, catalisador e de polímero podem ser observadas nas Figuras 5.29 a 5.31 para diferentes tempos de simulação.

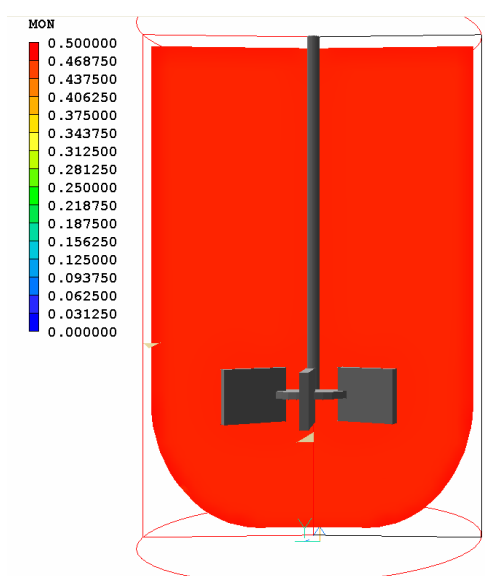


Figura 5.29a - Concentração de monômero no reator em batelada (t=5seg).

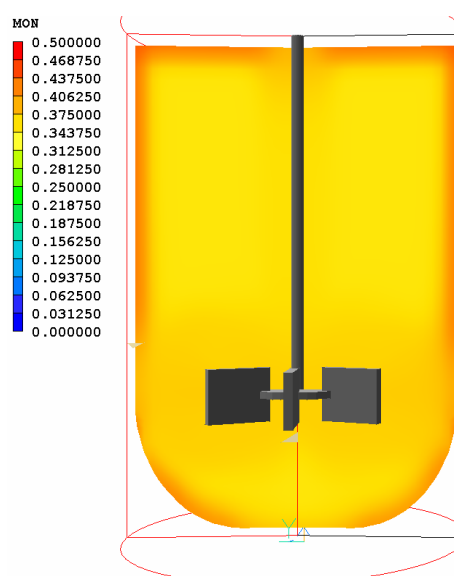


Figura 5.29b - Concentração de monômero no reator em batelada (t=10min).

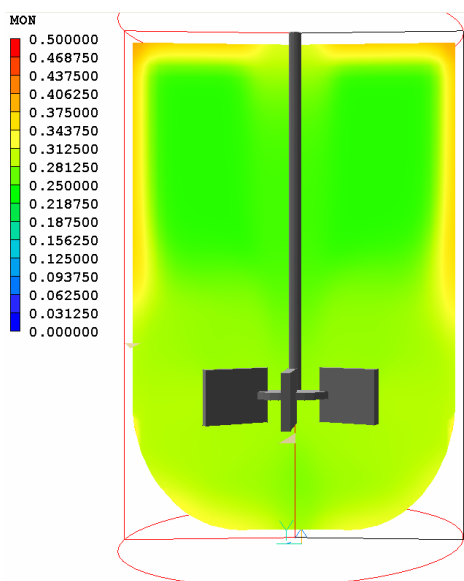


Figura 5.29c - Concentração de monômero no reator em batelada (t=20min).

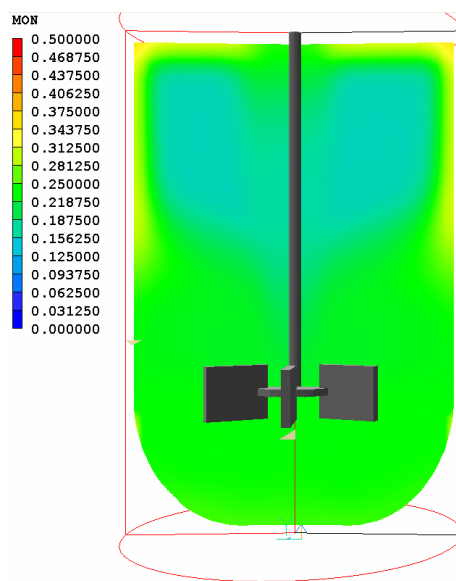


Figura 5.29d - Concentração de monômero no reator em batelada (t=30min).

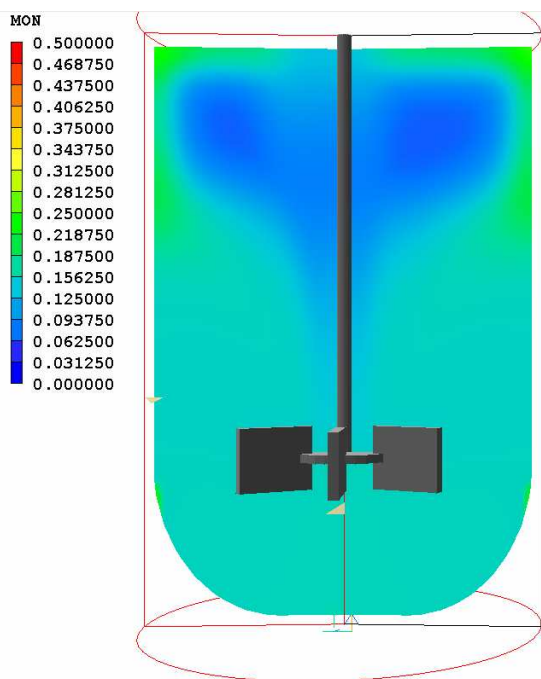


Figura 5.29e - Concentração de monômero no reator em batelada (t=45min).

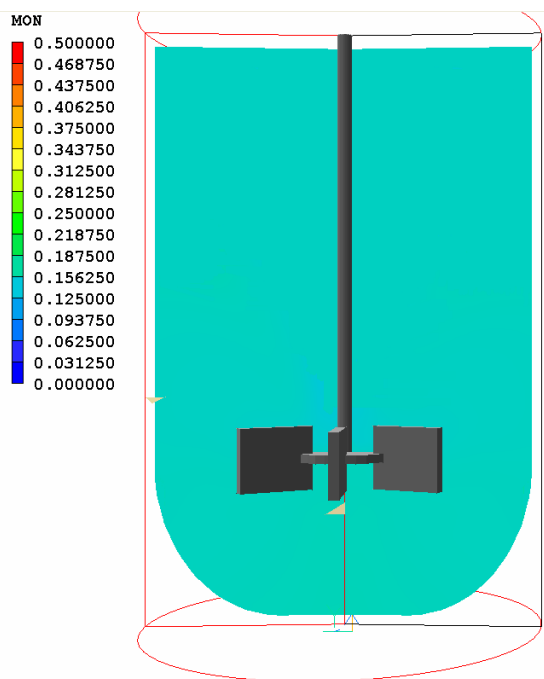


Figura 5.29f - Concentração de monômero no reator em batelada (t=120min).

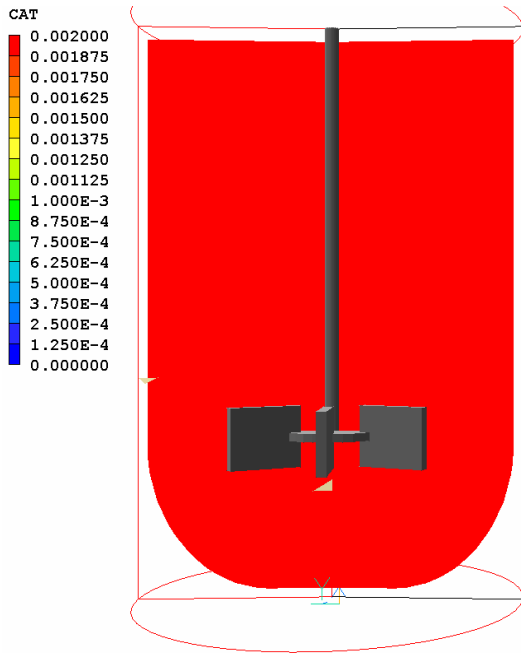


Figura 5.30a - Concentração de catalisador no reator em batelada (t=5seg).

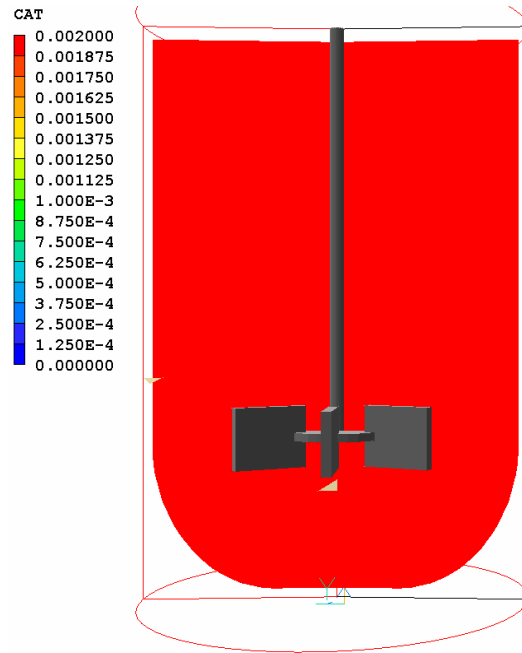


Figura 5.30b - Concentração de catalisador no reator em batelada (t=120min).

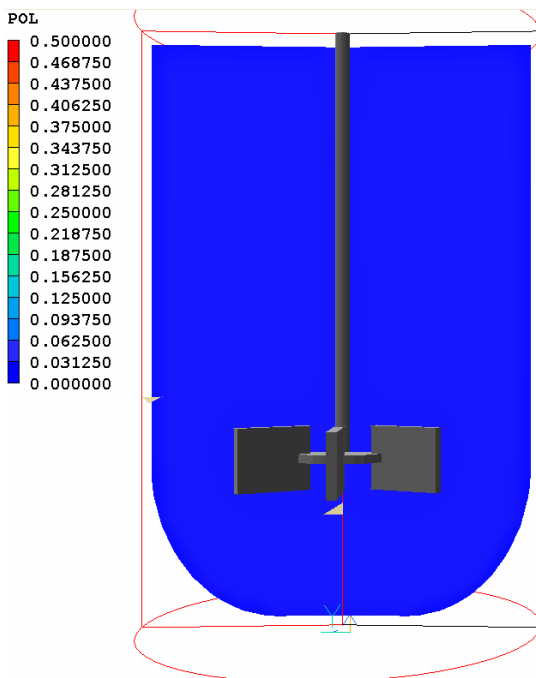


Figura 5.31a - Concentração de polímero no reator em batelada (t=5seg).

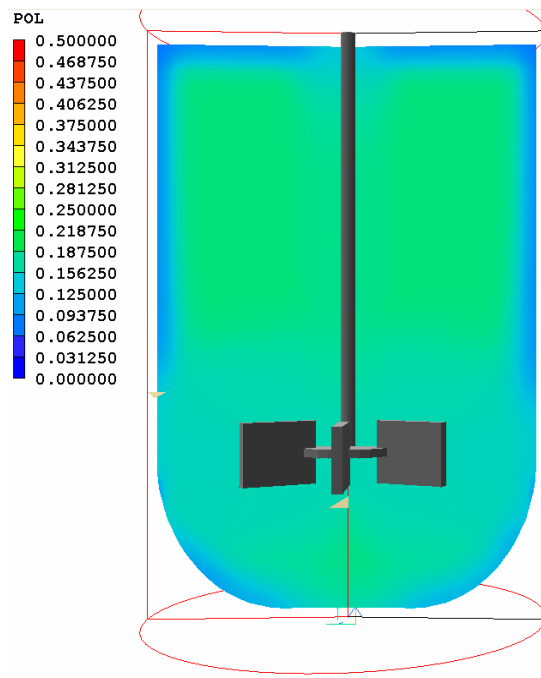


Figura 5.31b - Concentração de polímero no reator em batelada (t=10min).

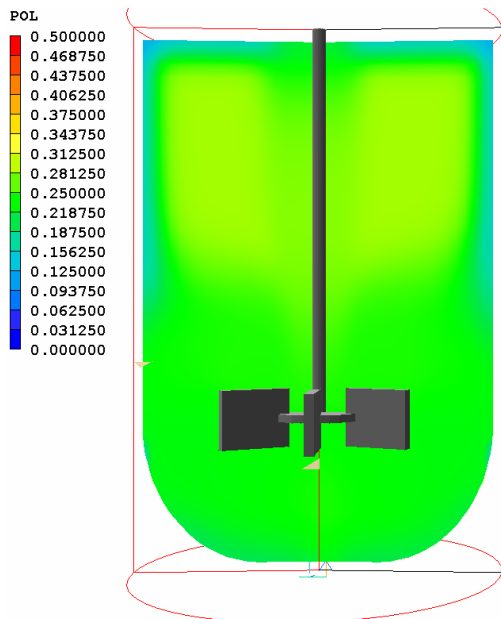


Figura 5.31c - Concentração de polímero no reator em batelada (t=20min).

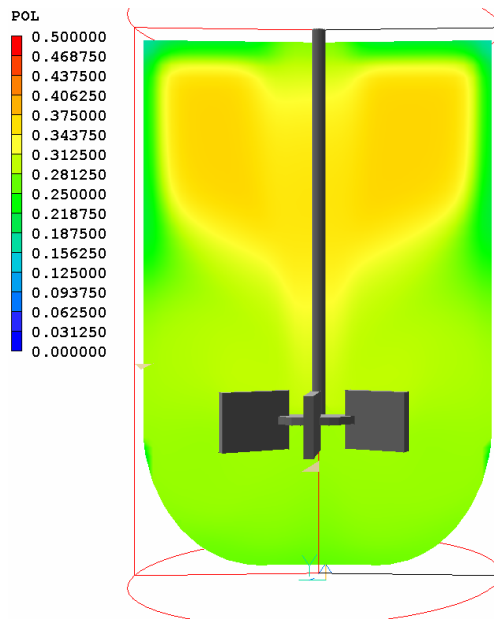


Figura 5.31d - Concentração de polímero no reator em batelada (t=30min).

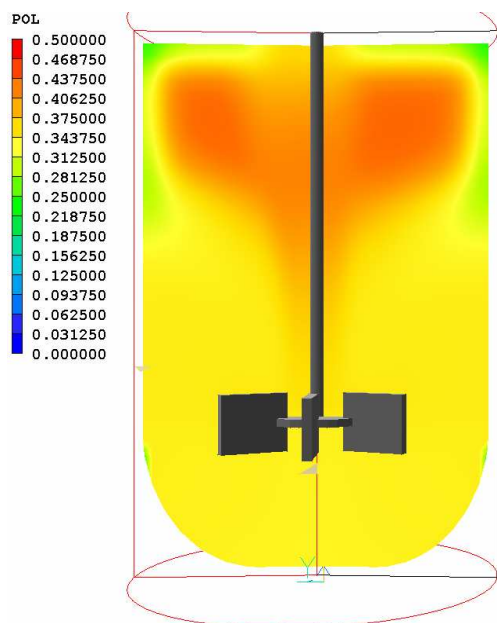


Figura 5.31e - Concentração de polímero no reator em batelada (t=45min).

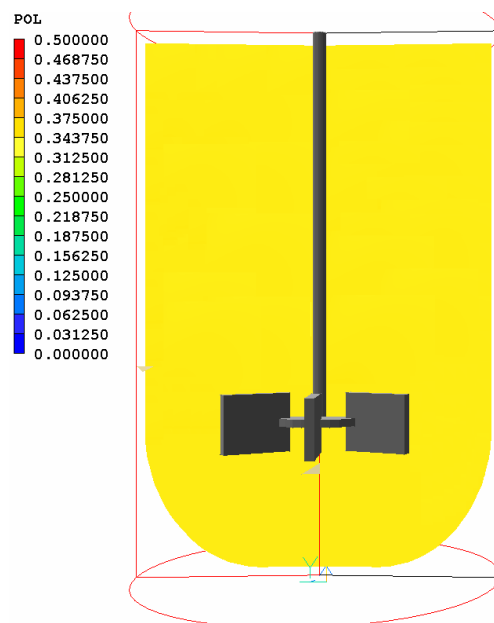
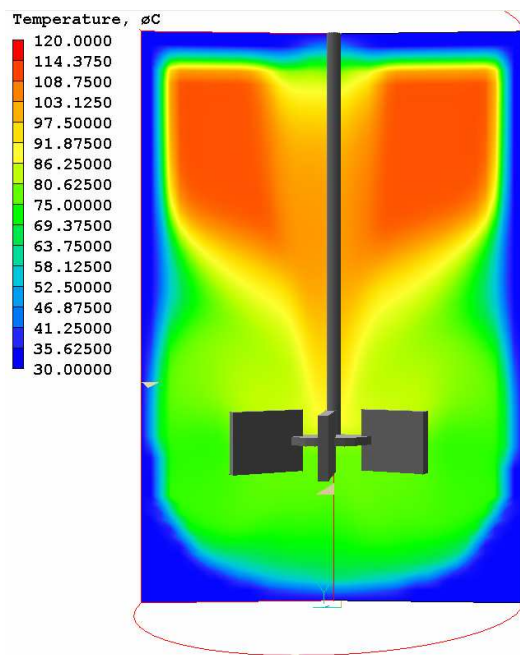
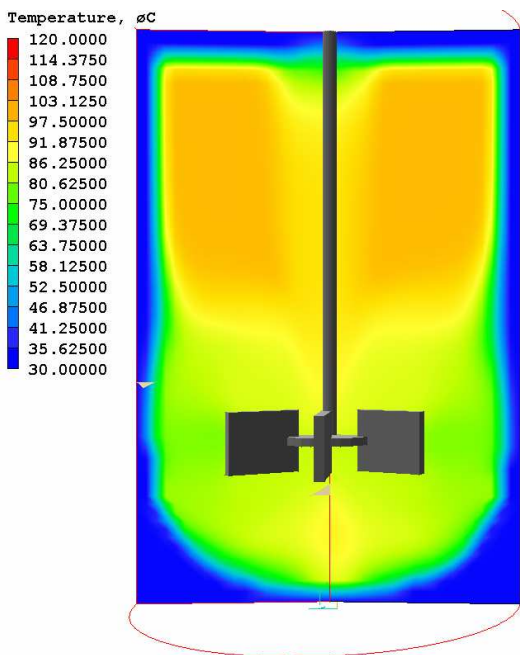
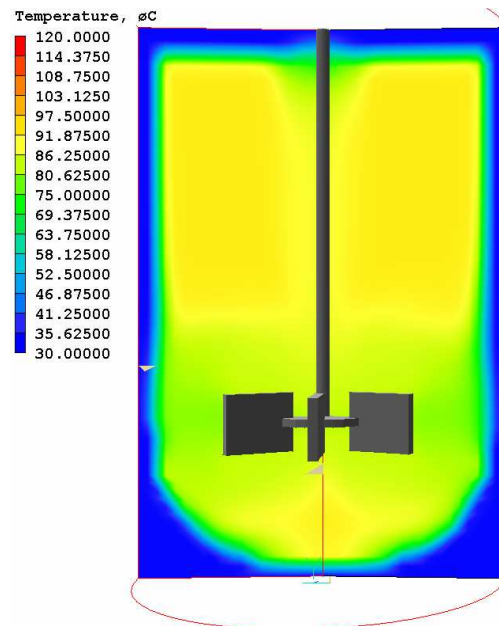
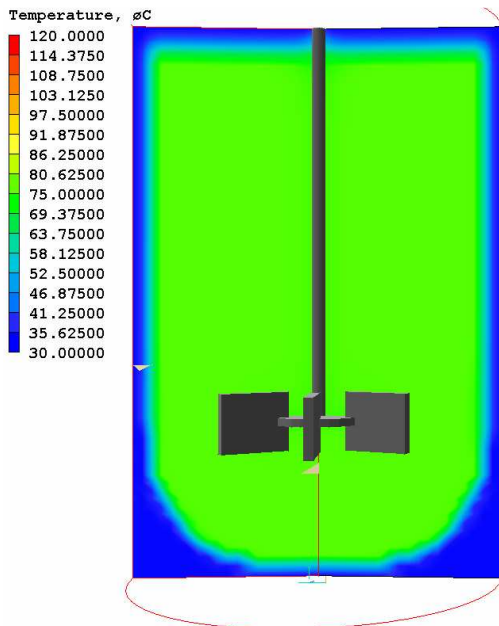


Figura 5.31f - Concentração de polímero no reator em batelada (t=120min).

As Figuras 5.29 a 5.31 mostram que, a despeito da má qualidade de mistura, não parecem existir gradientes muito significativos de concentração do reator. Como já poderia ser esperado, as concentrações de monômero (reagente) são menores nas regiões estagnadas que se formam acima do agitador, sendo que as concentrações de polímero (produto) são maiores nessas mesmas regiões. A concentração de catalisador é essencialmente a mesma em todo o reator, já que não existe qualquer mecanismo significativo para mudança de concentração de catalisador no sistema.

Para entender os campos de concentração que se estabelecem no reator de mistura, é necessário analisar os campos de temperatura da Figura 5.32. A Figura 5.32 mostra claramente o desenvolvimento de gradientes acentuados de temperatura no interior do reator. Observa-se ainda o enorme acoplamento existente entre os campos de temperatura e concentração no interior do vaso de reação, já que as maiores conversões aparecem exatamente nas regiões em que são observadas altas temperaturas.



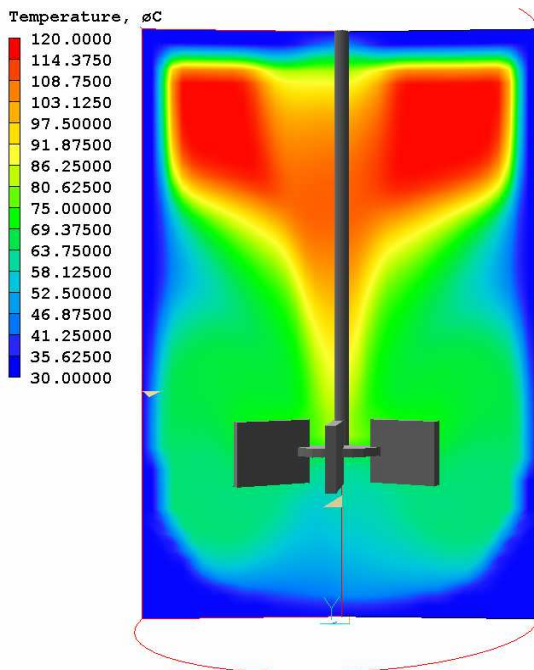


Figura 5.32e - Temperatura no reator batelada (t=45min).

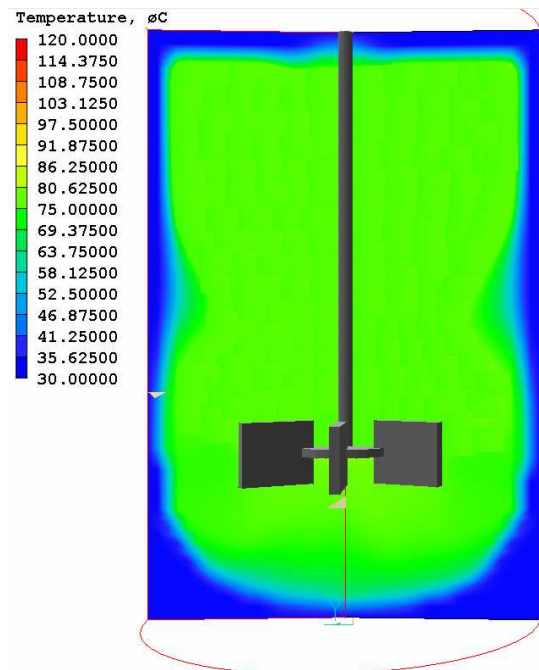


Figura 5.32f - Temperatura no reator batelada (t=120min).

Nas condições estudadas, as diferenças de temperatura podem chegar a 50°C, o que torna bastante crível a possibilidade de identificar diferenças de temperatura de até 10°C no interior do reator, como reportado industrialmente (Mattos Neto, 2000). Observa-se que as temperaturas mais elevadas estão localizadas exatamente nas regiões de baixa mistura, acima de regiões do impelidor e nas proximidades da superfície superior do meio líquido.

Obviamente, os gradientes de temperatura podem ser reduzidos de forma muito significativa quando é aumentado o coeficiente de troca de calor para a parede ou quando é aumentada a taxa de recirculação de mistura no interior do reator (ver Apêndice I). A análise desses efeitos (e em última análise, o projeto do vaso de mistura) extrapola os objetivos desse trabalho. Contudo, parece bastante claro que os efeitos de mistura não podem ser desprezados durante a análise de reatores de polimerização, mesmo quando esses vasos operam em batelada, já que uma má combinação da geometria do vaso de mistura e do agitador pode resultar em significativos gradientes térmicos no meio. Nogueira (2009) estudou problema similar, usando no entanto um sistema de agitação diferente do apresentado nesse trabalho. O agitador usado por Nogueira (2009) era composto por dois impelidores do tipo pás, com 4 pás, situados em duas posições axiais distintas. Nesse caso, os gradientes de temperatura e concentração

obtidos no interior do reator foram desprezíveis, indicando a importância do projeto do sistema de agitação durante o projeto do reator de polimerização.

Os resíduos locais obtidos ao longo de toda a trajetória considerada para as diferentes equações do modelo podem ser observados na Figura 5.33. Os resíduos locais (e totais) obtidos são sempre muito pequenos e comparáveis aos erros de truncamento no computador. Portanto, os resultados obtidos são confiáveis e precisos ao longo de toda a trajetória de reação.

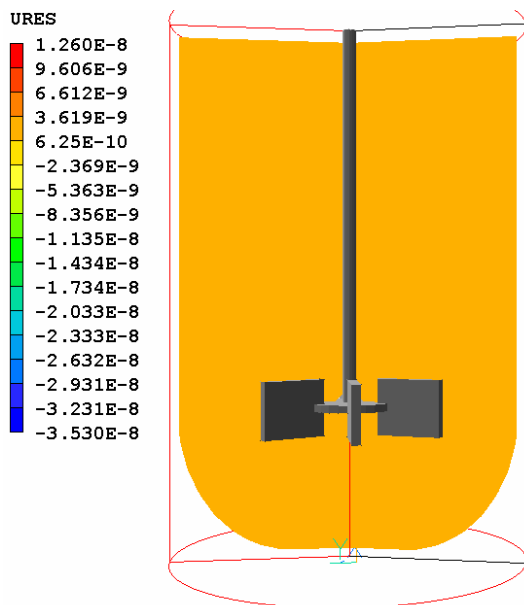


Figura 5.33a - Resíduos locais no reator batelada (conservação de momento em X - URES).

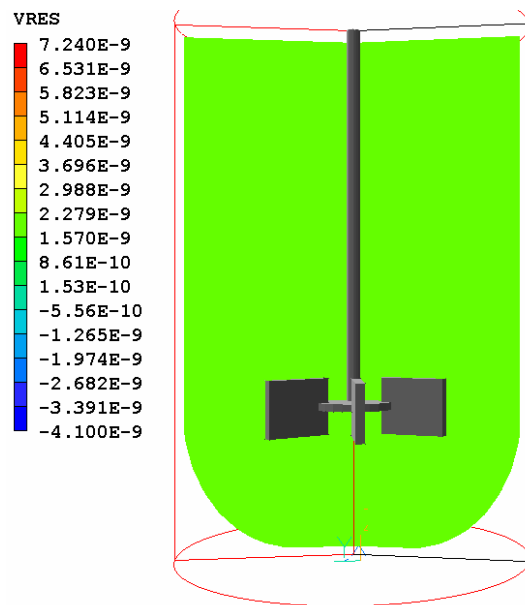


Figura 5.33b - Resíduos locais no reator batelada (conservação de momento em Y - VRES).

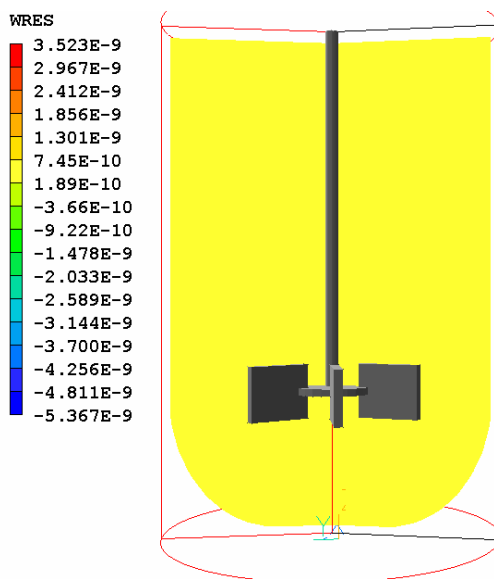


Figura 5.33c - Resíduos locais no reator batelada (conservação de momento em Z - WRES).

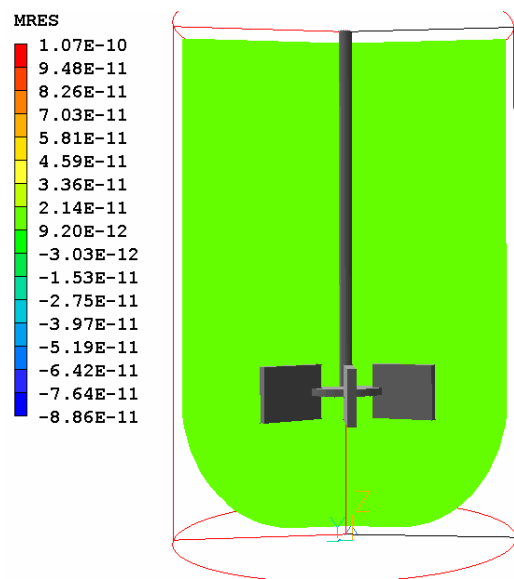


Figura 5.33d - Resíduos locais no reator batelada (equação de continuidade - MRES).

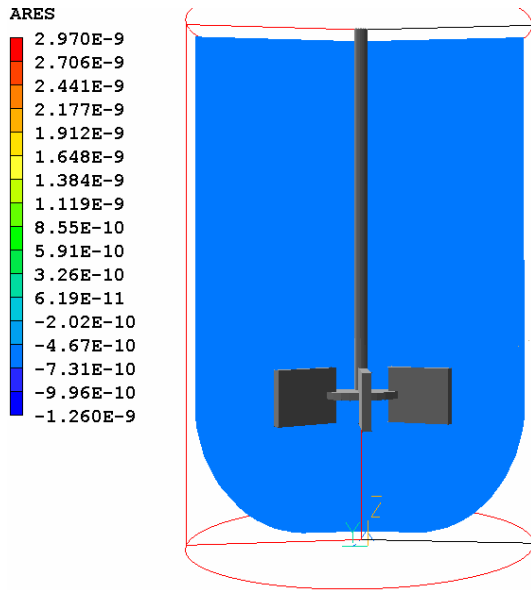


Figura 5.33e - Resíduos locais no reator batelada (balaço de monômero - ARES).

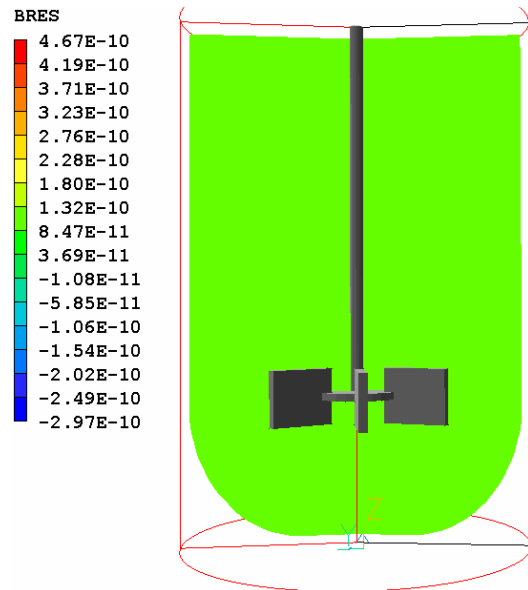


Figura 5.33f - Resíduos locais no reator batelada (balanço de polímero - BRES).

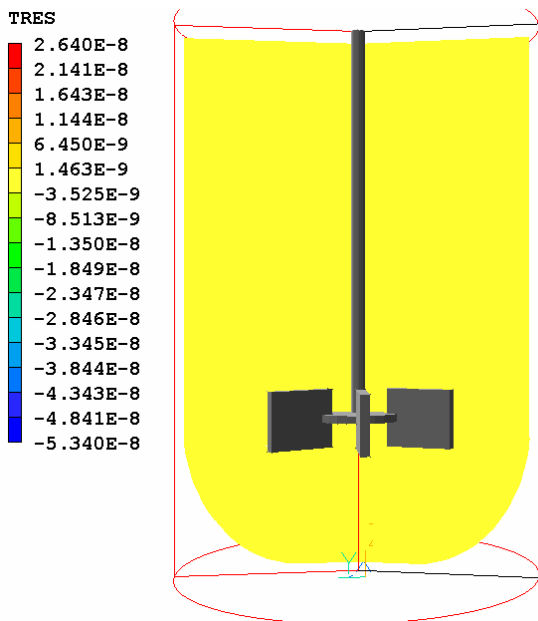


Figura 5.33g - Resíduos locais no reator batelada (balanço de energia - TRES).

Conclui-se que, apesar dos tempos característicos de reação serem elevados, gradientes expressivos de temperatura podem aparecer no vaso de reação, se o sistema de mistura não for bem projetado, mesmo quando o vaso opera em moda batelada. Essa observação corrobora os dados industriais reportados, que indicam diferenças de temperatura de até 10°C no interior do reator (Mattos Neto, 2000). Por isso, o cenário é avaliado na próxima seção, quando existem linhas de alimentação e retirada no reator, operando em modo contínuo.

5.4. Sistemas em Processos Contínuos

5.4.1. Agitação de Água em Modo Contínuo

No sistema descrito a Seção 5.2.1 foram introduzidas duas linhas de alimentação nas proximidades da zona de agitação, como usualmente recomendado pela literatura (Nogueira, 2008). As vazões de alimentação foram sempre definidas de forma a estabelecer um tempo de residência de 1 hora no reator. A linha de retirada foi estabelecida na superfície superior do meio de reação, como comumente feito em indústrias reais. As simulações foram realizadas como já descrito na Seção 5.2.1 para o reator em batelada. Os perfis de velocidade obtidos são apresentados nas Figuras 5.34 a 5.37. Os diâmetros das linhas de alimentação e retirada foram respectivamente iguais a 0,05 m, resultando em velocidade de alimentação de 0,05 m/s.

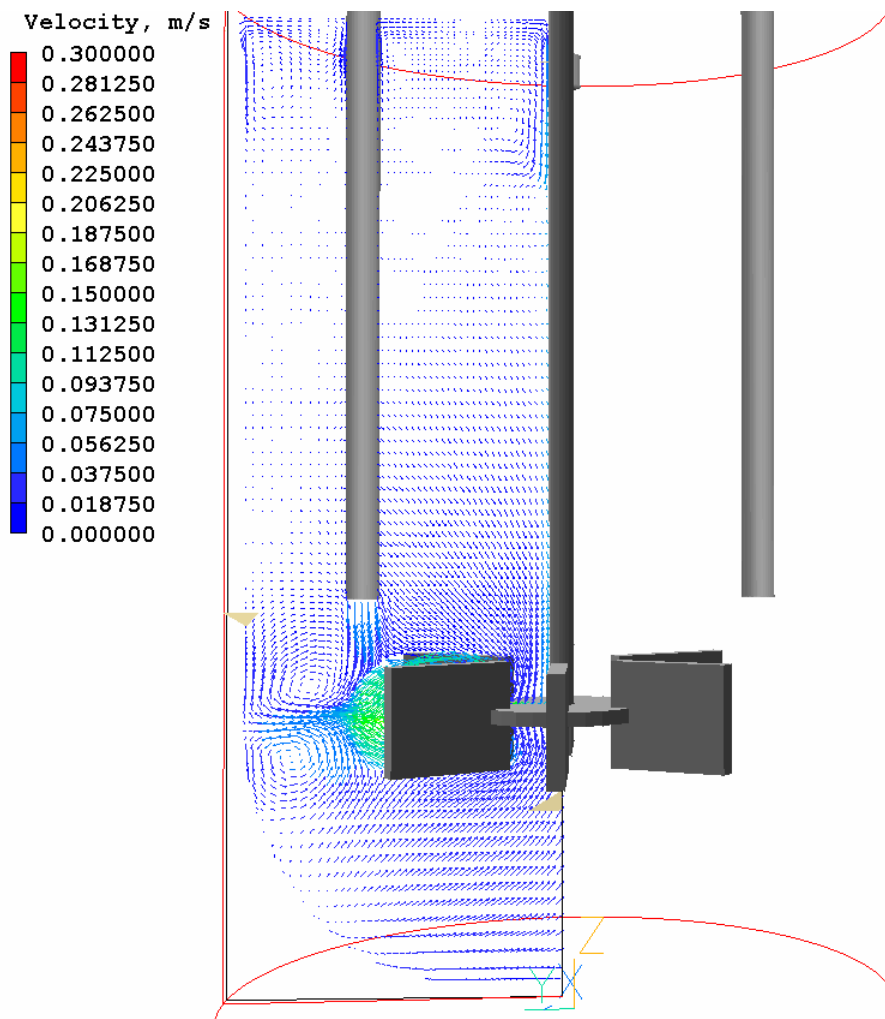


Figura 5.34 - Campo estacionário de velocidade para agitação em sistema contínuo.

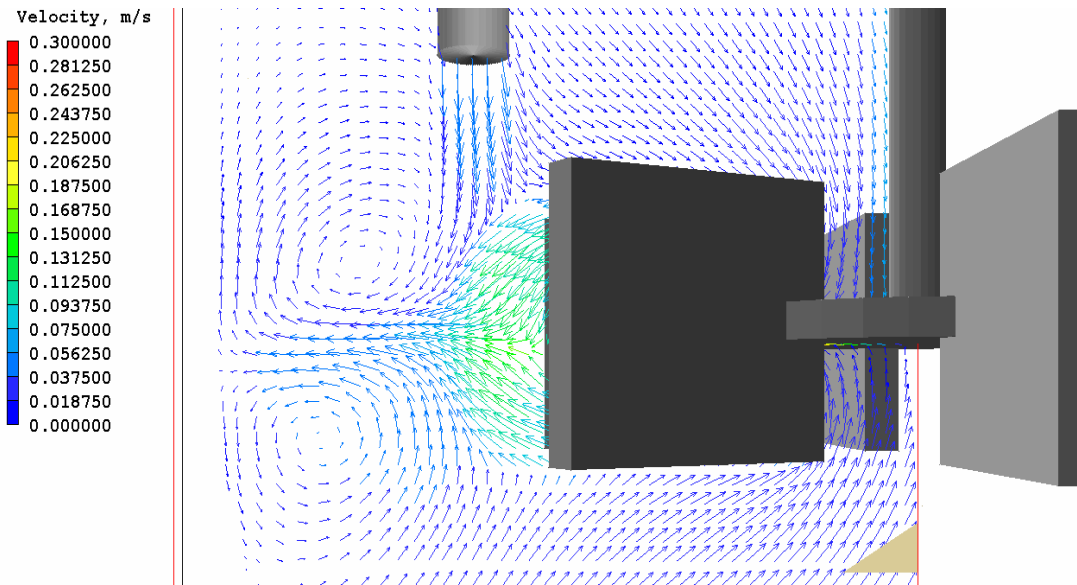


Figura 5.35 - Ampliação da Figura 5.33.

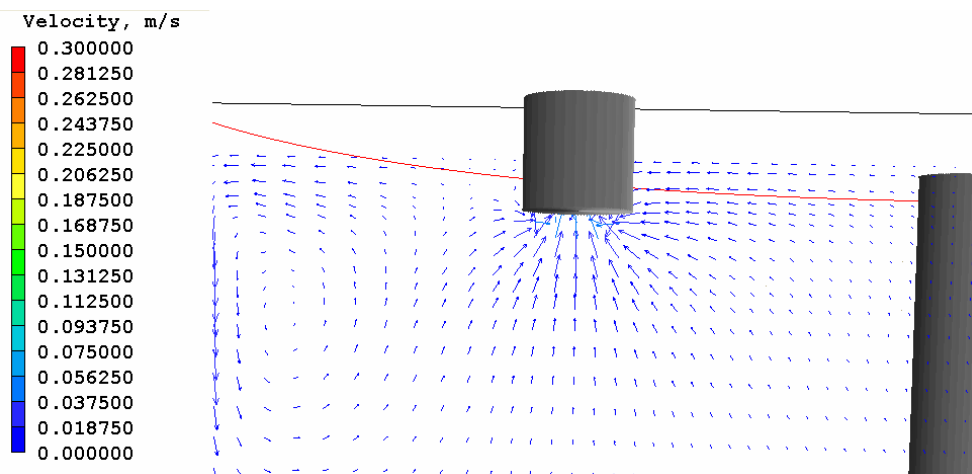


Figura 5.36 - Ampliação de campo de velocidade para saída em sistema contínuo.

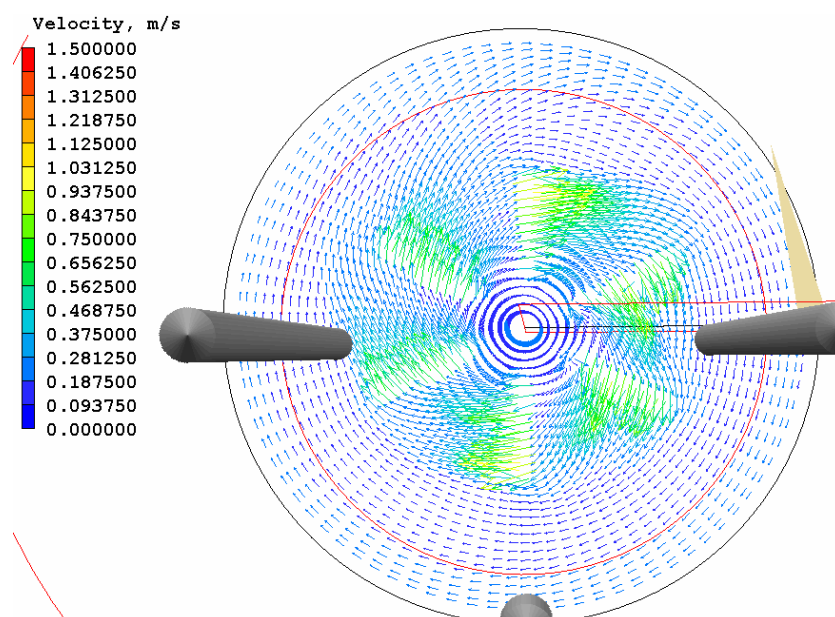


Figura 5.37 - Visão superior do campo de velocidade em sistema contínuo.

Como no caso anterior, observa-se comportamento de mistura similar ao promovido por um impelidor tipo turbina Rushton 6 pás, lançando o fluxo em direção à parede e gerando duas regiões, uma acima e outra abaixo do impelidor (Joaquim Jr, 2008). Observa-se ainda o efeito adicional de mistura induzido pelas linhas de alimentação e retirada (ver Figuras 5.26 e 5.27), como claramente ampliado nas Figuras 5.35 e 5.36. Dessa forma, é possível concluir que a existência das linhas de alimentação contribui com o aumento da uniformidade do meio reacional.

Como os resultados obtidos podem ser considerados comparáveis aos reportados na literatura, passou-se à etapa seguinte de simulação do sistema reacional.

5.4.2. Simulação do Sistema de Polimerização em Modo Contínuo

Admite-se inicialmente que a alimentação de monômero é feita por um duto e que a alimentação do catalisador é feita por outro duto, como normalmente praticado em plantas de polimerização. Em seguida, avalia-se um segundo arranjo, em que a alimentação de monômero e catalisador é feita simultaneamente nos dois dutos de alimentação. A princípio, a alimentação simultânea de monômero e catalisador por uma mesma linha não é recomendada, embora possa ser justificada quando as vazões de catalisador são muito pequenas.

5.4.2.1. Alimentação em Diferentes Dutos

A alimentação em diferentes dutos (monômero e solvente por um duto e catalisador e solvente em outro duto), tem como vantagem o controle mais fácil da alimentação dos componentes. Além disso, evita-se o descontrole térmico resultante de reação promovida por catalisador muito ativo. As simulações foram realizadas de forma similar à descrita na Seção 5.2.2. Admite-se que o perfil inicial de velocidades era aquele obtido na Seção 5.3.1. A concentração de monômero em uma linha de alimentação era igual a 1,00, enquanto a concentração de catalisador em outra linha de alimentação era igual a 0,002. As vazões das duas linhas eram as mesmas, assim como à temperatura de alimentação, considerada igual a temperatura de parede e igual a 30°C.

Os resultados obtidos para as concentrações de monômero, catalisador e polímero são apresentados nas Figuras 5.38 a 5.40 para diferentes tempos.

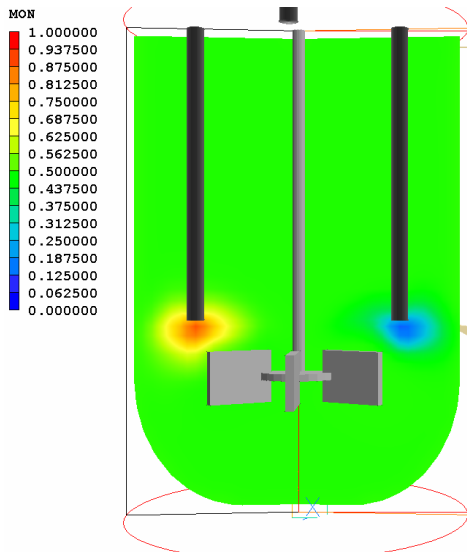


Figura 5.38a - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=5seg)

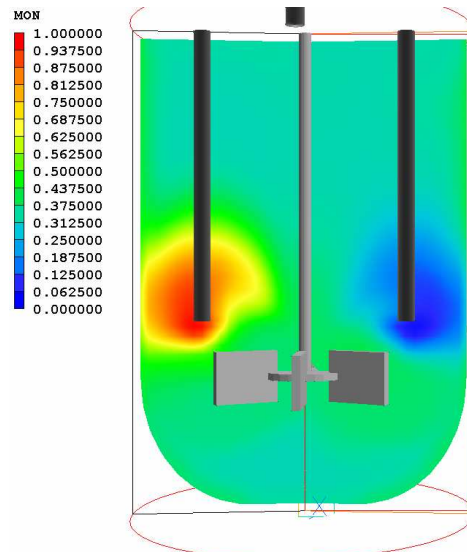


Figura 5.38b - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=10min)

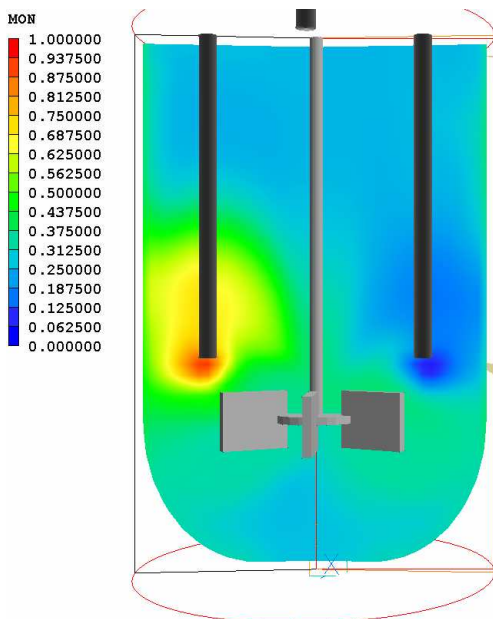


Figura 5.38c - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=20min)

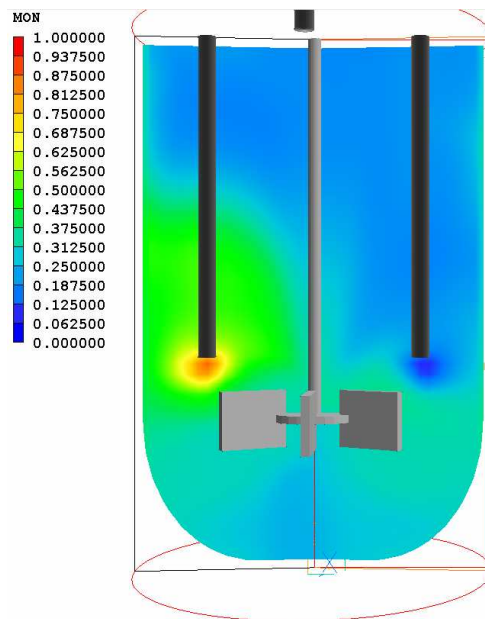


Figura 5.38d - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=30min)

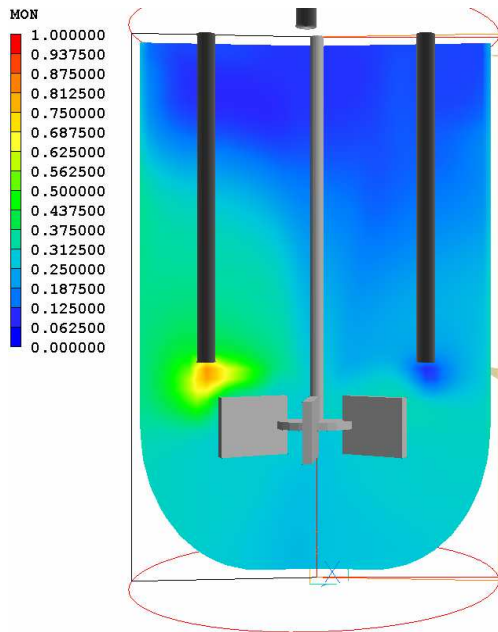


Figura 5.38e - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=45min)

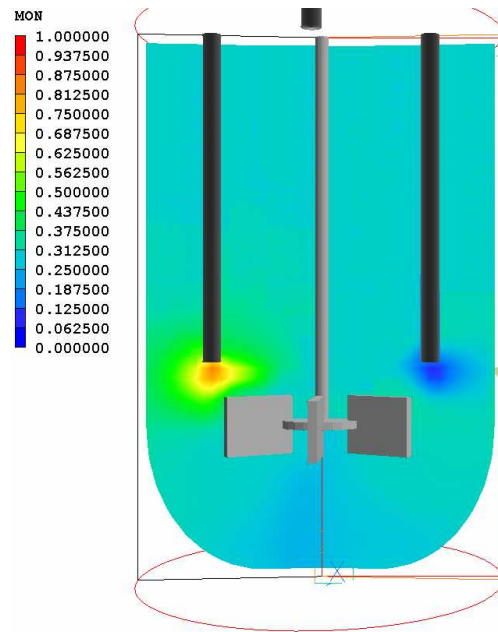


Figura 5.38f - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=120min)

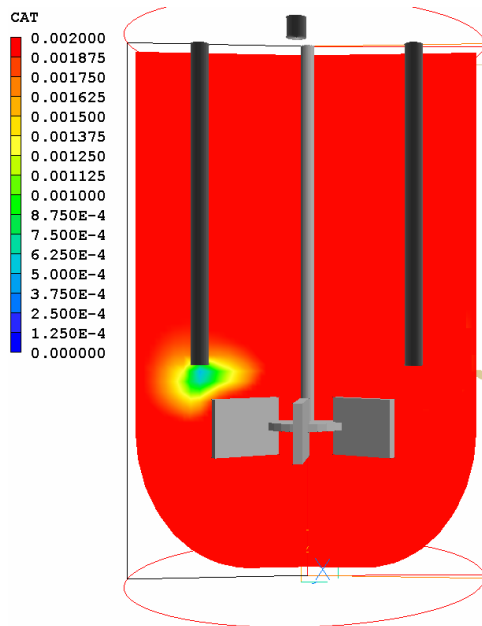


Figura 5.39a - Concentração de catalisador no reator contínuo. (t=5seg)

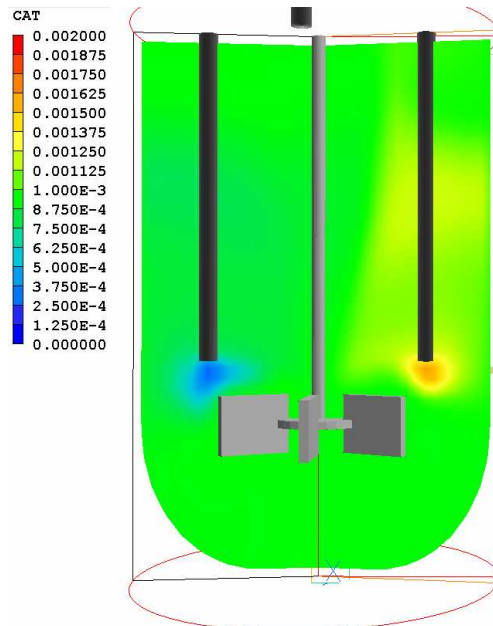


Figura 5.39b - Concentração de catalisador no reator contínuo. (t=120min)

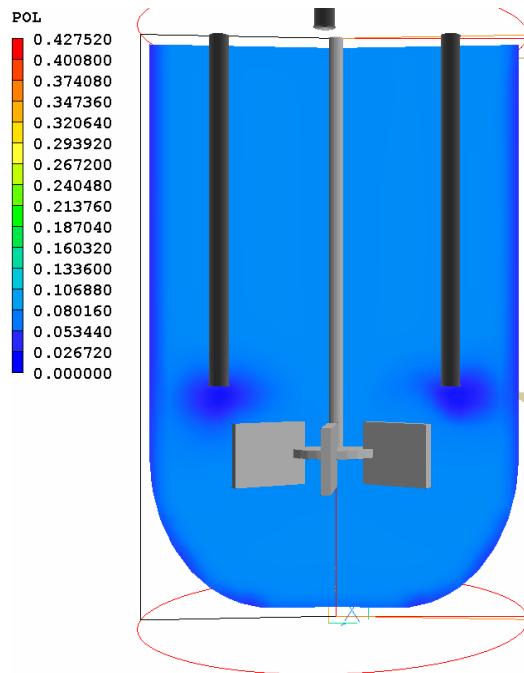


Figura 5.40a - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=5seg)

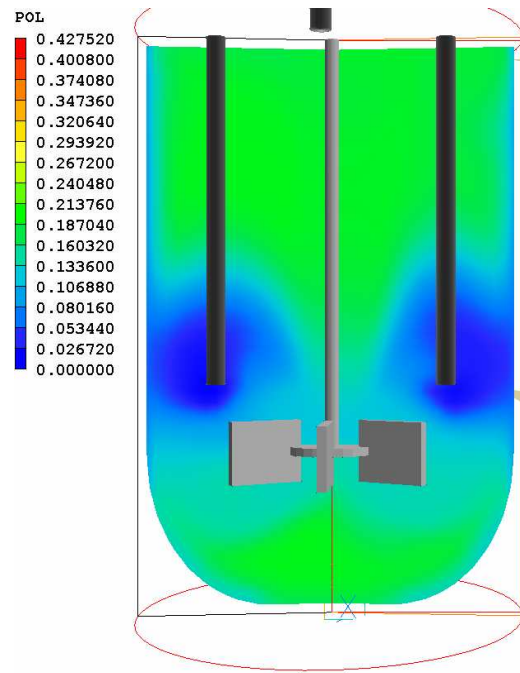


Figura 5.40b - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=10min)

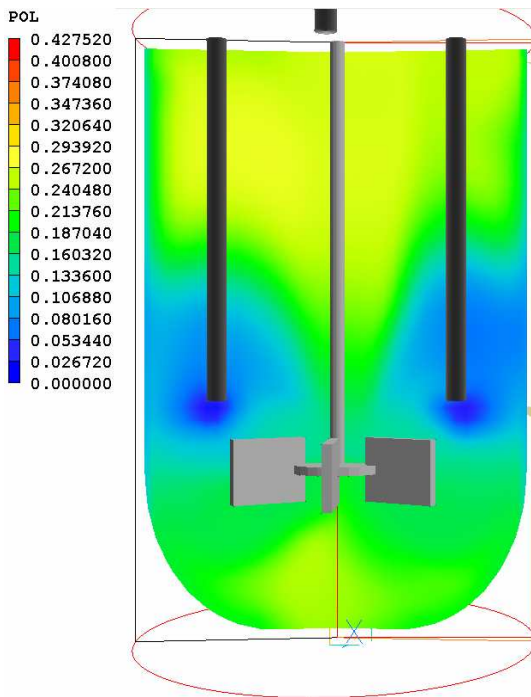


Figura 5.40c - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=20min)

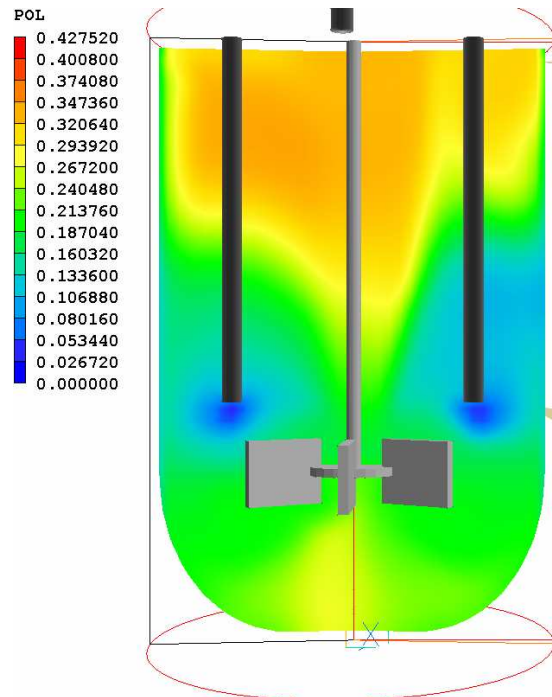


Figura 5.40d - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=30min)

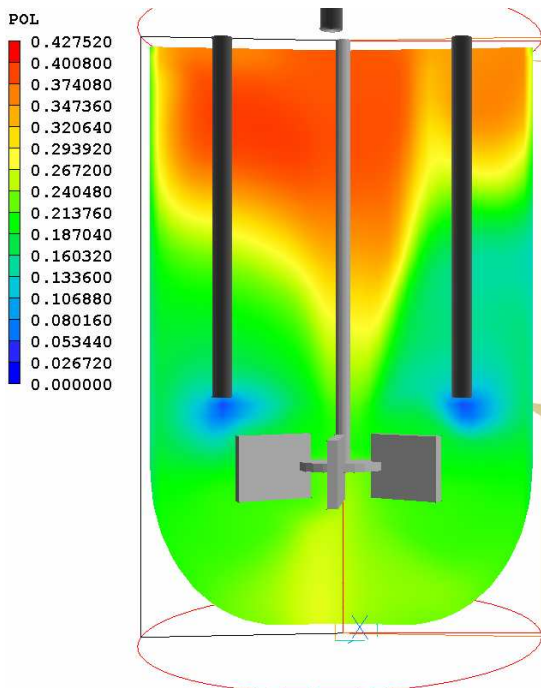


Figura 5.40e - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=45min)

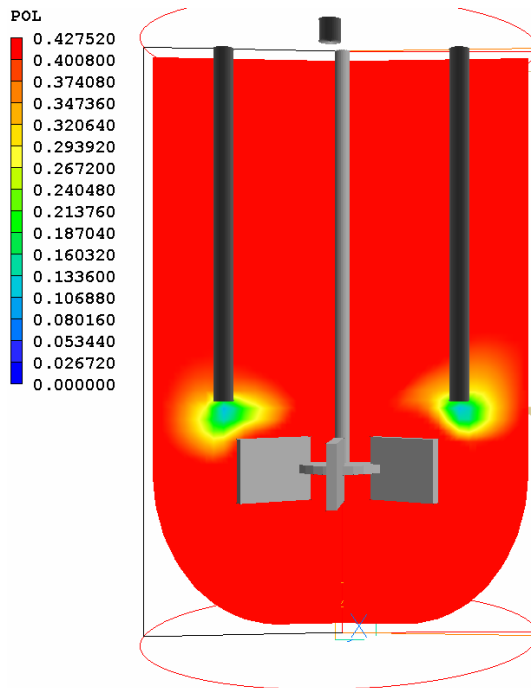


Figura 5.40f - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=120min)

Os resultados obtidos para os campos de temperatura no interior do reator são apresentados na Figura 5.39.

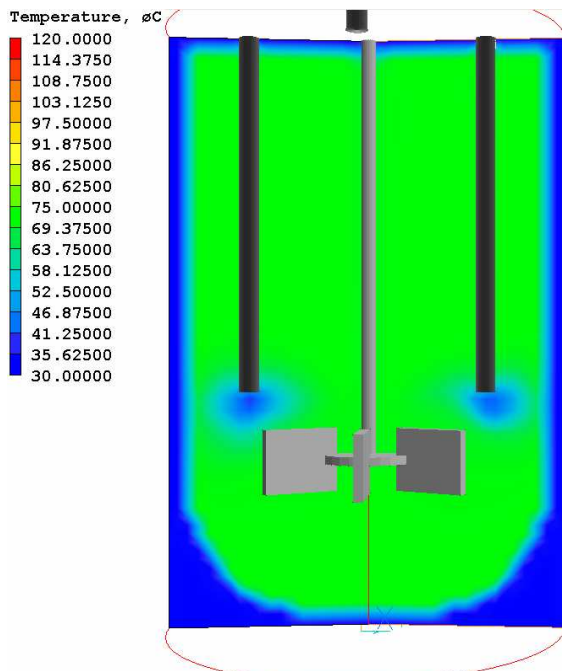


Figura 5.41a - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=5seg)

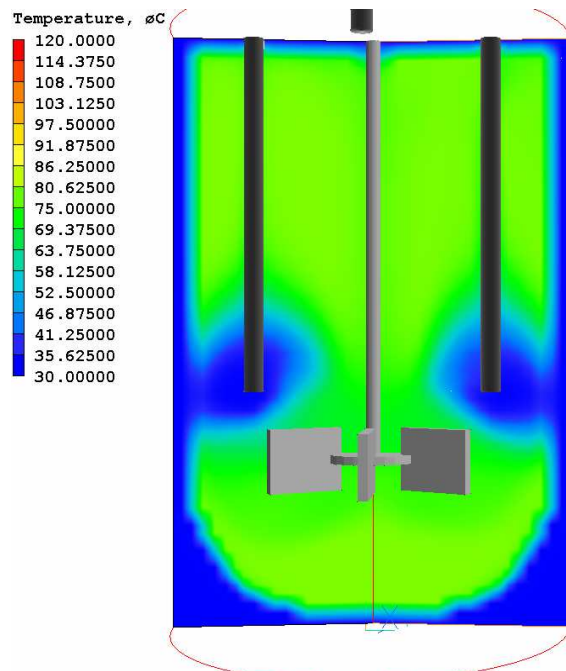


Figura 5.41b - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=10min)

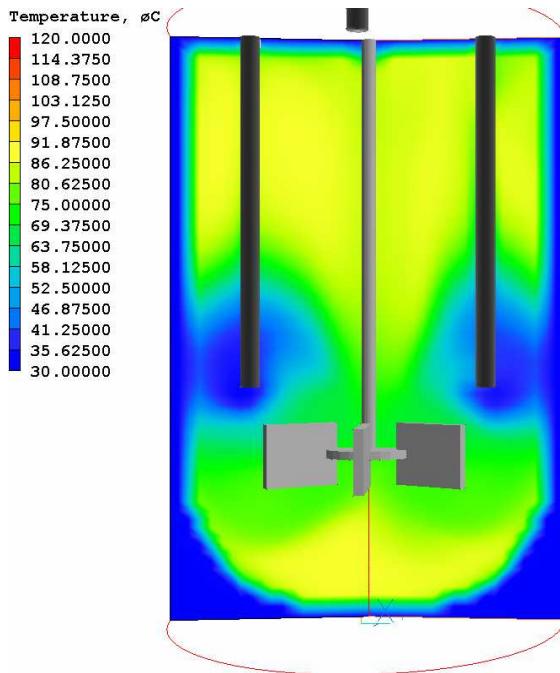


Figura 5.41c - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=20min)

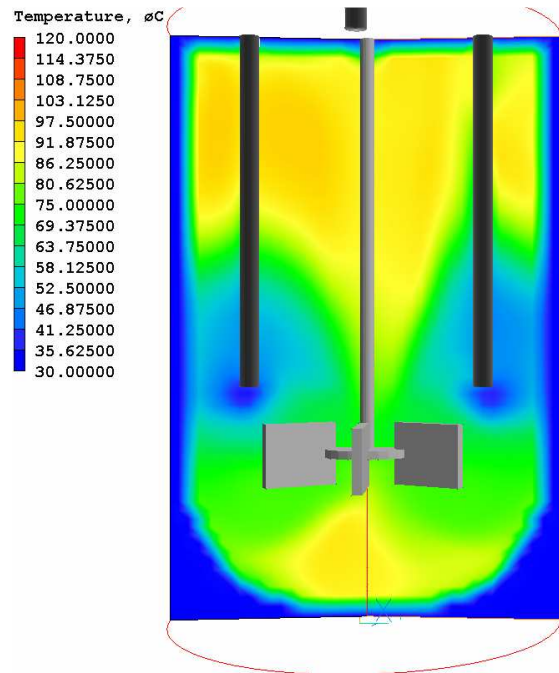


Figura 5.41d - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=30min)

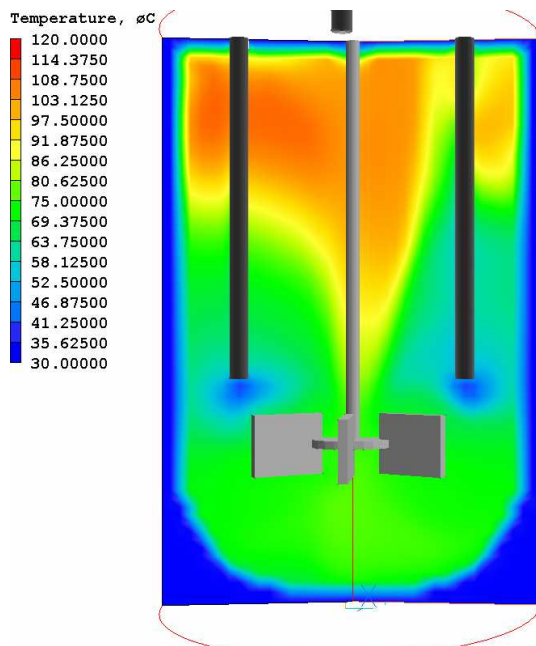


Figura 5.41e - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=45min)

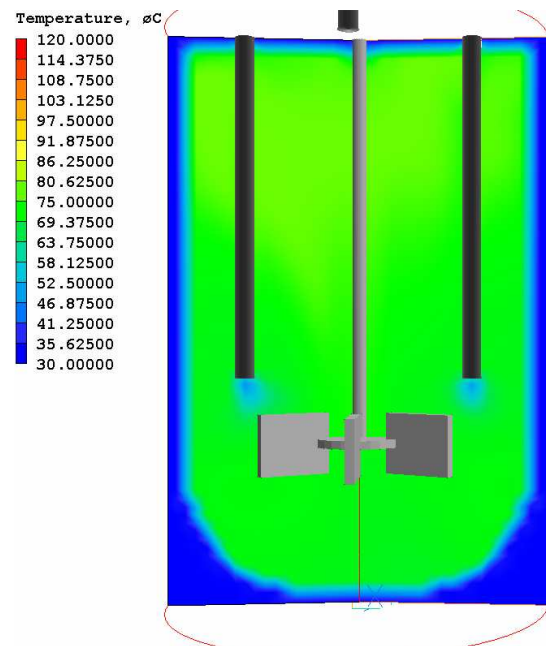


Figura 5.41f - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=120min)

Como no caso anterior, observam-se gradientes significativos de temperatura e concentração no interior do reator e forte acoplamento entre os perfis de temperatura e de concentração de polímero. Apesar disso, as diferenças observadas no caso contínuo são muito menores que no caso em batelada, como resultado da mistura

adicional e do efeito refrigerante induzido pelas correntes de alimentação e retirada. Como no caso anterior, as diferenças de temperatura podem alcançar até 40°C durante a partida do reator, embora as diferenças sejam quase desprezíveis nas condições estacionárias.

Parece claro que existem diferenças significativas entre as operações conduzidas em modo contínuo e em modo batelada. Mesmo diante da presença de sistemas ineficientes de agitação, os gradientes de concentração e temperatura nas condições estacionárias parecem pouco importantes, exceto, obviamente, nas regiões imediatamente próximas aos bocais de alimentação. Esse resultado parece contradizer os resultados observados por Freitas et al (2005), embora naquele caso o catalisador e o monômero tenham sido alimentados através da mesma linha de alimentação. Além disso, dada a pequena relevância dos gradientes observados nas condições estacionárias, parece pouco provável que gradientes expressivos sejam observados em sistemas reais, onde os equipamentos de mistura são mais eficientes que os considerados nesse trabalho, também contradizendo as informações de que diferenças de até 10°C possam ser observadas no interior no reator (Mattos Neto, 2000).

Os resíduos locais obtidos ao longo de toda a trajetória considerada para as diferentes equações do modelo podem ser observados na Figura 5.40.

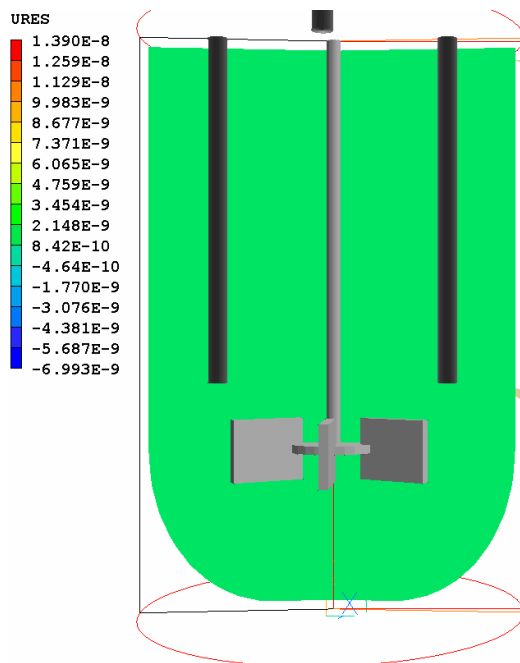


Figura 5.42a - Resíduos locais no reator contínuo. (conservação de momento em X - URES).

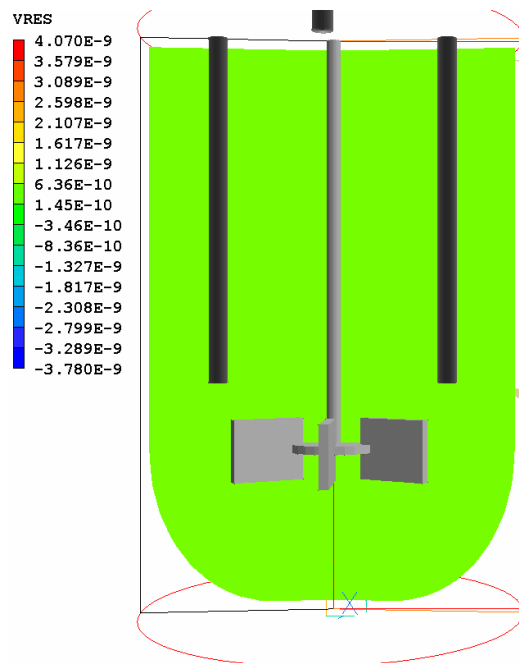


Figura 5.42b - Resíduos locais no reator contínuo. (conservação de momento em Y - VRES).

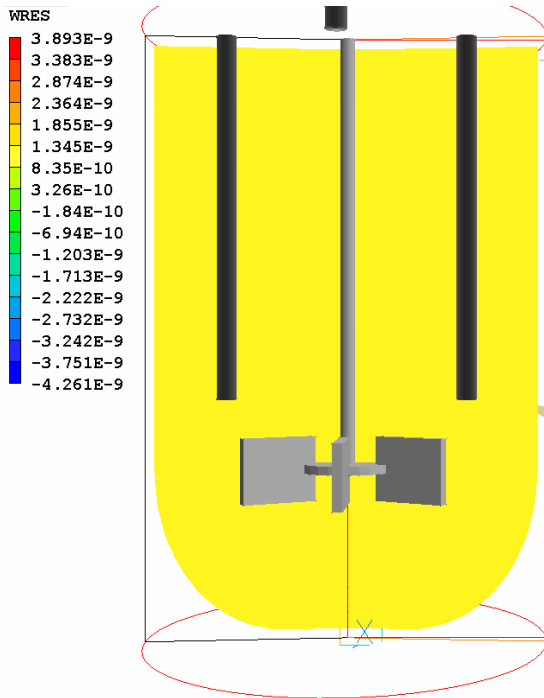


Figura 5.42c - Resíduos locais no reator contínuo. (conservação de momento em Z - WRES).

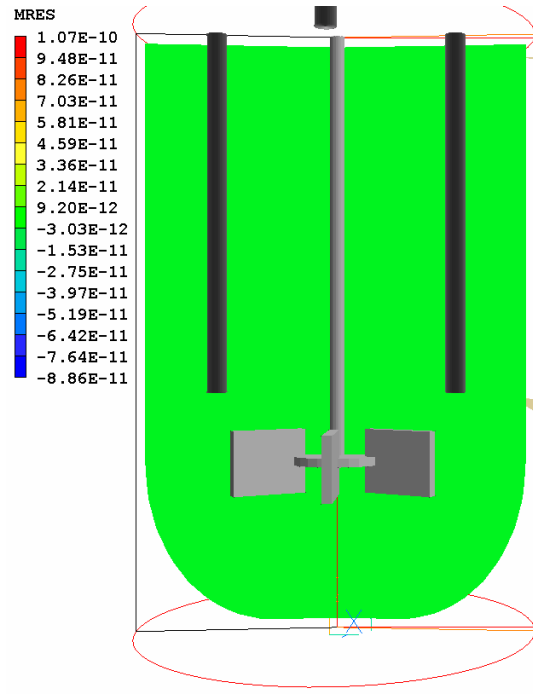


Figura 5.42d - Resíduos locais no reator contínuo. (equações de continuidade - MRES).

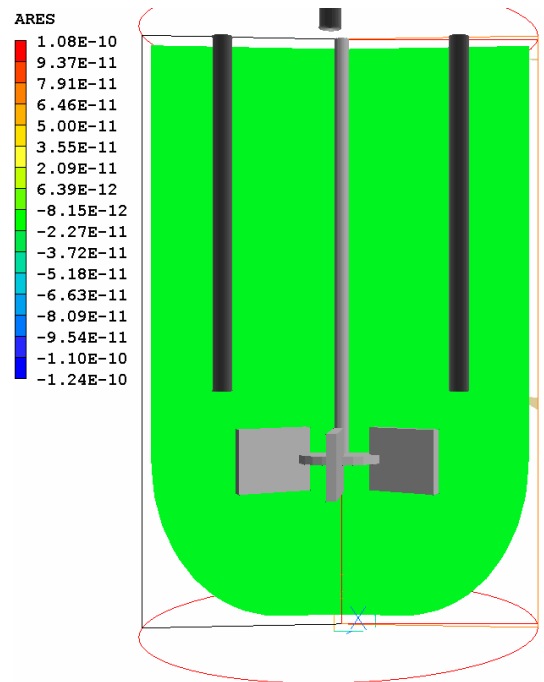


Figura 5.42e - Resíduos locais no reator contínuo. (balanço de monômero - ARES).

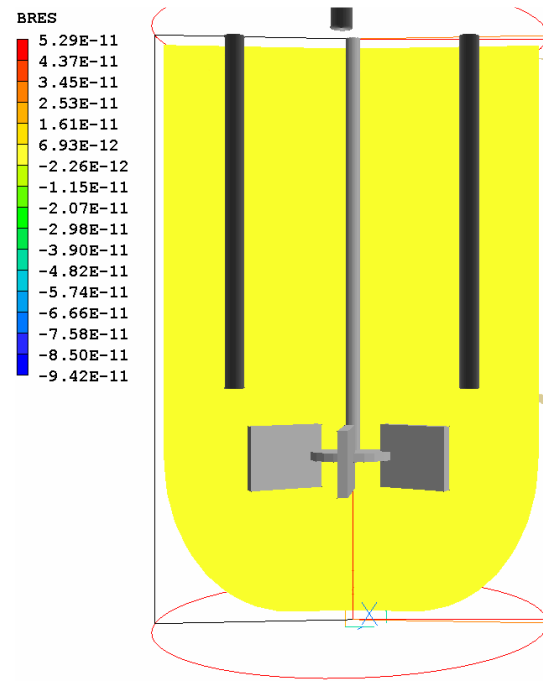


Figura 5.42f - Resíduos locais no reator contínuo. (balanço de polímero - BRES).

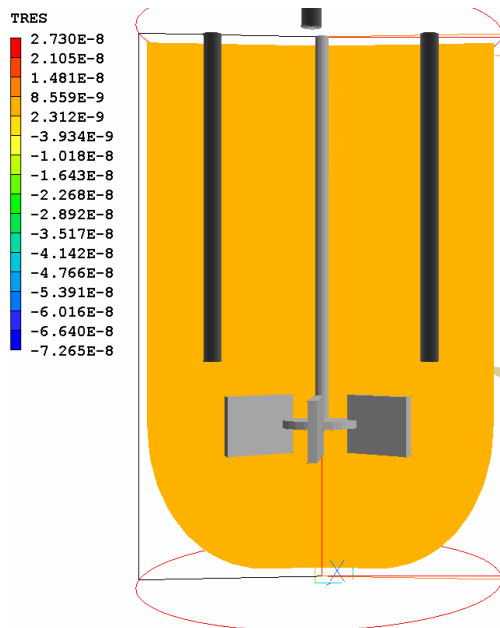


Figura 5.42g - Resíduos locais no reator contínuo.
(balanço de energia - TRES).

Os resíduos locais (e totais) obtidos no reator contínuo, assim como no reator em batelada apresentado anteriormente, são sempre muito pequenos e comparáveis aos erros de truncamento no computador. Portanto, os resultados obtidos para essas simulações também são confiáveis e precisos ao longo de toda a trajetória de reação.

Conclui-se que a inserção de linhas de alimentação e retirada no reator reduz de forma expressiva os gradientes de temperatura e concentração no reator, pelo efeito combinado de mistura induzidas pelas correntes de alimentação e retirada e pelo resfriamento induzido pela alimentação do material frio e remoção de material quente do reator. Observa-se nesse caso que os gradientes são observados principalmente no período transiente, sendo pouco importantes nas condições estacionárias. Dessa forma, como o sistema de mistura utilizado para efetuar as simulações é reconhecidamente pouco eficiente, parece pouco provável que gradientes expressivos de temperatura e concentração se desenvolvam em reações contínuas, sem que outras causas (como existência de equipamentos internos e chicanas) provoquem o aparecimento de zonas mortas ou aglomeração do polímero no reator.

5.4.2.2. Alimentação no Mesmo Duto

As simulações conduzidas na Seção 5.3.2.1 são agora refeitas, admitindo-se que uma das linhas de alimentação contém apenas solvente enquanto a outra linha contém uma mistura de monômero e catalisador com concentrações equivalentes a 0,998 e 0,002 em base mássica. Os resultados obtidos para as concentrações de monômero, catalisador e polímero são apresentados nas Figuras 5.43 a 5.44 em diferentes tempos.

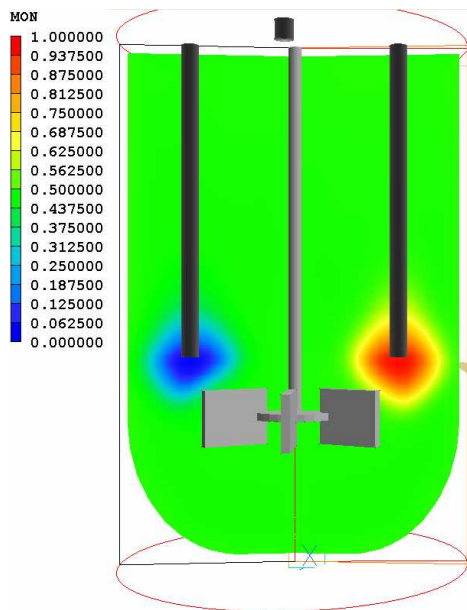


Figura 5.43a - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=5seg)

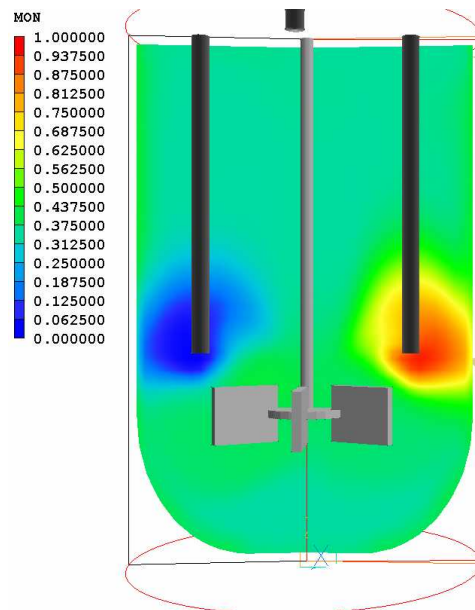


Figura 5.43b - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=10min)

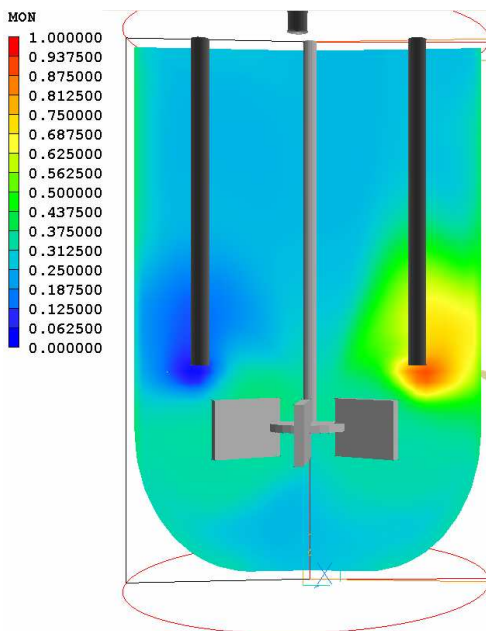


Figura 5.43c - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=20min)

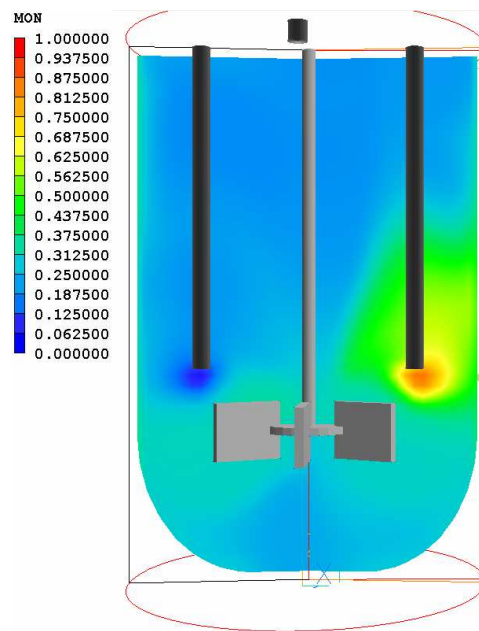


Figura 5.43d - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=30min)

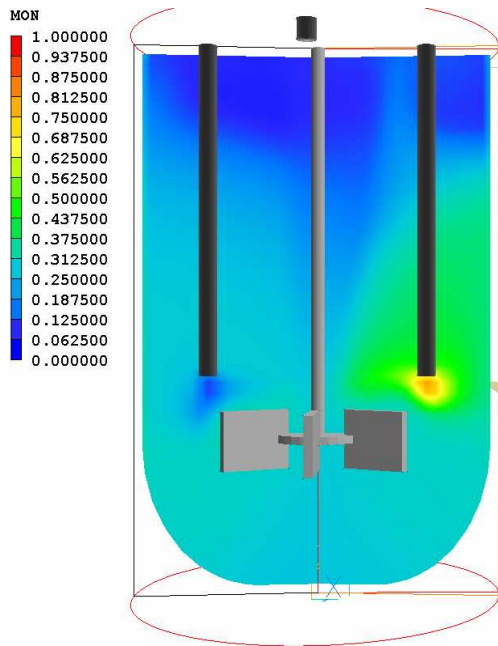


Figura 5.43e - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=45min)

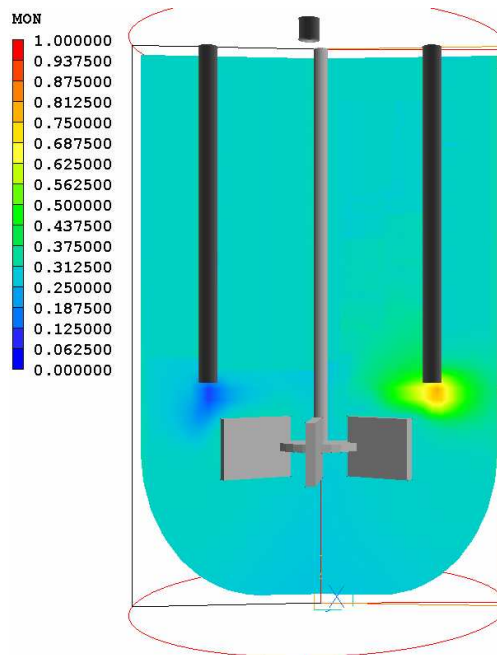


Figura 5.43f - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=120min)

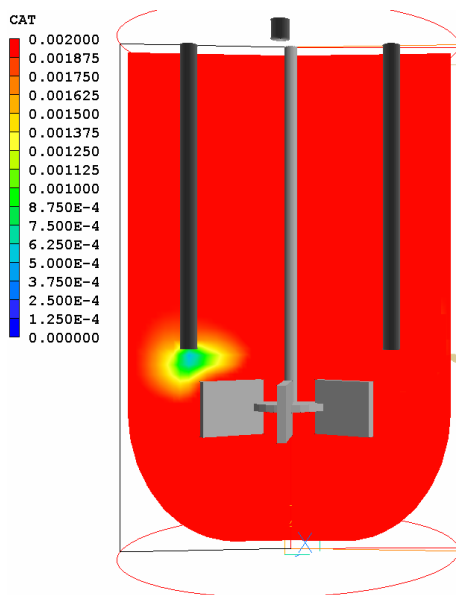


Figura 5.44a - Concentração de catalisador no reator contínuo B. (t=5seg)

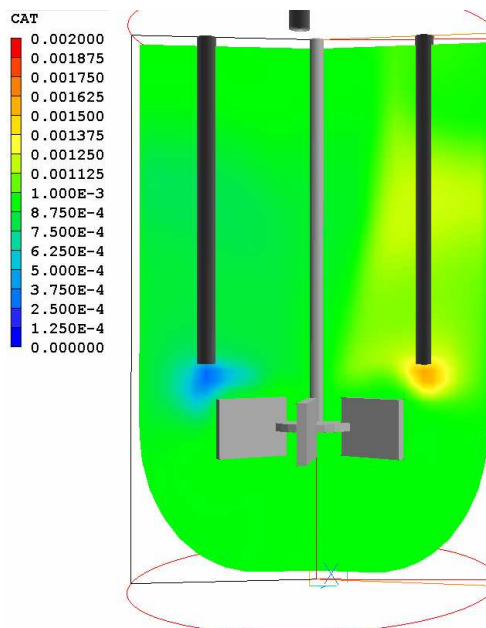


Figura 5.44b - Concentração de catalisador no reator contínuo B. (t=120min)

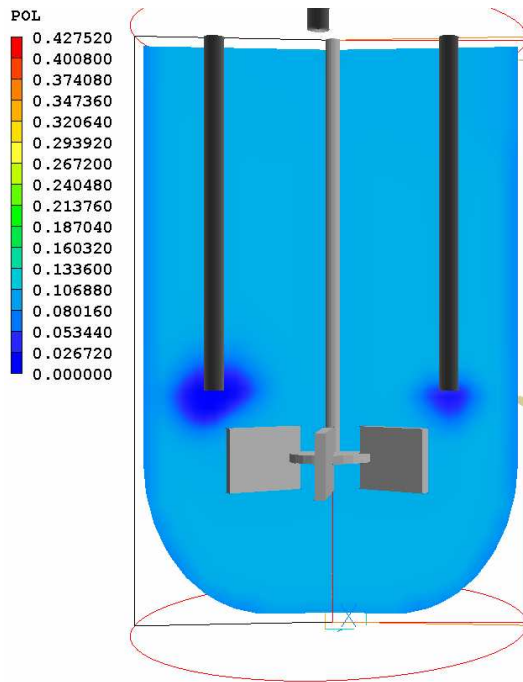


Figura 5.45a - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=5seg)

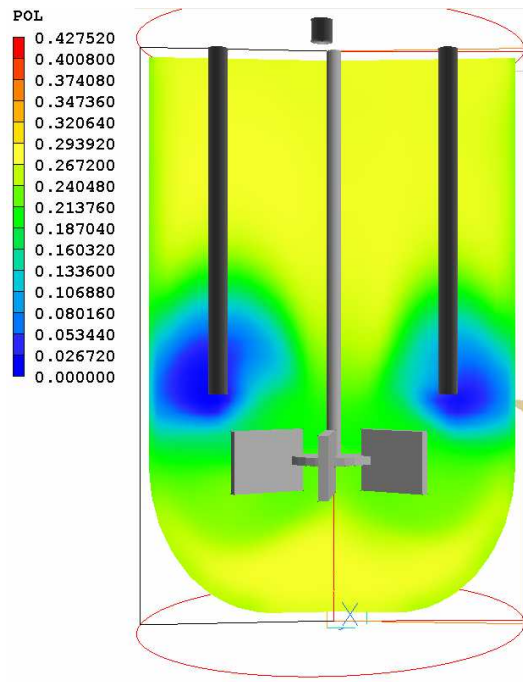


Figura 5.45b - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=10min)

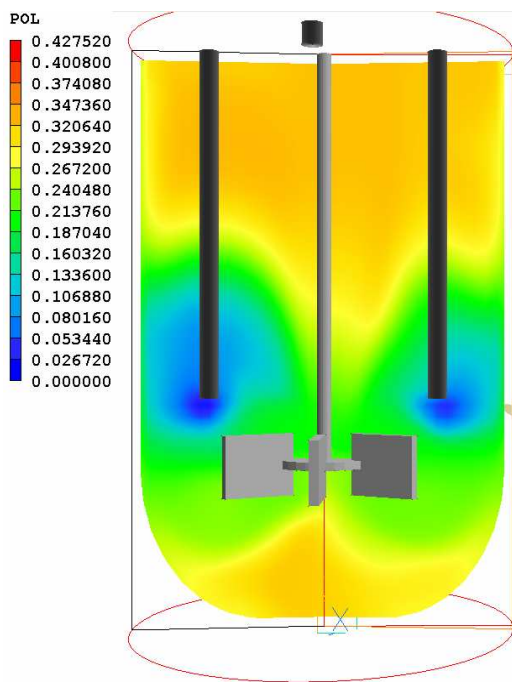


Figura 5.45c - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=20min)

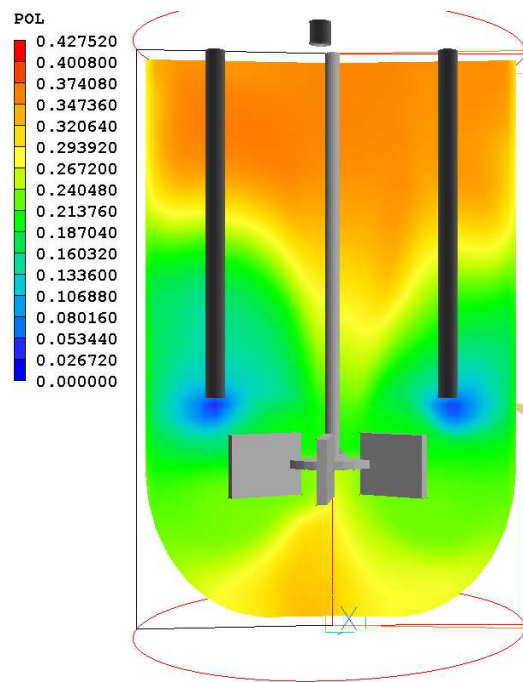


Figura 5.45d - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=30min)

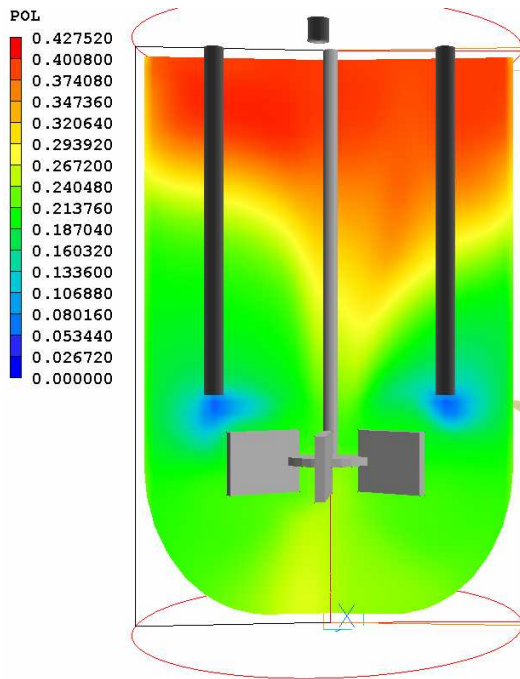


Figura 5.45e - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=45min)

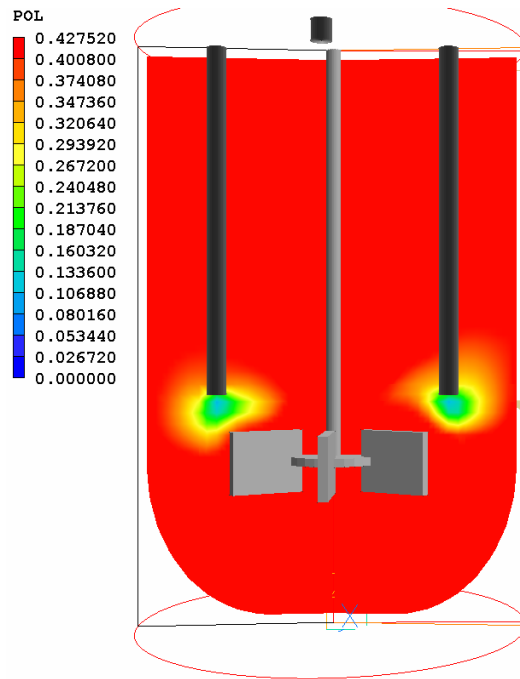


Figura 5.45f - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=120min)

O resultado obtido da temperatura no reator é apresentado na Figura 5.46.

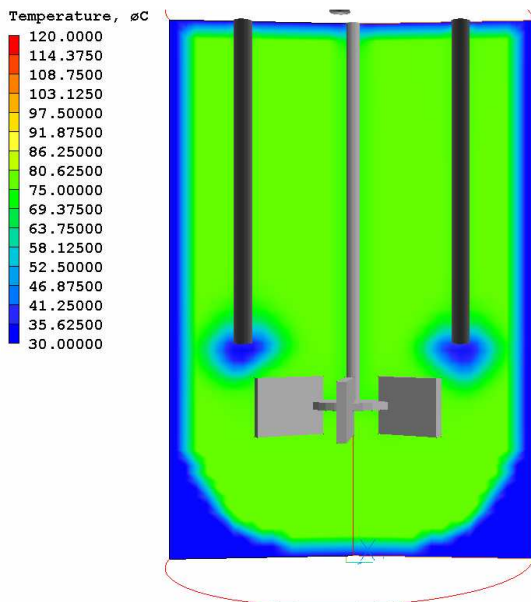


Figura 5.46a - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=5seg)

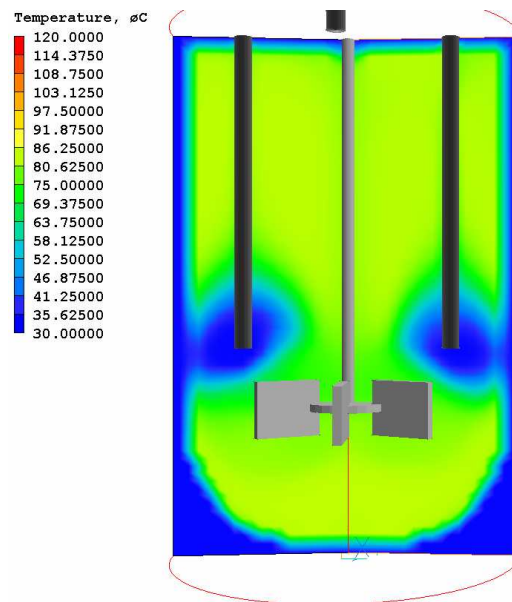


Figura 5.46b - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=10min)

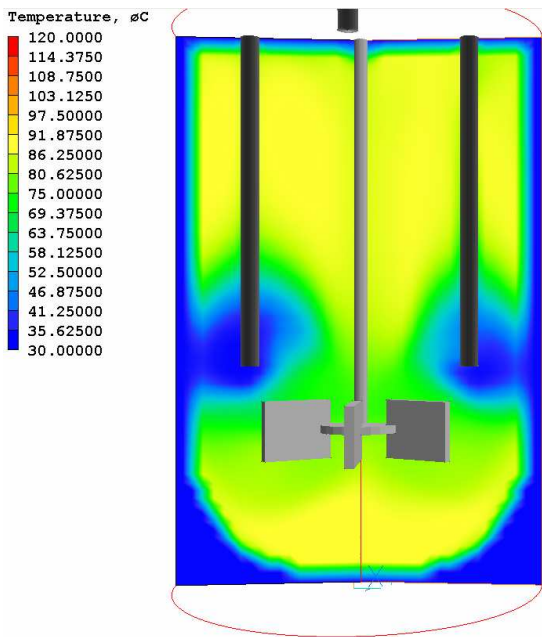


Figura 5.46c - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=20min)

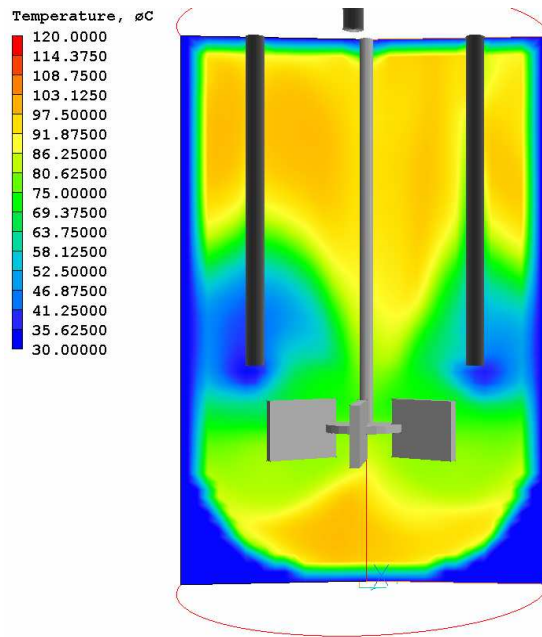


Figura 5.46d - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=30min)

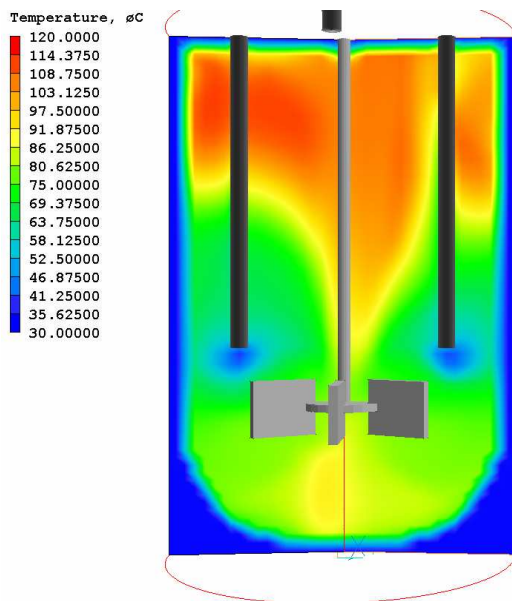


Figura 5.46e - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=45min)

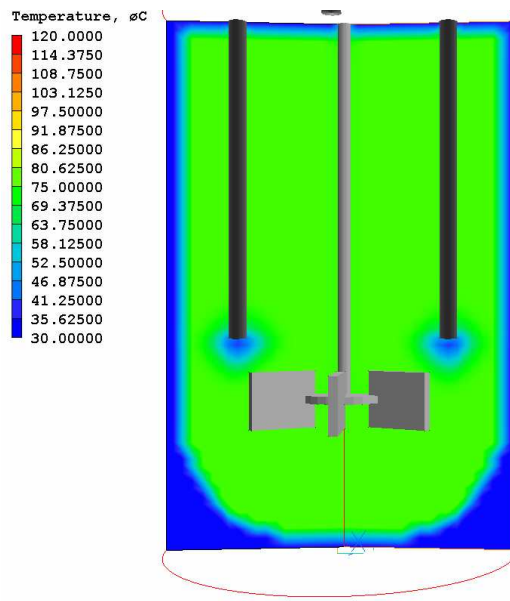


Figura 5.46f - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=120min)

Para este caso também se observam gradientes de temperatura e de concentração significativos no interior do reator, existindo como nos casos anteriores um forte acoplamento entre os perfis de temperatura e de concentração de polímero. Os gradientes de temperatura e concentração nesse caso, em que a alimentação de monômero e catalisador é feita no mesmo duto, também são muito menores que os

obtidos no caso em batelada, sendo similares aos obtidos no caso contínuo com alimentação de monômero e catalisador feita em dutos diferentes.

Assim como na simulação com a configuração anterior de alimentação, os gradientes de concentração e temperatura nas condições estacionárias também parecem pouco importantes. Entre a simulação em que a alimentação é feita em dutos separados e a alimentação no mesmo duto, observa-se uma maior produção de polímero na área acima da alimentação, quando o monômero e catalisador são alimentados no mesmo duto. A região em que polímero é gerado em torno do tempo de 45 minutos permite observar uma área de conversão de polímero maior do que na simulação em que a alimentação foi feita com alimentação de monômero e catalisador em dutos separados. Mesmo apresentando esses resultados, a simulação com alimentação de monômero e catalisador no mesmo duto parece contradizer os resultados observados por Freitas et al (2005), em que o catalisador e o monômero também são alimentados através da mesma linha de alimentação.

5.5. Uma Análise Crítica

Os resultados obtidos até aqui parecem indicar claramente que a hipótese de mistura perfeita para tanques de reação usados para conduzir polimerização é boa. Os resultados mostram que gradientes expressivos de temperatura e concentração devem ser esperados apenas durante períodos transientes, quando os sistemas de agitação estão mal projetados. Nas operações contínuas, esses efeitos são ainda menos importantes, por causa dos efeitos de mistura e de resfriamento induzidos pelas correntes de alimentação e retirada. Mesmo quando gradientes expressivos de temperatura podem ser observados, a análise proposta mostra que as gotas suspensas no meio reacional filtram as flutuações experimentadas ao longo da trajetória do reator, minimizando a importância desses gradientes sobre a operação.

Sobre os dados reportados por Mattos Neto (2000), é possível crer que diferenças de cerca de 10°C sejam observadas no interior dos reatores de polimerização, desde que haja problemas com o sistema de agitação ou que o reator experimente uma

transição dinâmica. É importante observar que transições dinâmicas são frequentes em plantas reais de polimerização, por causa de necessidade de produzir diferentes produtos.

Sobre os dados reportados por Freitas et al (2005), é importante considerar dois fatores. Primeiramente, os volumes característicos da região da alimentação em condições usuais são muito inferiores ao valor crítico de 1% apresentado pelos autores. Na Figura 5.35, Por exemplo, o volume estendido de linha de alimentação até o agitador corresponde a uma fração de volume igual a $2,5 \cdot 10^{-4}$ do volume total do reator, quase duas ordens de grandeza inferior ao valor crítico de segregação. Além disso, o movimento de mistura do impelidor induz a troca de calor e massa entre o meio e a seção de alimentação, de forma que as simulações conduzidas por Freitas et al (2005) podem ser consideradas como excessivamente pessimistas.

Por tudo que foi discutido e apresentado, parece que o estudo dos efeitos induzidos por gradientes de calor e massa no interior de reatores heterogêneos de polimerização usando ferramentas de CFD não é justificável e que a hipótese de mistura perfeita é adequada para os propósitos usuais de monitoramento, projeto e controle do processo. Apesar disso, alguns cenários parecem justificáveis para os estudos de CFD:

- a) Projeto dos sistemas de agitação e mistura dos reatores;
- b) Detecção de zonas de estagnação em geometrias complexas;
- c) Análise de balanços populacionais, já que os campos de dissipação de energia turbulenta podem ser muito heterogêneos, como ilustrado a seguir.

5.6. Dissipação de Energia Turbulenta

A taxa de dissipação de energia turbulenta pode ser definida como a taxa com que a energia cinética turbulenta é convertida em energia interna. A análise desse termo é importante para a compreensão do fluxo de energia dentro do reator. A energia turbulenta é dissipada para o meio fundamentalmente pelo impelidor. Por isso, maior dissipação de energia turbulenta é esperada nas proximidades do impelidor e do eixo do

agitador usado para prover a mistura no reator. Nessas áreas próximas ao sistema de agitação, as taxas de dissipação de energia turbulenta devem ser mais acentuadas que no restante do reator.

Os resultados obtidos para as taxas de dissipação de energia turbulenta são apresentadas nas Figuras 5.47 e 5.48 para o reator batelada e nas Figuras 5.49 e 5.50 para o reator contínuo.

Observam-se os maiores valores de dissipação de energia cinética turbulenta nas áreas próximas ao eixo e ao impelidor usado, como esperado. Observa-se também uma extensão da zona de dissipação de energia cinética turbulenta em direção à parede do reator, característica mais perceptível nas Figuras 5.46 e 5.48. Contudo, no reator contínuo essa extensão é afetada pela presença da linha de alimentação. É importante perceber que há de fato uma enorme diferença entre as taxas de dissipação na região mais próxima do impelidor e na região mais afastada.

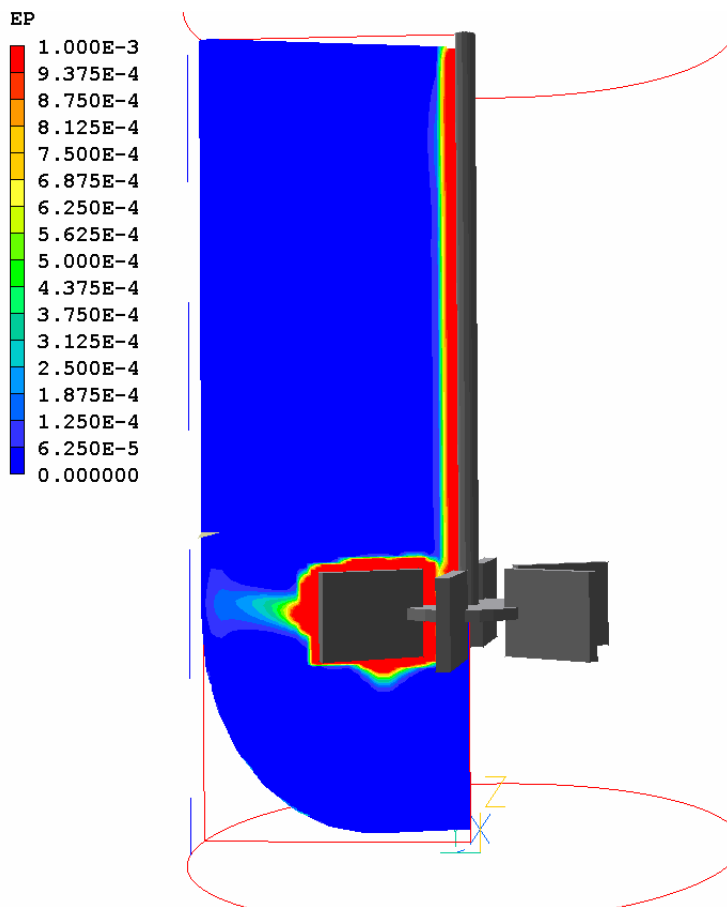


Figura 5.47 - Taxa de dissipação de energia turbulenta no reator em batelada.

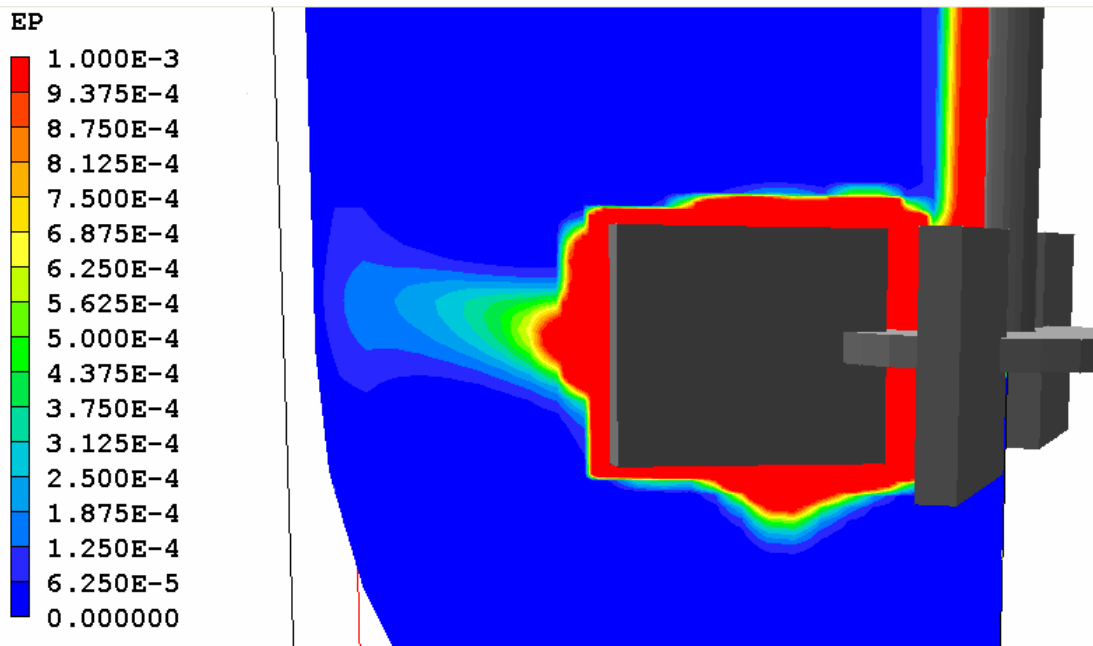


Figura 5.48 - Ampliação da Figura 5.45.

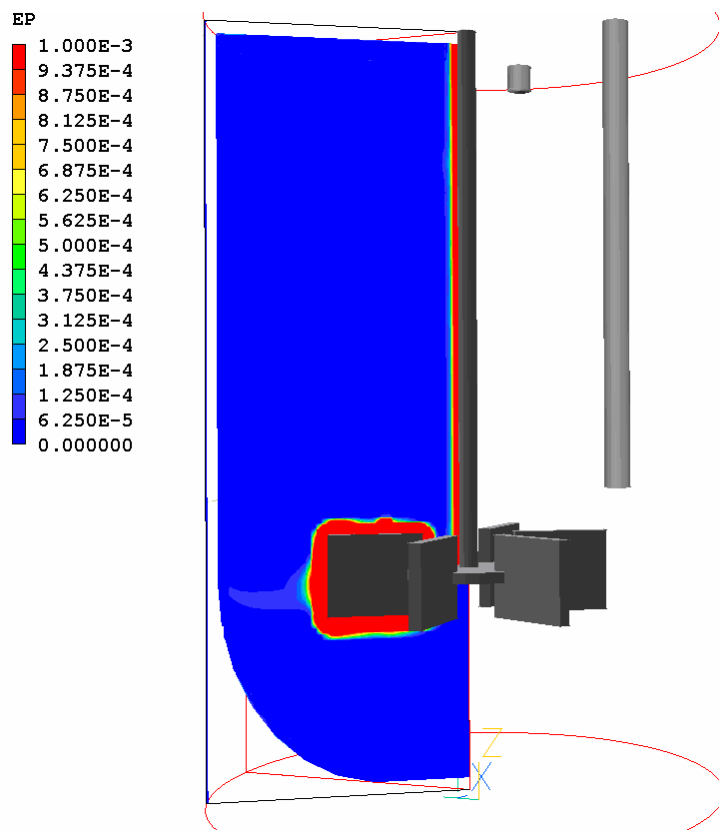


Figura 5.49 - Taxa de dissipação de energia turbulenta no reator contínuo.

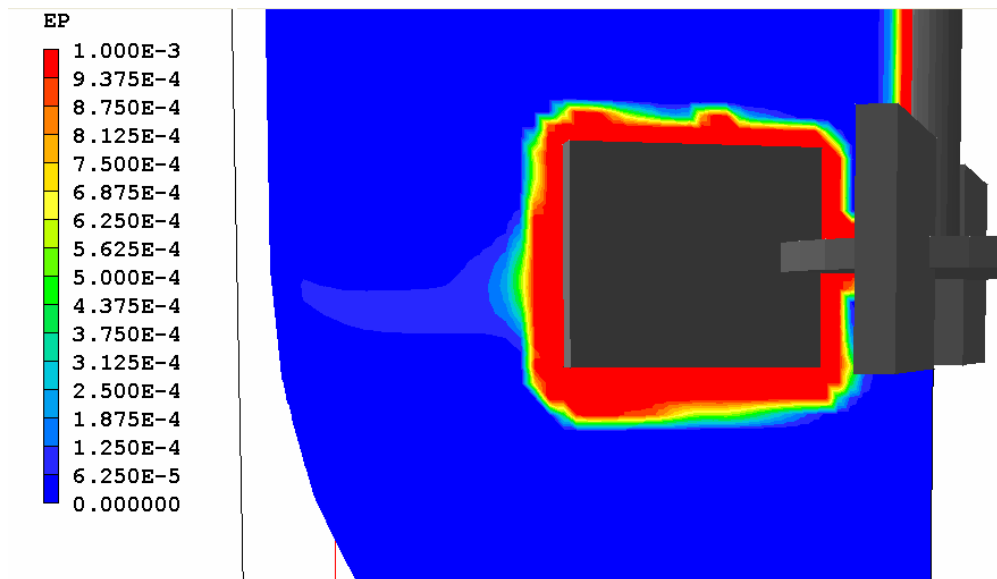


Figura 5.50 - Ampliação da Figura 5.47.

As taxas de dissipação de energia cinética turbulenta estão ligadas diretamente à distribuição de ao tamanho de partículas geradas. Nas regiões com maiores valores dessa energia, as partículas se apresentam mais susceptíveis ao fenômeno de quebra, enquanto em regiões mais afastadas do agitador as partículas geradas estão mais susceptíveis ao fenômeno de coalescência. Vê-se, portanto, que a quebra das partículas ocorre numa região muito próxima do impelidor, enquanto a coalescência ocorre na maior parte do vaso de agitação. Vê-se, portanto, que as ferramentas de CFD podem ser fundamentais para a correta interpretação das equações de balanço populacional, a despeito de pouca importância detectada para interpretações cinéticas do processo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Observou-se nesse trabalho que as constantes de tempo características dos processos de difusão térmica e mássica em partículas poliméricas mantidas em suspensão são em geral muito pequenas, de maneira que as partículas são afetadas pelas variações de temperatura e de concentração experimentadas ao longo da trajetória. Apesar disso, foi verificado que as flutuações eventualmente experimentadas pela partícula são filtradas pela cinética de reação, por causa das diferentes escalas de tempo existente no fenômeno de reação (da ordem de 1h) e nos fenômenos de mistura (inferiores a 1min).

Análise dos campos de temperatura e concentração que se desenvolvem em tanques de reação agitados mostraram que gradientes expressivos de temperatura e concentração podem se desenvolver nos vasos de polimerização apenas quando os sistemas de agitação estão mal projetados e quando a operação é transiente. Nas operações contínuas a existência de gradientes de temperatura e concentração expressivos é ainda menos provável, por causa dos efeitos de mistura e de resfriamento induzidos pelas correntes de alimentação de reagentes e retirada do produto.

Parece que o estudo dos efeitos induzidos por gradientes de calor e massa no interior dos reatores heterogêneos de polimerização usando ferramentas de CFD não é justificável e que a hipótese de mistura perfeita é adequada para os propósitos usuais de monitoramento, projeto e controle do processo.

Sugere-se a realização de simulações em reatores agitados de polimerização de maior volume, visto que essas simulações podem complementar ainda mais os resultados apresentados neste trabalho, que considerou um reator com um volume do reator em cerca de 1 m³. Sugere-se ainda um refino da malha também para obtenção de maiores detalhes, pois a malha usada foi aplicada com intuito de avaliar o sistema qualitativamente.

Outro sistema sugerido para o reator agitado de polimerização é o uso e de agitadores que induziriam o fluxo em outras direções, assim como o uso de agitadores mais eficientes de mistura, constituídos de dois ou mais impelidores no eixo, para assim fazer uma comparação com os resultados apresentados neste trabalho.

Com base nos resultados é sugerido aos próximos trabalhos que abordem reatores em tanques agitados como o desse estudo, que tratem com maior importância uma abordagem relacionada ao balanço populacional, envolvendo a distribuição do tamanho de partículas, do que a busca por explicações referentes a campos de temperatura e concentração.

Também é recomendado a sugestão de avaliar a hipótese de reação e troca de calor no duto de alimentação do reator.

APÊNDICE I

Comumente os coeficientes de transferência de calor são definidos em termos de temperaturas médias, na forma:

$$Q_1 = U.A.(T - T_p) \quad \text{A.1}$$

onde Q_1 é a taxa de troca de calor, U é o coeficiente de transferência de calor, A é a área de troca, T é a temperatura média do fluido e T_p é a temperatura da parede. Contudo, nas simulações de CFD o fluxo de calor é normalmente definido em bases locais, na forma:

$$Q_2 = U.A.(T_i - T_p) \quad \text{A.2}$$

Onde T_i é a temperatura do elemento de malha em contato com a parede. Como T_i é usualmente muito mais próximo de T_p do que a temperatura média do fluido T , para que Q_1 e Q_2 sejam equivalentes e as comparações sejam justas, é necessário que h seja maior do que U na mesma proporção em que a diferença $(T - T_p)$ é maior do que $(T_i - T_p)$. Por isso, foram feitas novas simulações para todas as configurações estudadas, supondo que o coeficiente de troca de calor era igual a $10000 \text{ W}/(\text{m}^2.\text{K})$. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras A.1 a A.60. Vê-se que, à medida que o coeficiente de troca de calor aumenta, diminuem os gradientes internos de temperatura e concentração, como já poderia ser esperado.

Dessa forma, esses resultados mostram que as eventuais diferenças dos campos de temperatura e concentração sobre o comportamento das partículas pode ser ainda menos importante que a reportada no Capítulo 5.

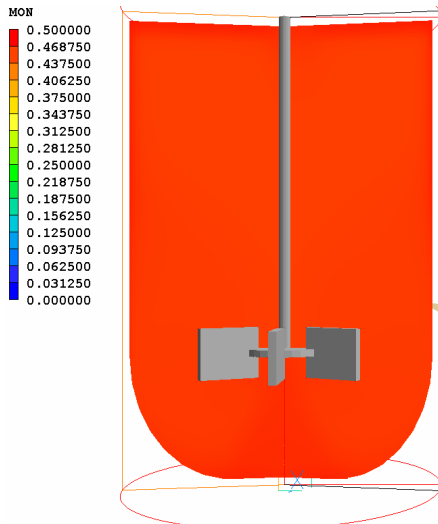


Figura A.1a - Concentração de monômero no reator em batelada (t=5seg).

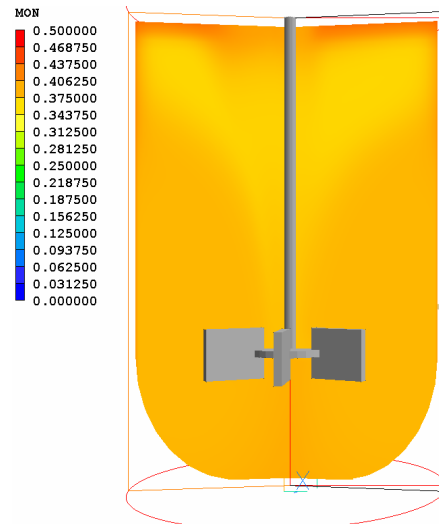


Figura A.1b - Concentração de monômero no reator em batelada (t=10min).

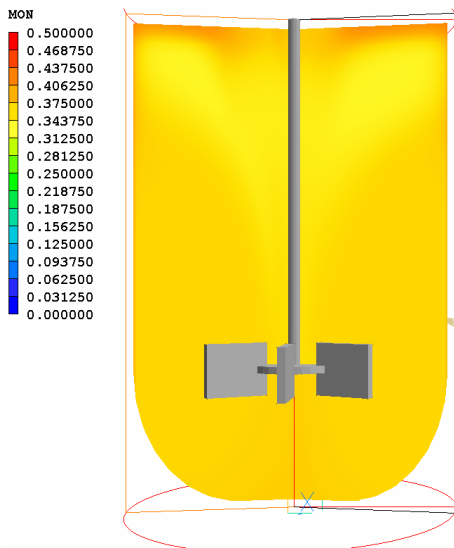


Figura A.1c - Concentração de monômero no reator em batelada (t=20min).

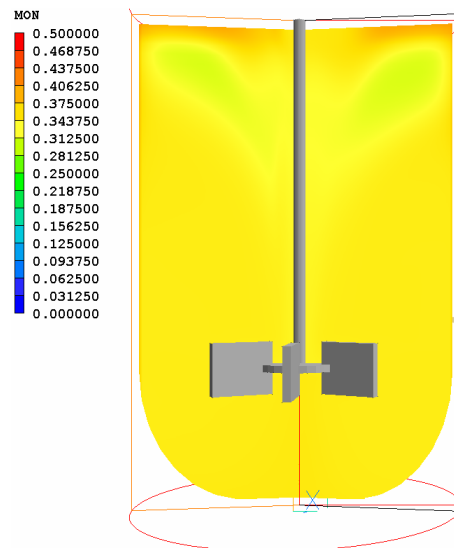


Figura A.1d - Concentração de monômero no reator em batelada (t=30min).

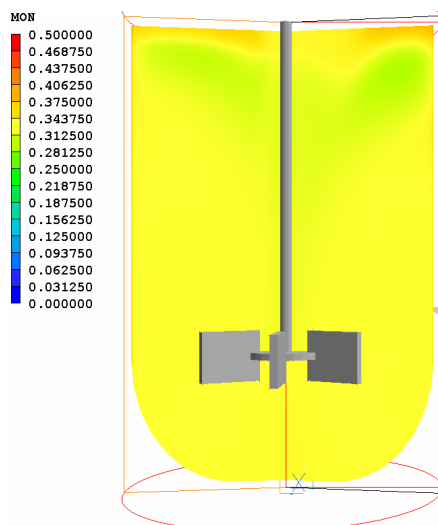


Figura A.1e - Concentração de monômero no reator em batelada (t=45min).

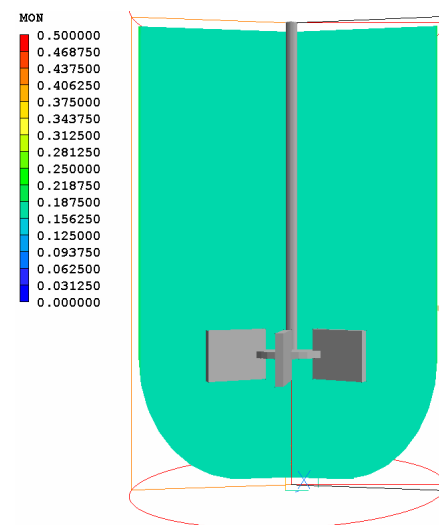


Figura A.1f - Concentração de monômero no reator em batelada (t=120min).

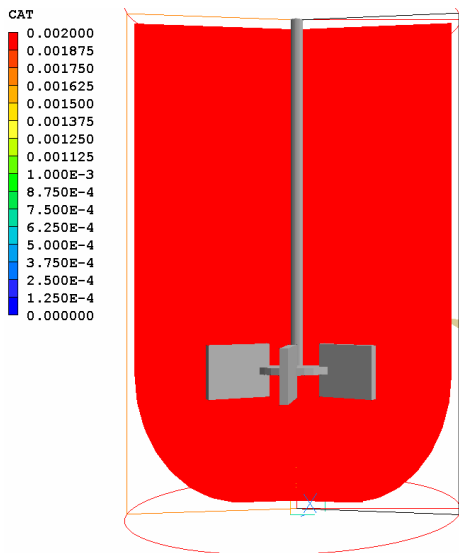


Figura A.2a - Concentração de catalisador no reator em batelada (t=5seg).

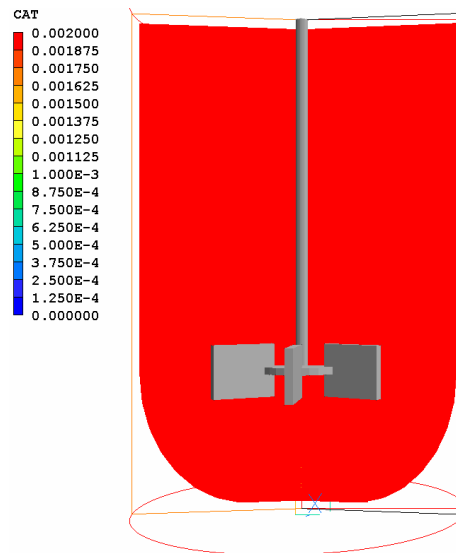


Figura A.2b - Concentração de catalisador no reator em batelada (t=120min).

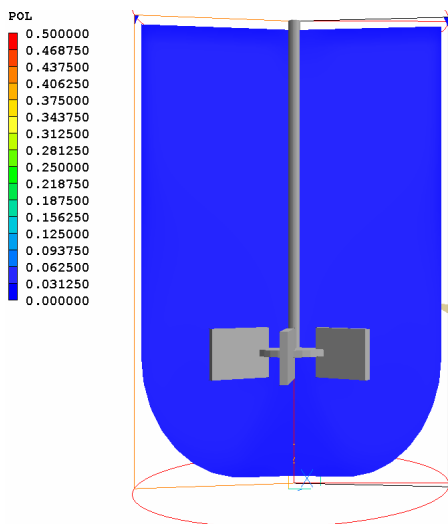


Figura A.3a - Concentração de polímero no reator em batelada (t=5seg).

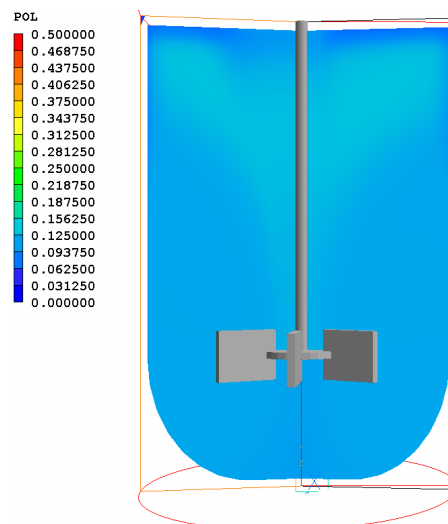


Figura A.3b - Concentração de polímero no reator em batelada (t=10min).

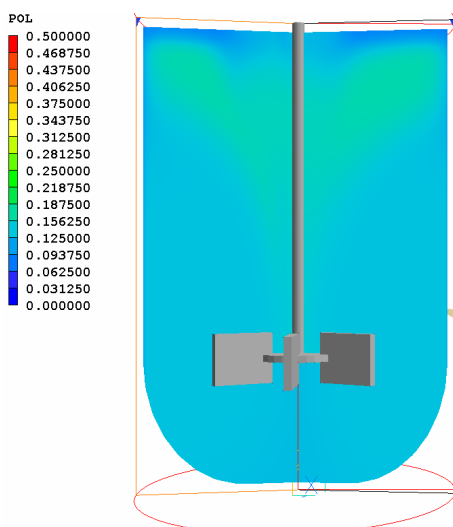


Figura A.3c - Concentração de polímero no reator em batelada (t=20min).

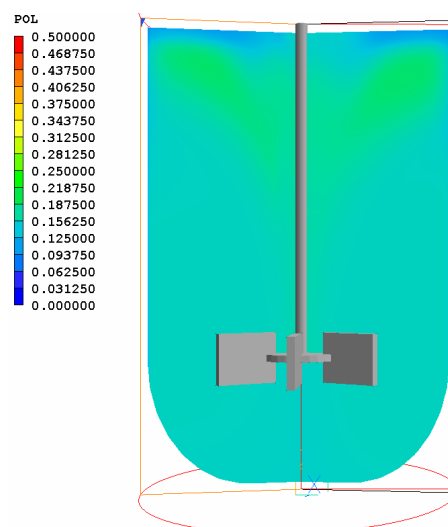


Figura A.3d - Concentração de polímero no reator em batelada (t=30min).

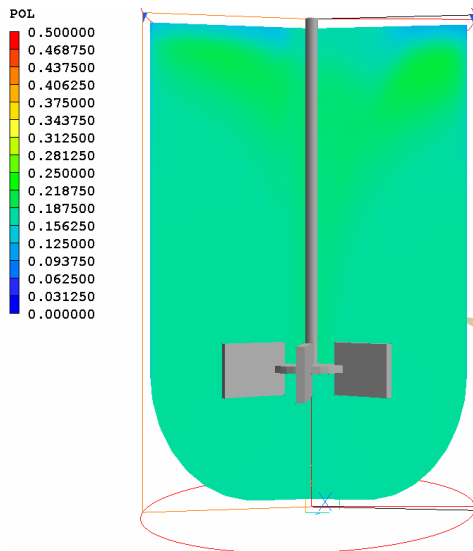


Figura A.3e - Concentração de polímero no reator em batelada (t=45min).

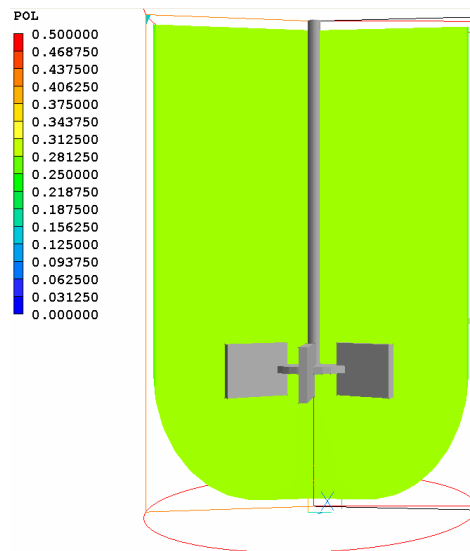


Figura A.3f - Concentração de polímero no reator em batelada (t=120min).

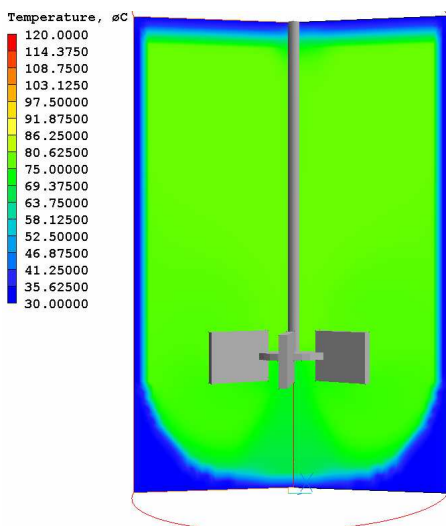


Figura A.4a - Temperatura no reator batelada (t=5seg).

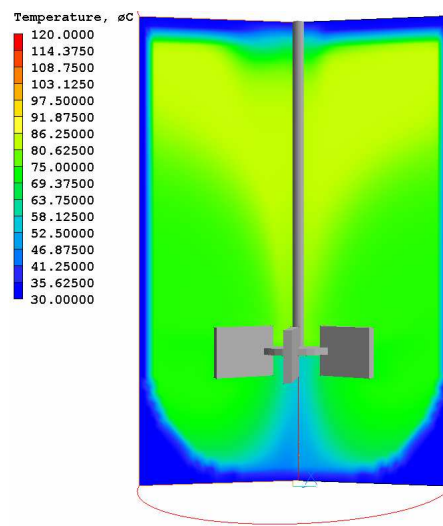


Figura A.4b - Temperatura no reator batelada (t=10min).

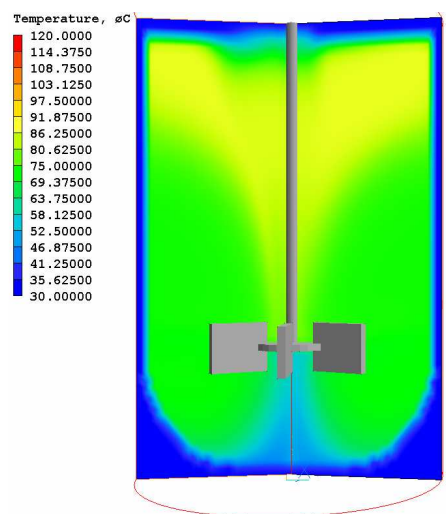


Figura A.4c - Temperatura no reator batelada (t=20min).

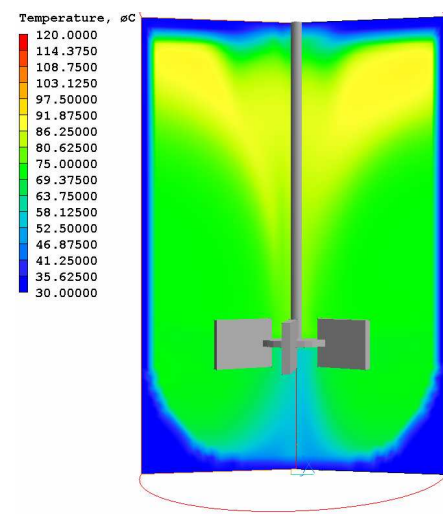


Figura A.4d - Temperatura no reator batelada (t=30min).

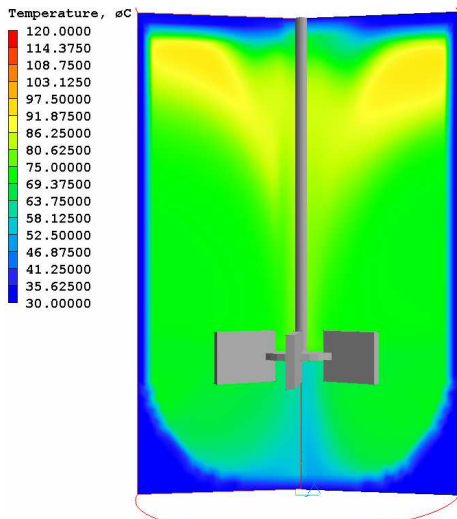


Figura A.4e - Concentração de polímero no reator em batelada (t=45min).

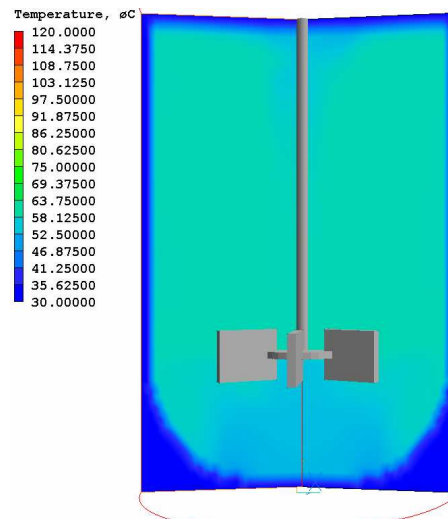


Figura A.4f - Concentração de polímero no reator em batelada (t=120min).

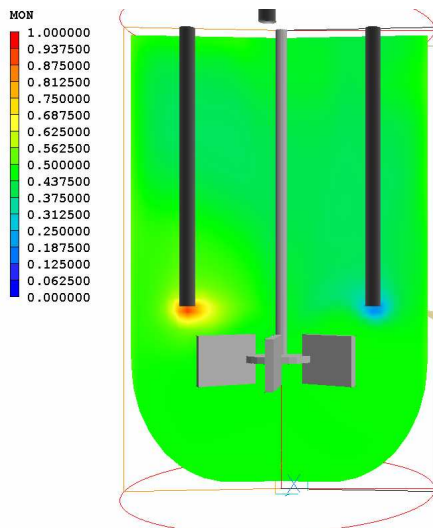


Figura A.5a - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=5seg)

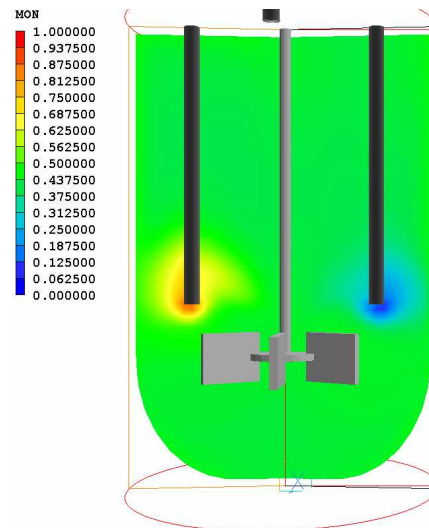


Figura A.5b - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=10min)

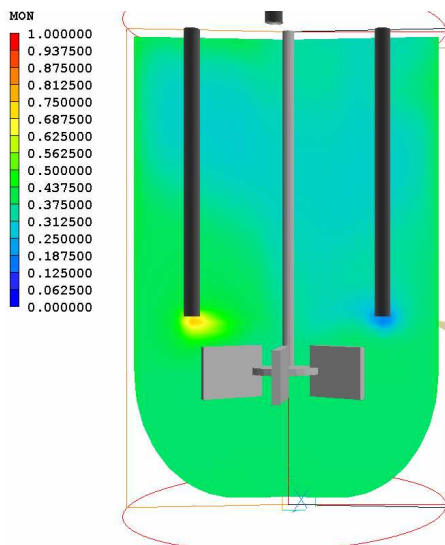


Figura A.5c - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=20min)

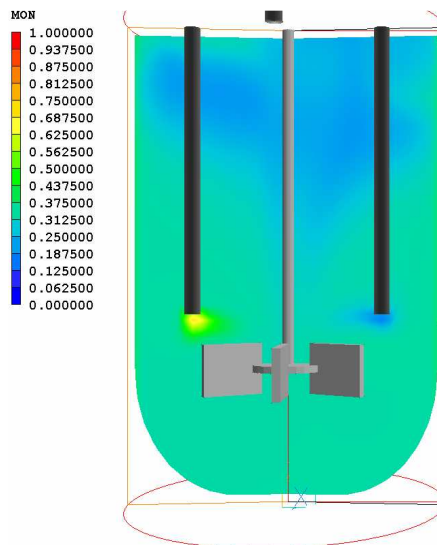


Figura A.5d - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=30min)

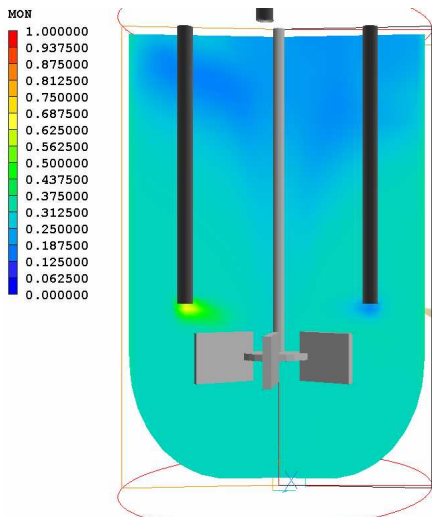


Figura A.5e - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=45min)

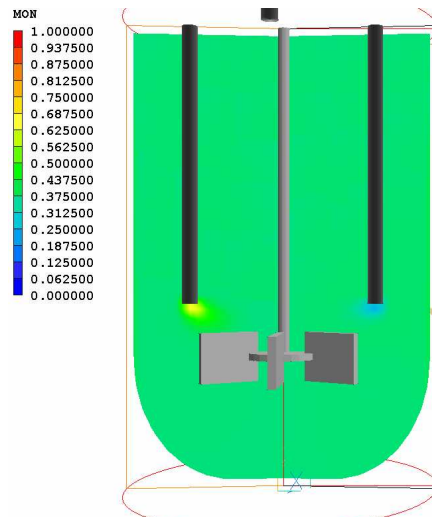


Figura A.5f - Concentração de monômero no reator contínuo. (t=120min)

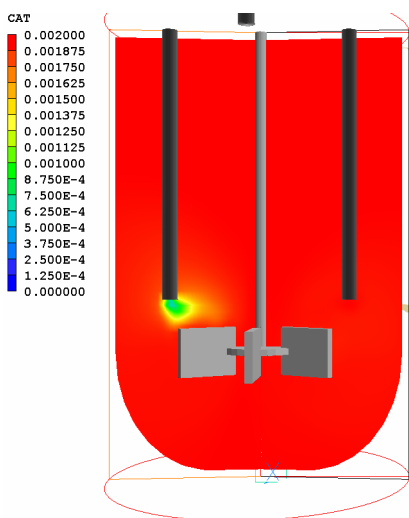


Figura A.6a - Concentração de catalisador no reator contínuo. (t=5seg)

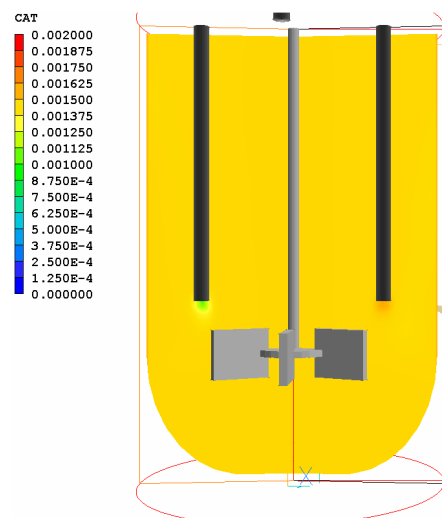


Figura A.6b - Concentração de catalisador no reator contínuo. (t=120min)

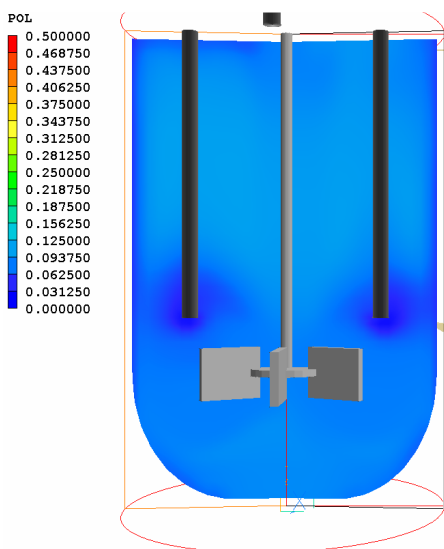


Figura A.7a - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=5seg)

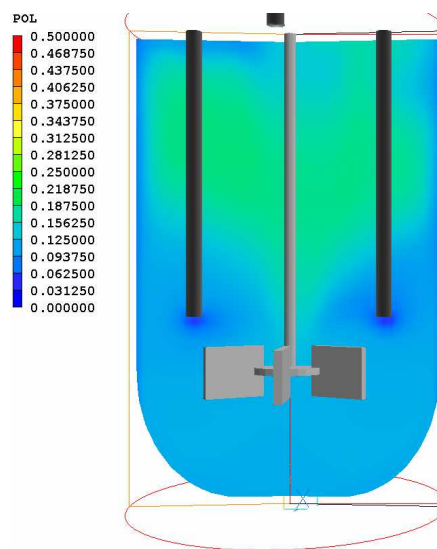


Figura A.7b - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=10min)

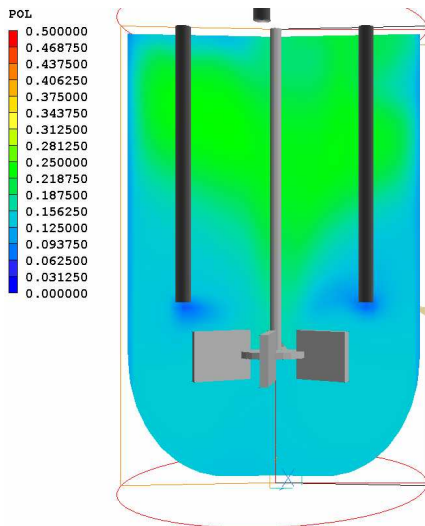


Figura A.7c - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=20min)

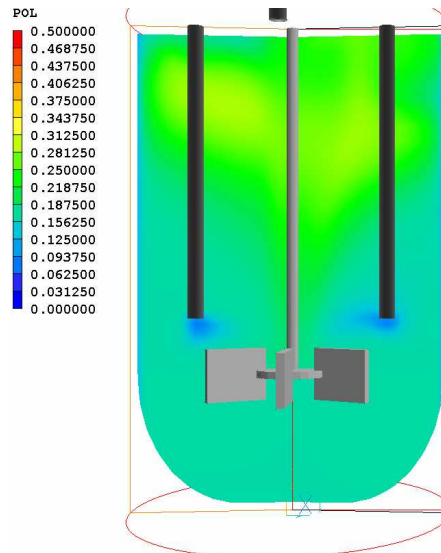


Figura A.7d - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=30min)

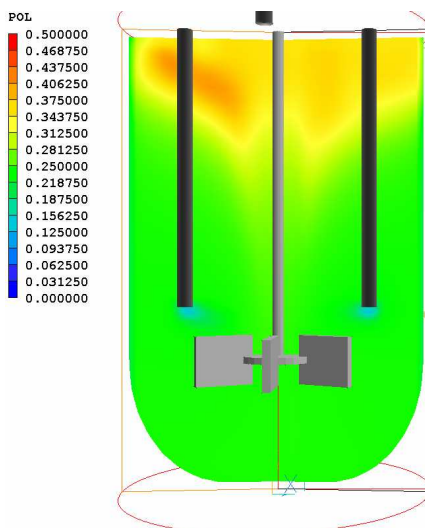


Figura A.7e - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=45min)

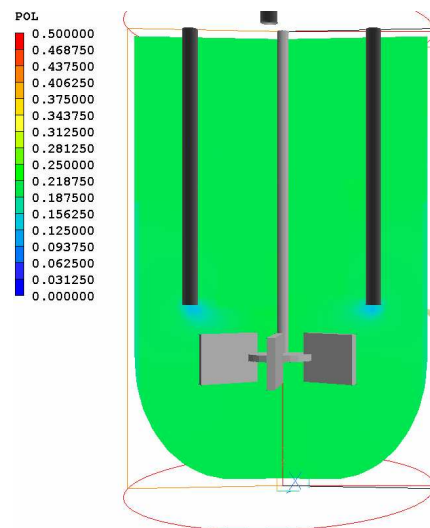


Figura A.7f - Concentração de polímero no reator contínuo. (t=120min)

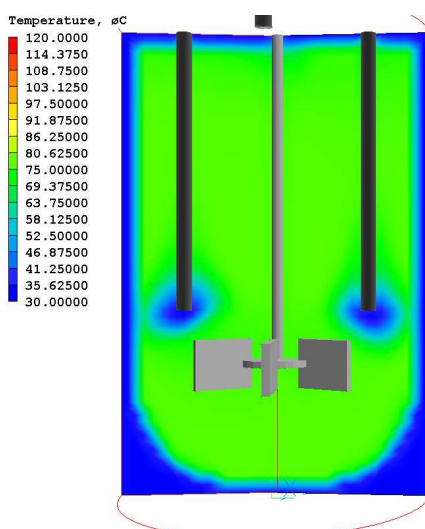


Figura A.8a - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=5seg)

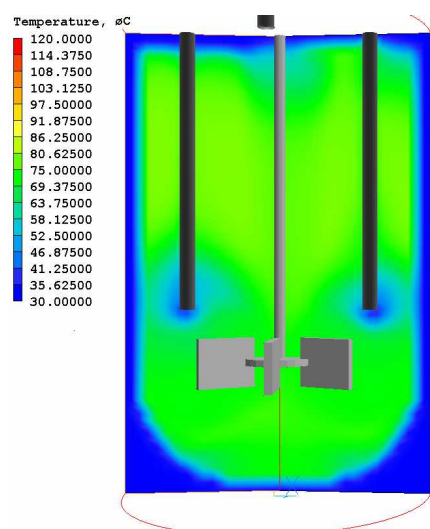


Figura A.8b - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=10min)

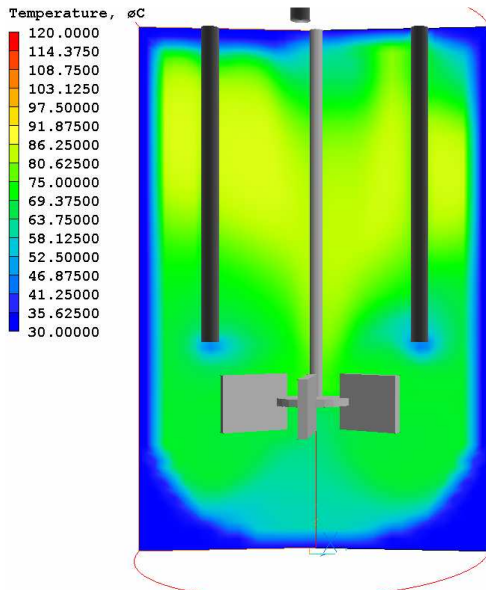


Figura A.8c - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=20min)

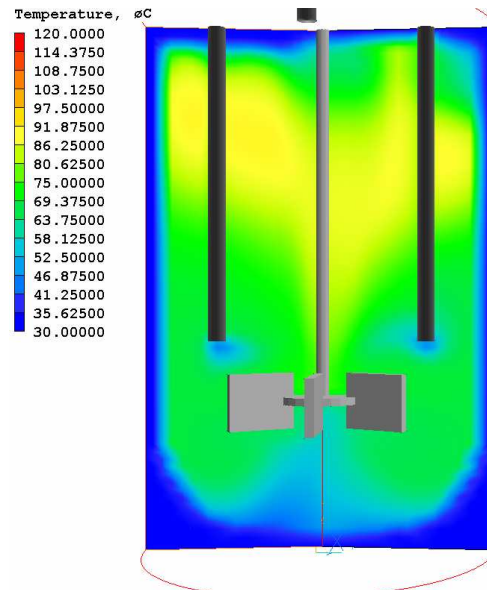


Figura A.8d - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=30min)

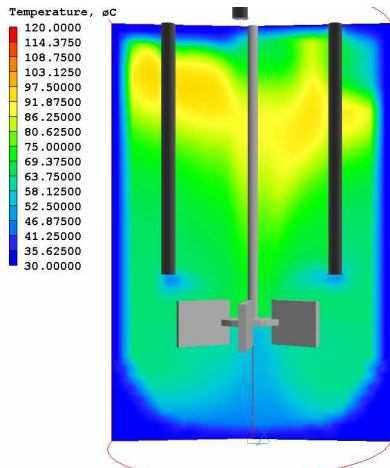


Figura A.8e - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=45min)

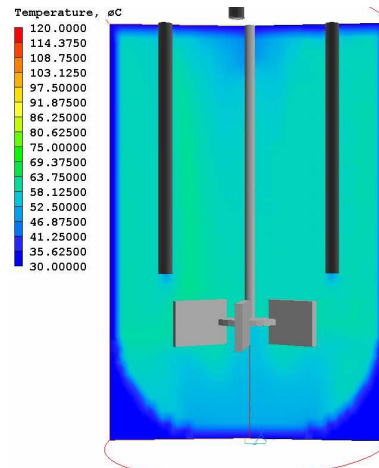


Figura A.8f - Perfil de temperatura no reator contínuo. (t=120min)

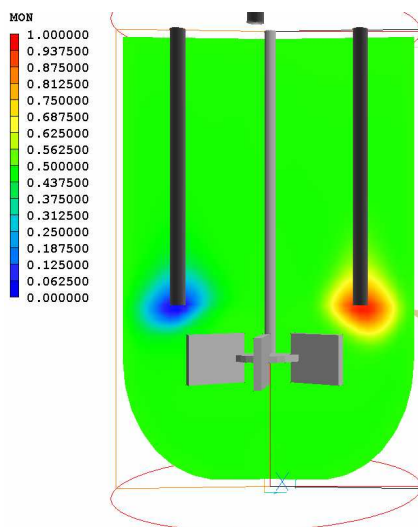


Figura A.9a - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=5seg)

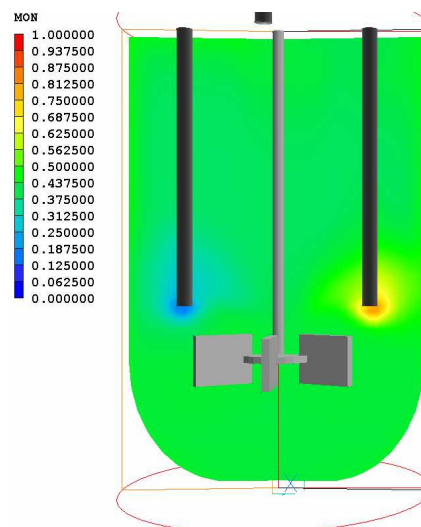


Figura A.9b - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=10min)

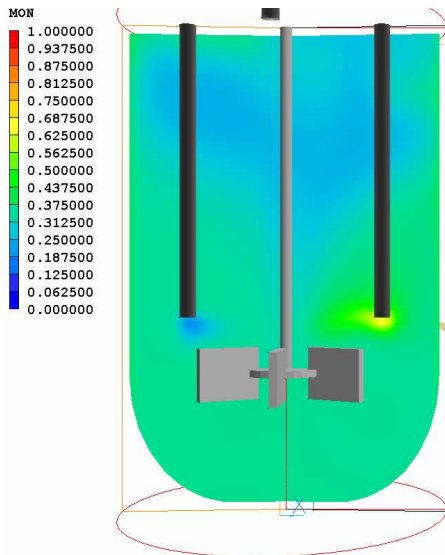


Figura A.9c - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=20min)

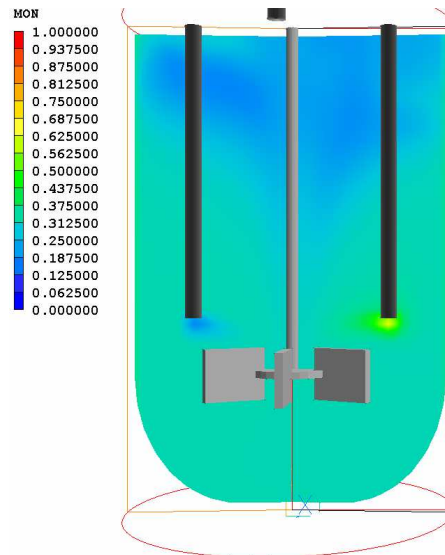


Figura A.9d - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=30min)

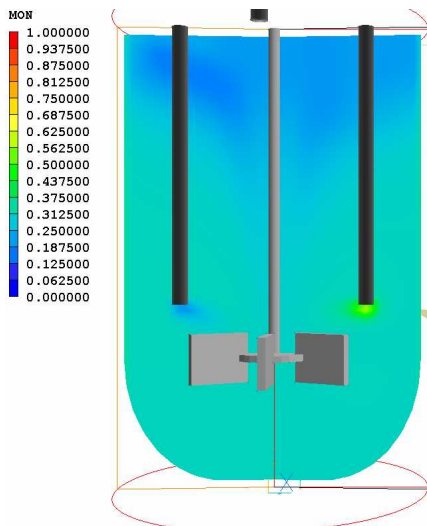


Figura A.9e - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=45min)

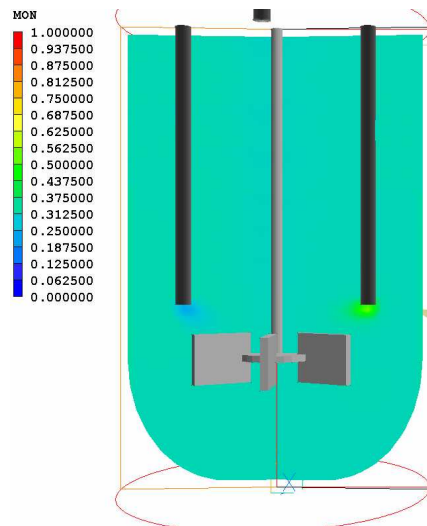


Figura A.9f - Concentração de monômero no reator contínuo B. (t=120min)

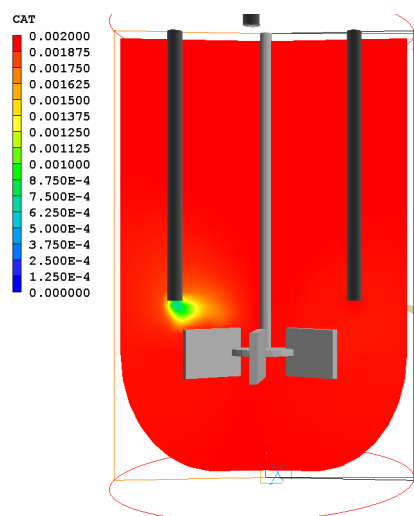


Figura A.10a - Concentração de catalisador no reator contínuo B. (t=5seg)

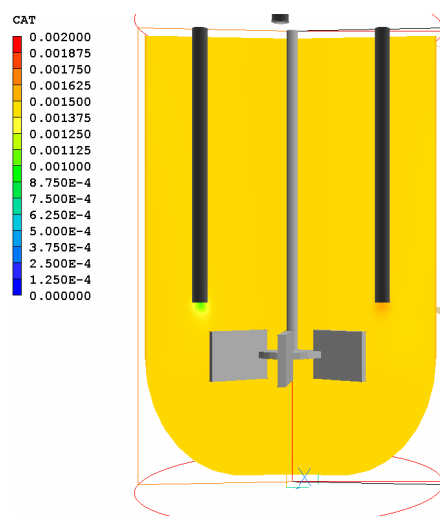


Figura A.10b - Concentração de catalisador no reator contínuo B. (t=120min)

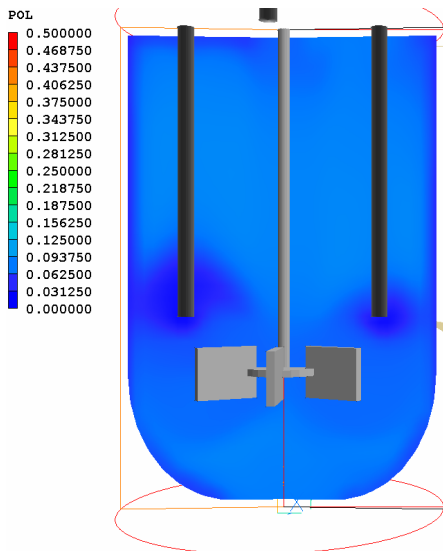


Figura A.11a - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=5seg)

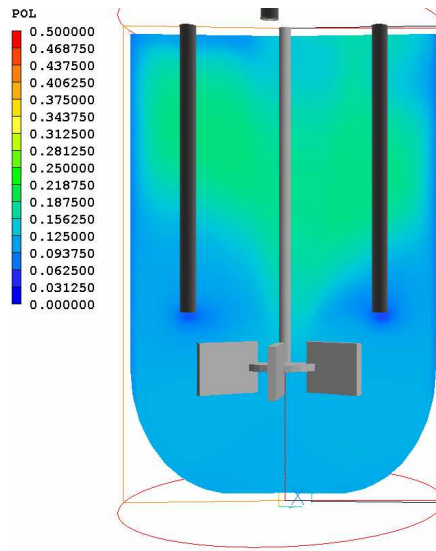


Figura A.11b - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=10min)

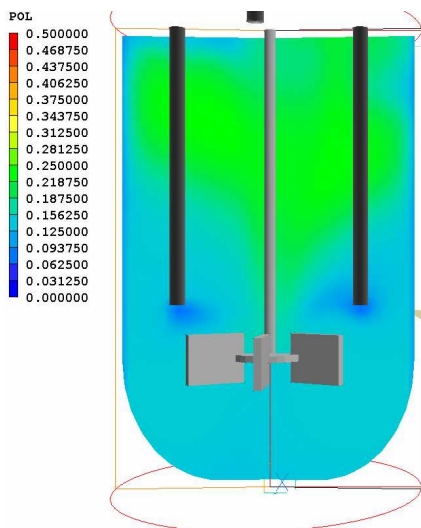


Figura A.11c - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=20min)

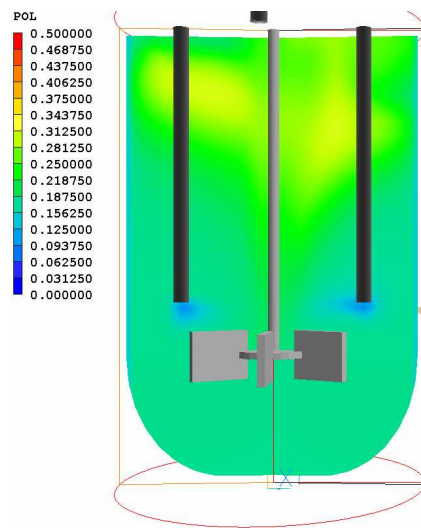


Figura A.11d - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=30min)

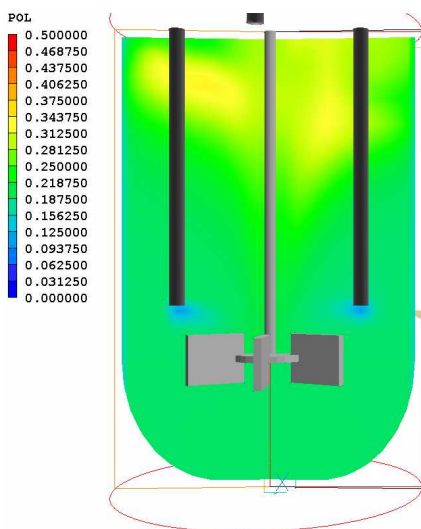


Figura A.11e - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=45min)

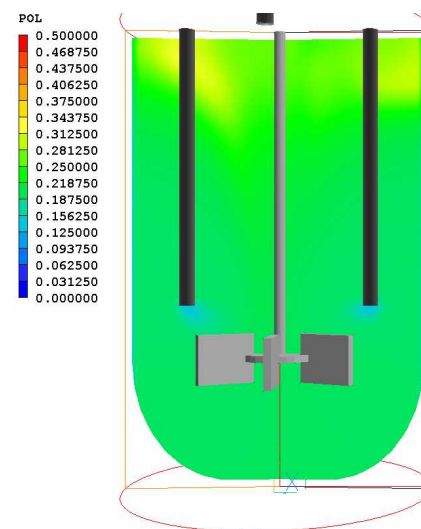


Figura A.11f - Concentração de polímero no reator contínuo B. (t=120min)

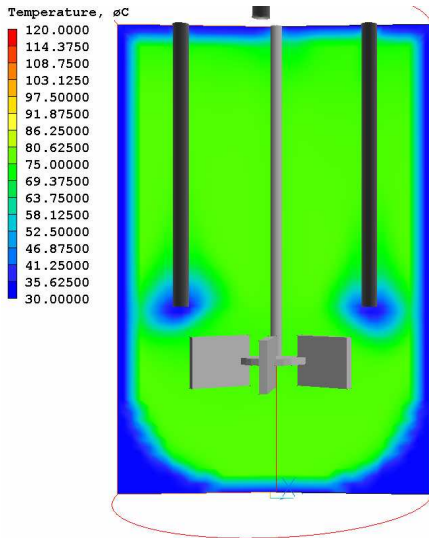


Figura A.12a - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=5seg)

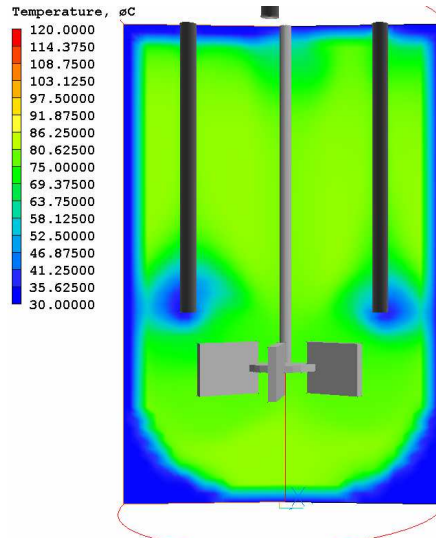


Figura A.12b - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=10min)

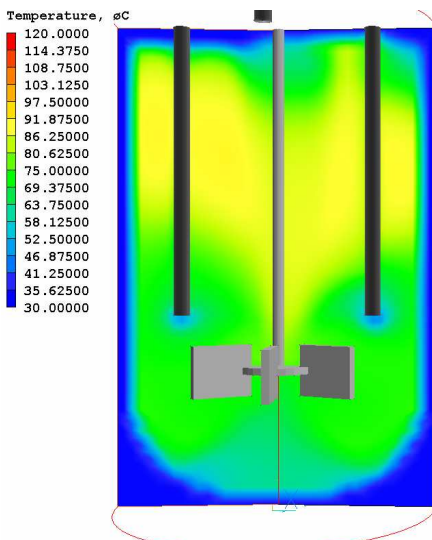


Figura A.12c - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=20min)

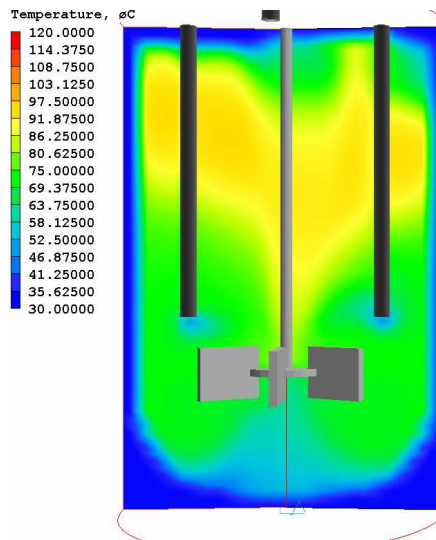


Figura A.12d - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=30min)

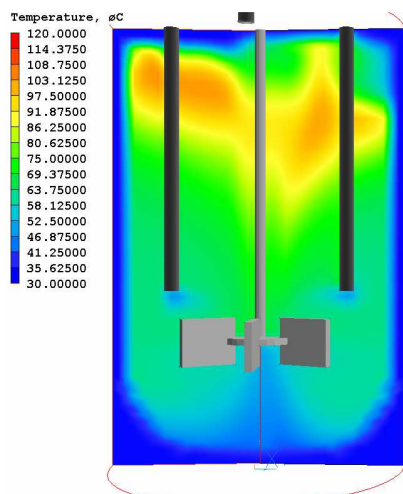


Figura A.12e - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=45min)

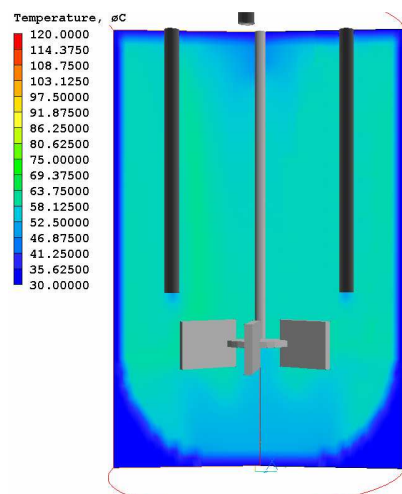


Figura A.12f - Perfil de temperatura no reator contínuo B. (t=120min)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abidi, M.X., Bertrand, J. (1994), “Modeling of The 3D Hydrodynamics or 2-Blade Impellers in Stirred Tanks Filled With a Highly Viscous Fluid”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 72, pp. 184-193.

Abrunhosa, J.D.M., (2003), “*Simulação de Escoamento Turbulento Complexo com Modelagem Clássica e de Grandes Escalas*”, Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Alexopoulos, A.H., Maggioris, C., Kiparissides, C., (2002), “CFD Analysis of Turbulence Non-homogeneity in Mixing Vessels, a Two-compartment Model”. *Chemical Engineering Science*, vol. 57, pp. 1735-1752.

Anderson Jr., J.D., (1995), “*Computational Fluid Dynamics: The Basics with Applications*”, Mc Graw Hill, New York.

Arai, K., (1981), “Agitation Effects On The Rate Of Soapless Emulsion Polymerization Of Methyl Methacrylate In Water”, *Journal of Polymer Science*, vol. 19, pp. 1203-1215.

Atiqullah, M., Nauman, E.B., (1990), “A Model and Measurement Technique for Micromixing Copolymerization Reactors”. *Chemical Engineering Science*, vol. 45, pp. 1267-1279.

Aubin, J., Fletcher D.F., Xuereb C., (2004), “Modeling Turbulent Flow in Stirred Tanks with CFD: The Influence of the Modeling Approach, Turbulence Model and Numerical Scheme”, *Experimental, Thermal and Fluid Science*, vol. 28, pp. 431-445.

Biesenberger, J.A., Sebastian, D. H., (1983), “*Principles of Polymer Science*”, 1st Ed, John Willey e Sons, Inc., New York.

- Billmeyer, F.W., (1984), "*Textbook of Polymer Science*", 3rd Ed, John Willey e Sons, Inc., New York.
- Bisaioto, E.M., Mendes, L.C., (1999), "*Introdução a Polímeros*", 2nd Ed, Edgard Blücher editora, São Paulo.
- Blackburn, H.M., Elston, J.R., Niclasen, D.A., Rudman, M., Wu, J., (2000), "A Hybrid Method For Simulation of Axial Flow Impeller Driven Mixxing Vessels", *Aplied Mathematical Modelling*, vol. 24, pp. 795-805.
- Brandrup, J., (1999), "*Polymer Handbook*", 4th Ed, John Wiley and Sons, New York.
- Brucato, A., Ciofalo, M., Grisafi, F., Tocco, R., (2000), "On the Simulation of Stirred Tank Reactors via Computational Fluid Dynamics". *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 291-302.
- Burmeister, L.C., (1993), "*Convective Heat Transfer*", 2nd Ed. Publisher Wiley-Interscience, New York, pp. 107-110.
- Canevarolo, S.V., (2004), "*Técnicas de Caracterização de Polímeros*", 1ª edição, Artliber Editora, São Paulo, pp. 102-104.
- Chatzi, E.G., Kiparissides, C., (1992), "Dynamic Simulation of Bimodal Drop Size Distributions in Low-Coalescence Batch Dispersion Systems, *Chemical Engineering Science*, Vol. 47, n° 2, pp. 445-456.
- Cherbanski, R., Milewska, A., Molga, E., (2007), Safety aspects in batch styrene suspension polymerization reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 6, no. 18, pp. 5898-5906.
- Ciofalo, M., Brucato, A., Grisafi, F. Torraca, N., (1996), "Turbulent Flow In Closed And Free-Surface Unbaffled Tanks Stirred By Radial Impellers". *Chemical Engineering Science*, vol. 51, no. 14, pp. 3557-3573.

- Dakshinamoorthy, D., Khopkar, A.R., Louvar, J.F., Ranade, V.V., (2004). “CFD simulations to study shortstopping runaway reactions in a stirred vessel”. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 17, pp. 355–364.
- Dowding, P.J., Vicent, B. (2000), “Suspension Polymerisation to Form Polymer Bead -Colloids and Surfaces A”, *Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 161, pp. 259-269.
- Ekambara, K. Dhotre, M.T., Joshi, J.B., (2006), “CFD Simulation of Homogeneous Reactions in Turbulent Pipe Flows-Tubular non-Catalytic Reactors”, *Journal of Chemical Engineering*, vol. 117, pp. 23-29.
- Fletcher, C.A.J., (1991), “*Computational Techniques for Fluid Dynamics*”, 2nd Ed, Springer, Londres.
- Flory, P.J., (1981), “*Principles of Polymer Chemistry*”, 2nd Ed, Cornell University, New York.
- Fogler H.S., (2002), “*Elementos de Engenharia das Reações Químicas*”, 3a Ed, LTC Editora, Rio de Janeiro.
- Fontes, C.E., Guimarães, F.M.Q., (2005), “Process Optimization Through Computational Fluid Dynamics Case Studies”. *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering*, Rio de Janeiro.
- Freitas, F., Biscaia Jr., E.C., Pinto, J.C., (1994), “Steady-State Multiplicity in Contínuos Bulk Polymerization Reactors – A General Approach”, *Chemical Engineering Science*, vol. 49, no. 22, pp. 3745-3755.
- Freitas, F. et al, (2005), “Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerizations in Industrial Slurry Reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 2697-2715.

- Gosman, A.D., (1998), “Developments in Industrial Computation Fluid Dynamics”, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, vol. 76, pp. 153-161.
- Guidolini, I.P., (2009), “Análise da Fluidodinâmica e do Efeito de Misturadores Estáticos em um Reator Tubular de Polimerização Usando Ferramentas de CFD”, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Hamill, N., (1998), “Streamlining Fluid Dynamics”, *Mechanical Engineers*, vol. 3, pp. 76-78.
- Harvey, P.S., Greaves M., (1982), “Turbulent Flow in Agitated Vessels”, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, vol 60, pp. 195.
- Hemais, C.A., (2003), “Polímeros e a Indústria Automobilística”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, no.2, pp. 107-114.
- Hockey, R.M., Nouri, J.M., Pinto, F., (1989), “Turbulent Flow in a Baffled Vessel Stirred by a 60° Pitched Blade Impeller”, *International Symposium of Flow Visualization*.
- Hoefsloot, H.C.J., Fourcade, E., Van Vliet, G., Bunge, W., Mutsers, S.M.P., Iedema, P.D., (2001), “The Influence of Mixing on Molecular Weight Distribution During Controlled Polymer Degradation in Static Mixer Reactor”, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, vol. 79, Part. A, pp. 921-926.
- Ismailov, M., Schefer, M., Durst, F., Kueoda, M., (1997), “Turbulent Flow Pattern of Hyperboloid Stirring Reactor”, *Journal Of Chemical Engineering Of Japan*, vol. 30, no. 6, pp. 1090-1097.
- Jaworski, Z., Dyster, K.N., Nienow, A.W., (1993), “The Effect of Size, Location and Pumping Direction of Pitched Blade Turbine Impellers on Flow Patterns: LDA Measurements and CFD Predictions”, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, vol. 79, pp. 887.

- Joaquim Jr, C.F., Nunhez, J.R., Cekinski, E., (2007), “*Agitação e Mistura na Industria*”, 1a Ed, LTC Editora, Rio de Janeiro.
- Jones, W.P., Launder, B.E., (1972), “The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 15, pp. 301-314.
- Kalfas, G., Yuan, H., Ray, W.H., (1993), "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. II. Experiments in Reactors", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 32, pp. 1831-1838.
- Kiparissides, C., Morris, J., (1996), “Intelligent Manufacturing of Polymers”, *Computers & Chemical Engineering*, vol. 20, Suppl. B., pp. 1113-1119.
- Kresta, S.M., Philip E.W., (1993), “The Mean Flow Field Produced by a 45 Degree Pitched Blade Turbine: Changes in the Circulation Pattern Due to Off Bottom Clearance”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 71, pp. 42-53.
- Kumaresan, T., Nere N.K., Joshi J.B., (2005), “Effect of Internals on the Flow Pattern and Mixing in Stirred Tanks”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 9951-9961.
- Kumaresan, T., Joshi J.B., (2006), “Effect of Impeller Design on the Flow Pattern and Mixing in Stirred Tanks”, *Journal of Chemical Engineering*, vol. 7, pp. 784-791.
- Lamberto, D.J., Alvarez, M.M., Muzzio, F.J., (1999), “Experimental And Computacional Investigation of the Laminar Flow Satructure in a Stirred Tank”, *Chemical Engineering Science*, vol. 54, pp 919-942.
- Lee, K. C., Yianneskis, M., (1998), “Turbulence Properties of the Impeller Stream of a Rushton Turbine”. *Journal of American Institute of Chemical Engineering*, vol. 44, no. 1, pp. 1233-1246.

- Lenzi, M.K., Lima E.L., Pinto J.C., (2004), “Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, no. 2, pp. 112-121.
- Machado, R.A.F., Bolzan, A., (1998), “Control of Batch Polymerization Reactor”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 70, pp. 1-8.
- Machado, R.A.F., (2000a), “*Modelagem e Simulação da Distribuição de Tamanho de Partícula em Sistemas de Polimerização em Suspensão*”, Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Machado, R.A.F., Pinto, J.C., Araújo, P.H.H., Bolzan, A., (2000b), “Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization”, *Brazilian Journal Chemical Engineering*, vol. 17, pp. 395-407.
- Maggioris, D., (1998), “Use of CFD in Prediction of Particle Size Distribution in suspension Polymer Reactors”. *Computer Chemical Engineering*, vol. 22, pp 315-322.
- Maliska, C.R., (2004), “*Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*”, 2a Ed, LTC, Rio de Janeiro.
- Mano, E.B., (1995), “*Introdução a Polímeros*”, 2a Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo.
- Mathews, A.D., Wen, J. X. et al, (1998), “CFD Modelling of Fluid Flow & Heat Transfer in a Shell and Tube Heat Exchanger”, *The PHOENICS Journal of Computational Fluid Dynamics & its Applications*, vol. 09, no. 02, pp. 799-816.
- Matos, V., Moreira, M., Mattos Neto, A.G., Nele, M., Melo, P.A., Pinto, J.C., (2007), “Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 3. Kinetic Study of the hiPP Synthesis”, *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 137-159.

- Mattos Neto, A.G., (2000), “Comunicação Particular”.
- McKenna, T.F., Eriksson E.J.G, (2004), “Heat-Transfer Phenomena in Gas-Phase Olefin Polymerization Using Computational Fluid Dynamics”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, pp. 7251-7260.
- Merquior, D.M., Lima, E.L., Pinto, J.C., (2003), “Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions”, *Polymer Reaction Engineering*, vol. 11, no. 2, pp. 133-154.
- Mikos, A. G., Takoudis, C. G., Peppas, N. A., (1986), “Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 31, pp. 2647-2664.
- Mishra, V.P., Joshi J.B., (1991) “LDA Measurements of Flow in Stirred Gas-liquid reactors”, *Proceedings of the 7th European Conference on Mixing*, pp. 217-224.
- Norma ISO 1382 (1996), “*International Standard ISO 1382:1996 - Rubber Vocabulary*”, ISO International Organization for Standardization, pp.1-13.
- Nogueira, E.S., (2008), “*Simulação de Reatores de Polimerização Usando CFD*”, Qualificação da Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Odian, G., (2003), “*Principles of Polymerization*”, 4th Ed., John Willey, New York.
- Padilha, G.M.A., Bomtempo, J.V., (1999), “A Inserção dos Transformadores de Plásticos na Cadeia Produtiva de Produtos Plásticos”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 9, no. 4, pp. 86-91.
- Patankar, S.V., (1980), “*Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*”, Hemisphere, Washington DC, 1980.

- Patwardhan, A.W., Joshi, J.B., (1999), "Relation Between Flow Patern And Blending In Stirred Tanks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, pp. 3131-3143.
- Peixoto, S.C.M., Nunhez, J.R., Duarte, C.G., (2000), "Characterizing the Flow of Stirred Vessels With Anchor Type Impellers", *Brazilin Journal of Chemical Engineering*, vol. 17, no. 04-07, pp. 925-935.
- Pinto, J.C., Lage, P.L., (2001), "*Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*", 1a Ed. Escola Piloto, Rio de Janeiro.
- Pinto, J.C., Ray, W.H., (1995). "The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors - VII. Experimental Study of a Copolymerization Reactor", *Chemical Engineering Science*, vol. 50, no. 4, pp. 715-736.
- Pinto J.C., Machado, R.A.F., Lima E.L.,(2007), "Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, no. 2, pp. 166-179.
- POLIS, (2009), disponível em:
http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_enc/encindex.htm
Último acesso em 25 fevereiro de 2009.
- Ranade, V.V., Joshi, J.B., (1990), "Flow generated by disc turbine". *Chemical Engineering Ressearch and Desing*, vol. 68A, pp. 34-41.
- Ranade, V.V., (1997), An efficient computational model for simulating flow in stirred vessels: a case of Rushton turbine", *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 24, pp. 4473-4484.
- Ross, R.T., Laurence, R.L., (1995), "*Continuous Polymerization Reactors*". Bouton TC, Chappellear DC, editors New York.

- Sahu, A.K., Joshi, J.B., (1995). "Simulation of flow in stirred vessels with axial flow impellers: Effects of various numerical schemes and turbulence model parameters", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 34, pp. 626-639.
- Sahu, A.K., Kumar, P., Joshi, J.B. (1998). "Simulation of flow in stirred vessels with axial flow impeller: Zonal modelling and optimization of parameters", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 2116-2130.
- Sahu, A.K., Kumar, P., Patwardhan A.W., Joshi. J.B., (1999), "CFD modelling and mixing in stirred tanks", *Chemical Engineering Science*, vol. 54, Issues 13-14, pp. 2285-229.
- Santos Jr., J.G.F., Peixoto, L.S., Nele, M., Melo, P.A., Pinto, J.C., (2006), "Theoretical and Experimental Investigation of the Production of PMMA - Based Bone Cement", *Macromolecular Symposia.*, vol. 243, no. 1, pp. 1-12.
- Schäfer, M., Yianneskis, M., Wächter, P., Durst, F., (1998), "Trailing Vortices Around a 45° Pitched Blade Impeller". *Journal of the Institution of Chemical Engineers*, vol. 44, no. 6, pp. 1233-1246.
- Serra, C., Schlatter, G., Sary, N., Schönfeld, F., Hadziioannou, G., (2007), "Free Radical Polymerization in Multilaminated Microreactors: 2D and 3D Multiphysics CFD Modeling", *Microfluid Nanofluid*, vol. 29, pp. 451-461.
- Sharratt, P.N. (1990), "Computacional Fluid Dynamics and its Application in the Process Industries", *Institution of Chemical Engineers*, vol. 68, no. 1, pp. 13-18.
- Sheng, J., Meng, H., Fox, R.O., (1998), "Validation of CFD Simulations of a Stirred Tank Using Particle Image Velocimetry Data". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 76, pp. 661-625.

- Shinnar, R., (1961), "On the Behaviour of Liquid Dispersions in Mixing Vessels", *The Journal of Fluid Mechanics*, vol. 10, pp. 259-275.
- Snyder, C.H., (1995), "*The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*", 2nd edition, Jonh Wiley & Sons, New York, pp. 198-199.
- Sommerfield, M., Decker. S., (2004). "State of the Art and Future Trends in CFD Simulation of Stirred Vessel Hydrodynamics", *Chemical Engineering Technology*, vol. 27, pp. 215-224.
- Souza, A., Pike, R.W., (1972), "Fluid Dynamics and Flow Patterns in Stirred Tanks with a Turbine. Impeller", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 50, pp 15-19.
- Souza, A.G., (2001), "Ecos da K-2001: plásticos, do cosmos a terra". *Jornal de Plásticos*, vol. 12, pp. 36-39.
- Sovová, H., Procházka, J., (1981), "Breakage and Coalescence of Drops in a Batch Stirred Vessel - I. Comparison of Continuous and Discrete Models", *Chemical Engineering Science*, vol. 36, pp. 163-171.
- Tanaka, M., (1985), "Local Droplet Diameter Variation in a Stirred Tank", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol. 63, pp. 723-727.
- Tang, L.G.; Weng, Z.X. & Pan, Z.R. (1996), "Polymerization Process Modeling", *European Polymer Journal*, vol. 32, pp. 1139.
- Tucker, C.L., (1989), "*Fundamentals of Computer Modeling for Polymer Processing*", Hanser Publisher, New York, 1989.
- Utracki, L.A., (1995), "History of Commercial Polymer Alloys and Blends (From a Perspective of the Patent Literature)", *Polymer Engineering and Science*, vol. 35, pp.02-17.

- Vakili, M.H., Esfahany, M.N., (2009), "CFD Analysis of Turbulence In a Baffled Tank, a Tree-compartment Model", *Chemical Engineering Science*, vol.64, pp. 351-362.
- Versteeg, H.K. e Malalasekera, W., (1995), "*Computational Fluid Dynamics*". Prentice Hall, Pearson.
- Wilcox, D.C., (1994), "*Turbulence Modeling for CFD*", 1a Ed, La Cañada, California.
- Wineman, A.S., Rajagopal, K.R., (2000), "Mechanical response of polymers. An Introduction", *Polymers Science and Technology*, vol. 22, pp. 390-397.
- Yapici, K., Karasozen, B., Schafar, M., Uludag, Y., (2008). "Numerical Investigation of the Effect of the Rushton Type Turbine Design Factors on Agitated Tank Flow Characteristics". *Chemical Engineering & Processing*, vol. 47, pp. 1340-1349.
- Yianneskis, M., Whitelaw, J.H., (1993), "On the Structure of the Trailing Vortices Around Rushton Turbine Blades". *Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Chemical Engineering Research and Design*, vol. 71, pp. 543-550.
- Zerfa, M. and Brooks, B.W., (1996), "Vinyl Chloride Dispersion With Relation to Suspension Polymerization". *Chemical Engineering Science*, vol. 14, pp. 3591-3611.