



MODELAGEM DO PROCESSO DE SECAGEM DE PARTÍCULAS DE POLIPROPILENO

Fábio Machado Cavalcanti

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
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Rio de Janeiro
Abril de 2017

MODELAGEM DO PROCESSO DE SECAGEM DE PARTÍCULAS DE
POLIPROPILENO

Fábio Machado Cavalcanti

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

Examinada por:

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

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Prof. Marcio Nele de Souza, D.Sc.

Profa. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Dr. Normando José Castro de Jesus, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Cavalcanti, Fábio Machado

Modelagem do Processo de Secagem de Partículas de Polipropileno/ Fábio Machado Cavalcanti. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXVI, 117 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 97-103.

1. Secagem. 2. Polímeros. 3. Polipropileno. 4. Balanço Populacional. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedicatória

Dedico esta dissertação de mestrado a
minha família, meu maior alicerce.

Agradecimentos

A **Deus** por ter me dado forças para conseguir superar os desafios que a vida me proporcionou até o momento.

A voinha, **Jandira Dantas**, por não medir esforços para eu me tornar um profissional competente e qualificado. Sua trajetória ainda muito ativa e vigorosa nesses seus 85 anos de vida é uma fonte de inspiração para eu continuar sempre buscando me aperfeiçoar. Seu amor e entusiasmo pela Nanotecnologia contagia a todos e faz-me querer sempre ultrapassar as fronteiras do conhecimento. Seu legado ficará para sempre em mim!

A meus pais, **José Roberto Cavalcanti** e **Fábia Machado Cavalcanti**, por terem incentivado a todo instante a minha mudança para estudar na Cidade Maravilhosa, vendo neste caminho a construção de um futuro promissor e auspicioso para mim. Obrigado também pelas visitas que coincidentemente ocorriam quando o nosso glorioso Clube Náutico Capibaribe vinha jogar aqui no Rio. Amo vocês demais, painho e mainha!

Ao amor da minha vida toda, **Nathalia de Miranda Ladewig**, por todos esses mais de 9 anos de muito companheirismo, carinho e afeto. Obrigado por sempre estar do meu lado em todos os momentos, sempre dando aquela força para tudo dar certo. Foram muitas pontes-aéreas Rio-SP nesse tempo, mas valeu muito a pena, pois é muito gratificante poder realizar juntos nossos sonhos de vida. Te amão muito, meu amor!

A meus dois irmãos, **Leonardo** e **Eduardo Cavalcanti**, pela ajuda e pelo companheirismo ao longo da caminhada. Confio tudo em vocês!

A meu orientador, **Prof. José Carlos Pinto**, por todo aprendizado, incentivo e orientação neste trabalho. Com seu entusiasmo e curiosidade infinita, tive a oportunidade única de conviver e adquirir experiências que levarei para o resto de minha vida profissional e pessoal. Obrigado por sempre acreditar em mim, pela motivação nos momentos de dúvidas e por todos os conselhos e sugestões durante o Colóquio do PEQ.

A meu coorientador, **Prof. Fernando Pellegrini Pessoa**, que sempre se empenhou em meu êxito na carreira acadêmica e incentivou minha vinda para a UFRJ desde a graduação nos tempos de PRH. Obrigado também pela oportunidade de realizar Estágio de

Docência em sua disciplina de Engenharia de Processos, no qual adquiri mais experiência na profissão que escolhi: ser professor! Valeu pelos ensinamentos, meu amigo!

Aos **Profs. Frederico Tavares e Verônica Calado** que antes da minha partida de Recife compareceram em minha casa dando conselhos valiosos em relação ao PEQ/COPPE. E também pela oportunidade de ser monitor da disciplina de Termodinâmica.

Ao **Prof. Márcio Nele** pela chance de ser monitor novamente no PEQ com a disciplina de Estimação de Parâmetros, revendo a matéria e enriquecendo o meu currículo.

Aos **Profs. Tito Alves e Argimiro Secchi**, em nome dos quais agradeço a todo corpo docente do PEQ pelas excelentes aulas ministradas e convívio harmonioso nas reuniões do Colegiado do programa como Representante dos Alunos de Mestrado.

À **Eng^a. Natalia Abi-Ramia** pelas proveitosas visitas na unidade industrial estudada.

À **Prof^a. Celmy Maria Barbosa** da UFPE por seu destemido empenho em me ver como aluno da COPPE e abrir muitas oportunidades, fazendo tudo isso ser possível.

A minha família de sangue carioca que vim a conhecer pela primeira vez quando cheguei ao Rio – **Maria Lenira, Francisco (in memoriam), Valéria, Alexandre e Maria Luiza Godinho**, meu muito obrigado pelo aconchego familiar que vocês me proporcionaram mesmo eu estando distante de casa.

Aos amigos da **G-130/LMSCP/EngePol**, em especial a **Tahyná Barbalho** pela forte amizade criada, **Jeiveison Gobério** pelos excelentes bate-papos sobre política e afins, **Ataíde Neto** por sua ajuda nas resoluções analíticas de tudo que é equação, **Daniel Thomaz** por estar sempre solícito a tirar dúvidas, **Guilherme Cassol** por ajudar imensuravelmente na programação em FORTRAN e estar sempre atencioso no progresso do meu trabalho, e **Marcel Guimarães** pela excelente parceria e dedicação na representação discente do PEQ.

A minha família carioca insulana-tijucana da COPPE – **Camila Motta, Guilherme Cassol, Thiago Miceli e Thiago Carneiro** – que fizeram desses meus dois anos aqui no Rio de Janeiro os melhores da minha vida. Vou guardar nossos momentos juntos com muito apreço e carinho. Obrigado por sempre me perguntarem em quais fins de semana eu não iria a São Paulo para marcar nossas saídas. Vou sentir muita falta de vocês!

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

“Cristo Redentor

Braços abertos sobre a Guanabara

Este samba é só porque

Rio, eu gosto de você”

Antônio Carlos Jobim

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

MODELAGEM DO PROCESSO DE SECAGEM DE PARTÍCULAS DE POLIPROPILENO

Fábio Machado Cavalcanti

Abril/2017

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Programa: Engenharia Química

O processo de secagem de partículas poliméricas é de fundamental importância para a definição da qualidade do produto final, reaproveitamento de solventes ou monômeros não-reagidos, e remoção de água, dependendo do tipo de reação. Por isso, neste trabalho, foi desenvolvido um modelo matemático para a descrição da operação de secagem do polipropileno (PP) produzido via polimerização em massa, muito pouco reportado na literatura e objeto de estudo da indústria petroquímica. Por meio da inclusão do comportamento da população das partículas de PP, mediante caracterização das idades e tamanhos, acoplou-se o modelo de secagem de uma única partícula ao modelo de um secador do tipo tanque agitado. Para a resolução dos sistemas de equações algébrico-diferenciais provenientes do modelo, utilizou-se a técnica de integração BDF, de ordem variável e com passos múltiplos, acessível na rotina DASSL. A análise do modelo mostrou que ele é capaz de representar o processo de secagem de maneira satisfatória, além de prover informações relevantes do processo, relacionadas à influência do coeficiente global de transferência de massa, da difusividade molecular e da distribuição do tamanho de partículas no secador sobre o desempenho do processo.

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

MODELING OF THE DRYING PROCESS OF POLYPROPYLENE PARTICLES

Fábio Machado Cavalcanti

April/2017

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Department: Chemical Engineering

The drying process of polymer particles exerts a fundamental influence on the final product quality, allowing for recycling of solvents and unreacted monomers and the removal of residual water, depending on the reaction process. For this reason, in the present work, a mathematical model was developed to describe the drying operation of polypropylene (PP) particles produced through bulk polymerization, not reported in the literature and object of study in the petrochemical industry. The behavior of the PP particles population was characterized in terms of the ages and sizes. A single particle drying model was coupled to a more elaborated stirred-tank dryer model, used to perform the process simulations. In order to solve the system of differential-algebraic equations that constituted the model, the BDF integration method, with variable order and multiple steps, accessible in the DASSL routine, was used. The analysis of the model showed that it is able to represent the drying process in a satisfactory manner, also providing relevant information related to the influence of the global convective mass transfer coefficient, the molecular diffusivity and particle size distribution on the performance of the dryer.

Sumário

Dedicatória.....	iv
Agradecimentos.....	v
Sumário.....	x
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Símbolos.....	xviii
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xxv
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos.....	4
1.3 Estrutura da dissertação.....	5
2 Revisão Bibliográfica.....	6
2.1 Polipropileno.....	6
2.2 Processo de secagem de materiais sólidos e poliméricos.....	11
2.2.1 Sistemas de secagem de polímeros.....	14
2.3 Modelagem matemática dos processos de secagem.....	23
2.4 Considerações finais.....	30
3 Metodologia.....	31
3.1 Unidade industrial de PP em estudo.....	32
3.2 Modelo para a secagem de uma partícula (MP1).....	34
3.2.1 Solução analítica e numérica.....	36
3.3 Modelo para a secagem de partículas considerando famílias de partículas com diferentes idades (MP2).....	39

3.4	Modelo para o secador tanque agitado (MS1)	41
3.4.1	Balço populacional	43
3.4.2	Balço de massa para o monômero na fase gasosa	44
3.4.3	Balço de energia.....	46
3.4.4	Resolução numérica do modelo.....	48
3.5	Modelo para o secador tanque agitado considerando diferentes tamanhos de partículas (MS2)	51
3.6	Parâmetros da simulação	54
3.7	Considerações finais	57
4	Resultados e Discussão.....	59
4.1	Resultados para o Modelo MP1	59
4.1.1	Convergência da malha	59
4.1.2	Simulações do Modelo MP1	61
4.2	Resultados para o Modelo MP2.....	66
4.2.1	Famílias de partículas com idades iniciais iguais.....	67
4.2.2	Famílias de partículas com idades iniciais diferentes.....	69
4.3	Resultados para o Modelo MS1	71
4.3.1	Convergência da malha	71
4.3.2	Influência do coeficiente global de transferência de massa convectiva ...	75
4.3.3	Influência da difusividade molecular	80
4.4	Resultados para o modelo MS2	83
4.4.1	Influência da distribuição do tamanho de partículas	84
4.5	Modelagem do secador industrial	92
5	Conclusões e sugestões.....	95
	Referências	97
	Apêndice A.....	104

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Consumo mundial de vários termoplásticos, para um total de 211 milhões de toneladas em 2011 (MALPASS e BAND, 2012). PC – Policarbonato, HDPE – Polietileno de Alta Densidade, LLDPE – Polietileno de Baixa Densidade Linear, LDPE – Polietileno de Baixa Densidade, PP – Polipropileno, PS – Poliestireno, ABS – Resina de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), PVC – Poli(cloreto de vinila) e PET – Poli(tereftalato de etileno).	3
Figura 1.2 – Consumo de plásticos no Brasil em 2015 (ABIPLAST, 2016). EPS – Poliestireno Expandido e EVA – Resina de poli(etileno-co-acetato de vinila).....	3
Figura 2.1 – Representação esquemática da reação de polimerização do propeno a PP..	6
Figura 2.2 – Cadeia química do PP (adaptado de MALPASS e BAND, 2012).....	7
Figura 2.3 – Crescimento global do mercado de PP (adaptado de MALPASS e BAND, 2012).....	8
Figura 2.4 – Forma isotática do PP.	9
Figura 2.5 – Aplicações do PP no Brasil em 2009 (ABIQUIM, 2010).....	10
Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da difusão interna do líquido numa partícula sólida esférica porosa e sua subsequente evaporação na superfície.....	12
Figura 2.7 – Secador flash (modificado de GEA, 2012).	15
Figura 2.8 – Secador de leito fluidizado (modificado de GEA, 2012).....	16
Figura 2.9 – Secador espiral DRT (modificado de MUJUMDAR, 2015).....	17
Figura 2.10 – Sistema de secagem do HDPE (modificado de MUJUMDAR, 2015).....	18
Figura 2.11 – Spray dryer para secagem do PVC proveniente da polimerização em emulsão (modificado de VAN’T LAND, 2011).....	19
Figura 2.12 – Secador giratório (modificado de GEANKOPLIS, 2003).	20
Figura 2.13 – Sistema de secagem para o PVC proveniente da polimerização em suspensão (modificado de MUJUMDAR, 2015).	21
Figura 2.14 – Cristalizador de leito fluidizado e secador em coluna para o PET (modificado de MUJUMDAR, 2015).....	22
Figura 3.1 – Esquema simplificado do processo de produção de PP.	32
Figura 3.2 – Esquema ilustrativo do processo de secagem de uma partícula de PP.	34

Figura 3.3 – Gradientes de concentração do propeno entre as fases sólida e gasosa	36
Figura 3.4 – Pseudocódigo representando o algoritmo do modelo MP2.....	41
Figura 3.5 – Esquema representativo da modelagem do secador tanque agitado.	42
Figura 3.6 – Pseudocódigo representando o algoritmo do modelo MS2.....	51
Figura 4.1 – Perfil da concentração de monômero no centro da partícula proveniente da resolução numérica do modelo MP1 para diferentes valores de $N_{\text{espaço}}$ e $R = 500 \mu\text{m}$. .	61
Figura 4.2 – Gráfico da concentração de monômero em função das coordenadas espaço e tempo proveniente da resolução do modelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).	62
Figura 4.3 – Gráfico da concentração de monômero em função do tempo para vários valores da coordenada espacial r , calculado pelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$)...	63
Figura 4.4 – Gráfico da concentração de monômero em função do espaço para vários valores da coordenada tempo t , calculado pelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).	63
Figura 4.5 – Gráfico da concentração média de monômero no interior da partícula de PP, calculado pelo modelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).	64
Figura 4.6 – Gráfico do erro absoluto da solução numérica em relação à solução analítica, calculado pelo modelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).	65
Figura 4.7 – Perfis temporais da concentração média de monômero na partícula de PP para diferentes tamanhos, calculados pelo modelo MP1 ($N_{\text{espaço}} = 100$).....	66
Figura 4.8 – Perfil temporal das idades das famílias, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15 \text{ min}$, $R = 500 \mu\text{m}$).	67
Figura 4.9 – Gráfico da concentração de monômero em função do tempo e do espaço para famílias de partículas inicialmente com a mesma idade, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15 \text{ min}$ e $R = 500 \mu\text{m}$).	68
Figura 4.10 – Perfil temporal da concentração média de monômero no caso de famílias de partículas inicialmente com a mesma idade, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15 \text{ min}$ e $R = 500 \mu\text{m}$).	68
Figura 4.11 – Distribuição inicial de idades para cada família m de partículas para o MP2.	69
Figura 4.12 – Perfil temporal das idades de cada família m , calculado com o modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15 \text{ min}$ e $R = 500 \mu\text{m}$).	70
Figura 4.13 – Perfil temporal das concentrações médias de cada família m de idade, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15 \text{ min}$ e $R = 500 \mu\text{m}$). 70	

Figura 4.14 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).....	73
Figura 4.15 – Perfil temporal da pressão no secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).....	73
Figura 4.16 – Perfil temporal da temperatura no secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).....	74
Figura 4.17 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).....	74
Figura 4.18 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para diferentes valores de K, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm).....	76
Figura 4.19 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador para diferentes valores de K, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm).....	76
Figura 4.20 – Perfil temporal da temperatura no secador para diferentes valores de K, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm).....	77
Figura 4.21 – Perfil temporal do número de partículas de PP no secador para 5 das famílias de idades discretizadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , para todos os K's).....	78
Figura 4.22 – Perfil temporal das concentrações médias das partículas para cada uma das famílias de idade selecionadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).....	79
Figura 4.23 – Perfil temporal das concentrações médias das partículas para cada uma das famílias de idade selecionadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 4,5 \times 10^{-5}$ cm/s).....	79
Figura 4.24 – Perfil temporal das concentrações médias das partículas para cada uma das famílias de idade selecionadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).....	80

Figura 4.25 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para diferentes valores de D_m , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).....	82
Figura 4.26 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador para diferentes valores de D_m , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).	82
Figura 4.27 – Perfil temporal da temperatura no secador para diferentes valores de D_m , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).	83
Figura 4.28 – Distribuição do tamanho das partículas de PP do tipo I.....	85
Figura 4.29 – Distribuição do tamanho das partículas de PP do tipo II.	85
Figura 4.30 – Perfil temporal da concentração média de monômero para diversos tamanhos de partículas de PP da distribuição do tipo I, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm ² /s).	86
Figura 4.31 – Perfil temporal da concentração média de monômero para diversos tamanhos de partículas de PP da distribuição do tipo II, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm ² /s).	86
Figura 4.32 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para os dois tipos de distribuição de tamanhos de partículas, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm ² /s).	87
Figura 4.33 – Perfil temporal da pressão no secador para os dois tipos de distribuição de tamanhos de partículas, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm ² /s).	88
Figura 4.34 – Perfil temporal da temperatura no secador para os dois tipos de distribuição, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm ² /s).	89
Figura 4.35 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas de PP do secador para as diferentes distribuições de tamanho, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm ² /s).	90

Figura 4.36 – Perfil temporal do número de partículas de diferentes tamanhos no secador para uma família de idade especificada para distribuição do (a) tipo I e (b) tipo II, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90 \text{ min}$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$, $D_m = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).	91
Figura 4.37 – Representação do secador tubular da unidade industrial em estudo	92
Figura 4.38 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas de PP do secador tubular, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} \rightarrow \infty$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$, $D_m = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$). O tempo representa a coordenada espacial.	93
Figura 4.39 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador tubular, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} \rightarrow \infty$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$, $D_m = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$). O tempo representa a coordenada espacial.....	93
Figura 4.40 – Perfil temporal da temperatura do secador tubular, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} \rightarrow \infty$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$, $D_m = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$). O tempo representa a coordenada espacial.....	94
Figura A. 1 – Gráficos de cada membro da Equação (A.81).....	112
Figura A. 2 – Gráficos de cada membro da Equação (A.103).....	114

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Umidade admissível e temperatura de secagem para uma seleção de polímeros (GLANVILL, 1974)	23
Tabela 3.1 – Breve descrição dos modelos desenvolvidos.....	31
Tabela 3.2 – Valores/expressões dos parâmetros do modelo	54
Tabela 4.1 – Teste de convergência de malha para o modelo MP1	60
Tabela 4.2 – Teste de convergência de malha para o modelo MS1	72
Tabela 4.3 – Discretizações nas coordenadas internas e externas do modelo MS2	84

Lista de Símbolos

Latinos

A	Área de troca térmica entre a camisa de aquecimento e o secador
A_n	Coefficientes da série ortogonal
A_v	Área da secção transversal da válvula
C	Concentração de monômero na partícula de PP
$C^{(m)}$	Concentração de monômero em uma partícula de PP da família m de idade
$C^{(m,n)}$	Concentração de monômero em uma partícula de PP da família m de idade e n de tamanho
\bar{C}	Concentração média do monômero em uma partícula de PP
$\bar{C}^{(m)}$	Concentração média do monômero em uma partícula de PP da família m de idade
$\bar{C}^{(m,n)}$	Concentração média do monômero em uma partícula de PP da família m de idade e n de tamanho
C_∞	Concentração de monômero na fase gasosa
C_1	Constante de integração 1
C_2	Constante de integração 2
$C_{analítica}$	Concentração de monômero obtida por solução analítica
\bar{C}_{sec}	Concentração média de monômero nas partícula do secador
C_D	Coefficiente de arrasto
C_{eq}	Concentração do monômero na fase sólida que está em equilíbrio com a concentração de monômero na fase gasosa
C_{EE}	Concentração de monômero no estado estacionário

C_{inicial}	Concentração inicial de monômero na partícula de PP
$C_{\text{numérica}}$	Concentração de monômero obtida por resolução numérica
C_o	Constante da válvula
C_{Ppol}	Capacidade calorífica específica do polipropileno
C_{Pv}	Capacidade calorífica específica do propeno
$C_{r=0}^{(300)}$	Concentração de monômero no centro da partícula de PP utilizando a malha de referência $N_{\text{espaço}} = 300$
$C_{r=0}^{(N_{\text{espaço}})}$	Concentração de monômero no centro da partícula de PP utilizando uma malha discretizada em $N_{\text{espaço}}$ segmentos
$C_s^{(m)}$	Concentração do monômero na superfície da partícula de PP pertencente à família m de idade
$C_s^{(m,n)}$	Concentração do monômero na superfície da partícula de PP pertencente à família m de idade e n de tamanho
D_m	Difusividade molecular do monômero no polímero
d_p	Diâmetro da partícula esférica de PP
e_a	Erro absoluto entre as soluções numérica e analítica para a secagem
e_{malha}	Erro relativo utilizado no teste de convergência de malha em relação a uma discretização de referência
f	Expressão matemática proveniente da discretização
F_{V_e}	Vazão mássica da corrente de entrada de vapor de monômero no secador
F_{V_s}	Vazão mássica da corrente de saída de vapor de monômero do secador
g	Aceleração da gravidade
h	Tortuosidade
H	Constante de Henry
i	Ponto de discretização da coordenada espaço
K	Coefficiente global de transferência de massa convectiva

m	Família de idade m
m_1	Expoente 1 da solução da Equação de Euler-Cauchy
m_2	Expoente 2 da solução da Equação de Euler-Cauchy
M_0	Massa inicial de partículas sólidas de PP no secador
$MM_{\text{monômero}}$	Massa molar de propeno
m_p	Massa de uma partícula de polipropileno
$m_p^{(n)}$	Massa de uma partícula de polipropileno pertencente à família n de tamanho
M_{pol}	Massa total de partículas sólidas do polímero no secador
M_V	Massa de monômero na fase vapor no secador
M_{Vinicial}	Massa inicial de monômero na fase vapor no secador
$M_V^{(50)}$	Massa de vapor de monômero no secador para a malha de referência $N_{\text{idade}} = 50$
$M_V^{(N_{\text{idade}})}$	Massa de vapor de monômero no secador para uma malha discretizada em N_{idade} famílias
n	Família de tamanho n
N	Número de partículas de PP no secador
$N^{(m)}$	Número de partículas de PP da família m de idade no secador
$N^{(m,n)}$	Número de partículas de PP da família m de idade e n de tamanho no secador
$N_{\text{inicial}}^{(m)}$	Distribuição do número de partículas por cada família m de idade no tempo $t = 0$
$N_{\text{inicial}}^{(m,n)}$	Distribuição do número de partículas por cada família m de idade e n de tamanho no tempo $t = 0$
n_1	Limite inferior da família n de tamanho
n_2	Limite superior da família n de tamanho

N_e	Número de partículas de PP que entram no secador
NEQ	Número de equações no sistema que representa o modelo
$N_{\text{espaço}}$	Número de segmentos discretizados do subdomínio da coordenada espaço
NF	Número total de famílias de partículas com diferentes idades
N_{idade}	Número total de famílias de partículas com diferentes idades
NT	Número total de famílias de partículas com diferentes tamanhos
N_T	Número inicial de partículas no secador
N_{tamanho}	Número total de famílias de partículas com diferentes tamanhos
P	Pressão no interior do secador
P_{choked}	Pressão de estrangulamento (<i>Choked pressure</i>)
P_{descarga}	Pressão de descarga
P_m	Probabilidade de se encontrar uma partícula da família m de idade
$P_{m,n}$	Probabilidade de se encontrar uma partícula da família m de idade e n de tamanho
P_n	Probabilidade de se encontrar uma partícula da família n de tamanho
q	Vazão volumétrica de saída das partículas sólidas de PP do secador
q_e	Vazão volumétrica de entrada das partículas sólidas de PP no secador
R	Raio da partícula esférica de PP
r	Coordenada espaço (direção radial)
R_{cte}	Constante universal dos gases
$R_{vap}^{(m)}$	Taxa de evaporação de monômero líquido em uma partícula da família m de idade
$R_{vap}^{(m,n)}$	Taxa de evaporação de monômero líquido em uma partícula da família m de idade e n de tamanho
Re	Número de Reynolds

R_n	Raio da partícula esférica de PP pertencente à família n de tamanho
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tempo
t_{secagem}	Tempo necessário para que a concentração média das partículas no secador atinja seu valor de saturação
T	Temperatura do sistema
T_c	Temperatura da camisa de aquecimento
T_e	Temperatura da corrente de entrada de monômero no secador
T_{inicial}	Temperatura inicial no secador
T_m	Temperatura de fusão cristalina
$u(r,t)$	Concentração de monômero assintótica proveniente da mudança de variáveis com a subtração da concentração de monômero do estado estacionário
U	Coefficiente global de transferência de calor entre a camisa de aquecimento e o secador
V	Volume de vazio no equipamento
V_0	Volume inicial ocupado pelas partículas sólidas de PP
v_o	Velocidade terminal da partícula esférica de PP
$V_{\text{partícula}}$	Volume de uma partícula de PP
$V_{\text{partícula}}^{(n)}$	Volume da partícula pertencente à família n de tamanho
V_{secador}	Volume total do secador
$V_{\text{sólidos}}$	Volume de partículas sólidas de PP em um certo instante
$w(r)$	Função peso da ortogonalidade de funções
x	Variável de integração

X Função da concentração de monômero que depende apenas da coordenada r

Gregos

γ	Coefficiente de Poisson para o propeno
δ	Espessura do filme de gás propeno estagnado na superfície da partícula de PP
$\delta(t)$	Função impulso (delta de Dirac)
ΔH_{vap}	Calor de vaporização do propeno
Δr	Comprimento dos subdomínios da discretização na coordenada espaço
Δt	Intervalo de tempo de alimentação dado pela idade da família que atingiu o valor $\theta_{\text{crítico}}$
ε	Porosidade da partícula
$\theta_{\text{crítico}}$	Tempo limite para que uma família de idade permanecesse no secador
$\bar{\theta}_R$	Tempo de residência médio das partículas no secador
λ_n	Autovalores da equação diferencial parcial
μ	Grupamento adimensional usado nas equações na forma discreta
μ_{mon}	Viscosidade dinâmica do vapor de monômero
μ_n	Raízes da equação transcendental
ρ_{mon}	Massa específica do vapor de monômero
ρ_P	Massa específica do polipropileno
τ	Idade de uma partícula de PP no secador tanque agitado
$\tau^{(m)}$	Idade de uma partícula de PP no secador tanque agitado pertencente à família m de idade
$\tau_{\text{inicial}}^{(m)}$	Distribuição de idades por cada família m de idade no tempo $t = 0$

$\tau^{(m,n)}$	Idade de uma partícula de PP no secador tanque agitado pertencente à família m de idade e n de tamanho
ϕ	Função da concentração de monômero que depende apenas da coordenada t
ψ	Parâmetro que representa a influência da capilaridade e dos efeitos de tensões superficiais

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ABS	Resina de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (<i>Acrylonitrile Butadiene Styrene</i>)
BDF	Fórmula de diferenciação para trás (<i>Backward Differentiation Formula</i>)
CFD	Fluidodinâmica Computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia
DASSL	Solucionador de Sistemas de Equações Algébrico-Diferenciais (<i>Differential/Algebraic System Solver</i>)
DRT	Secador do tipo <i>Drallrohr Trocking</i>
EADs	Equações Algébrico-diferenciais
EDP	Equação Diferencial Parcial
EE	Estado Estacionário
EngePol	Laboratório de Engenharia de Polimerização
EPS	Poliestireno Expandido (<i>Expanded Polystyrene</i>)
EVA	Resina de poli(etileno-co-acetato de vinila) (<i>Ethylene Vinyl Acetate</i>)
FBD	Secador de Leito Fluidizado (<i>Fluidized Bed Dryer</i>)
FCC	Craqueamento Catalítico Fluido (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
FD	Secador Flash (<i>Flash Dryer</i>)
HDPE	Polietileno de Alta Densidade (<i>High-Density Polyethylene</i>)
LDPE	Polietileno de Baixa Densidade (<i>Low Density Polyethylene</i>)
LIPP	Polimerização em Banho Líquido (<i>Liquid Pool Polymerization</i>)

LLDPE	Polietileno de Baixa Densidade Linear (<i>Linear Low-Density Polyethylene</i>)
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
MDF	Método das Diferenças Finitas
MP1	Modelo para a secagem de uma partícula
MP2	Modelo para a secagem de partículas considerando famílias de partículas com diferentes idades
MS1	Modelo para o secador tanque agitado
MS2	Modelo para o secador tanque agitado considerando diferentes tamanhos de partículas
PC	Policarbonato (<i>Polycarbonate</i>)
PE	Polietileno (<i>Polyethylene</i>)
PEQ	Programa de Engenharia Química
PET	Poli(tereftalato de etileno) (<i>Polyethylene Terephthalate</i>)
PP	Polipropileno (<i>Polypropylene</i>)
PS	Poliestireno (<i>Polystyrene</i>)
PVC	Poli(cloreto de vinila) (<i>Polyvinyl Chloride</i>)
SC	Craqueamento a vapor (<i>Steam Cracking</i>)
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

1 Introdução

1.1 Motivação

O processo de secagem de partículas poliméricas constitui etapa essencial para a definição da qualidade do produto final nas plantas industriais de polimerização, antes das etapas de transformação das resinas. O processo tem a finalidade de recuperar e reaproveitar o monômero não-reagido e os solventes, além de remover água residual, dependendo do tipo de reação. A presença destas substâncias pode provocar a degradação do polímero e a perda de propriedades físicas, térmicas, mecânicas e organolépticas (cor, textura e brilho), prejudicando o acabamento superficial dos materiais (MUJUMDAR, 2015). Além disso, o estudo do processo é relevante pelos fatores econômicos (recuperação de insumo/matérias-primas) e pela segurança de uso por humanos (no caso de hidrocarbonetos).

Embora a secagem seja uma das operações unitárias mais primitivas e frequentemente encontradas nos processos de polimerização, ela apresenta um alto grau de complexidade, sendo considerada uma das menos compreendidas. Este fato pode ser justificado pela enorme diversidade de equipamentos de secagem existentes, usados dependendo das condições operacionais do processo, da natureza da mistura, das propriedades físico-químicas dos diferentes polímeros, das distribuições do tamanho das partículas e de como se desenvolvem as transferências de massa e de calor (MUJUMDAR, 2015).

Para obter um melhor entendimento deste processo de separação, a modelagem matemática é necessária. Entretanto, a despeito da vastíssima literatura disponível sobre a secagem de grãos (CALADO, 1993; VALENÇA e MASSARANI, 2000; MAYTA *et al.*, 1996), poucos são os estudos na literatura reportados sobre a descrição matemática da secagem dessas partículas poliméricas, como o poli(tereftalato de etileno) (PET) úmido com água (WHITEHEAD, 1977), o poli(cloreto de vinila) (PVC) úmido com água

(AUBIN *et al.*, 2014; LEVY e BORDE, 2001; MEZHERICHER *et al.*, 2010a) e o polipropileno (PP) úmido com o solvente heptano (OSTROVSKII, 2014).

Por conta desse cenário, no presente trabalho, é estudado o processo de secagem de partículas de polipropileno úmidas com propeno não-reagido de uma unidade industrial. Nela, o equipamento que sucede o reator de polimerização em massa é um secador tubular. Os engenheiros da planta têm interesse no monitoramento da quantidade de monômero residual presente na resina de polímero em tempo real, para a melhoria do controle do processo.

Como o acompanhamento desta variável em linha é muito difícil, devido ao fato dessas medições serem realizadas em laboratório com corpos de prova, um modelo que descreva satisfatoriamente o sistema e possa ser executado em tempo real (usando as condições do processo como variáveis de entrada e a concentração média das partículas do secador como variável de saída) se faz necessário para a otimização do funcionamento da planta.

Também é interessante notar que a recuperação de 1% do propeno presente na produção de PP em uma unidade industrial de polimerização com capacidade de 300.000 ton/ano pode representar uma economia anual de aproximadamente R\$ 8.000.000,00 (S&P GLOBAL PLATTS, 2015).

Vale ressaltar que muitos investimentos têm sido realizados em pesquisas para a melhoria do processo e o desenvolvimento de novas tecnologias na indústria do PP. Isto se deve ao fato desta poliolefina ser o plástico mais produzido e consumido mundialmente na forma de bens industriais e de consumo, conforme ilustrado na Figura 1.1, quando as resinas de polietileno (PE) são fracionadas em diferentes classes (MALPASS e BAND, 2012). Em 2013, foram produzidas aproximadamente 69,1 milhões de toneladas de PP no mundo (DEY e JANA, 2016), prevendo um aumento na receita anual de 5,8% até 2021 (CERESANA, 2014).

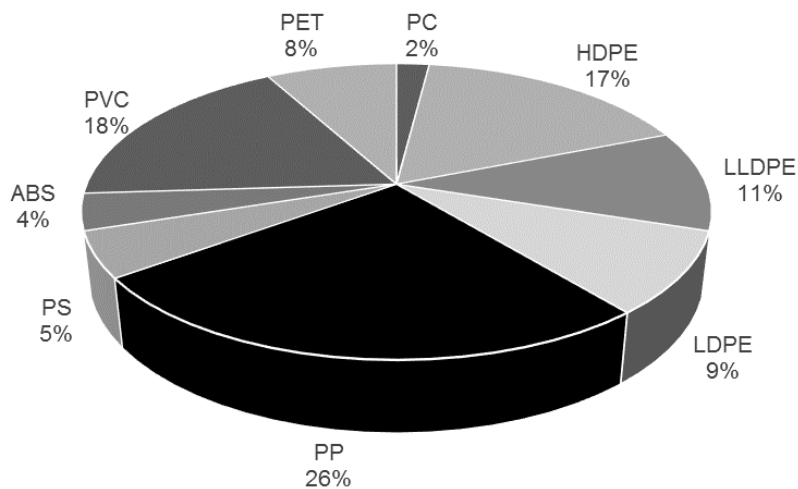


Figura 1.1 – Consumo mundial de vários termoplásticos, para um total de 211 milhões de toneladas em 2011 (MALPASS e BAND, 2012). PC – Policarbonato, HDPE – Polietileno de Alta Densidade, LLDPE – Polietileno de Baixa Densidade Linear, LDPE – Polietileno de Baixa Densidade, PP – Polipropileno, PS – Poliestireno, ABS – Resina de poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), PVC – Poli(cloreto de vinila) e PET – Poli(tereftalato de etileno).

No Brasil, um levantamento semelhante apresenta o PP como o plástico mais consumido no país (Figura 1.2); por isso, a produção nacional de PP tem importância estratégica. A produção de PP usa como matéria-prima o propeno, que é produzido nas indústrias petroquímicas de primeira geração, que utilizam nafta como insumo básico (ABIPLAST, 2016).

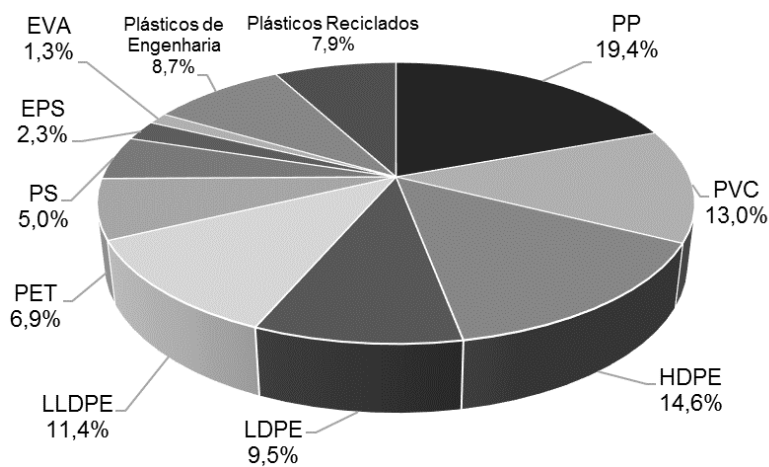


Figura 1.2 – Consumo de plásticos no Brasil em 2015 (ABIPLAST, 2016). EPS – Poliestireno Expandido e EVA – Resina de poli(etileno-co-acetato de vinila).

No presente trabalho, atentou-se em particular para a descrição do comportamento da população de partículas na modelagem matemática do processo de secagem. Por meio de uma conveniente abordagem do tipo “*do micro ao macro*”, acoplou-se um modelo de secagem das partículas com um modelo do equipamento (secador), por intermédio de um conjunto de equações de balanço populacional baseado em duas coordenadas internas para a caracterização das partículas: as idades e os tamanhos. Este tratamento permitiu aprimorar o entendimento a respeito dos diferentes aspectos relacionados à descrição do processo em estudo.

Esta breve exposição ilustra que a formulação de um modelo fenomenológico que descreva a secagem de partículas poliméricas constitui uma lacuna na literatura, particularmente em relação ao balanço populacional de tais partículas. A análise deste modelo pode contribuir para melhorar o controle do processo industrial, permitindo o acompanhamento da concentração do monômero residual no polímero e da quantidade de partículas no secador.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal modelar a etapa do processo de secagem de partículas de polipropileno em uma unidade industrial. Neste contexto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Estudar a dinâmica da secagem das partículas de PP;
- Acompanhar os processos de transferência de massa do monômero;
- Considerar famílias de partículas de PP com diferentes idades e tamanhos;
- Modelar o secador tanque agitado, acoplando o processo de secagem das partículas de PP e com a inclusão de um balanço populacional no modelo;
- Avaliar a influência do coeficiente de transferência de massa convectivo e da difusividade molecular sobre a secagem das partículas de PP no secador; e
- Avaliar a influência da distribuição do tamanho das partículas de PP no processo de secagem.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, incluindo esta breve introdução. No Capítulo 2, apresenta-se o estado da arte a respeito do polipropileno, da secagem de materiais sólidos e poliméricos e a modelagem matemática de tal processo, com o intuito de situar o trabalho no contexto da literatura e expor de forma clara a contribuição pretendida para ocupar a lacuna encontrada na literatura. No Capítulo 3, apresenta-se a metodologia utilizada, mostrando a evolução da formulação do modelo matemático para o processo de secagem (*do micro ao macro*), bem como as técnicas numéricas usadas para a resolução dos vários modelos propostos. No Capítulo 4, os resultados e a discussão das simulações realizadas com o modelo são apresentados. Em particular, é feito um estudo sobre a influência do coeficiente de transferência de massa convectivo, da difusividade molecular e da distribuição do tamanho de partículas sobre o desempenho do processo de secagem. No Capítulo 5, salientam-se as principais conclusões obtidas com base na análise dos resultados e apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros. Por fim, são listadas as referências utilizadas neste texto.

Este trabalho foi integralmente desenvolvido no LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos) e no EngePol (Laboratório de Engenharia de Polimerização), no Programa de Engenharia Química (PEQ) da COPPE (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Polipropileno

O polipropileno é um termoplástico obtido por meio da polimerização em adição do propeno, originando longas cadeias do polímero pela repetição das unidades estruturais do monômero (Figura 2.1). Esta reação acontece geralmente em meio homogêneo (em solução) ou em meio heterogêneo (em lama ou em fase gasosa), usando catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metallocênicos (MOORE, 1996), embora todos os sistemas comerciais sejam constituídos por processos heterogêneos.



Figura 2.1 – Representação esquemática da reação de polimerização do propeno a PP.

Como pode ser observado na Figura 2.2, a cadeia química do PP se inicia com a extração do petróleo da Terra (100%). Em seguida, o óleo é refinado em ampla faixa de frações, de acordo com o número de carbonos das moléculas, sendo a maior parte (~60%) direcionada ao uso como combustíveis (MALPASS e BAND, 2012). A fração correspondente à nafta (~20%) é craqueada num processo conhecido como craqueamento a vapor (SC – *steam cracking*), quando ocorre a pirólise de hidrocarbonetos saturados, gerando principalmente eteno e propeno (~5%). O propeno também pode ser obtido pela desidrogenação do propano e durante o processo de refino conhecido como Craqueamento Catalítico Fluido (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*) (LEITE, 2013). Finalmente, a polimerização do propeno é conduzida, produzindo o PP. Vale ressaltar que o propeno encontra muitas outras aplicações, além do uso como matéria-prima do PP, tais como a produção de álcool isopropílico, detergente, acetona, acrilonitrila, glicerol, álcoois alquílicos e óxido de propileno (SHREVE e AUSTIN, 1984). Neste contexto, é

interessante frisar que apenas 4% da produção mundial de petróleo se destina à indústria de plásticos (ABIPLAST, 2016).

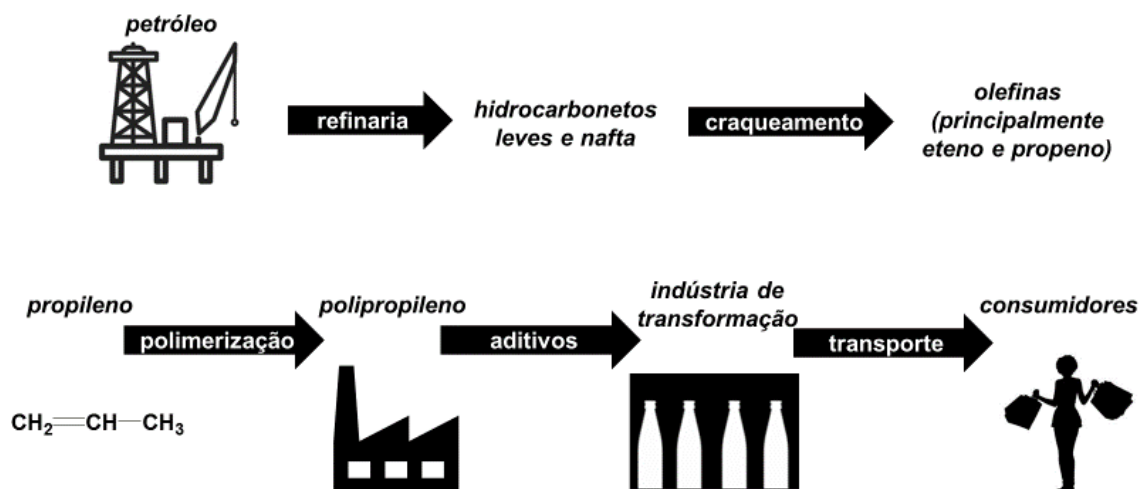


Figura 2.2 – Cadeia química do PP (adaptado de MALPASS e BAND, 2012).

Na grande maioria dos processos de polimerização, o PP sai do reator na forma de pequenas partículas esféricas, que vão para um secador e, em seguida, para uma extrusora, onde são incorporados aditivos para atribuir características desejadas ao polímero, para uma certa função. O PP é entregue aos clientes na indústria de transformação na forma de grânulos, que o transformam em produtos finais por meio dos processos de injeção, extrusão, sopro, moldagem, dentre outros, e que depois vão ao mercado (LEITE, 2013).

É relevante notar que atualmente se tem a intenção de investir na produção de eteno e propeno a partir do etanol da cana-de-açúcar, construindo assim unidades industriais para fabricar polietileno e polipropileno “verdes”. Desta maneira, busca-se a preservação do meio-ambiente e a mitigação do uso de fontes não-renováveis como matéria-prima do PE e do PP (LEITE, 2013).

O PP semicristalino foi primeiramente sintetizado em 1954 pelo químico italiano Giulio Natta, professor do Instituto Politécnico de Milão, usando um catalisador de um sal de metal de transição (e um cocatalisador alquil metálico ativador de sítios), fruto do trabalho do químico alemão Karl Ziegler, justificando o nome usual de catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Embora tenha havido conflito entre os dois inventores pela patente do PP, os dois pesquisadores compartilharam o Prêmio Nobel em Química em 1963 pelos

trabalhos realizados com esses catalisadores capazes de conduzem a síntese de polímeros poliolefínicos com estruturas estereorregulares e que são utilizados em versões mais modernas na maioria dos processos industriais de PE e PP (MARTIN, 2007).

Em 1957, a produção industrial de PP foi iniciada com modesta capacidade na Itália, nos Estados Unidos e na Alemanha. Desde então, esta poliolefina se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas do mundo, sendo o plástico produzido em maior volume (quando as resinas de PE são estratificadas), com destaque para o Oriente Médio e a Ásia. O impressionante crescimento global do PP nos últimos anos é ilustrado no gráfico da Figura 2.3, baseado numa combinação de demanda e capacidade. Percebe-se que este progresso desacelerou recentemente, devido à recessão global e ao amadurecimento de alguns mercados de PP, embora venha sendo retomado o crescimento do mercado de PP nesta década (MALPASS e BAND, 2012).

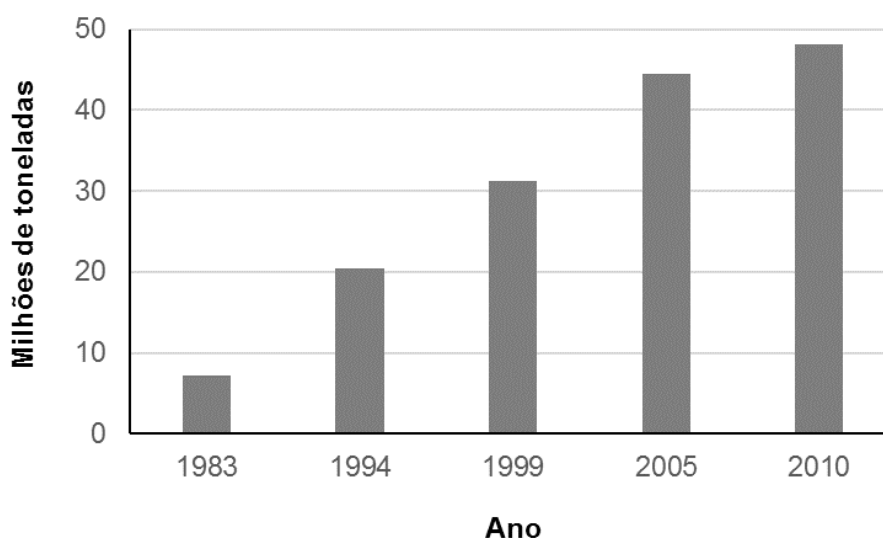


Figura 2.3 – Crescimento global do mercado de PP (adaptado de MALPASS e BAND, 2012).

O crescimento do mercado de PP é motivado em particular pela substituição de produtos tradicionais constituídos de madeira, papel, vidro, metais e até mesmo outros polímeros pelo PP, devido ao baixo custo e melhor desempenho do PP para muitas funções. Por exemplo, o PP apresenta propriedades que atraem o seu uso, como (MANO e MENDES, 1999):

- baixa densidade (900 kg/m^3), quando comparada à das demais resinas plásticas comerciais e materiais convencionais, propiciando a obtenção de peças mais leves e eficientes;
- excelente resistência química, não sendo atacado pela maior parte dos produtos químicos à temperatura ambiente;
- comportamento termoplástico, fundindo por aquecimento e solidificando por resfriamento, de forma reversível, conferindo facilidade de moldagem;
- natureza apolar e temperatura de fusão cristalina elevada (T_m : $165\text{--}175^\circ\text{C}$), o que permite resistir a radiações eletromagnéticas na região de micro-ondas e a procedimentos de esterilização a altas temperaturas;
- baixíssima absorção de água e baixa permeabilidade ao vapor d'água;
- baixíssima condutividade elétrica;
- natureza isotática, em que todos os radicais metila ligados à cadeia polimérica se encontram no mesmo plano¹ (Figura 2.4), conferindo alta rigidez e melhor resistência mecânica ao material (cristalinidade: $60\text{--}70\%$).

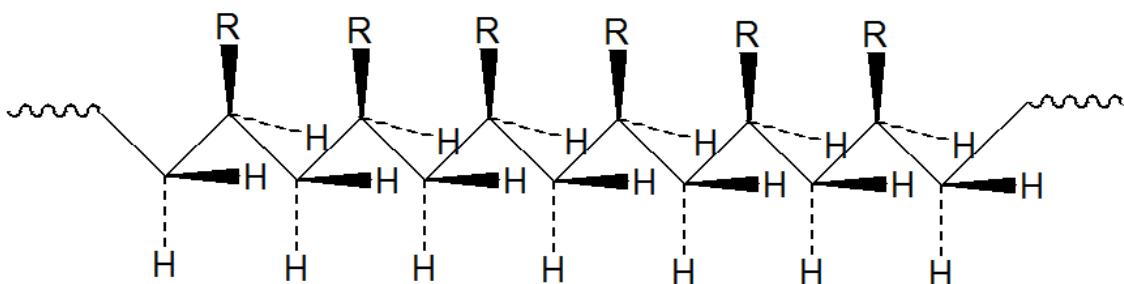


Figura 2.4 – Forma isotática do PP.

Diversas são as aplicações do PP que melhoram a qualidade de vida das pessoas. Por exemplo, este polímero é utilizado em embalagens de variados itens e alimentos, na indústria automotiva (para-choques, painéis, dentre outros), de móveis, de carpetes, em carcaças de aparelhos eletrodomésticos, em brinquedos, em válvulas para aerossóis, em tubos para canetas esferográficas, em recipientes para uso em fornos de micro-ondas, na

¹ Concepção particular dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta, que direcionam a polimerização e ordenam as moléculas, assegurando que apresentem uma estrutura molecular regular que melhore as propriedades térmicas e mecânicas da resina.

fabricação de material hospitalar, dentre muitas outras coisas (MANO e MENDES, 1999). A título de ilustração, a indústria mundial de embalagens espera consumir em torno de 20,1 milhões de toneladas de PP em 2020, com a crescente demanda por comida e embalagens flexíveis (S&E SPECIALTY POLYMERS, 2014).

Vale salientar que o PP é produzido em inúmeros *grades* (tipos diferentes de resina, com propriedades diferenciadas) dependendo da adição ou não de certas quantidades de um comonômero (geralmente o eteno, na faixa de 2–5% em peso) no meio reacional, o que permite conferir maior transparência, resistência e flexibilidade ao produto (ODIAN, 2004). A seleção do tipo de PP mais apropriado para uma certa aplicação é baseada essencialmente no desempenho. Na Figura 2.5, ilustra-se a distribuição de aplicações do PP no Brasil em 2009, com destaque para o setor alimentício (embalagens).

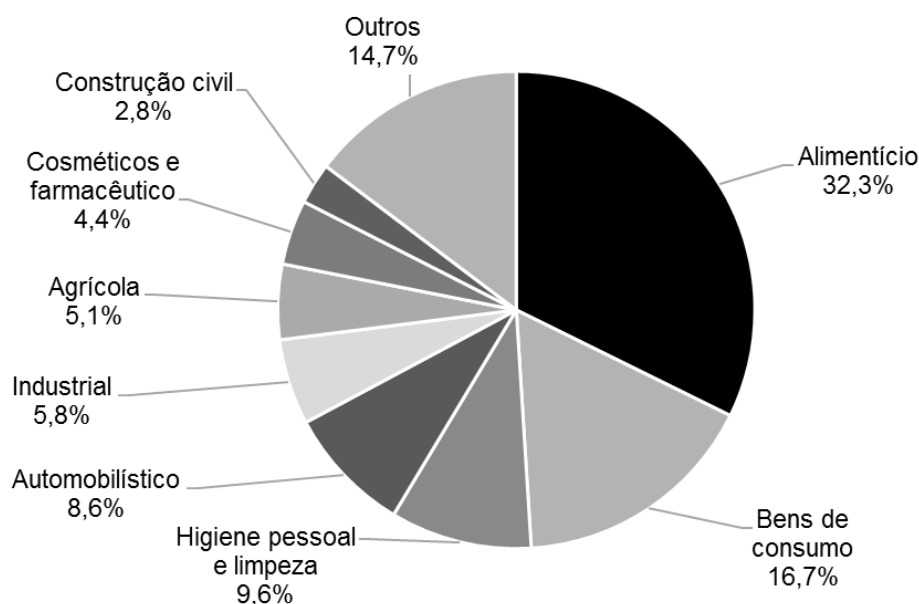


Figura 2.5 – Aplicações do PP no Brasil em 2009 (ABIQUIM, 2010).

A produção do PP exige a utilização de propeno de elevada pureza e livre de venenos para o catalisador, tais como água, oxigênio, dióxido de carbono, arsina, hidrogênio, enxofre e acetileno. Um único reator de polimerização pode sintetizar diversos tipos de PP por meio do controle da estrutura molecular das cadeias durante a reação, mais especificamente, da isotaticidade, da distribuição de massas molares e do conteúdo de comonômero (LEITE, 2013).

2.2 Processo de secagem de materiais sólidos e poliméricos

A secagem é um processo que consiste na evaporação de um líquido, geralmente água, contido em um material sólido, para uma fase vapor por meio da aplicação de calor, usando na maioria dos casos contato com um gás quente. Essa é uma das mais antigas e das mais custosas operações unitárias da Engenharia Química, com numerosas aplicações nas indústrias de alimentos, agrícolas, químicas, farmacêuticas, biotecnológicas, de polímeros, de papel e celulose, de cerâmicas, de madeira, dentre outras (GEANKOPLIS, 2003).

É importante ressaltar que a corrente de alimentação do secador (equipamento no qual ocorre a secagem), é normalmente constituída de uma pasta, uma suspensão de sólidos ou uma solução. Porém, em qualquer situação, o produto final se encontra na fase sólida e com alguma umidade remanescente (GEANKOPLIS, 2003).

A secagem é essencial para o material devido a diversos fatores, como a eficiência da preservação, do armazenamento, da redução do custo de transporte, da qualidade desejada do produto, do controle do escoamento de sólidos no processo, dentre outras coisas. Caso a secagem não seja realizada de forma adequada, pode-se obter um produto fora das especificações e provocar a degradação do material e a perda de suas propriedades físicas (MUJUMDAR, 2015).

Quando um sólido úmido é submetido a um processo de secagem, ocorre o transporte interno do líquido no interior do sólido para a superfície com a subsequente evaporação devido à transferência de calor da vizinhança. A transferência de calor pode decorrer da convecção, da condução, da radiação ou da combinação destes fenômenos, o que determina o tipo de secador a ser utilizado (MUJUMDAR, 2015). Um esquema ilustrativo do processo de secagem em uma partícula sólida esférica porosa é apresentado na Figura 2.6. O transporte do líquido através do sólido é controlado pela difusão, com coeficientes de difusividade constantes ou dependentes da concentração, em regime estacionário ou transiente. A transferência de massa, resultado do movimento aleatório das moléculas, ocorre da região de maior concentração do componente volátil para a de

menor concentração, porque existem mais moléculas capazes de difundir na região de maior concentração (GEANKOPLIS, 2003).

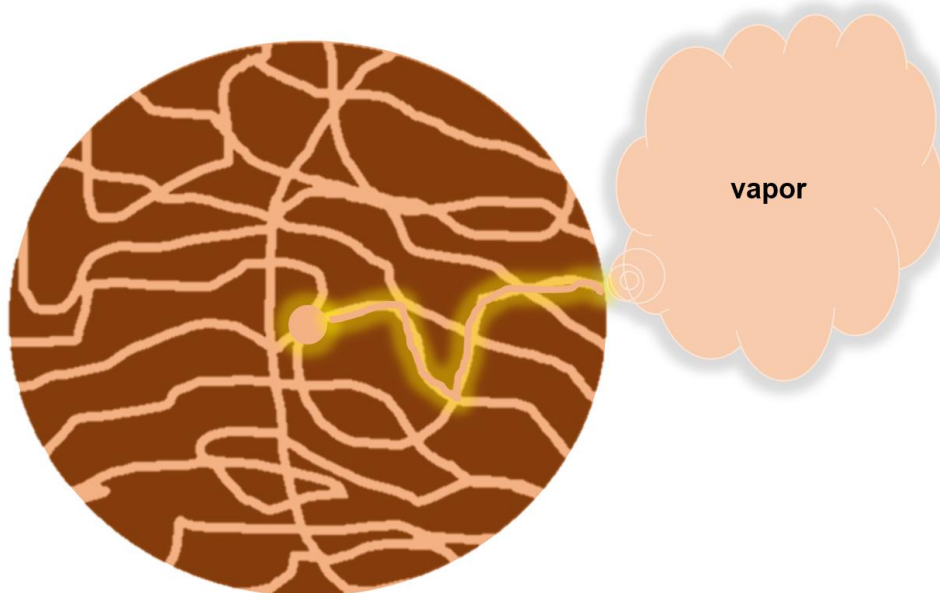


Figura 2.6 – Esquema ilustrativo da difusão interna do líquido numa partícula sólida esférica porosa e sua subsequente evaporação na superfície.

Quando um composto volátil difunde em uma partícula polimérica, a estrutura da partícula pode sofrer alterações, ocorrendo o movimento de segmentos das cadeias. Isto se deve ao fato dos polímeros apresentarem um amplo espectro de tempos de relaxação associados a estas mudanças estruturais. Estes tempos de relaxação diminuem com o aumento da temperatura e da concentração de compostos de baixa massa molar no interior da partícula (por exemplo, solventes que incham os materiais poliméricos), elevando as taxas das variações estruturais e os deslocamentos dos segmentos da cadeia da macromolécula. Por conta disso, a difusão de um composto volátil através de uma partícula polimérica depende da natureza do polímero e das condições de operação (VERGNAUD, 1992).

Acima da temperatura de transição vítrea, os polímeros semicristalinos se encontram num estado borrachoso. Neste caso, a taxa de difusão é muito menor que a taxa de relaxação e as cadeias poliméricas se ajustam tão rapidamente na presença do líquido que elas não provocam anomalia no transporte interno. Abaixo da temperatura de transição vítrea, os polímeros amorfos estão em um estado vítreo, em que as propriedades

dependem do tempo (por exemplo, a tensão demora a decair depois do polímero ser esticado). Neste caso, a difusão é muito mais rápida, quando comparada com o processo de relaxação, e a frente de avanço do composto volátil demarca um limite entre uma região de gel inchado e uma parte vítrea livre do composto volátil. Quando a taxa de difusão apresenta ordem de grandeza similar à de relaxação, constata-se uma difusão com anormalidades (VERGNAUD, 1992).

Também é relevante enfatizar que a difusão externa do vapor (fora do sólido), depende da taxa com que o composto volátil é eliminado da partícula, provocando o aumento na pressão de vapor exterior. Além disso, a presença de gradientes de temperatura na vizinhança pode provocar a condensação do vapor, circunstância que retarda o processo de secagem. Faz-se portanto necessária uma rigorosa circulação do meio externo, para eliminar o vapor da superfície do sólido e garantir que a temperatura do meio seja maior que a do sólido, evitando a condensação do vapor (VERGNAUD, 1992).

Um outro ponto importante para considerar na secagem é o movimento do composto volátil no interior dos materiais granulares, resultante do fenômeno da capilaridade, e não da difusão. À medida que o composto volátil é evaporado na superfície do material, forças capilares relacionadas à tensão interfacial entre o composto volátil e o sólido se desenvolvem, fornecendo a força motriz para o movimento do fluido através dos poros (GEANKOPLIS, 2003).

É ainda importante ressaltar que o formato do material sólido exerce grande influência sobre o processo de secagem, principalmente se o sólido for anisotrópico (em que as propriedades físicas variam com a direção). A título de exemplo, secar uma viga de madeira é bastante diferente de secar uma folha plana do mesmo material, pois a difusividade longitudinal do líquido no material é notadamente muito maior do que as outras difusividades principais (VERGNAUD, 1992).

2.2.1 Sistemas de secagem de polímeros

A escolha do tipo de secador para a secagem de polímeros depende de vários fatores, visto que as propriedades dos polímeros variam de acordo com a natureza do material e com as condições operacionais do processo de polimerização no qual ele foi produzido (massa, solução, lama, suspensão, emulsão ou fase gás). Esta seção apresenta resumidamente alguns processos de secagem industrial de polímeros de interesse comercial.

Polipropileno proveniente da polimerização em lama

Processos de polimerização do PP em lama envolvem a presença de um solvente, geralmente o hexano ou o heptano. Logo, as partículas poliméricas resultantes são úmidas no solvente, fazendo necessário recuperá-lo. A maior dificuldade é que cada variedade de resina produzida (homopolímero ou copolímero) requer um tratamento diferente para o processo de secagem. No entanto, por fatores econômicos, apenas uma linha de secagem é utilizada para todas as resinas, em condições operacionais otimizadas para o conjunto dos produtos manufaturados na planta. Em particular, a temperatura limite para o PP não se degradar ou fundir durante o processo de secagem se situa no intervalo de 100–110°C, devendo ser cuidadosamente controlada (MUJUMDAR, 2015).

Um dos sistemas de secagem desenvolvidos para o PP se baseia em um processo a dois estágios: um secador flash (FD – *flash dryer*) seguido de um secador de leito fluidizado (FBD – *fluidized bed dryer*). O FD é um secador de escoamento concorrente e constituído de um longo tubo vertical. É usado como pré-secador para remover a maior parte do líquido depositado na superfície do material a ser seco e possuindo um tempo de residência bastante curto. O FD (Figura 2.7) dispersa em sua base o bolo de alimentação com auxílio de um purificador Venturi com gás nitrogênio aquecido, quebrando o bolo e secando a pasta até um teor de umidade ao redor de 5% (MUJUMDAR, 2015; VAN'T LAND, 2011).

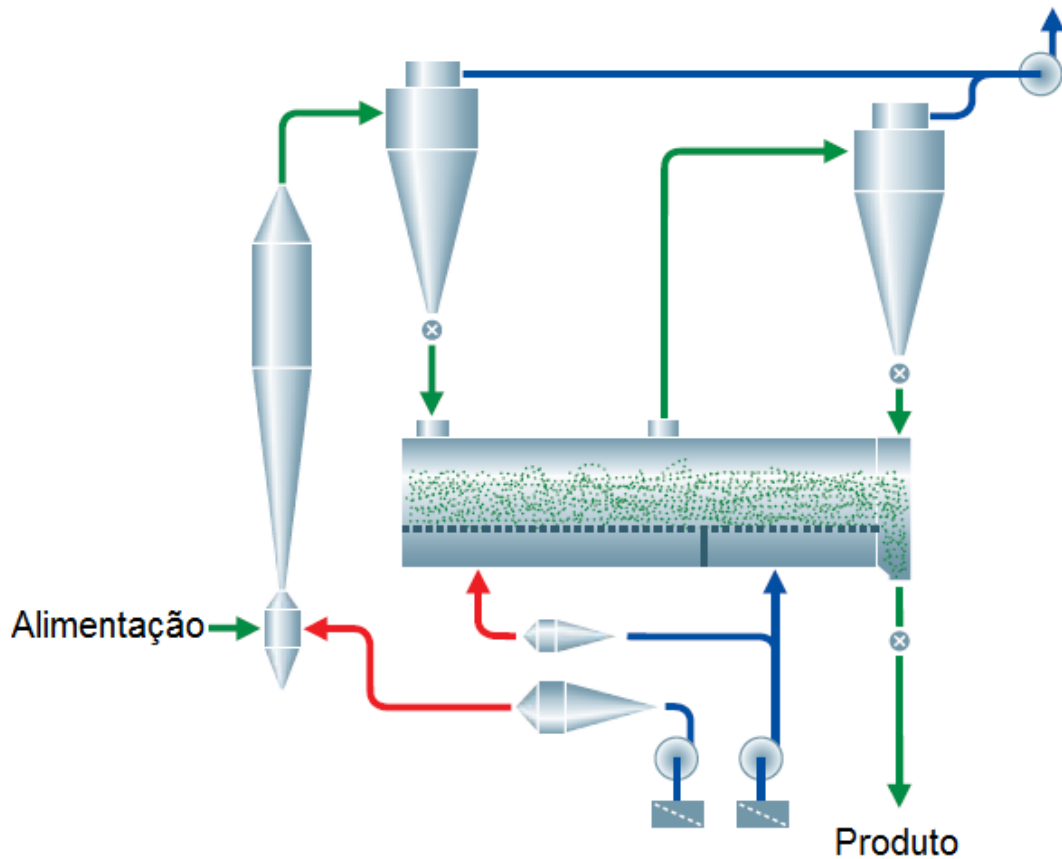


Figura 2.7 – Secador *flash* (modificado de GEA, 2012).

Em seguida, o material é conduzido ao FBD (Figura 2.8), que processa a suspensão das partículas sólidas ainda úmidas com uma corrente de gás nitrogênio que se move para cima, mantendo o material num estado fluidizado (VAN'T LAND, 2011). Este tipo de secador fornece uma boa mistura do material particulado, fácil aplicação de calor, temperatura de operação homogênea e permite a operação contínua do processo (OSTROVSKII, 2014).

O solvente é recuperado em um condensador na linha de exaustão de gases. Depois de sair do FBD, o PP contém uma quantidade muito pequena de solvente, em torno de 500 ppm (MUJUMDAR, 2015). Ambos os secadores são operados com o tamanho médio de partículas variando entre 50 e 800 μm (GEA, 2012).

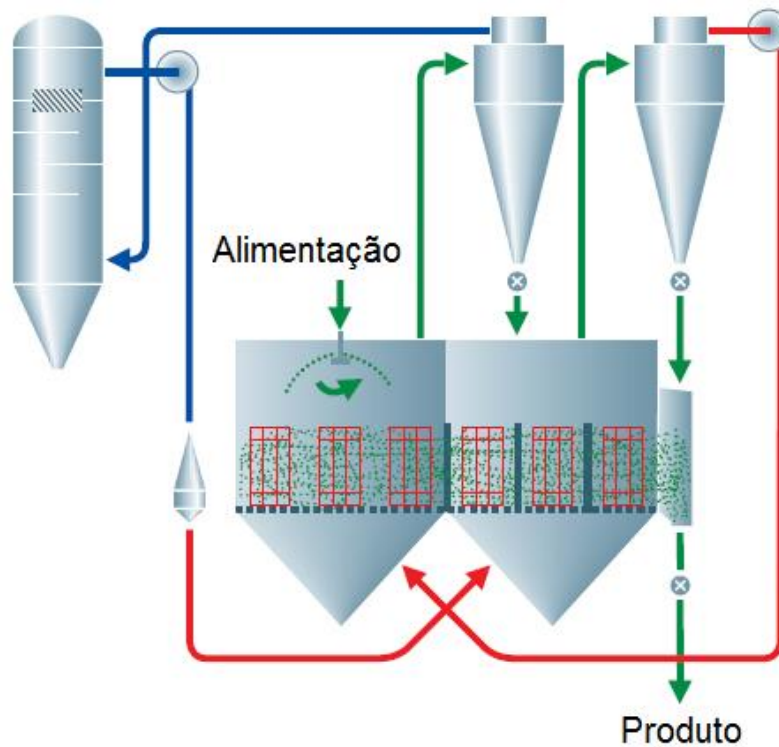


Figura 2.8 – Secador de leito fluidizado (modificado de GEA, 2012).

Com o intuito de prevenir a corrosão provocada por compostos clorados provenientes do catalisador utilizado na polimerização e economizar custos com aquecimento, utiliza-se como pré-secador o secador espiral DRT (*Drallrohr Trocking*) ao invés do secador flash nas plantas industriais mais modernas. No secador DRT, o calor proveniente de uma jaqueta é transmitido para o material a ser secado, que se move rapidamente para cima com a ajuda de um gás de transporte ao longo de um caminho espiral bastante fino e situado na parede interior do equipamento (Figura 2.9). Além disso, a corrosão é prevenida pelo baixo consumo de energia e baixa quantidade de corrente material (MUJUMDAR, 2015).

1. Gás de transporte
2. Rolamento inferior
3. Tubo giratório
4. Pratos de orientação do ar
5. Produto úmido
6. Filme de produto
7. Canal de escoamento
8. Jaqueta de aquecimento ou resfriamento
9. Produto seco e gás de transporte
10. Cabeça
11. Motor para tubo giratório

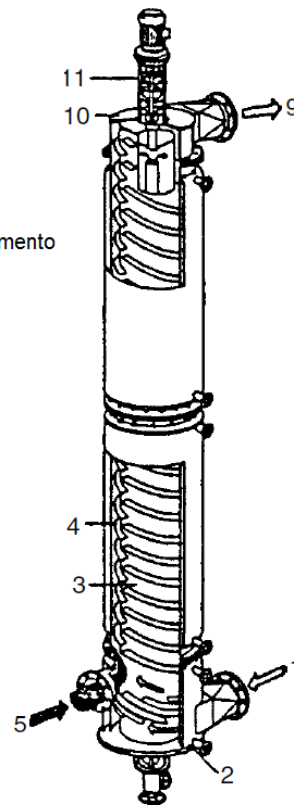
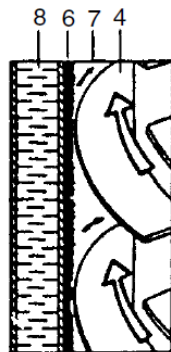


Figura 2.9 – Secador espiral DRT (modificado de MUJUMDAR, 2015).

Polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade é usualmente introduzido no sistema de secagem contendo umidade na forma de água ou solvente (hexano ou heptano). A operação apresenta várias similaridades com a secagem do PP, devido a semelhanças nas operações de *upstream* (a montantes) e nas propriedades físicas. Na maioria dos processos, a secagem é conduzida em dois estágios com secadores comerciais do tipo *Solidaire* e *Continuator* (Figura 2.10). O primeiro é um secador contínuo, envolvido por uma camisa para aquecimento indireto do material úmido, apresentando um agitador mecânico equipado com numerosas pás achatadas (usadas para quebrar aglomerados com severa agitação). O segundo secador é operado com um maior tempo de residência e tem por finalidade remover o solvente que está firmemente aprisionado no polímero, usando para

isso uma agitação suave. Este sistema também é encontrado em plantas industriais de PP (MUJUMDAR, 2015; VAN'T LAND, 2011).

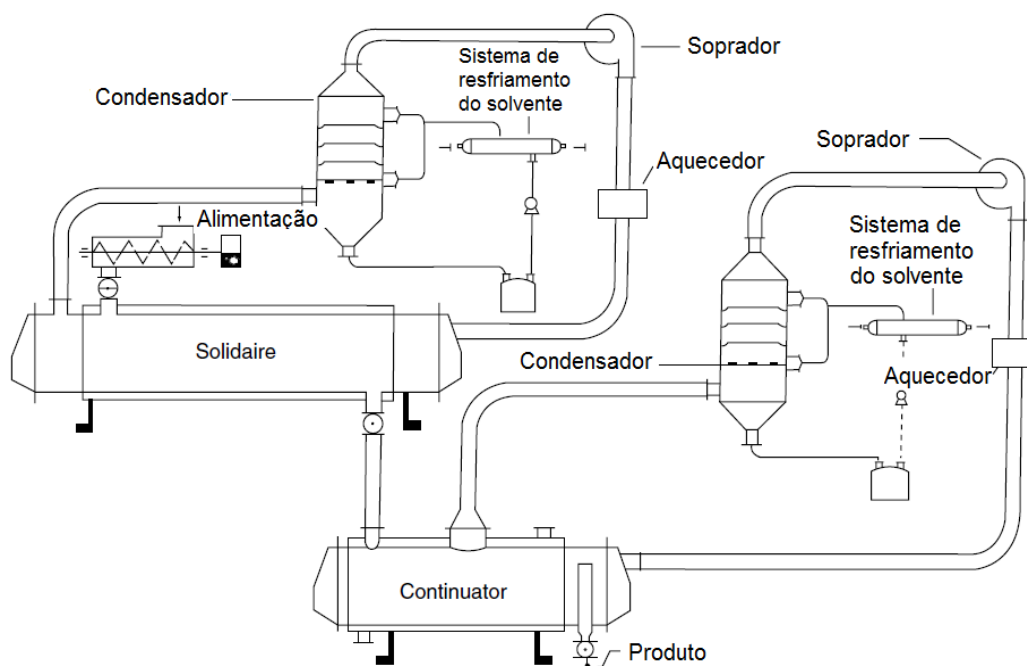


Figura 2.10 – Sistema de secagem do HDPE (modificado de MUJUMDAR, 2015).

Poli(cloreto de vinila) proveniente da polimerização em emulsão

O PVC proveniente da polimerização em emulsão contém grandes quantidades de água e se apresenta na forma de uma pasta ao sair do reator. Secadores por pulverização (*spray dryers*) são usualmente utilizados para secar este tipo de material (MUJUMDAR, 2015). Neste equipamento, a alimentação que se encontra em um estado fluido é convertida em particulados secos por pulverização do fluido em um gás aquecido, com o auxílio de um bico atomizador (Figura 2.11). O baixo tempo de residência e a rápida evaporação do componente volátil propiciam baixas temperaturas para as partículas sem afetar a qualidade do polímero, mesmo em contato com o ar aquecido. O secador trabalha com partículas com tamanho médio na faixa de 15 a 250 μm (GEA, 2012), podendo controlar a distribuição do tamanho e o formato das partículas. Uma recente melhoria do processo é a utilização de um secador de leito fluidizado vibratório após o *spray dryer*

(pré-secador), melhorando a qualidade da secagem e a eficiência térmica, já que o produto pode ser seco numa temperatura mais branda. Além do PVC, este processo é utilizado para a produção de leite em pó, café em pó, sabão em pó, dentre outros (VAN'T LAND, 2011).

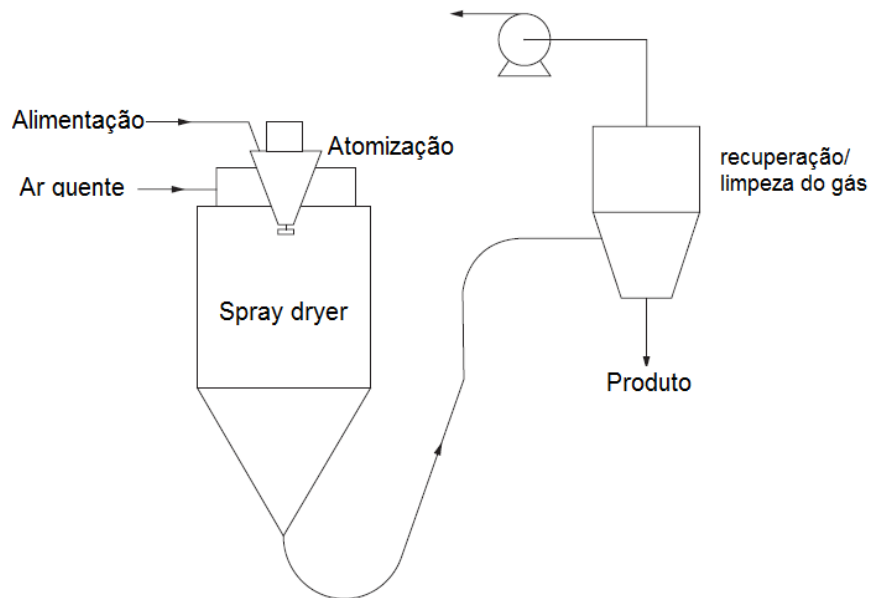


Figura 2.11 – *Spray dryer* para secagem do PVC proveniente da polimerização em emulsão (modificado de VAN'T LAND, 2011).

Poli(cloreto de vinila) proveniente da polimerização em suspensão

O PVC proveniente da polimerização em suspensão, contendo umidade residual de água, pode ser seco por um secador giratório, um dos tipos mais populares (MUJUMDAR, 2015). O secador consiste de um cilindro oco inclinado que gira lentamente, sendo alimentado com partículas granulares úmidas (~ com 25% de água) (Figura 2.12). O aquecimento pode ocorrer por contato direto com um gás quente em contracorrente ou indireto, por intermédio da parede aquecida de um cilindro interno através do qual escoo vapor (GEANKOPLIS, 2003). A umidade final das partículas atinge um patamar de 0,2%.

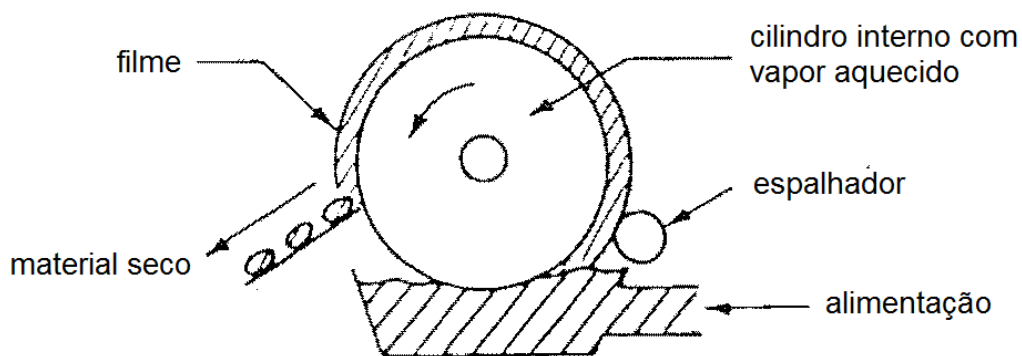


Figura 2.12 – Secador giratório (modificado de GEANKOPLIS, 2003).

Entretanto, com o advento de novos secadores que buscam alta eficiência energética, os secadores giratórios perderam espaço no mercado. As novas plantas de polimerização em suspensão de PVC possuem sistemas de secagem em múltiplos estágios, sendo um deles o secador de leito fluidizado.

Um esquema do processo é apresentado na Figura 2.13 composto de dois estágios: um pré-secador flash e um FBD. As partículas entram na unidade com umidade em torno de 25%, passam pelo FD a altas temperaturas, onde a água retida na superfície do material é evaporada, conduzindo a uma umidade de aproximadamente 5%. Em seguida, as partículas são encaminhadas para o FBD para a finalização da secagem e remoção da água localizada no interior das partículas, atingindo-se uma umidade de cerca de 0,2%. Vale ressaltar que, como o PVC é sensível ao cisalhamento, a velocidade dos gases é mantida num baixo valor de 15 m/s (MUJUMDAR, 2015).

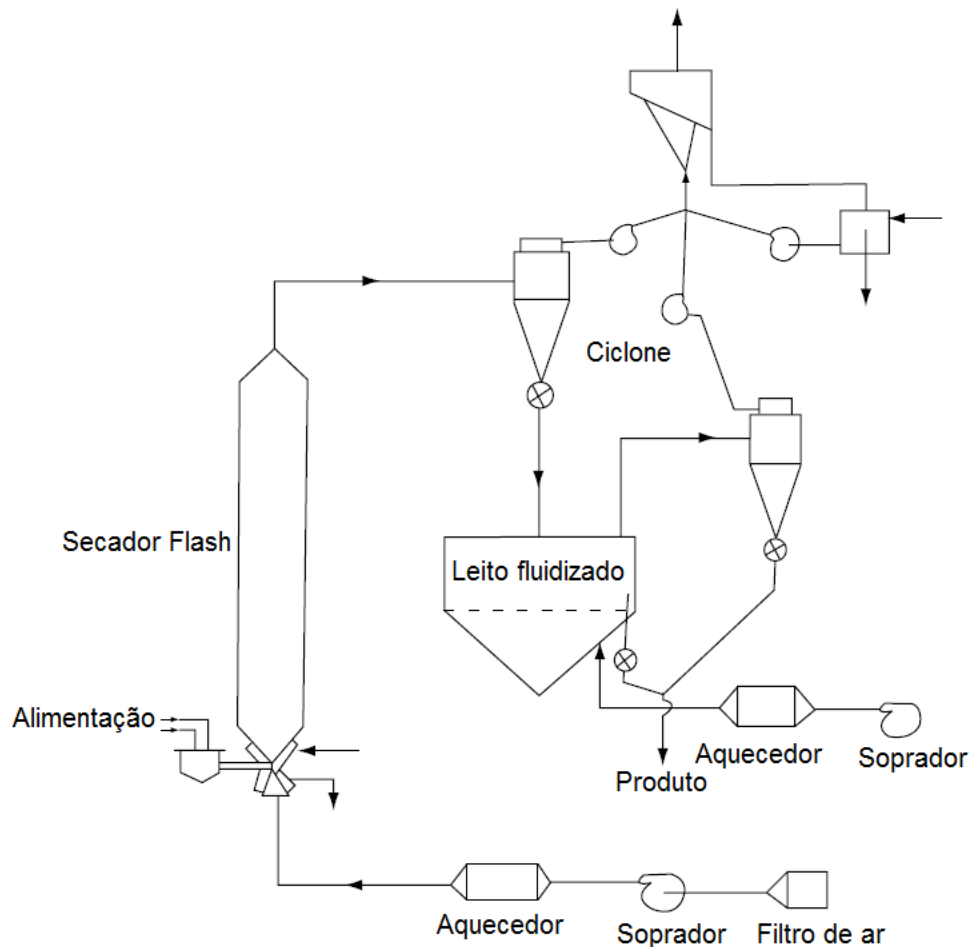


Figura 2.13 – Sistema de secagem para o PVC proveniente da polimerização em suspensão (modificado de MUJUMDAR, 2015).

Poli(tereftalato de etileno)

O PET é produzido via polimerização em fase sólida e utilizado na fabricação de garrafas, filmes para invólucro, fibras e filamentos. Assim como outros poliésteres, antes do processo de secagem, a resina precisa ser submetida a uma etapa de cristalização. Então, para atingir uma umidade entre 20–50 ppm de água requerida para transformação do PET em filamentos, processos particulares foram desenvolvidos. Para a produção de fibras de PET, a *Rosin Engineering* combinou um cristalizador de leito fluidizado com um secador coluna (Figura 2.14). PET com umidade de 0,5% é introduzido no leito em

contracorrente com o gás nitrogênio aquecido, mantendo o sistema em um estado fluidizado. O cristalizador tem como finalidade a evaporação da água localizada na superfície do polímero e a transformação da fase amorfa em fase cristalina. Evitando-se a aglomeração das partículas para uma melhor secagem, elas descem no secador em coluna até atingir uma umidade de 50 ppm, requerendo um tempo de residência em torno de 2 horas. Vale destacar que o ponto de orvalho do gás é manipulado para controlar a umidade final (MUJUMDAR, 2015).

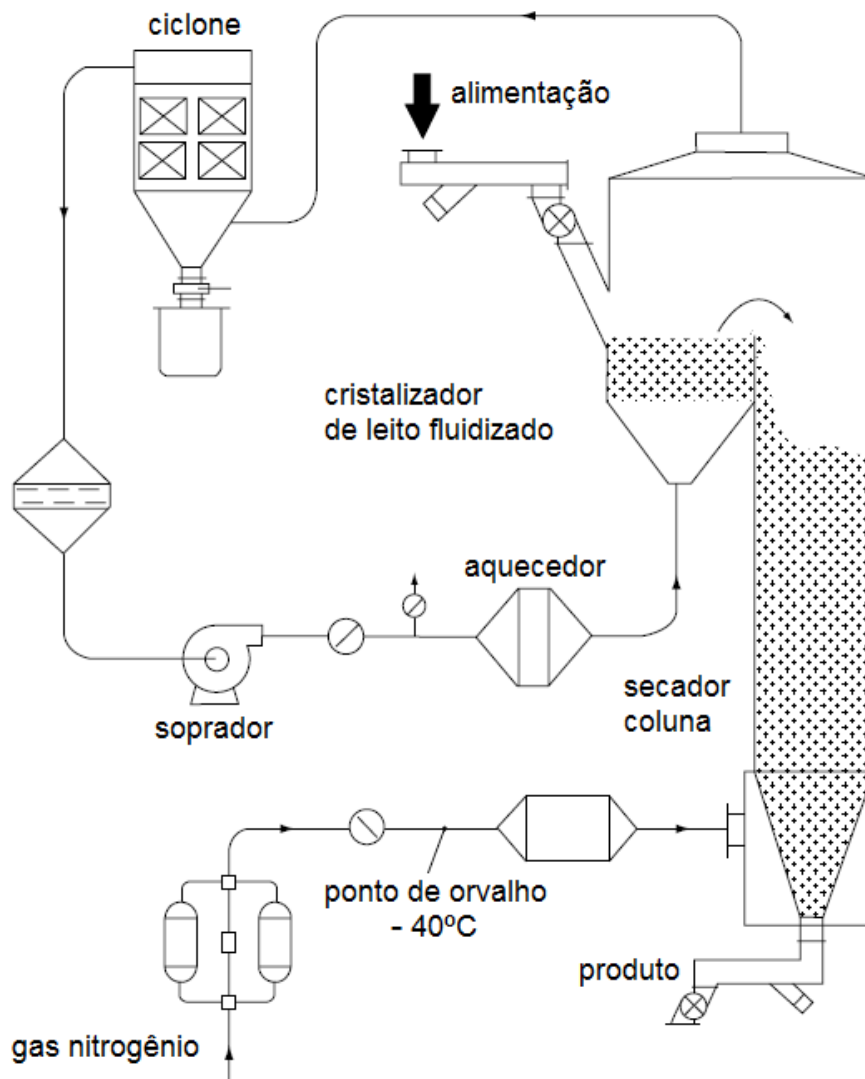


Figura 2.14 – Cristalizador de leito fluidizado e secador em coluna para o PET (modificado de MUJUMDAR, 2015).

A Tabela 2.1 apresenta os valores admissíveis de umidade para uma diversa seleção de polímeros nos processos de injeção e extrusão. Também são indicadas as temperaturas de secagem, abaixo das quais a secagem se mostra ineficiente e acima das quais o polímero pode fundir ou degradar.

Tabela 2.1 – Umidade admissível e temperatura de secagem para uma seleção de polímeros (GLANVILL, 1974)

Material	Umidade admissível		Temperatura de secagem (°C)
	Injeção (%)	Extrusão (%)	
ABS	0,10–0,20	0,03–0,05	77–88
Resina acrílica	0,02–0,10	0,02–0,04	71–82
Resina celulósica	Máx. 40	Máx. 30	66–88
Etilcelulose	0,10	0,04	77–88
Nylon	0,04–0,08	0,02–0,06	71
PC	Máx. 0,02	0,02	121
LDPE	0,05–0,10	0,03–0,05	71–79
HDPE	0,05–0,10	0,03–0,05	71–104
PP	0,05	0,03–0,10	71–93
PS	0,10	0,04	71–82
PVC	0,08	0,08	60–88

2.3 Modelagem matemática dos processos de secagem

A seguir, é apresentada a evolução da modelagem matemática dos processos de secagem de materiais sólidos e poliméricos, enfatizando as hipóteses e abordagens utilizadas por diversos autores. Além disso, algumas peculiaridades das condições operacionais do processo são retratadas.

CRANK (1975) organizou um conjunto de soluções matemáticas analíticas e numéricas para as equações diferenciais parciais que descrevem o processo de difusão

para diferentes geometrias e os métodos para obtê-las. Esta obra influenciou a aparição de inúmeros trabalhos na literatura sobre a modelagem matemática do processo de secagem de materiais sólidos, já que durante o processo de secagem ocorre a difusão interna do composto volátil no interior do sólido.

WHITEHEAD (1977) foi um dos primeiros estudiosos a considerar a importância de reduzir o conteúdo de água dos grânulos do poli(tereftalato de etileno) (PET), adquirida pós-reação nas etapas de granulação e armazenamento. Ele ressaltou que na temperatura em que o processo de polimerização em estado sólido ocorre (acima do ponto de fusão do PET, 260°C), pode ocorrer a reação entre o polímero e a água (hidrólise), que causa a deterioração do produto formado, com perda de viscosidade intrínseca, crescimento da concentração do grupo $-COOH$, mudança de coloração, entre outras alterações. Foram calculadas curvas de secagem (conteúdo de água por tempo) com auxílio da solução analítica da Lei de Fick para um sistema de fase única. Estudos mais detalhados foram sugeridos pelo autor, focando na redução dos custos dos sistemas de secagem, sem alterar a qualidade do PET produzido.

NESIC e VODNIK (1991) formularam um modelo baseado nas transferências de massa e de calor para descrever a evaporação de gotas de água, sílica coloidal, sulfato de sódio e leite desnatado contendo sólidos dissolvidos ou dispersos. Eles dividiram o processo em cinco etapas. Na primeira, considerou-se o aquecimento inicial da gota, conhecido como período de indução. Na segunda, foi considerada a evaporação da água com um leve incremento de temperatura devido ao aumento da concentração de matéria sólida na superfície. Na terceira, ocorre a formação de uma casca porosa (crosta) ao redor da gota e o crescimento da casca, à medida que a concentração de sólidos atinge o valor crítico e a frente de evaporação avança em direção ao interior da partícula (justificando o nome de modelo casca-núcleo, com a casca seca e o núcleo úmido). Na quarta, ocorre a vaporização da gota, quando se atinge a temperatura de ebulição da água. Na quinta etapa, ocorre a evaporação do líquido remanescente na partícula porosa quase seca com uma taxa decrescente de secagem. Para a modelagem, utilizou-se a Lei de Fick em coordenadas esféricas, considerando apenas uma dimensão (radial) com condições de contorno de simetria e de evaporação na superfície, obtendo-se boas correlações entre os dados experimentais e os calculados numericamente pelo modelo.

BAEYENS *et al.* (1995) utilizaram dados industriais de vários secadores para executar a estimação de parâmetros de transferência de calor do processo. Os autores perceberam que a cinética de secagem das partículas era controlada por dois mecanismos: uma rápida evaporação do líquido superficial, com taxa de secagem crescente, e uma prolongada remoção do líquido contido no interior das partículas, por difusão ou capilaridade. Os autores representaram matematicamente um secador pneumático, considerando apenas a evaporação do líquido na superfície das partículas, devido ao baixo tempo de residência do equipamento. Além do coeficiente de transferência de calor estimado, utilizaram uma estratégia de cálculo baseada nas características do pó e do gás de secagem e em equações clássicas da termodinâmica e da hidrodinâmica.

ELPERIN e KRASOVITOV (1995) desenvolveram um modelo para a secagem de uma pasta constituída de partículas sólidas esféricas de carvão em água, por meio das equações de conservação de calor e massa e usando a concepção do modelo casca-núcleo. Consideraram também o efeito da capilaridade por meio da equação de Kelvin, que depende do ângulo de contato do líquido nos poros da partícula. Também concluíram que a altas temperaturas de secagem pode ocorrer fragmentação da casca porosa da partícula devido ao aumento vigoroso da pressão de vapor d'água dentro dos poros; porém, não introduziram esta hipótese nas equações do modelo. No mesmo ano, LEVI-HEVRONI *et al.* (1995) desenvolveram um modelo casca-núcleo um pouco mais simplificado, porém apresentando boas correlações com dados experimentais disponíveis.

WANG e CHEN (1999) formularam um modelo de difusão para a secagem com baixa convecção de produtos alimentícios e vegetais numa geometria plana infinita unidimensional. Devido à baixa intensidade da secagem, a transferência de calor por convecção foi negligenciada e a difusão do vapor foi considerada como único mecanismo de transporte. As equações diferenciais parciais foram resolvidas pelo método numérico das diferenças finitas. Concluiu-se que as transferências de massa e de calor foram mais vigorosas na região hidrodinâmica de transição (de mudança de transporte líquido para vapor) onde os efeitos de escoamento por capilaridade e de difusão do vapor apresentaram papel expressivo.

CHEN *et al.* (2000) realizaram um trabalho para secagem de carvão com vapor superaquecido para obter um produto com menor risco de explosão espontânea. Um modelo matemático foi desenvolvido para a secagem de uma única partícula porosa no

vapor superaquecido. No ano seguinte, CHEN *et al.* (2001) integraram o modelo da partícula com um modelo de um secador de leite fluidizado bifásico, incorporando neste modelo as variações de umidade, temperatura e tempo de residência das partículas.

LEVY e BORDE (2001) propuseram um modelo bifásico unidimensional para a secagem de partículas de PVC em um secador pneumático baseado em dois estágios: evaporação do material na superfície e difusão interna do líquido na partícula. Neste último estágio, foi utilizado o modelo casca-núcleo, em que o núcleo úmido encolhe e a casca seca se amplia com o prosseguimento da evaporação. O modelo correlacionou dados experimentais de maneira satisfatória.

FARID (2003) desenvolveu uma nova abordagem do modelo casca-núcleo para a secagem de uma gota com sólidos dispersos em um *spray dryer*, incluindo adequadamente o encolhimento isotérmico da gota e a distribuição de temperatura no modelo. Com isto, conseguiu-se prever satisfatoriamente dados experimentais da literatura em que foram observadas bruscas perdas de massa e modificação apreciável da temperatura.

PAKOWSKI *et al.* (2004) descreveram matematicamente o processo de secagem de pedaços de tabaco por meio de um modelo unidimensional para o secador flash com vapor superaquecido, utilizando equações de conservação do momento, de massa e de calor para cada fase. Foram empregados parâmetros de representação da partícula para caracterizar as propriedades do tabaco, simplificando as simulações e permitindo obter resultados satisfatórios e de interesse industrial.

HEINRICH *et al.* (2005) formularam um modelo baseado em leis de conservação acoplado a um balanço populacional, com o intuito de representar a distribuição do tamanho de partículas e a formação de sementes em um pulverizador de granulação de leite fluidizado (equipamento utilizado para alargamento das partículas).

DALMAZ *et al.* (2007) apresentaram um modelo para a secagem de água em sílica e de leite desnatado, considerando transferências acopladas de calor e massa e uma abordagem da frente de evaporação. A estreita concordância entre os resultados experimentais e as predições do modelo indicou que o modelo pôde representar o processo com suficiente acurácia.

MANGANARO (2007) combinou o modelo casca-núcleo para secagem de grãos de arroz com um algoritmo genético de identificação de parâmetros. Os parâmetros determinados por meio de dados experimentais foram os coeficientes de transferência de massa e de calor (relacionados ao processo), a condutividade térmica da casca e a difusividade do vapor (referente as propriedades das partículas porosas).

MEZHERICHER *et al.* (2007) propuseram um modelo para a secagem de uma gota contendo sólidos dissolvidos ou insolúveis, considerando o período de aquecimento inicial na primeira etapa de secagem, a transferência de calor como sendo totalmente dependente do tempo, o perfil de temperatura no interior do núcleo úmido, a transferência de calor pela casca seca, a porosidade da casa seca e a dependência das propriedades da partícula com a temperatura. No ano seguinte, MEZHERICHER *et al.* (2008) formularam um modelo de secagem de gotas contendo sílica dissolvida que levava em conta a quebra das gotas. Foi percebido um aumento de pressão dentro da partícula a elevadas temperaturas do gás de secagem, provocando uma diferença de pressão entre a partícula úmida e a vizinhança que era maior que a resistência à tração da crosta seca. Esta situação, juntamente com o estresse térmico ocasionado pela alta diferença de temperatura entre o exterior da crosta seca e as superfícies internas, conduziram à consequente ruptura da partícula úmida. Além disso, foi demonstrado que o estresse térmico depende também do diâmetro do grânulo, sendo preferível dispor de partículas menores para prevenção da ruptura.

WERNER *et al.* (2008) estenderam o modelo casca-núcleo para polímeros amorfos, considerando duas morfologias de encolhimento do núcleo úmido, à medida que a frente de evaporação se desloca para o centro da partícula: “casca colapsada” e “casca densa com película-porosa”. Na primeira abordagem, a secagem procede em direção a uma casca colapsada não-porosa e homogênea, sem rupturas ou bolhas de ar. Na segunda abordagem, admite-se uma partícula esférica com estrutura interna porosa na qual a quantidade de água evaporada é repostada por ar saturado. O encolhimento do núcleo úmido depende da temperatura de transição vítrea do polímero utilizado, que pode ser considerada como um indicativo do desenvolvimento de estresse mecânico e deformação de uma película que resista ao rompimento.

KHANDELWAL *et al.* (2009) reportaram a otimização das condições operacionais para minimização de solvente residual durante o processo de secagem de revestimentos

poliméricos formados por duas camadas retangulares e sem a formação de bolhas. Para a remoção do solvente, gás quente é soprado sobre os revestimentos úmidos a partir da camada superior ou a partir das camadas superior e inferior simultaneamente. Foi utilizado um modelo matemático unidimensional, com equações de conservação de calor e massa. Os resultados mostraram que o valor ótimo do escoamento do ar de secagem pelo lado de baixo das camadas é sempre maior ou igual que pelo lado de cima. Isto se deve ao rápido decaimento da concentração do solvente na parte superior do revestimento, à medida que o processo de secagem se desenvolve.

MEZHERICHER *et al.* (2010a) propuseram um modelo tridimensional para um secador pneumático vertical com incorporação do modelo casca-núcleo para a cinética de secagem de partículas úmidas de PVC e de sílica. Fazendo uso de pacotes de Fluidodinâmica Computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*), foi observada uma considerável diferença entre as temperaturas das partículas centrais e periféricas do secador devido a não-uniformidade das condições de secagem ao longo do equipamento.

MEZHERICHER *et al.* (2010b) incorporaram o modelo casca-núcleo para a secagem de partículas de sílica em um modelo estacionário bifásico para um *spray dryer*, fazendo o uso novamente de CFD. Tal abordagem possibilitou o acompanhamento dos perfis de perda de massa e de temperatura ao longo do secador. Além disso, foi reforçado que a escolha adequada de um modelo para a cinética de secagem das partículas com condições de contorno coerentes é crucial para uma boa representação do desempenho do *spray dryer*.

EL-BEHERY *et al.* (2012) apresentaram um modelo de secagem de partículas em um secador de transporte pneumático, levando em consideração colisões partícula-partícula, partícula-parede, forças de elevação, rotação da partícula, modulação turbulenta e dispersão turbulenta. Também foram investigadas diferentes correlações para os coeficientes de transferência de calor, concluindo que a correlação de Baeyens permitia obter o melhor desempenho. Além disso, foi observado que a omissão dos efeitos de colisão partícula-partícula ou de dispersão turbulenta acarretaram taxas de secagem e de transferência de calor menores que as previstas com a inclusão desses efeitos.

SOUZA *et al.* (2013) sugeriram um modelo para a secagem de pó de polipropileno produzido a partir da técnica de polimerização em massa. A lama que sai do reator é

geralmente constituída por uma mistura trifásica, cuja fase sólida é composta pelo polímero “inchado” em monômero, a fase líquida pelo monômero e a fase gasosa por inertes e monômero vaporizado. A vaporização do monômero deve-se ao aquecimento da corrente de entrada e a perda de carga ao longo do tubo, sendo as equações do modelo formuladas a partir de ambos os fenômenos. Para a modelagem, o secador foi dividido em duas regiões: uma antes da vaporização completa do monômero e uma depois, não havendo mais nesta última o equilíbrio líquido-gás. Além disso, considerou-se que o teor de hidrogênio influencia o cálculo da perda de carga, sendo esta maior no estágio de escoamento bifásico. Foi obtida uma boa concordância entre os dados experimentais de ΔP e os valores calculados pelo modelo.

AUBIN *et al.* (2014) propuseram um modelo matemático para a secagem de partículas de PVC obtido como uma suspensão em água. Foi determinada a cinética de secagem por um modelo de encolhimento do núcleo de partícula. Além disso, um modelo foi desenvolvido para descrever um secador pneumático, levando em conta o escoamento estacionário de duas fases: uma dispersa (pó de PVC úmido) e outra contínua (ar quente). Para isto, foram efetuados balanços de massa, de energia e de quantidade de movimento para ambas as fases. Percebeu-se que quanto maior era a vazão mássica, menor era a umidade do polímero na saída, devido a maiores taxas de transferência de calor e massa. Por outro lado, o aumento da temperatura conduziu a uma elevada força motriz para transferências de calor e massa, levando a uma menor umidade do polímero na saída do equipamento, sendo este o parâmetro mais importante na operação.

OSTROVSKII (2014) apresentou um modelo para a secagem de partículas de polipropileno para a remoção do heptano (solvente) em um leito fluidizado pela passagem de gás nitrogênio aquecido. Uma característica importante deste processo é a utilização de múltiplos estágios de leito fluidizado, com o intuito de impedir o fracionamento das populações de partículas ao longo do leito, situação ocasionada pela distribuição de tamanhos das partículas poliméricas secas. Para a modelagem, o secador de cada estágio foi dividido em zonas, de acordo com condições hidrodinâmicas. Para cada zona, formularam-se balanços de massa e de energia para as fases gás e sólida. Verificou-se que uma diminuição de 120°C para 80°C na temperatura da corrente de entrada de N₂ quente pouco influenciou a umidade do polímero na saída do equipamento, sendo esta uma maneira de reduzir o consumo de energia.

2.4 Considerações finais

Pelo exposto, percebe-se que os processos de secagem industrial de partículas poliméricas carecem de estudos mais profundos, principalmente porque as macromoléculas apresentam comportamentos singulares, que variam de espécie para espécie. Percebe-se também que, a indústria do polipropileno vem apresentando um grande crescimento no âmbito mundial, devido às excelentes propriedades deste material, demandando cada vez mais investimentos em pesquisas para a melhoria do processo.

Neste contexto, a modelagem matemática do processo de secagem se faz necessária para permitir um melhor entendimento do fenômeno, principalmente considerando a influência da população das partículas, desconsideradas nos trabalhos anteriores. Porém, como apresentado, poucos são os estudos na literatura focados especificamente na modelagem da secagem de polímeros, apesar da importância dessa etapa para a definição da qualidade do produto final. Sendo assim, propõe-se o desenvolvimento de um modelo que consiga preencher esta lacuna, em especial para as condições em que o PP proveniente da polimerização em massa é considerado, ainda não documentadas na literatura.

3 Metodologia

Neste capítulo, apresenta-se o modelo desenvolvido para um secador tipo tanque agitado para a secagem de partículas de PP, com o intuito de descrever a etapa de secagem do processo de uma unidade industrial. Primeiramente, o modelo de secagem para uma única partícula é apresentado. Em seguida, o modelo da partícula é acoplado ao modelo do secador, de acordo com a idade e o tamanho da partícula e abrangendo um conjunto de balanços populacionais. Em decorrência desse procedimento, modelos intermediários foram desenvolvidos, como descrito brevemente na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Breve descrição dos modelos desenvolvidos

Modelo	Descrição
MP1	Modelo desenvolvido para descrever a secagem de uma única partícula de polipropileno
MP2	Modelo desenvolvido a partir do MP1, considerando famílias de partículas com diferentes idades
MS1	Modelo desenvolvido para o secador acoplado com o modelo da secagem de partículas com diferentes idades (MP2)
MS2	Modelo desenvolvido a partir do MS1, introduzindo a diferença de tamanho entre as partículas

Este capítulo ainda apresenta as técnicas numéricas utilizadas para a resolução do modelo obtido e os valores dos parâmetros necessários para as simulações do processo. O modelo proposto é inédito na literatura das resinas de PP.

3.1 Unidade industrial de PP em estudo

A unidade industrial de PP em estudo se mostra como uma das alternativas mais versáteis para a produção de variados *grades* de polipropileno, com capacidade de produção anual de 200 mil toneladas (FLEXA e PRADO, 2007). A planta utiliza a tecnologia LIPP (*Liquid Pool Polymerization*), em que um único reator tanque agitado é utilizado para conduzir a polimerização em massa do PP usando catalisadores Ziegler-Natta de quarta geração (MATTOS e PINTO, 2001). Um esquema simplificado deste processo de produção de PP é ilustrado na Figura 3.1.

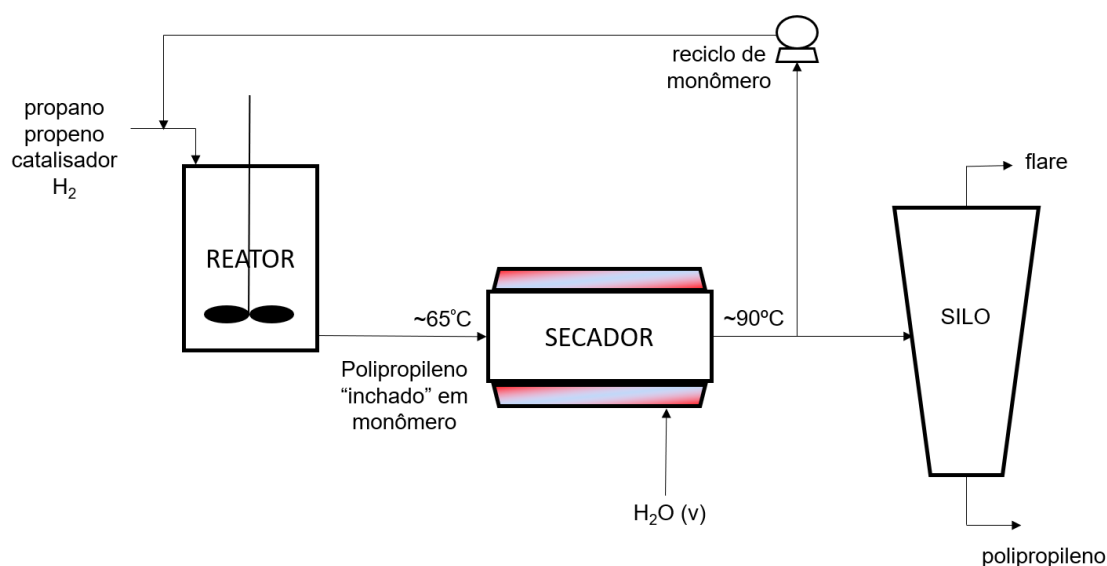


Figura 3.1 – Esquema simplificado do processo de produção de PP.

Este tipo de polimerização é semelhante ao processo de polimerização em lama, sendo que o próprio monômero é o diluente do processo e, por conseguinte, as partículas sólidas do polímero produzido ficam suspensas na fase líquida de propeno. Evita-se desse modo a necessidade de separar o PP de um solvente.

Vale salientar que as vazões de alimentação de monômero líquido são limitadas pelo *holdup* máximo de sólidos para manter a suspensão estável, em torno de 50% em massa de lama. Além disso, o propeno líquido introduzido no reator contém uma pequena concentração de propano, que define os teores de inerte no meio líquido diluente. O gás

hidrogênio é também introduzido na alimentação do reator para controlar a massa molar do polímero por meio das reações de transferência de cadeia. A pressão de operação é de aproximadamente 30 atm (MATTOS e PINTO, 2001).

A corrente de saída do reator é uma lama constituída de partículas de PP sólido “inchado” em monômero (~ 55%), monômero líquido não-reagido (~ 45%) e material gasoso (contendo inertes, hidrogênio e monômero). Devido aos altos níveis de atividade catalítica, não é necessária a remoção do catalisador do polímero final, ficando o mesmo diluído na massa do PP (PRATA *et al.*, 2009).

Ao sair do reator, a lama é conduzida a um secador que se assemelha a um trocador de calor casco tubo e no qual o polímero é separado dos demais componentes por meio da evaporação do monômero líquido resultante da redução de pressão e do aquecimento da corrente ao longo do equipamento (SOUZA *et al.*, 2013). Neste caso de secagem, o calor é fornecido indiretamente à mistura pelas paredes dos tubos por meio do escoamento do vapor d’água no casco.

Após a passagem pelo secador, a corrente constituída de polímero sólido (ainda com certa umidade) e gases (inertes e monômero) é dirigida a um filtro, que separa a mistura, reciclando os gases no processo. Para evitar o acúmulo de inertes no sistema, existe uma corrente de purga. As partículas sólidas de PP com umidade adequada são armazenadas em silos, e depois são encaminhadas para o estágio de extrusão.

3.2 Modelo para a secagem de uma partícula (MP1)

Neste trabalho, o processo de secagem de uma partícula de polipropileno de raio R foi representado em termos do transporte interno do monômero no interior da estrutura porosa do polímero e consequente evaporação ao alcançar a superfície do sólido, como ilustrado na Figura 3.2.

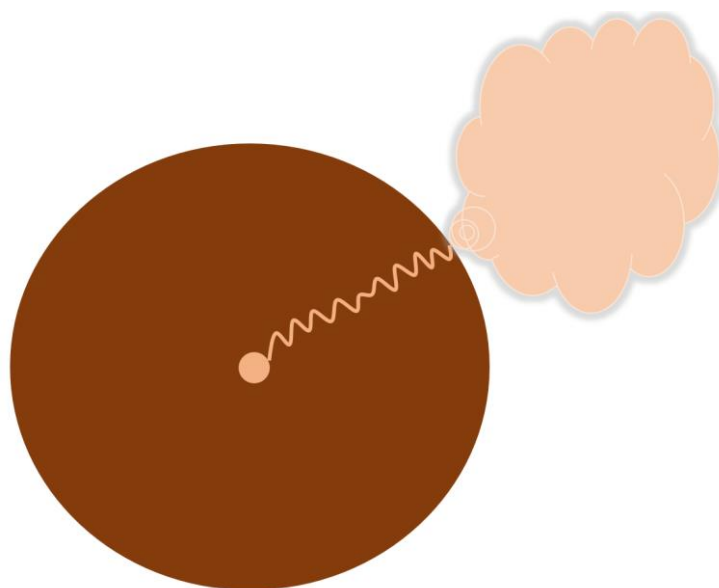


Figura 3.2 – Esquema ilustrativo do processo de secagem de uma partícula de PP.

O processo de difusão é resultado do movimento molecular aleatório da região de maior concentração de propeno (interior da partícula) para uma de menor concentração (vizinhança externa), e descrito pela equação diferencial parcial (EDP) da difusão radial para uma geometria esférica (BIRD *et al.*, 2012), representada pela Equação (3.1).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{eff}} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

em que $C(r,t)$ é a concentração do monômero na posição r e no instante t . D_{eff} é a difusividade efetiva do monômero no polímero, geralmente expressa em cm^2/s e relacionada pela seguinte Equação (3.2).

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_m \varepsilon \psi}{h} \quad (3.2)$$

em que D_m é a difusividade molecular do monômero líquido no polímero, ε é a porosidade da partícula, h é a tortuosidade e ψ é um parâmetro que representa a influência da capilaridade e dos efeitos de tensões superficiais (OSTROVSKII, 2014).

Para uma difusividade efetiva constante (independente da temperatura e da concentração), a Equação (3.1) pode ser escrita na forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.3)$$

Inicialmente mantida a uma concentração C_{inicial} , a esfera é introduzida em um ambiente finito, limitado pelo volume do secador, o que conduz a um aumento na concentração de vapor no meio externo, à medida que a evaporação ocorre. A condição inicial é dada por:

$$t = 0 \quad 0 < r < R \quad C = C_{\text{inicial}} \quad (3.4)$$

No centro da partícula, é admitida como válida a condição de simetria. Na superfície da partícula, a taxa de evaporação (dada pela transferência de massa através da camada externa de fluido) se iguala à taxa com que o monômero é transportado para a superfície por difusão interna. Dessa forma, as condições de contorno podem ser dadas por:

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (3.5)$$

$$t > 0 \quad r = R \quad -D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = K (C_s - C_{\text{eq}}) \quad (3.6)$$

em que K é o coeficiente global de transferência de massa convectiva (geralmente expresso em cm/s), C_s é a concentração do monômero na superfície do sólido em qualquer momento e C_{eq} é a concentração do monômero na fase sólida que está em equilíbrio com a concentração de monômero na fase gasosa, C_{∞} , segundo a Lei de Henry:

$$C_{\infty} = H \cdot C_{\text{eq}} \quad (3.7)$$

na qual H é a constante de Henry.

Segundo a Teoria do Filme (LEWIS e WHITMAN, 1924), cada partícula sólida de PP é envolvida por um filme de gás propeno estagnado de espessura δ (muito menor que

o diâmetro da partícula), o qual oferece resistência à transferência de massa do propeno da fase sólida para a fase gasosa.

Admite-se que a interface entre as fases não apresenta esta resistência, estando no estado de equilíbrio termodinâmico (relacionado matematicamente pela Lei de Henry). O gradiente de concentração de monômero requerido para a transferência de massa entre as fases pode ser representado como ilustrado na Figura 3.3.

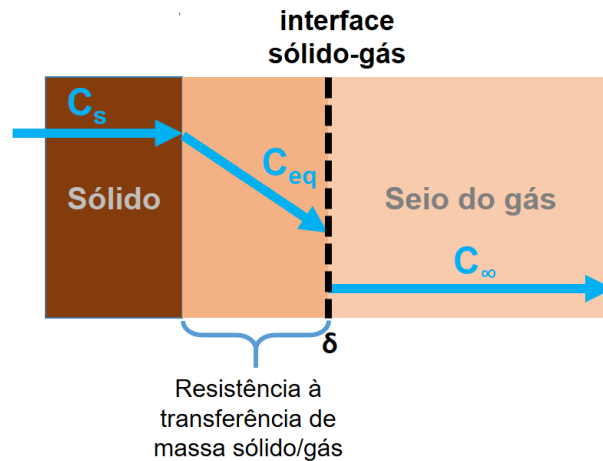


Figura 3.3 – Gradientes de concentração do propeno entre as fases sólida e gasosa

Como as partículas do polímero são pequenas (< 1 mm), é relevante estimar a concentração média do monômero na partícula segundo a definição:

$$\bar{C}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R C(r, t) r^2 dr \quad (3.8)$$

3.2.1 Solução analítica e numérica

A solução analítica da Equação (3.3), com as condições iniciais e de contorno propostas, foi obtida utilizando o Método da Separação de Variáveis, cujo desenvolvimento se encontra no Apêndice A (CRANK, 1975):

$$C(r, t) = C_{eq} + (C_{initial} - C_{eq}) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot [\text{sen}(\mu_n R) - R\mu_n \cos(\mu_n R)]}{R\mu_n - \text{sen}(\mu_n R) \cos(\mu_n R)} \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{\mu_n r} \exp(-D_{eff} \mu_n^2 t) \quad (3.9)$$

em que μ_n são as raízes da equação transcendental:

$$\operatorname{tgh}(\mu R) = -\frac{D_{\text{eff}}}{KR - D_{\text{eff}}} \mu R \quad (3.10)$$

Para a resolução numérica da Equação (3.3), utilizou-se o Método das Linhas, que consiste na discretização parcial da EDP. De acordo com essa técnica, todas as variáveis independentes do domínio são discretizadas, com exceção de apenas uma, que deve aparecer como derivada primeira na EDP (PINTO e LAGE, 2001). Neste caso, discretizou-se a coordenada espaço (r), permanecendo assim com uma derivada primeira na coordenada tempo (t). Desse modo, um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) foi originado:

$$\frac{dC_i}{dt} = f_i \quad (3.11)$$

em que i representa um ponto de discretização da coordenada espaço e f é uma expressão matemática proveniente de tal procedimento. Em seguida, o sistema de EDOs é resolvido utilizando algum método de integração.

Para a discretização, utilizou-se o Método das Diferenças Finitas (MDF), que consiste na aproximação das derivadas existentes na EDP por meio da expansão em série de Taylor em torno de um certo ponto. Dependendo do truncamento realizado na série, pode-se obter várias formas de aproximação, sendo as formas mais comuns as aproximações de diferença para trás (*backward differentiation*), de diferença para frente (*forward differentiation*) e de diferenças centrais (PINTO e LAGE, 2001).

A escolha do MDF foi devido à simplicidade das aproximações locais desta técnica para posterior aplicação no método das linhas, obtendo satisfatórios desempenhos na resolução do problema. Devido a tais características, o MDF pode ser facilmente implementado em rotinas computacionais para a monitoração das condições do processo de secagem em linha. Porém, vale ressaltar que outras técnicas numéricas com aproximações de caráter global, como o Método de Colocação Ortogonal, poderiam ter sido usadas para solução do modelo da partícula, como proposto por MAYTA *et al.* (1996) em seu estudo de secagem de grãos de milho e soja.

De acordo com a resolução numérica proposta, optou-se por aproximar as derivadas utilizando a forma de diferenças centrais, visto que a ordem de aproximação desta é

superior em relação às demais aproximações supracitadas devido ao maior conjunto de termos utilizados para o truncamento da série de Taylor. Por isso, as seguintes aproximações foram realizadas na coordenada r :

$$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta r} \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} = \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{(\Delta r)^2} \quad (3.13)$$

Substituindo as Equações (3.12) e (3.13) na Equação (3.3), obtém-se:

$$\frac{dC_i}{dt} = D_{\text{eff}} \left(\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{i \cdot \Delta r} \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta r} \right) \quad (3.14)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{espaço}} - 1$, onde $N_{\text{espaço}}$ é o número de subdomínios de comprimento $\Delta r = R/N_{\text{espaço}}$ utilizados na discretização.

Além disso, as condições de contorno também foram discretizadas. Aplicando o MDF com a aproximação de diferença para frente (*forward differentiation*) na Equação (3.5), obtém-se para $i = 0$:

$$\frac{C_1 - C_0}{\Delta r} = 0 \quad (3.15)$$

Após manipulações matemática, a Equação (3.15) torna-se:

$$C_0 - C_1 = 0 \quad (3.16)$$

Aplicando o MDF com aproximação de diferença para trás (*backward differentiation*) na Equação (3.6), tem-se para $i = N_{\text{espaço}}$:

$$-D_{\text{eff}} \frac{C_N - C_{N-1}}{\Delta r} = K(C_N - C_{\text{eq}}) \quad (3.17)$$

Definindo-se um parâmetro adimensional μ para agrupar alguns termos, tem-se:

$$\mu = \frac{K \cdot \Delta r}{D} \quad (3.18)$$

Substituindo a Equação (3.18) na Equação (3.17) e rearranjando os termos remanescentes, chega-se a:

$$-C_{N-1} + C_N (1 + \mu) = \mu C_{eq} \quad (3.19)$$

Preferiu-se aplicar estas formas de aproximação (diferenças para trás e para frente) nas condições de contorno para evitar a aparição de pontos de discretização fora do domínio em estudo, como C_{-1} e C_{N+1} , que se fariam presentes caso a forma de diferenças centrais fosse aplicada.

Com isso, chegou-se ao seguinte sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs) para o problema de difusão na partícula:

$$\begin{cases} C_o - C_1 = 0 & i = 0 \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{i \cdot \Delta r} \frac{C_{i+1} - C_{i-1}}{2\Delta r} \right) & i = 1, 2, \dots, N_{\text{espaço}} - 1 \\ -C_{N-1} + C_N (1 + \mu) = \mu C_{eq} & i = N_{\text{espaço}} \end{cases} \quad (3.20)$$

Para a resolução deste sistema de EADs, utilizou-se a técnica de integração BDF (*Backward Differentiation Formula*) disponível na rotina DASSL – *Differential/Algebraic System Solver* (PETZOLD, 1982), com tolerâncias absoluta e relativa de 1×10^{-6} . Para efeito da avaliação da implementação da técnica numérica em código concebido em linguagem FORTRAN, compararam-se as soluções analítica e numérica.

3.3 Modelo para a secagem de partículas considerando famílias de partículas com diferentes idades (MP2)

Com o intuito de considerar um escoamento contínuo de partículas sólidas de PP com diferentes concentrações de propeno dentro do secador tanque agitado, as partículas foram segmentadas em famílias com diferentes idades² (τ). Assim, a idade das partículas foi considerada como uma coordenada interna do elemento, caracterizando quantitativamente a distinção entre as partículas e não considerando qualquer

² A idade de uma partícula é o período de tempo transcorrido entre a entrada do elemento no equipamento e o tempo atual (FOGLER, 2009).

dependência espacial (RAMKRISHNA, 2000). A velocidade com que as partículas se movem no espaço de coordenadas internas é dada pela seguinte equação (OECHSLER, 2016):

$$\frac{d\tau^{(m)}}{dt} = 1 \quad (3.21)$$

em que m denota uma das famílias de idade. Esta equação mostra que a idade da partícula e o tempo cronológico variam com a mesma velocidade.

Neste sentido, a concentração de monômero em uma partícula de PP em um certo instante varia com a posição de acordo com a família de idade à qual ela pertence. Logo, a Equação (3.11), pode ser escrita como:

$$\frac{dC_i^{(m)}}{dt} = f_i^{(m)} \quad (3.22)$$

Então, concomitantemente com a Equação (3.21), o sistema representado pela Equação (3.22) foi resolvido para cada família de idade m e para cada ponto de discretização da coordenada espaço i , conforme:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_0^{(m)} - C_1^{(m)} = 0 \quad i = 0 \\ \frac{\partial C_i^{(m)}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{C_{i+1}^{(m)} - 2C_i^{(m)} + C_{i-1}^{(m)}}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{i \cdot \Delta r} \frac{C_{i+1}^{(m)} - C_{i-1}^{(m)}}{2\Delta r} \right) \quad i = 1 \dots (N_{\text{espaço}} - 1) \\ -C_{N-1}^{(m)} + C_N^{(m)} (1 + \mu) = \mu C_{\text{eq}} \quad i = N_{\text{espaço}} \end{array} \right. \quad (3.23)$$

$m = 1, 2, 3, \dots N_{\text{idade}}$

Entretanto, para que uma partícula não ficasse no secador por um tempo infinito, definiu-se um tempo limite para que uma família de idades permanecesse no equipamento, chamado de $\theta_{\text{crítico}}$. Heuristicamente, essa constante foi arbitrada como sendo igual a três vezes o valor do tempo de residência das partículas no secador, tempo suficiente para que 99% das partículas alimentadas deixem o secador (FOGLER, 2009).

Quando uma determinada família de partículas atinge o valor de $\theta_{\text{crítico}}$, a malha numérica é atualizada e uma nova família é criada, com concentrações de monômero iguais à concentração inicial (antes da secagem) e com idade igual a zero. Representando-se assim, a retirada das partículas secas do equipamento, com a introdução de uma nova família de partículas “inchadas” em monômero.

Um pseudocódigo é apresentado na Figura 3.4 para ilustrar a implementação deste algoritmo desenvolvido para o MP2.

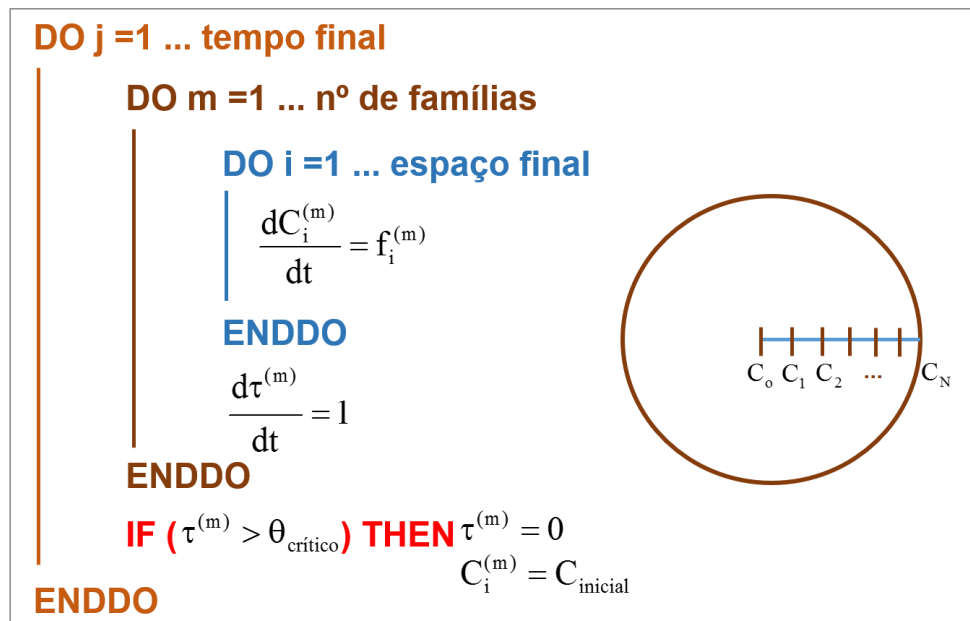


Figura 3.4 – Pseudocódigo representando o algoritmo do modelo MP2.

3.4 Modelo para o secador tanque agitado (MS1)

Procurou-se neste subcapítulo desenvolver um modelo matemático para descrever o secador da unidade industrial em estudo. Com este intuito, preferiu-se aproximá-lo inicialmente por um secador tanque agitado, envolvido por uma camisa de aquecimento contendo vapor d'água que fornece o calor necessário para a secagem das partículas de PP. Esse modelo aproxima o comportamento do filtro de separação do pó e generaliza o comportamento do secador tubular, no sentido de que apresente distribuição de tempos de residência mais largas.

Considerou-se que todo o monômero líquido externo às partículas evapora antes de entrar no equipamento devido à perda de carga e aquecimento prévio. Também se supõe que o escoamento das partículas sólidas de PP no equipamento é regido pela abordagem de segmentação em famílias com diferentes idades, como comentado na seção anterior. Assim, partículas de PP úmidas são alimentadas no secador apenas quando a idade de

uma das famílias de partículas atingia o valor $\theta_{\text{crítico}}$. Portanto, a alimentação contínua do secador é composta apenas por vapor de monômero.

A Figura 3.5 ilustra o esquema representativo do secador utilizado para a elaboração do modelo, em que F_{Ve} indica a vazão mássica da corrente de entrada de vapor de monômero, F_{Vs} é a vazão mássica da corrente de saída de vapor de monômero, controlada por uma válvula, e q é a vazão volumétrica de saída das partículas sólidas de PP.

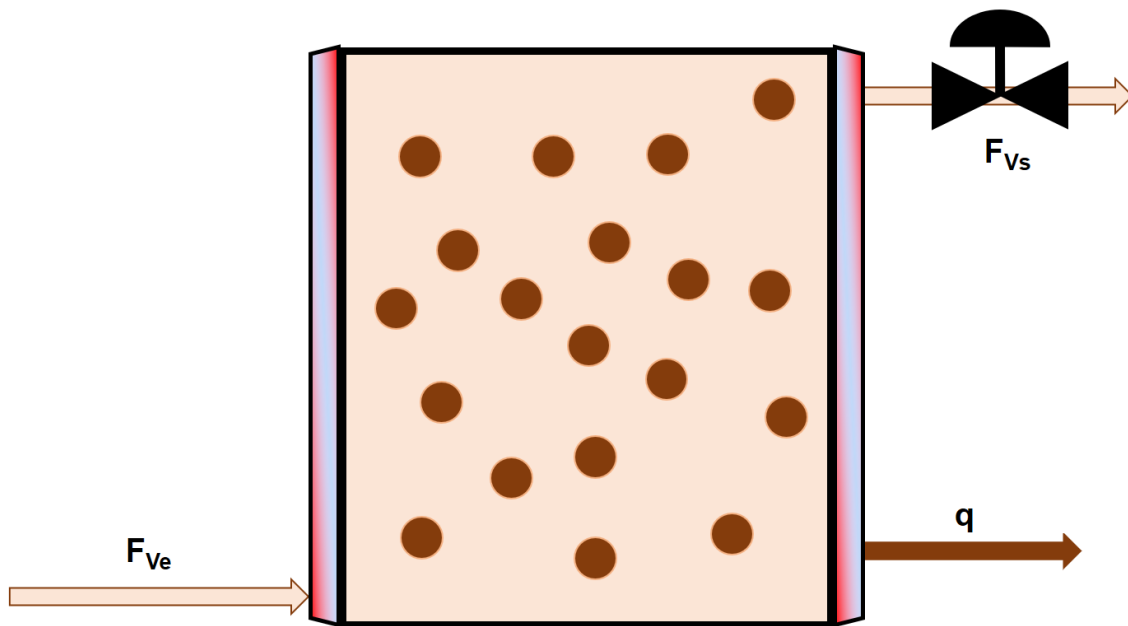


Figura 3.5 – Esquema representativo da modelagem do secador tanque agitado.

O modelo é constituído por equações diferenciais parciais não-lineares, provenientes de balanços de massa, de energia e populacional, acoplados com o modelo para a secagem de uma partícula e considerando famílias de partículas com diferentes idades no secador.

3.4.1 Balanço populacional

Para se ter uma ideia do número de partículas de PP no equipamento, incluiu-se uma equação de balanço populacional no modelo para cada família m de idade de partículas, de acordo com:

$$\left[\begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de partículas com} \\ \text{o tempo cronológico} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de partículas com a} \\ \text{idade da família} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{fluxo líquido} \\ \text{de partículas} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{taxa de} \\ \text{nascimento} \\ \text{ou morte de} \\ \text{partículas} \end{array} \right] \quad (3.24)$$

Como se considerou que não ocorre a aglomeração nem quebra de partículas, o último termo da Equação (3.24) pode ser considerado nulo. Também é importante ressaltar que nos balanços populacionais é conveniente distinguir o espaço de estados das partículas para as variáveis do modelo em suas coordenadas internas, relacionadas ao estado interno das partículas como tamanho e idade, e externas, relacionadas à posição espacial da partícula como as coordenadas cartesianas, cilíndricas ou esféricas (RAMKRISHNA, 2000). Neste caso, o número de partículas depende apenas da coordenada interna idade e de nenhuma coordenada externa, visto que elas se encontram num secador tanque agitado, fazendo-se possível escrever a equação de balanço populacional na forma:

$$\frac{\partial N^{(m)}(\tau^{(m)}, t)}{\partial t} + \frac{\partial N^{(m)}(\tau^{(m)}, t)}{\partial \tau^{(m)}} = q_e \left[\frac{N_e^{(m)}}{V} \right] \delta(t) - q \left[\frac{N^{(m)}}{V} \right] \quad (3.25)$$

em que N designa o número de partículas de PP no secador, q_e é a vazão volumétrica da entrada de partículas no secador, V é o volume do equipamento e $\delta(t)$ é a função impulso.

Além disso, é importante frisar também que:

- o número de partículas de uma família genérica m no secador varia com o tempo físico, mas não depende da idade das partículas;
- a concentração de partículas na saída do secador é a mesma do interior, já que as partículas no secador estão bem misturadas;
- na Equação (3.25), o termo de entrada é descrito por uma função impulso (delta de Dirac), visto que a introdução de novas partículas úmidas no

secador é aproximada por uma rápida injeção da família de partículas, quando uma família m de idade de partículas atinge o valor $\theta_{\text{crítico}}$, segundo a equação:

$$N^{(m)} = \frac{q \cdot \rho_p}{m_p} \cdot \Delta t \quad (3.26)$$

em que ρ_p representa a massa específica de polipropileno, m_p é a massa de uma partícula de PP e Δt é o intervalo de tempo de alimentação de família m que atingiu o valor $\theta_{\text{crítico}}$. Com esta abordagem, tem-se a retirada de partículas secas do secador e a introdução de uma nova família de partículas úmidas em propeno, preservando-se o balanço de massa global numa forma discretizada.

Desse modo, a Equação (3.25) pode ser simplificada para:

$$\frac{dN^{(m)}}{dt} = - \left[\frac{N^{(m)}}{V} \right] q \quad (3.27)$$

de maneira que, na forma discreta, uma família de idade m só pode ser retirada do secador ao atingir o valor $\theta_{\text{crítico}}$, já que toda partícula alimentada tem necessariamente idade $\tau = 0$, introduzida na forma discreta, de acordo com o procedimento numérico proposto.

3.4.2 Balanço de massa para o monômero na fase gasosa

Efetuada-se um balanço de massa para o monômero que se encontra na fase vapor no secador e considerando a evaporação do propeno líquido na superfície das partículas, obtém-se:

$$\begin{bmatrix} \text{taxa de acúmulo} \\ \text{de massa} \\ \text{de vapor} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{vazão mássica} \\ \text{de entrada} \\ \text{de vapor} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{vazão mássica} \\ \text{de saída} \\ \text{de vapor} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{taxa de evaporação do} \\ \text{monômero líquido na} \\ \text{superfície das partículas} \end{bmatrix} \quad (3.28)$$

Matematicamente, a Equação (3.28) pode ser representada na forma:

$$\frac{dM_v}{dt} = F_{Ve} - F_{Vs} + \sum_{m=1}^{NF} R_{\text{vap}}^{(m)} N^{(m)} \quad (3.29)$$

em que M_v representa a massa de monômero na fase vapor no secador, NF é o número total de famílias de partículas com diferentes idades consideradas e $R_{\text{vap}}^{(m)}$ é a taxa de evaporação de monômero líquido em uma partícula da família m de idade, dada pela equação:

$$R_{\text{vap}}^{(m)} = MM_{\text{monômero}} 4\pi R^2 \cdot K \left(C_s^{(m)} - C_{\text{eq}} \right) \quad (3.30)$$

em que $MM_{\text{monômero}}$ denota a massa molar de propeno e $C_s^{(m)}$ é a concentração na superfície de uma partícula da família m de idade. Contudo, vale ressaltar que o valor de C_{eq} está relacionado com C_∞ pela Lei de Henry, Equação (3.7), com C_∞ variando conforme a equação:

$$C_\infty = \frac{M_v}{V} \quad (3.31)$$

Pelo exposto, percebe-se o acoplamento entre o modelo de secagem para uma partícula de PP com o balanço de massa para o monômero na fase vapor por meio do termo $C_s^{(m)}$ obtido pela resolução do sistema representado na Equação (3.23). Também é possível constatar o acoplamento entre o balanço populacional e o balanço de massa para o monômero no tanque mediante o termo $N^{(m)}$, determinado pela Equação (3.27).

Vale ressaltar que, para o cálculo da vazão mássica de saída de vapor de monômero, F_{V_s} , equações de escoamento de fluidos compressíveis através de válvulas foram utilizadas (CROWL e LOUVAR, 2011). Primeiramente, calculou-se a pressão P no interior do vaso por meio da equação dos gases ideais:

$$P = \left(\frac{M_v}{MM_{\text{monômero}}} \right) \frac{R_{\text{cte}} T}{V} \quad (3.32)$$

em que R_{cte} é a constante universal dos gases e T é a temperatura do sistema. Em seguida, utilizou-se esta pressão para o cálculo da pressão de estrangulamento, P_{choked} (do inglês *choked pressure*), por intermédio da equação (CROWL e LOUVAR, 2011):

$$P_{\text{choked}} = P \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (3.33)$$

em que γ é o coeficiente de Poisson para o propeno, obtido como a razão entre as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante.

Depois, comparou-se esta pressão de estrangulamento, P_{choked} , com a pressão de descarga, P_{descarga} . Caso o escoamento fosse estrangulado, ou seja, $P_{\text{choked}} > P_{\text{descarga}}$, a velocidade do propeno atingiria a velocidade do som e a vazão mássica de saída de vapor de monômero alcançaria um valor máximo, sendo calculada pela fórmula (CROWL e LOUVAR, 2011):

$$F_{V_s} = C_o A_v P \sqrt{\frac{\gamma M M_{\text{monômero}}}{R_{\text{cte}} T} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (3.34)$$

em que C_o é a constante da válvula e A_v é a área da secção transversal da válvula.

Contudo, caso o escoamento não fosse estrangulado, a vazão mássica de saída de monômero seria calculada como (CROWL e LOUVAR, 2011):

$$F_{V_s} = C_o A_v P \sqrt{\frac{2 M M_{\text{monômero}}}{R_{\text{cte}} T} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_{\text{descarga}}}{P} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - \left(\frac{P_{\text{descarga}}}{P} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}} \right]} \quad (3.35)$$

Também se fez relevante para questões de monitoramento, o cálculo do perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador, \bar{C}_{sec} , conforme:

$$\bar{C}_{\text{sec}} = \frac{\sum_{m=1}^{NF} \bar{C}^{(m)} N^{(m)}}{\sum_{m=1}^{NF} N^{(m)}} \quad (3.36)$$

em que $\bar{C}^{(m)}$ é a concentração média de monômero em uma partícula de PP de uma família m de idade, determinada por um extensão da Equação (3.8):

$$\bar{C}^{(m)}(t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R C^{(m)}(r, t) r^2 dr \quad (3.37)$$

3.4.3 Balanço de energia

Realizando-se um balanço de energia térmica no secador tanque agitado, obtém-se a seguinte formulação:

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} \text{taxa de acúmulo de} \\ \text{calor no monômero} \\ \text{e no polímero} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{fluxo líquido} \\ \text{convectivo de calor} \\ \text{pelo monômero} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{fluxo convectivo} \\ \text{de saída de calor} \\ \text{pelo polímero} \end{array} \right] - \\ &\left[\begin{array}{l} \text{taxa de calor relacionada à} \\ \text{evaporação do monômero na} \\ \text{superfície das partículas} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{taxa de troca} \\ \text{térmica} \\ \text{com a camisa} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Utilizando-se as hipóteses de que o sistema no secador tanque agitado se encontra bem misturado e de que as partículas sólidas de polímero são pequenas, pode-se inferir que as temperaturas do vapor de monômero e das partículas de PP são aproximadamente iguais. Dessa forma, a Equação (3.38) pode ser escrita matematicamente como:

$$\begin{aligned} \left(M_V C_{Pv} + M_{pol} C_{Ppol} \right) \frac{dT}{dt} &= F_{Ve} C_{Pv} T_e - F_{Vs} C_{Pv} T - q \rho_P C_{Ppol} T - \\ &\Delta H_{vap} \sum_{m=1}^{NF} R_{vap}^{(m)} N^{(m)} + UA (T_c - T) \end{aligned} \quad (3.39)$$

em que M_{pol} representa a massa total de partículas sólidas do polímero, C_{Pv} é a capacidade calorífica específica do propeno, C_{Ppol} é a capacidade calorífica específica do polipropileno, T é a temperatura do sistema (constituída por vapor de monômero e partículas), T_e é a temperatura da corrente de entrada de monômero no secador, ΔH_{vap} é o calor de vaporização do monômero, U é o coeficiente global de transferência de calor entre a camisa de aquecimento e o secador e A é a área de troca térmica entre a camisa e o secador.

É relevante frisar que a massa total de partículas sólidas de polímero no secador foi computada segundo:

$$M_{pol} = \sum_{m=1}^{NF} N^{(m)} m_p \quad (3.40)$$

em que m_p representa a massa de uma partícula de PP, determinada por:

$$m_p = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_P \cdot V_{partícula} \quad (3.41)$$

em que $V_{partícula}$ é o volume de uma partícula de PP, que considerando sua geometria esférica, pode ser dado por:

$$V_{partícula} = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (3.42)$$

Assim como no balanço de massa para o monômero na fase vapor, percebe-se o acoplamento do balanço de energia com o modelo de secagem para uma partícula, com base na abordagem de partículas com diferentes famílias de idade, e com o balanço populacional, por meio do termo de somatório na Equação (3.39). É importante observar que a hipótese de temperatura uniforme é compatível com estudos prévios conduzidos por POUBEL *et al.* (2014), embora possa ser relaxada em estudos futuros.

3.4.4 Resolução numérica do modelo

Dependendo da discretização do domínio na coordenada externa espacial (r) e na coordenada interna idade (τ), o número de EADs no sistema a ser resolvido varia de acordo com:

$$NEQ = \left[(N_{\text{espaço}} + 1) + 1 \right] \cdot N_{\text{idade}} + N_{\text{idade}} + 1 + 1 \quad (3.43)$$

em que NEQ designa o número de equações no sistema que representa o modelo, $N_{\text{espaço}}$ é o número de segmentos discretizados do subdomínio da coordenada espacial e N_{idade} é o número total de famílias de diferentes idades consideradas.

Então, o sistema de EADs a ser solucionado pode ser representado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_0^{(m)} - C_1^{(m)} = 0 \quad i = 0 \\ \frac{\partial C_i^{(m)}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{C_{i+1}^{(m)} - 2C_i^{(m)} + C_{i-1}^{(m)}}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{i \cdot \Delta r} \frac{C_{i+1}^{(m)} - C_{i-1}^{(m)}}{2\Delta r} \right) \quad i = 1, 2, \dots, N_{\text{espaço}} - 1 \\ -C_{N-1}^{(m)} + C_N^{(m)} (1 + \mu) = \mu C_{\text{eq}} \quad i = N_{\text{espaço}} \\ \frac{d\tau^{(m)}}{dt} = 1 \\ \frac{dN^{(m)}}{dt} = - \left[\frac{N^{(m)}}{V} \right] q \quad m = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{idade}} \\ \frac{dM_V}{dt} = F_{Ve} - F_{Vs} + \sum_{m=1}^{NF} R_{\text{vap}}^{(m)} N^{(m)} \\ \left(M_V C_{Pv} + M_{\text{pol}} C_{\text{Ppol}} \right) \frac{dT}{dt} = F_{Ve} C_{Pv} T_e - F_{Vs} C_{Pv} T - q \rho_P C_{\text{Ppol}} T - \\ \Delta H_{\text{vap}} \sum_{m=1}^{NF} R_{\text{vap}}^{(m)} N^{(m)} + UA (T_c - T) \end{array} \right. \quad (3.44)$$

O sistema é resolvido juntamente com as equações constitutivas apresentadas no decorrer deste capítulo (Lei de Henry, taxa de evaporação, Lei dos gases ideais, vazão mássica para escoamentos estrangulados, dentre outras).

Além disso, as condições iniciais são:

$$C_i^{(m)}(r, 0) = C_{\text{inicial}} \quad (3.45)$$

$$\tau^{(m)}(0) = \tau_{\text{inicial}}^{(m)} \quad (3.46)$$

$$N^{(m)}(0) = N_{\text{inicial}}^{(m)} \quad (3.47)$$

$$M_V(0) = M_{V\text{inicial}} \quad (3.48)$$

$$T(0) = T_{\text{inicial}} \quad (3.49)$$

em que C_{inicial} designa a concentração no tempo $t = 0$, $\tau_{\text{inicial}}^{(m)}$ é a distribuição de idades para cada família m no tempo $t = 0$, $N_{\text{inicial}}^{(m)}$ é a distribuição do número de partículas por cada família no tempo $t = 0$, $M_{V\text{inicial}}$ é a massa de monômero na fase vapor no tempo $t = 0$ e T_{inicial} é a temperatura do sistema no tempo $t = 0$.

Para a distribuição inicial do número de partículas por cada família de idade m , foi atribuída a seguinte relação uniforme:

$$N_{\text{inicial}}^{(m)} = \frac{N_T}{NF} \quad (3.50)$$

em que N_T representa o número total de partículas inicialmente no secador, sendo calculado por:

$$N_T = \frac{V_0}{V_{\text{partícula}}} \quad (3.51)$$

em que V_0 representa o volume inicial ocupado pelas partículas sólidas de PP. Essa representação pode ser relaxada mas é muito conveniente para inicialização do código numérico, permitindo uma distribuição conveniente das famílias ao longo da coordenada idade das partículas.

Vale ressaltar também que o volume livre no secador é computado a cada instante:

$$V = V_{\text{secador}} - V_{\text{sólidos}} \quad (3.52)$$

em que V_{secador} designa o volume total do equipamento e $V_{\text{sólidos}}$ é o volume de partículas sólidas de PP em um certo instante, segundo:

$$V_{\text{sólidos}} = \sum_{m=1}^{NF} N^{(m)} V_{\text{partícula}} \quad (3.53)$$

Já a distribuição inicial de idades por cada família $m = 1, 2, \dots, N_{\text{idade}}$ foi computada como:

$$\tau_{\text{inicial}}^{(m)} = \theta_{\text{crítico}} \frac{m-1}{N_{\text{idade}}} \quad (3.54)$$

sendo o valor de $\theta_{\text{crítico}}$ definido anteriormente pela seguinte heurística:

$$\theta_{\text{crítico}} = 3\bar{\theta}_R \quad (3.55)$$

em que $\bar{\theta}_R$ representa o tempo de residência médio das partículas no secador, podendo ser aproximado por:

$$\bar{\theta}_R = \frac{V_{\text{secador}}}{q} \quad (3.56)$$

Para a resolução numérica do sistema de EADs formulado, utilizou-se a técnica de integração implícita BDF (*Backward Differentiation Formula*) acessível na rotina DASSL (PETZOLD, 1982) em linguagem FORTRAN, com tolerâncias absoluta e relativa de 1×10^{-6} .

O algoritmo usado pelo código DASSL é uma extensão do método de Gear para resolução de sistemas de EADs rígidos. Sistemas rígidos são aqueles que contêm variáveis com comportamentos transientes bastante distintos, obrigando o usuário a utilizar passos de integração muito pequenos para obter soluções suaves no intervalo em estudo. Nestes sistemas, ao menos um autovalor da matriz jacobiana tem valor absoluto muito maior do que os demais (PINTO e LAGE, 2001). O código aproxima a derivada temporal usando uma técnica de BDF de ordem variável (de 1ª a 5ª) e passos múltiplos, obtidos a partir de interpolações polinomiais, para garantir a convergência rápida e a estabilidade (PETZOLD, 1982).

As simulações foram realizadas a partir da implementação do código em linguagem FORTRAN em computador pessoal, com a seguinte configuração: INTEL Inside Core™i5, 8 GB de memória RAM, 120 GB de armazenamento tipo SSD.

3.5 Modelo para o secador tanque agitado considerando diferentes tamanhos de partículas (MS2)

A fim de retratar o processo industrial de secagem com maior fidelidade, introduziu-se no modelo uma segunda coordenada interna: o tamanho das partículas. Dessa forma, obtém-se um balanço populacional bidimensional, em que o número de partículas em um certo instante depende da idade e do tamanho das mesmas. Além disso, com esta consideração, a concentração de monômero nas partículas de PP em um certo momento passa a variar com a posição radial, a idade da família na qual as partículas se encontram e o tamanho das mesmas.

Dessa forma, discretizaram-se as partículas em um maior número de famílias, sendo que estas estão agora relacionadas também ao tamanho: $n = 1, 2, 3 \dots N_{tamanho}$, em que n representa uma família de partículas de determinado tamanho e $N_{tamanho}$ é o número total de famílias consideradas.

Um pseudocódigo é apresentado na Figura 3.6 para ilustrar a implementação do tamanho das partículas no algoritmo desenvolvido para o MS2, em que a notação pareada (m,n) designa a família m de idade e n de tamanho, para cada qual o sistema de EADs deve ser resolvido.

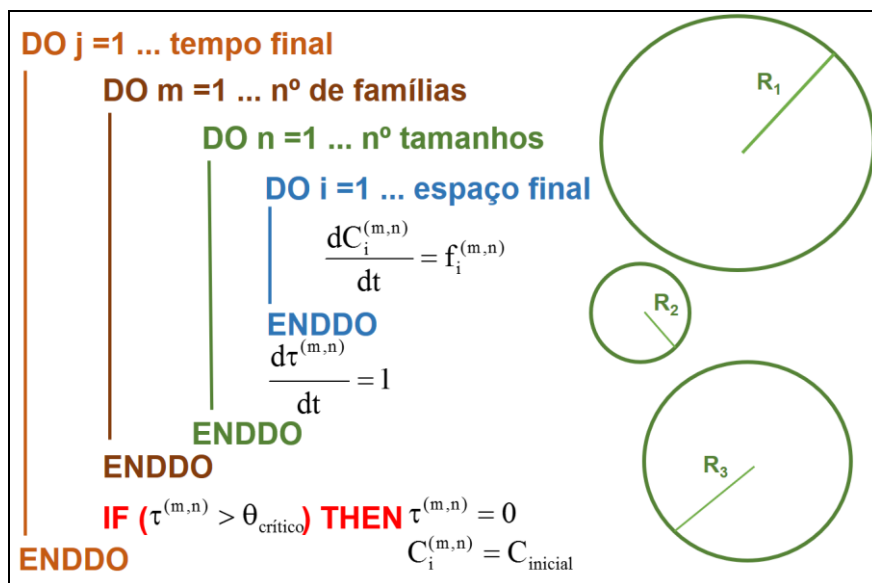


Figura 3.6 – Pseudocódigo representando o algoritmo do modelo MS2.

Dependendo da discretização do domínio na coordenada externa espaço (r) e nas coordenadas internas idade (τ) e tamanho (R), o número de EADs no sistema a ser resolvido varia de acordo com:

$$NEQ = \left[(N_{\text{espaço}} + 1) + 1 \right] \cdot N_{\text{idade}} \cdot N_{\text{tamanho}} + N_{\text{idade}} \cdot N_{\text{tamanho}} + 1 + 1 \quad (3.57)$$

Logo, o sistema de EADs retratado na Equação (3.44) pode ser rescrito como:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_0^{(m,n)} - C_1^{(m,n)} = 0 \quad i = 0 \\ \frac{\partial C_i^{(m,n)}}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{C_{i+1}^{(m,n)} - 2C_i^{(m,n)} + C_{i-1}^{(m,n)}}{(\Delta r_n)^2} + \frac{2}{i \cdot \Delta r_n} \frac{C_{i+1}^{(m,n)} - C_{i-1}^{(m,n)}}{2\Delta r_n} \right) \quad i = 1, 2, \dots, N_{\text{espaço}} - 1 \\ -C_{N-1}^{(m,n)} + C_N^{(m,n)} (1 + \mu_n) = \mu_n C_{\text{eq}} \quad i = N_{\text{espaço}} \\ \frac{d\tau^{(m,n)}}{dt} = 1 \\ \frac{dN^{(m,n)}}{dt} = - \left[\frac{N^{(m,n)}}{V} \right] q \quad m = 1, 2, \dots, N_{\text{idade}} \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{tamanho}} \\ \frac{dM_V}{dt} = F_{V_e} - F_{V_s} + \sum_{m=1}^{NF} \sum_{n=1}^{NT} R_{\text{vap}}^{(m,n)} N^{(m,n)} \\ \left(M_V C_{P_v} + M_{\text{pol}} C_{P_{\text{pol}}} \right) \frac{dT}{dt} = F_{V_e} C_{P_v} T_e - F_{V_s} C_{P_v} T - q \rho_p C_{P_{\text{pol}}} T - \\ \Delta H_{\text{vap}} \sum_{m=1}^{NF} \sum_{n=1}^{NT} R_{\text{vap}}^{(m,n)} N^{(m,n)} + UA (T_c - T) \end{array} \right. \quad (3.58)$$

em que NT representa o número total de famílias de tamanho. Para as equações constitutivas do modelo, como a taxa de evaporação:

$$R_{\text{vap}}^{(m,n)} = MM_{\text{monômero}} 4\pi R_n^2 \cdot K \left(C_s^{(m,n)} - C_{\text{eq}} \right) \quad (3.59)$$

Também é relevante salientar que o cálculo do perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador, \bar{C}_{sec} , deve ser computado por meio de:

$$\bar{C}_{\text{sec}} = \frac{\sum_{m=1}^{NF} \sum_{n=1}^{NT} \bar{C}^{(m,n)} N^{(m,n)} R_n^3}{\sum_{m=1}^{NF} \sum_{n=1}^{NT} N^{(m,n)} R_n^3} \quad (3.60)$$

Com essa abordagem, as condições iniciais se alteram para:

$$C_i^{(m,n)}(r, 0) = C_{\text{inicial}} \quad (3.61)$$

$$\tau^{(m,n)}(0) = \tau_{\text{inicial}}^{(m)} \quad (3.62)$$

$$N^{(m,n)}(0) = N_{\text{inicial}}^{(m,n)} \quad (3.63)$$

$$M_V(0) = M_{V\text{inicial}} \quad (3.64)$$

$$T(0) = T_{\text{inicial}} \quad (3.65)$$

A distribuição inicial do número de partículas, $N_{\text{inicial}}^{(m,n)}$ para cada família pareada (m,n) foi atribuída como sendo:

$$N_{\text{inicial}}^{(m,n)} = P_{m,n} \cdot N_T \quad (3.66)$$

em que $P_{m,n}$ é a probabilidade de encontrar uma partícula de família de idade m e de tamanho n , calculada por:

$$P_{m,n} = P_m \cdot P_n \quad (3.67)$$

em que P_m é a probabilidade de encontrar uma partícula da família m de idade e P_n de encontrar uma partícula da família n de tamanho, computadas na forma:

$$P_m = \frac{1}{NF} \quad (3.68)$$

$$P_n = \int_{n_1}^{n_2} e^{-x} dx \quad (3.69)$$

sendo n_1 e n_2 os limites da família n de tamanho e x a variável de integração. Como já explicado a Equação (3.68) é conveniente para representação mais equilibrada do problema numérico, podendo ser relaxada. A Equação (3.69) admite uma distribuição inicial exponencial de tamanho, podendo ser também relaxada.

Para o cálculo do número inicial de partículas no secador, N_T , utilizou-se a seguinte consideração:

$$N_T = \frac{M_0}{\sum_{m=1}^{NF} \sum_{n=1}^{NT} P_{m,n} m_P^{(n)}} \quad (3.70)$$

em que M_0 representa a massa inicial de partículas sólidas de PP no secador, podendo ser calculada por:

$$M_0 = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_P \cdot V_0 \quad (3.71)$$

e $m_p^{(n)}$ a massa de uma partícula de PP da família n de tamanho computada conforme Equação (3.41).

Substituindo as Equações (3.67) e (3.68) na Equação (3.70), pode-se escrever:

$$N_T = \frac{M_0}{\sum_{n=1}^{NT} P_n m_p^{(n)}} \quad (3.72)$$

3.6 Parâmetros da simulação

Todos os valores (ou expressões) dos parâmetros necessários para a realização das simulações estão mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Valores/expressões dos parâmetros do modelo

Parâmetro	Unidade	Referência
$D_m = 6,9 \times 10^{-4}$	cm ² / s	(MERQUIOR <i>et al.</i> , 2003)
$\varepsilon = 0,15$	-	(OSTROVSKII, 2014)
$h = 4$	-	(OSTROVSKII, 2014)
$\psi = 0,1$	-	(OSTROVSKII, 2014)
$C_{\text{inicial}} = 4,5$	mol / L	admitindo 20% de monômero na partícula de PP (MUJUMDAR, 2015)
$K = 0,450$	cm / s	calculado a seguir
$R = 500$	μm	para o modelo MS1 (MERQUIOR, 2003)

Tabela 3.2 – Valores/expressões dos parâmetros do modelo (continuação)

Parâmetro	Unidade	Referência
$H = 20$	-	admitindo que a concentração de monômero na interface equivale a 5% da concentração do meio gasoso
$q = 40$	m^3 / h	estimativa a partir de dados industriais
$\rho_P = 900$	kg / m^3	(MALPASS e BAND, 2012)
$F_{V_e} = 150$	kg / h	estimativa a partir de dados industriais
$MM_{\text{monômero}} = 42$	g / mol	(MALPASS e BAND, 2012)
$\mu_{\text{mon}} = 8,7 \times 10^{-6}$	$Pa \cdot s$	(PERRY <i>et al.</i> , 1997)
$\rho_{\text{mon}} = 1,77$	kg / m^3	(MATHESON, 2014)
$g = 9,81$	m / s^2	(PERRY <i>et al.</i> , 1997)
$R_{cte} = 8,3145$	$J / mol \cdot K$	(FOGLER, 2009)
$\gamma = 1,14$	-	(ISA, 2007)
$C_o = 1$	-	(CROWL e LOUVAR, 2011)
$A_v = 1,3$	cm^2	(CROWL e LOUVAR, 2011)
$C_{Pv} = 43390 + 152000 \cdot \left(\frac{1425}{T} / \sinh \left(\frac{1425}{T} \right) \right)^2 + 78600 \cdot \left(\frac{623,9}{T} / \cosh \left(\frac{623,9}{T} \right) \right)^2$	$J / mol \cdot K$	(PERRY <i>et al.</i> , 1997)
$C_{Ppol} = 1800$	$J / kg \cdot K$	(HENS, 2016)
$\Delta H_{vap} = 24031$	J / mol	(PERRY <i>et al.</i> , 1997)
$T_c = 110$	$^{\circ}C$	estimativa a partir de dados industriais
$T_e = 65$	$^{\circ}C$	estimativa a partir de dados industriais

Tabela 3.2 – Valores/expressões dos parâmetros do modelo (continuação)

Parâmetro	Unidade	Referência
$UA = 320$	$\text{kW / }^\circ\text{C}$	(FOGLER, 2009)
$V_0 = 5$	m^3	estimativa a partir de dados industriais
$V_{\text{secador}} = 20$	m^3	estimativa a partir de dados industriais
$M_{\text{inicial}} = 0,1$	kg	estimativa a partir de dados industriais
$T_{\text{inicial}} = 70$	$^\circ\text{C}$	estimativa a partir de dados industriais
$C_{\text{eq}} = 0,0025$	mol/L	para o modelo MP1, admitindo umidade final de 0,01% (MUJUMDAR, 2015)
$\bar{\theta}_R = 30$	min	estimativa a partir de dados industriais
$\theta_{\text{crítico}} = 15$	min	para os modelos MP1 e MP2
$\theta_{\text{crítico}} = 90$	min	para os modelos MS1 e MS2, calculado a partir da Equação (3.55)

Vale ressaltar também que o coeficiente global de transferência de massa convectiva, K , pode ser obtido a partir da seguinte correlação empírica de Frössling, muito utilizada em sistemas de secagem (WELTY *et al.*, 2008):

$$\text{Sh} = 2 + 0,552 \cdot \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (3.73)$$

em que Sh , Re e Sc representam os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente, que para uma partícula esférica de diâmetro d_p são dados por:

$$\text{Sh} = \frac{K \cdot d_p}{D_m} \quad (3.74)$$

$$Re = \frac{d_p v_o \rho_{mon}}{\mu_{mon}} \quad (3.75)$$

$$Sc = \frac{\mu_{mon}}{\rho_{mon} D_m} \quad (3.76)$$

em que μ_{mon} designa a viscosidade dinâmica do vapor de monômero, ρ_{mon} é a massa específica do vapor de monômero e v_o é a velocidade terminal da partícula esférica, computada como:

$$v_o = \sqrt{\frac{4d_p (\rho_p - \rho_{mon}) g}{3C_D \rho_{mon}}} \quad (3.77)$$

em que g é a aceleração da gravidade e C_D é o coeficiente de arraste, que é função do número de Reynolds e obtido iterativamente por meio do gráfico C_D versus Re (WELTY *et al.*, 2008).

Para um intervalo de partículas entre 100 μm e 1000 μm , obteve-se uma faixa de valores para o coeficiente de transferência de massa convectiva entre 0,380 e 0,530 cm/s, utilizando-se nas simulações o valor médio encontrado de 0,450 cm/s.

3.7 Considerações finais

Neste capítulo, foi feito o desenvolvimento do modelo proposto para descrever o processo industrial de secagem de partículas de PP da unidade em estudo. Primeiramente, apresentou-se o modelo para a secagem de uma única partícula de PP (MP1). Em seguida, fez-se a consideração de que as partículas eram discretizadas em famílias com diferentes idades dentro do equipamento, sendo retiradas à medida que uma dessas famílias atingisse um certo valor de tempo crítico, $\theta_{crítico}$ (MP2). Depois, foi possível desenvolver o modelo para o secador (MS1) com a formulação de balanços populacional, de massa e de energia acoplados com os modelos anteriormente desenvolvidos para uma partícula. Para incrementar o modelo do equipamento, consideraram-se também os diferentes tamanhos entre as partículas (MS2). Também foram apresentadas as técnicas numéricas para a resolução dos sistemas de EADs obtidos e os valores dos parâmetros do modelo. No

capítulo seguinte, são mostrados os resultados obtidos a partir das simulações conduzidas para a avaliação do modelo.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, apresentam-se os resultados alusivos às simulações realizadas para os modelos MP1, MP2, MS1 e MS2, assim como avaliações de desempenho e discussão. Também são mostradas análises referentes a variações de certos parâmetros do modelo. Finalmente, uma conjectura é feita para o desempenho do secador industrial.

4.1 Resultados para o Modelo MP1

Nesta subcapítulo, é apresentado um teste de convergência de malha para o modelo de secagem da partícula (MP1) com o intuito de escolher o grau da discretização utilizado nos resultados das simulações. Também foi realizado a comparação da solução numérica com a analítica do modelo.

4.1.1 Convergência da malha

Com o intuito de minimizar os erros de truncamento, de arredondamento e herdado, um teste de convergência de malha foi executado. Esses erros acontecem devido ao truncamento das expressões das derivadas que foram aproximadas por diferenças finitas, à incapacidade dos computadores em retratar os números reais com precisão infinita e ao acúmulo do erro local na integração de problemas de valor inicial, respectivamente (PINTO e LAGE, 2001).

O teste consistiu no fato de que, quanto menores são os tamanhos dos segmentos de discretização do domínio, menores são os erros de truncamento. Entretanto, o número de pontos de discretização está diretamente vinculado ao número de EADs do sistema a ser integrado, podendo causar um aumento no valor do erro herdado e no tempo

computacional necessário para a simulação. Desse modo, a convergência da malha foi analisada.

No modelo MP1, apenas uma variável foi discretizada: a coordenada espacial (r). Dessa forma, foi verificado o erro relativo entre uma malha teste e uma malha de referência com 300 pontos de discretização, e_{malha} :

$$e_{\text{malha}} = \left| \frac{C_{r=0}^{(N_{\text{espaço}})}(t_{\text{final}}) - C_{r=0}^{(300)}(t_{\text{final}})}{C_{r=0}^{(300)}(t_{\text{final}})} \right| \times 100\% \quad (4.1)$$

em que $C_{r=0}^{(300)}(t_{\text{final}})$ representa a concentração de monômero no centro da partícula no tempo final de simulação (45 min) utilizando a malha de referência, e $C_{r=0}^{(N_{\text{espaço}})}(t_{\text{final}})$ fazendo o uso de uma malha com $N_{\text{espaço}} = 30, 50, 100, 200$ e 300 pontos de discretização.

Os resultados deste teste se encontram na Tabela 4.1. Percebeu-se que a malha com $N_{\text{espaço}} = 100$ pontos apresentou o melhor custo-benefício em relação ao erro relativo e esforço computacional, tendo sido a escolhida para as conduções das simulações.

Tabela 4.1 – Teste de convergência de malha para o modelo MP1

Modelo	$N_{\text{espaço}}$	Nº de EADs no sistema	e_{malha}	Tempo computacional
MP1	30	31	18,324%	0,359 s
	50	51	9,239%	0,594 s
	100	101	3,334%	1,562 s
	200	201	0,770%	4,828 s
	300	301	0	9,844 s

A Figura 4.1 ilustra o perfil temporal da concentração de monômero no centro da partícula para diferentes graus de discretização utilizados no teste de convergência para um valor de raio $R = 500 \mu\text{m}$. Observa-se que o número de pontos utilizados no teste não influencia de maneira significativa o comportamento da solução, em que se percebe a sobreposição dos perfis temporais de $C_{r=0}$.

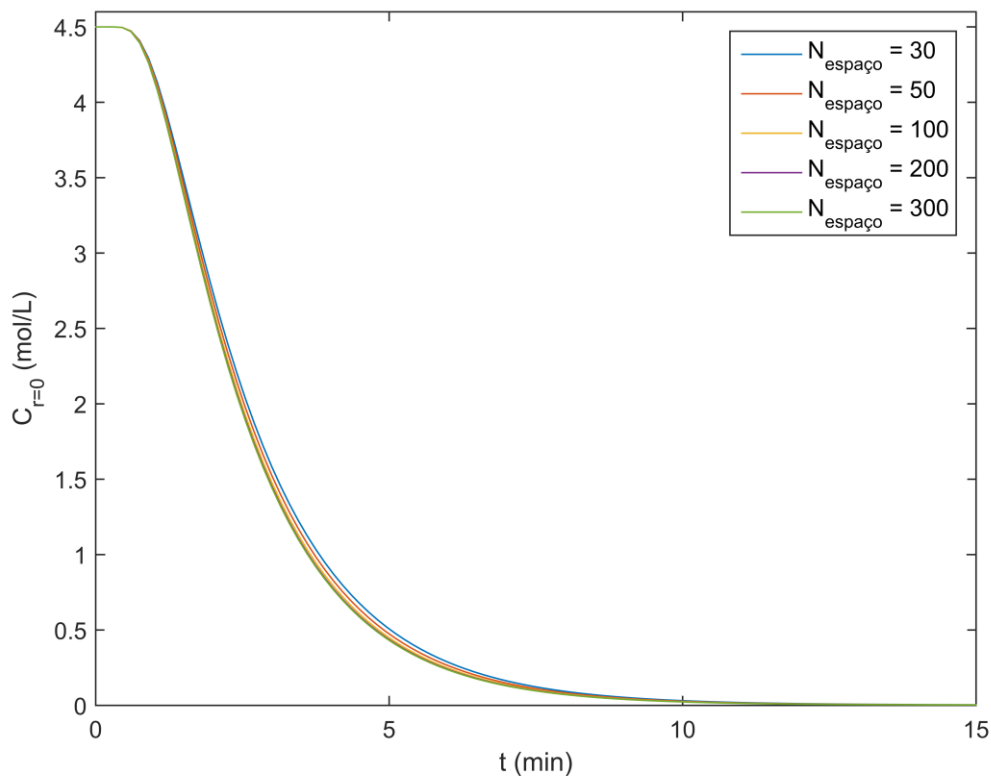


Figura 4.1 – Perfil da concentração de monômero no centro da partícula proveniente da resolução numérica do modelo MP1 para diferentes valores de $N_{\text{espaço}}$ e $R = 500 \mu\text{m}$.

4.1.2 Simulações do Modelo MP1

A resolução do sistema de EADs da Equação (3.20), que descreve o modelo para a secagem de uma única partícula de raio $R = 500 \mu\text{m}$, com $N_{\text{espaço}} = 100$ pontos de discretização, resultou no perfil de concentração da Figura 4.2. Percebe-se o decaimento da concentração de monômero com o tempo e com o espaço para o valor estacionário de C_{eq} , arbitrado como sendo constante e igual a $0,0025 \text{ mol/L}$. Vale ressaltar que o tempo de secagem da partícula de PP é de aproximadamente 10 minutos, visto que a concentração de monômero na partícula atinge seu valor de saturação.

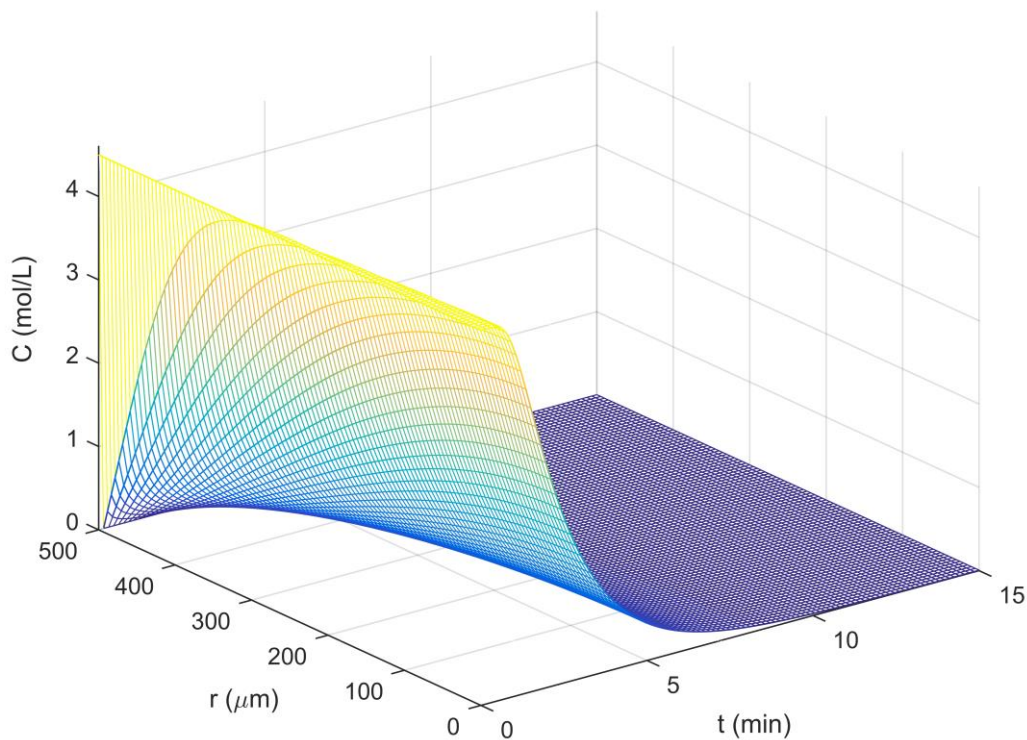


Figura 4.2 – Gráfico da concentração de monômero em função das coordenadas espaço e tempo proveniente da resolução do modelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).

Para uma análise mais detalhada da dinâmica do processo de secagem, a Figura 4.3 e a Figura 4.4 apresentam cortes do gráfico tridimensional no plano C-t para vários valores da coordenada espaço r e no plano C-r para diversos instantes de tempo, respectivamente. Deles, infere-se que a região mais próxima da superfície da partícula esférica de PP tende a secar mais rapidamente do que o interior da partícula, visto que o caminho de difusão percorrido pelo monômero líquido é menor nesse caso. Na superfície da partícula ($r = R = 500 \mu\text{m}$), observa-se a queda brusca de concentração para o valor de C_{eq} por quase não existir difusão neste local, mas apenas evaporação do monômero. Também se ratifica que, com o decorrer do tempo, todos os pontos na partícula tendem à concentração de estado estacionário, C_{eq} .

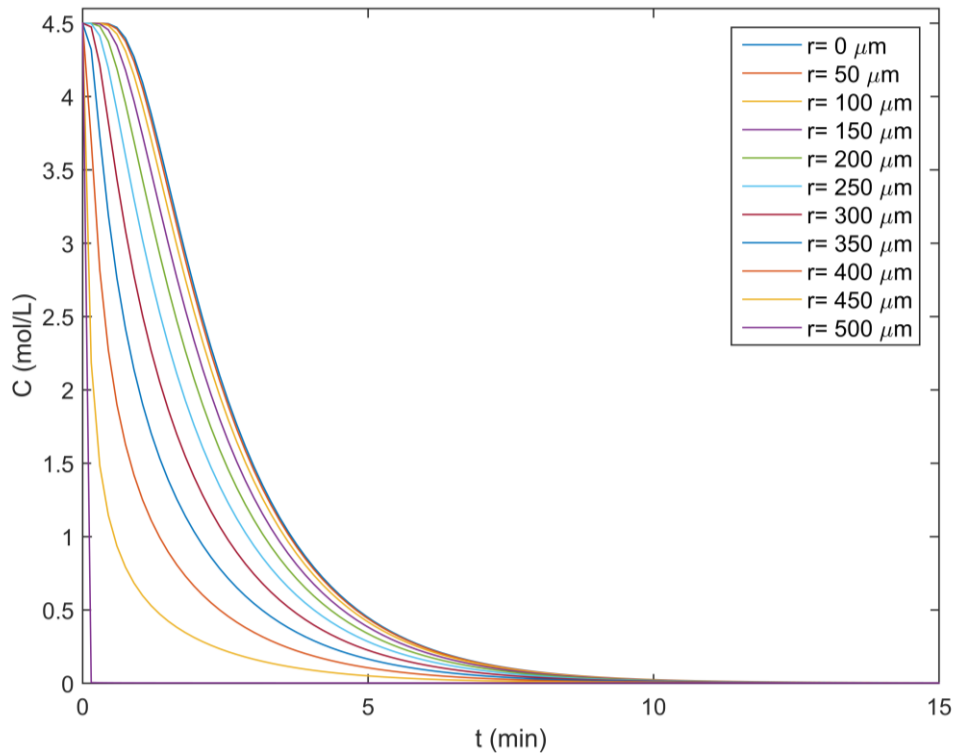


Figura 4.3 – Gráfico da concentração de monômero em função do tempo para vários valores da coordenada espacial r , calculado pelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).

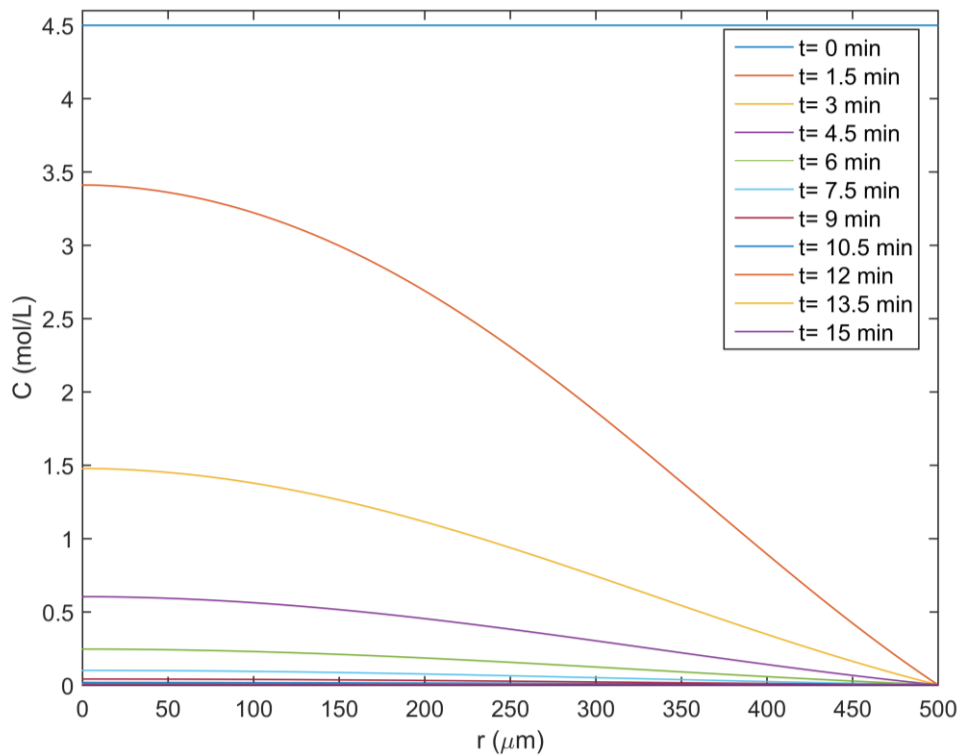


Figura 4.4 – Gráfico da concentração de monômero em função do espaço para vários valores da coordenada tempo t , calculado pelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).

Como a partícula é pequena ($< 1\text{mm}$), é mais conveniente retratar a concentração média dentro da partícula, \bar{C} , conforme mostra a Equação (3.8), do que a distribuição de concentrações em seu interior. Desse modo, concebeu-se o gráfico da Figura 4.5, apresentando as mesmas características supracitadas para a secagem da partícula de PP, entretanto de uma maneira mais sucinta.

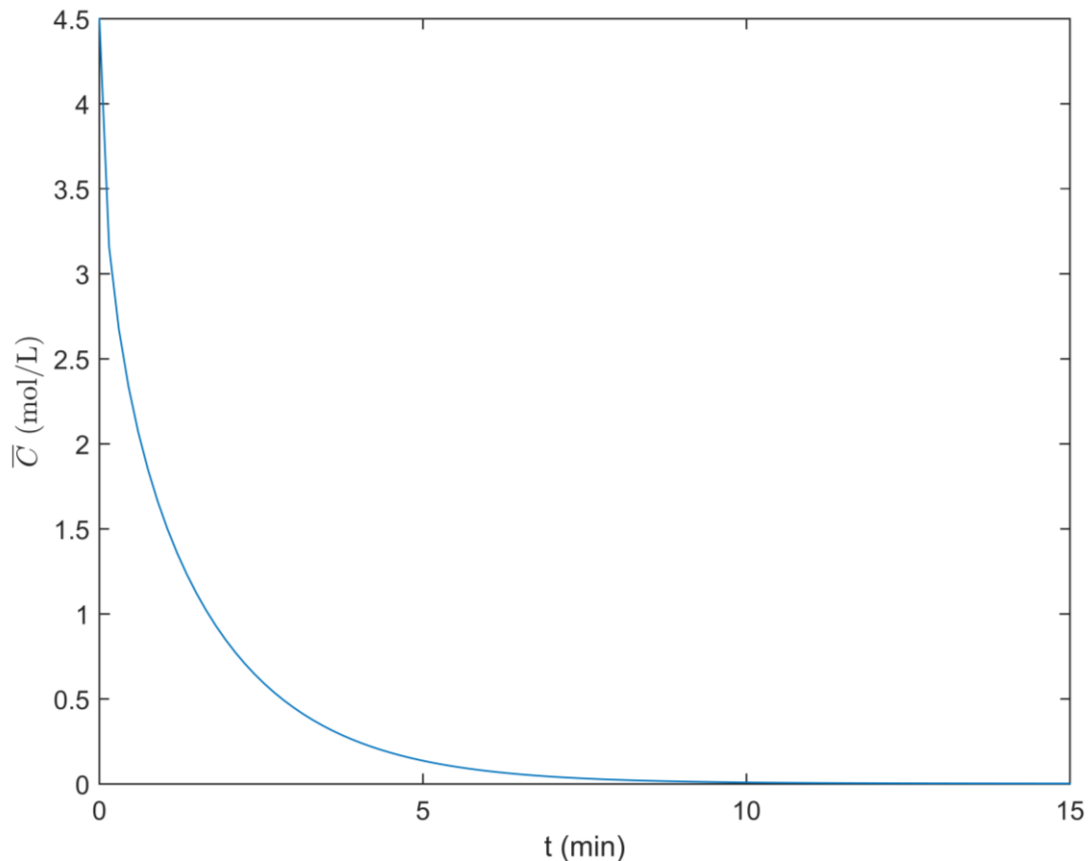


Figura 4.5 – Gráfico da concentração média de monômero no interior da partícula de PP, calculado pelo modelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).

Comparou-se também a solução numérica obtida com a solução analítica representada na Equação (3.9), por meio do erro absoluto, e_a :

$$e_a = |C_{\text{numérica}} - C_{\text{analítica}}| \quad (4.2)$$

em que $C_{\text{numérica}}$ representa a concentração da partícula num ponto (r,t) obtida via solução numérica e $C_{\text{analítica}}$ representa a concentração da partícula num ponto (r,t) obtida por meio da solução analítica. A Figura 4.6 ilustra o perfil do erro absoluto em função das coordenadas r e t , mostrando uma boa concordância entre as duas soluções. Em algumas

regiões do domínio, percebe-se que o erro absoluto atinge em torno de 0,05 mol/L, principalmente nos pontos mais próximos do centro da partícula, que pode ser considerado aceitável. Este fato pode ser devido à descontinuidade existente na expressão da solução analítica em $r = 0 \mu\text{m}$ ou a erros de aproximação nas diferenças finitas centrais utilizadas para estes pontos, sendo interessante o uso de outras fórmulas de aproximação (para frente, para trás, truncamentos em termos de maior ordem, etc.).

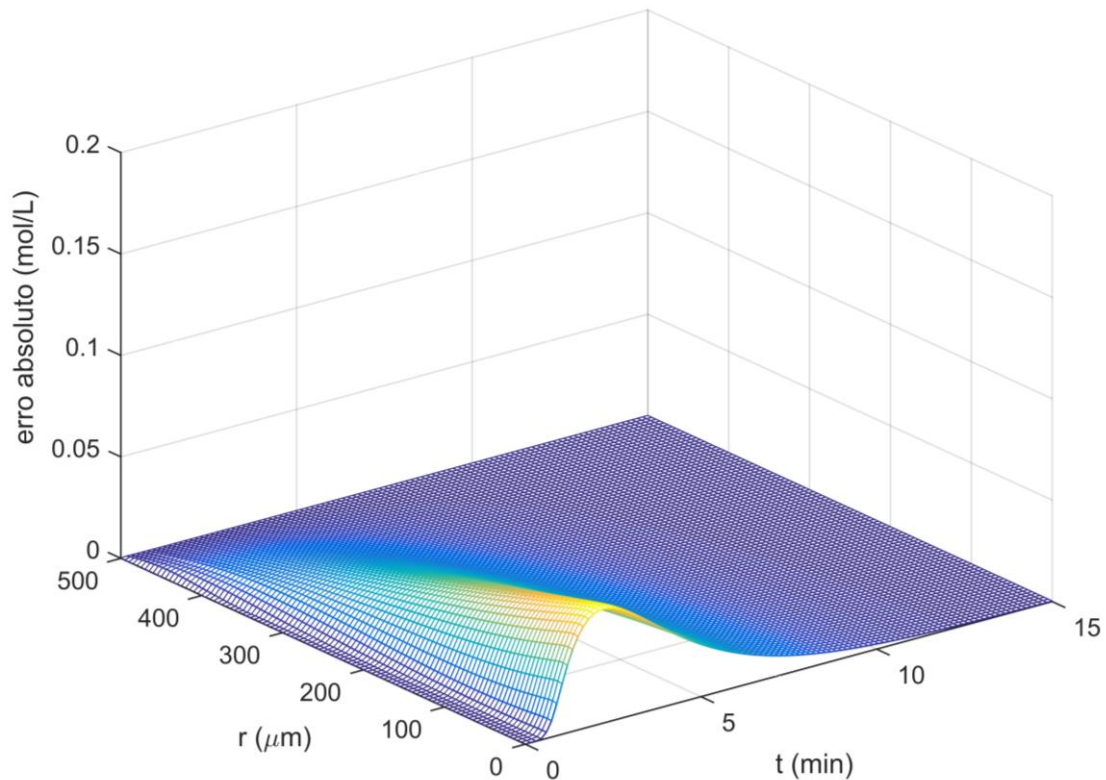


Figura 4.6 – Gráfico do erro absoluto da solução numérica em relação à solução analítica, calculado pelo modelo MP1 ($R = 500 \mu\text{m}$ e $N_{\text{espaço}} = 100$).

Outro ponto importante a ser mencionado nas simulações do modelo MP1 é a influência do tamanho da partícula na velocidade de secagem. Na Figura 4.7, foram plotados perfis temporais da concentração média de monômero para diferentes tamanhos de partícula. Percebe-se que quanto maior é a partícula, mais prolongado é o processo de secagem, visto que o tempo para o transporte interno do monômero é diretamente proporcional ao quadrado do raio da partícula (VERGNAUD, 1992).

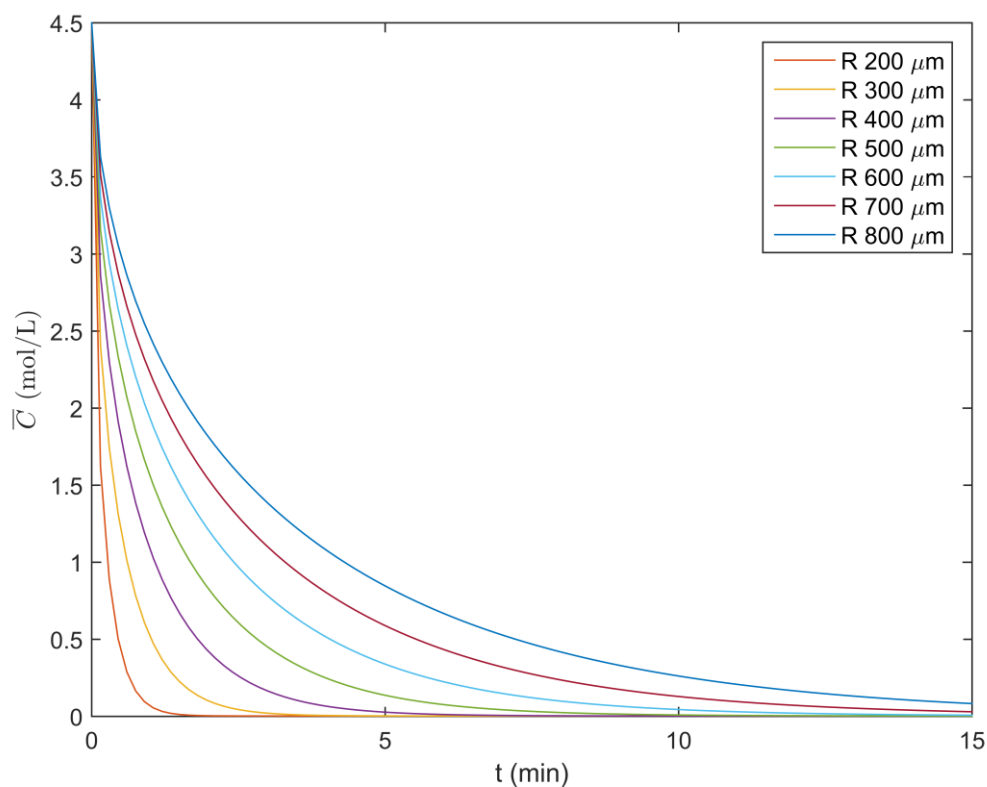


Figura 4.7 – Perfis temporais da concentração média de monômero na partícula de PP para diferentes tamanhos, calculados pelo modelo MP1 ($N_{\text{espaço}} = 100$).

Do exposto nesta seção, conclui-se que o modelo proposto para descrever a secagem da partícula de PP (MP1) funciona adequadamente.

4.2 Resultados para o Modelo MP2

A seguir, são mostrados os resultados obtidos por meio da abordagem da discretização das partículas de PP em cinco famílias de idade ($N_{\text{idade}} = 5$), sendo retiradas à medida que se atinge o valor $\theta_{\text{crítico}}$. Primeiramente, é retratado o caso em que todas as famílias de partículas possuem a mesma idade inicial. Em seguida, o caso em que existe uma distribuição inicial de idades.

4.2.1 Famílias de partículas com idades iniciais iguais

Neste caso, considerou-se que inicialmente todas as cinco famílias possuíam a mesma idade, de acordo com:

$$\tau_{\text{inicial}}^{(m)} = 0 \quad (4.3)$$

para $m = 1, 2, 3, 4$ e 5 .

Além disso, estipulou-se um valor de $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min para um tempo total de simulação de 45 min. Pelo gráfico obtido na Figura 4.8, percebe-se que as idades de todas as famílias (todas iguais em azul) variam com a mesma taxa do tempo cronológico até atingirem o valor de $\theta_{\text{crítico}}$, quando as partículas secas das famílias são retiradas e novas partículas úmidas são repostas no sistema, recomeçando a contagem das idades novamente de zero. A Figura 4.9 mostra o perfil tempo-espacial da concentração de monômero nas partículas de diferentes das famílias e a Figura 4.10 ilustra o perfil temporal da concentração média das partículas, confirmando a adequada execução do algoritmo da Figura 3.4.

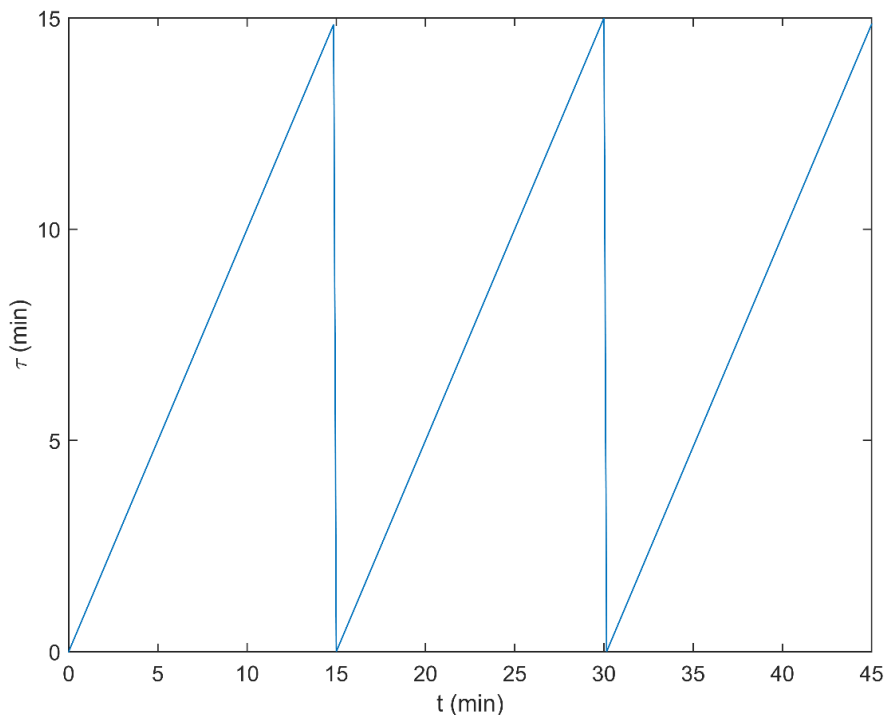


Figura 4.8 – Perfil temporal das idades das famílias, calculado pelo modelo MP2

($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min, $R = 500$ μm).

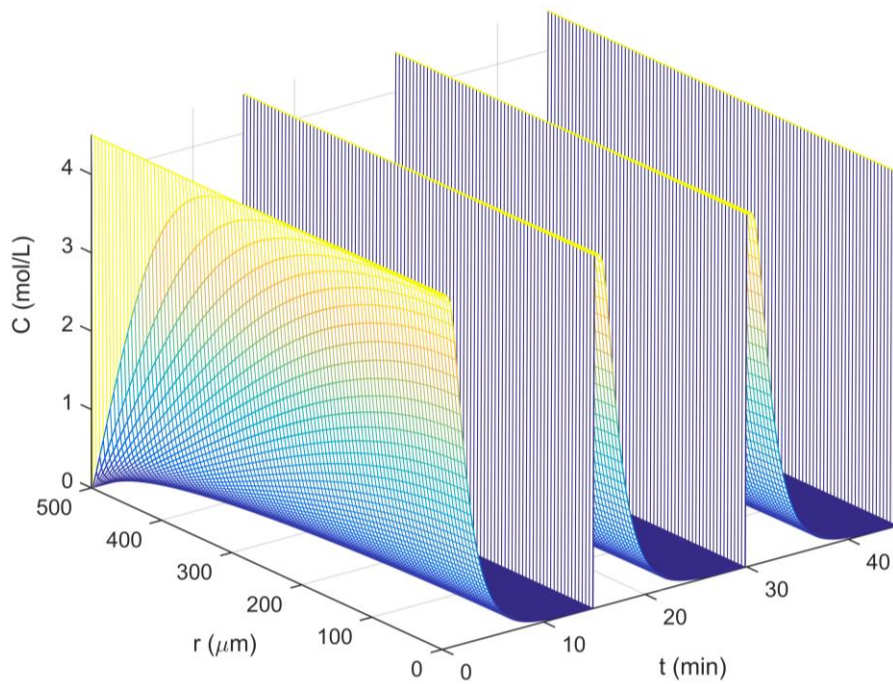


Figura 4.9 – Gráfico da concentração de monômero em função do tempo e do espaço para famílias de partículas inicialmente com a mesma idade, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min e $R = 500$ μm).

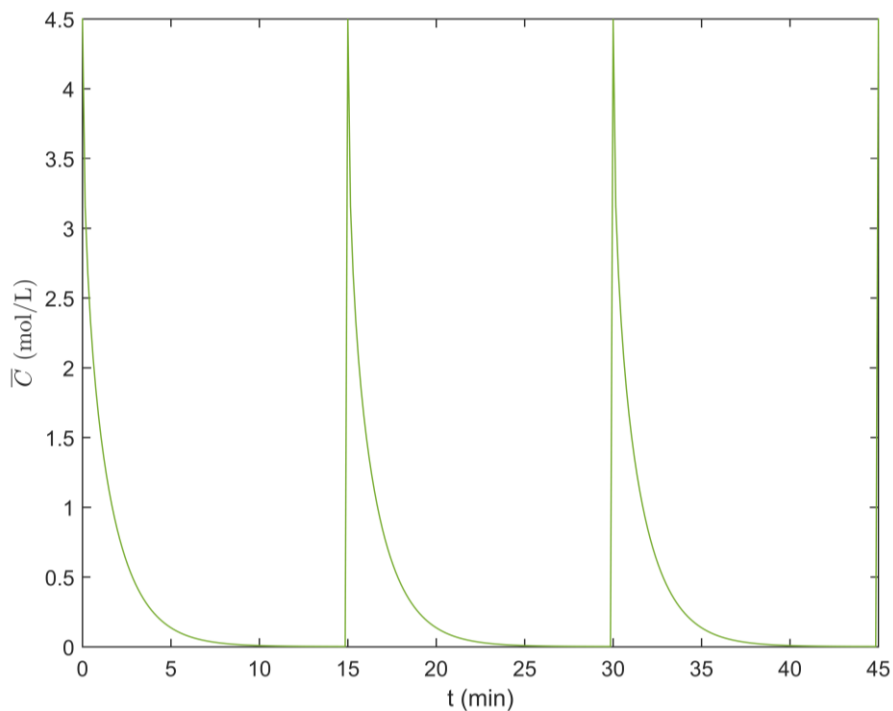


Figura 4.10 – Perfil temporal da concentração média de monômero no caso de famílias de partículas inicialmente com a mesma idade, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min e $R = 500$ μm).

4.2.2 Famílias de partículas com idades iniciais diferentes

Para esta condição, utilizou-se a Equação (3.54) para a distribuição inicial das idades das cinco famílias de partículas consideradas, conforme exposto no gráfico da Figura 4.11. A forma desta distribuição se deve ao fato de considerar as defasagens de idades entre as famílias de partículas, com o intuito de conceber no secador partículas de PP com diferentes concentrações de monômero em um certo instante.

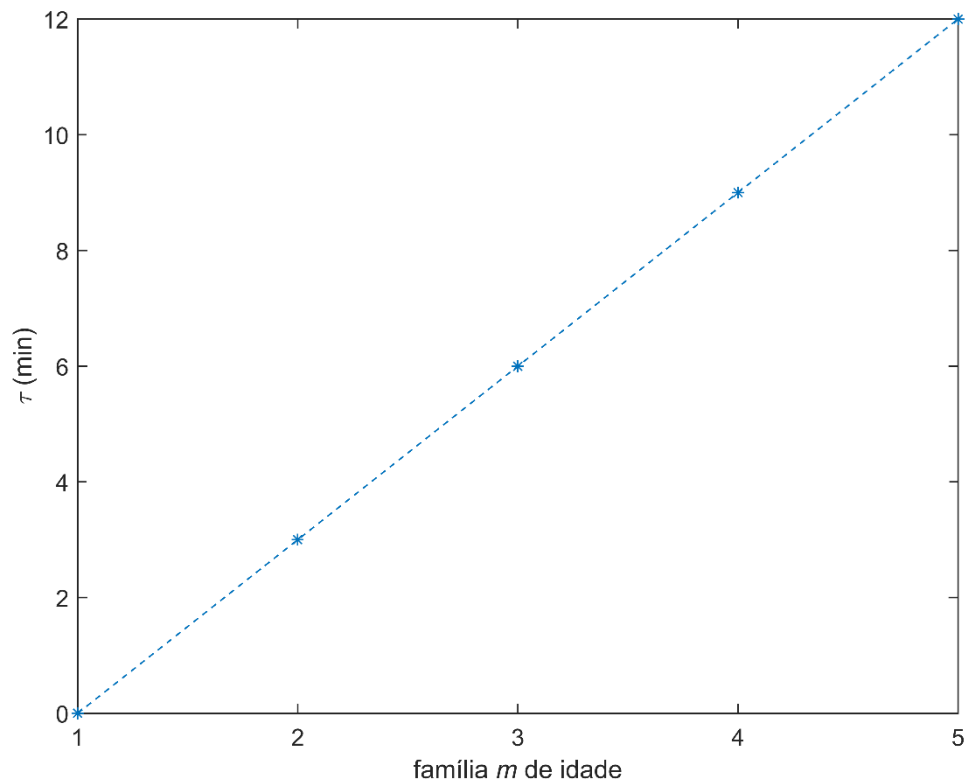


Figura 4.11 – Distribuição inicial de idades para cada família m de partículas para o MP2.

Diferentemente do caso anterior, cada família m está defasada das outras, e os gráficos das Figura 4.12 e Figura 4.13 mostram este comportamento por meio dos perfis temporais da idade e da concentração média das partículas de cada uma das famílias, respectivamente. Ao atingir o valor $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min, cada família tem sua idade “zerada”, expressando a remoção de partículas de PP secas e a reposição de novas partículas “inchadas” em monômero. Conclui-se que o sistema de famílias implementado funciona de maneira apropriada.

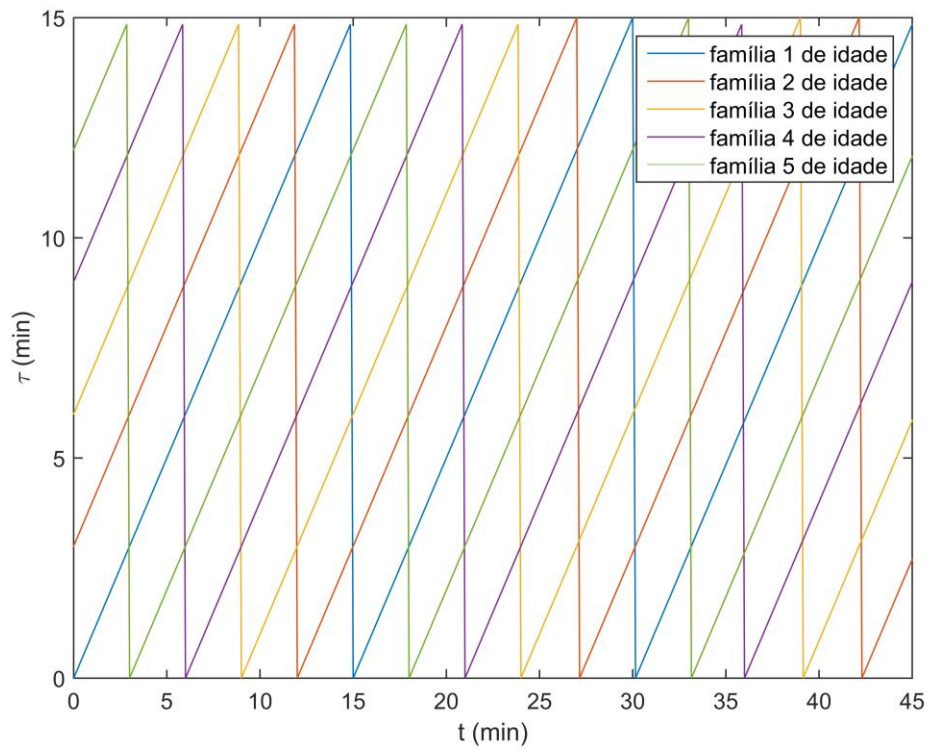


Figura 4.12 – Perfil temporal das idades de cada família m , calculado com o modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min e $R = 500$ μm).

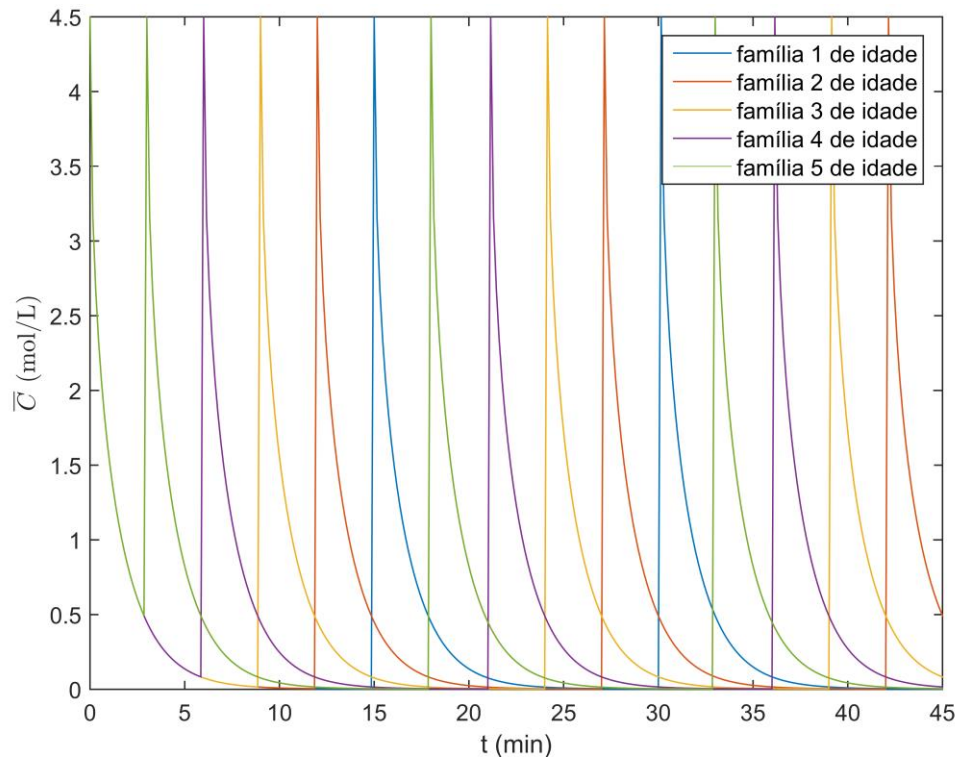


Figura 4.13 – Perfil temporal das concentrações médias de cada família m de idade, calculado pelo modelo MP2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 15$ min e $R = 500$ μm).

4.3 Resultados para o Modelo MS1

Nesta seção, são apresentados os resultados referentes às simulações do modelo para o secador tanque agitado (MS1), tendo sido utilizados os valores dos parâmetros da Tabela 3.2. Um teste de convergência de malha foi realizado para o modelo, assim como foi feita a análise da influência da constante de transferência de massa convectiva e da difusividade molecular sobre o comportamento do sistema.

4.3.1 Convergência da malha

Para o teste de convergência de malha do modelo MS1, utilizou-se o valor ótimo de $N_{\text{espaço}}$ do modelo MP1, variando a malha de discretização das famílias de idade, N_{idade} , de acordo com:

$$e_{\text{malha}} = \left| \frac{M_V^{(N_{\text{idade}})}(t_{\text{final}}) - M_V^{(50)}(t_{\text{final}})}{M_V^{(50)}(t_{\text{final}})} \right| \times 100\% \quad (4.4)$$

em que $M_V^{(50)}(t_{\text{final}})$ designa a massa de vapor de monômero no secador no instante final da simulação (360 min) para a malha de referência $N_{\text{idade}} = 50$, e $M_V^{(N_{\text{idade}})}(t_{\text{final}})$ a mesma massa sendo que para o domínio discretizado em $N_{\text{idade}} = 5, 10, 20$ e 50 famílias.

Os resultados desse teste se encontram na Tabela 4.2. Observou-se que o custo computacional se intensificou bastante devido ao aumento do número de EADs em progressão geométrica com o número de pontos de discretização, por este modelo ser bidimensional. Por isso, apenas quatro testes foram executados, sendo o com $N_{\text{idade}} = 20$, adotado para este estudo, já que o empenho computacional para as discretizações subsequentes não se mostrou conveniente. Este resultado também justifica o uso do Método das Diferenças Finitas para resolução do problema, visto que a dificuldade computacional não reside no modelo da partícula, e sim, no modelo do secador, porque neste último as partículas estão em estágios diferentes de concentrações de monômero, resultando em um problema rígido.

Tabela 4.2 – Teste de convergência de malha para o modelo MS1

Modelo	N_{espaço}	N_{idade}	Nº de EADs no sistema	e_{malha}	Tempo computacional
MS1	100	5	517	53,04%	1,476 min
	100	10	1.032	36,29%	6,891 min
	100	20	2.062	14,26%	33,33 min
	100	50	5.152	0	3,656 h

As Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 ilustram o perfil temporal da massa de vapor de monômero, da pressão no equipamento, da temperatura do sistema e da concentração média de monômero no secador, respectivamente, para cada malha utilizada no teste de convergência do modelo MS1. Nota-se que, à medida que a discretização nas famílias de idade aumenta, as oscilações referentes à retirada de partículas secas e à reposição de novas partículas úmidas são atenuadas. Quanto mais segmentadas são essas famílias, mais imperceptíveis são esses “saltos”, já que a defasagem entre as idades de cada seção torna-se menor.

Em relação aos perfis, percebe-se que a massa de vapor de propeno e a pressão no secador aumentam, à medida que uma família com novas partículas de PP “inchadas” em monômero é introduzida, pois mais propeno líquido está disponível para evaporar no interior das partículas úmidas. A temperatura se mantém a 90°C, decaindo levemente com as discontinuidades referentes à inserção dessas novas partículas molhadas em propeno (mais frias). A concentração média de monômero nas partículas do secador apresenta um comportamento oscilatório similar, diminuindo com a secagem do polímero e aumentando com a reintrodução de partículas úmidas (com maior teor de monômero).

Os resultados obtidos descrevem de maneira apropriada o comportamento do secador apresentando perfis compatíveis com a operação do processo de secagem. Entretanto, o valor final de $\bar{C}_{\text{sec}} \approx 0,05 \text{ mol/L} = 0,23\%$ não atingiu o valor de referência da literatura para a umidade admissível no PP para entrada na extrusora de 500 ppm = 0,05% (MUJUMDAR, 2015).

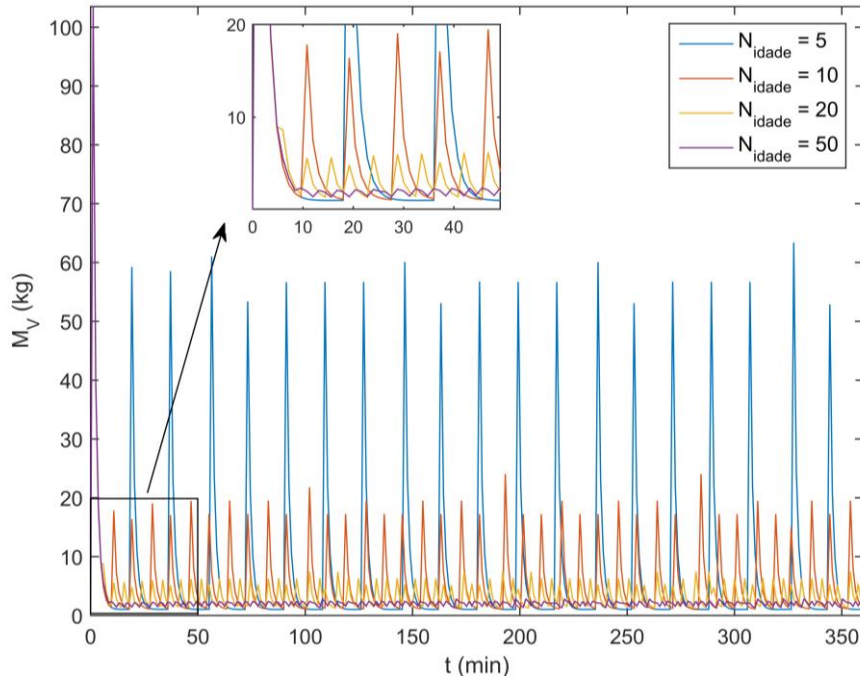


Figura 4.14 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1

($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).

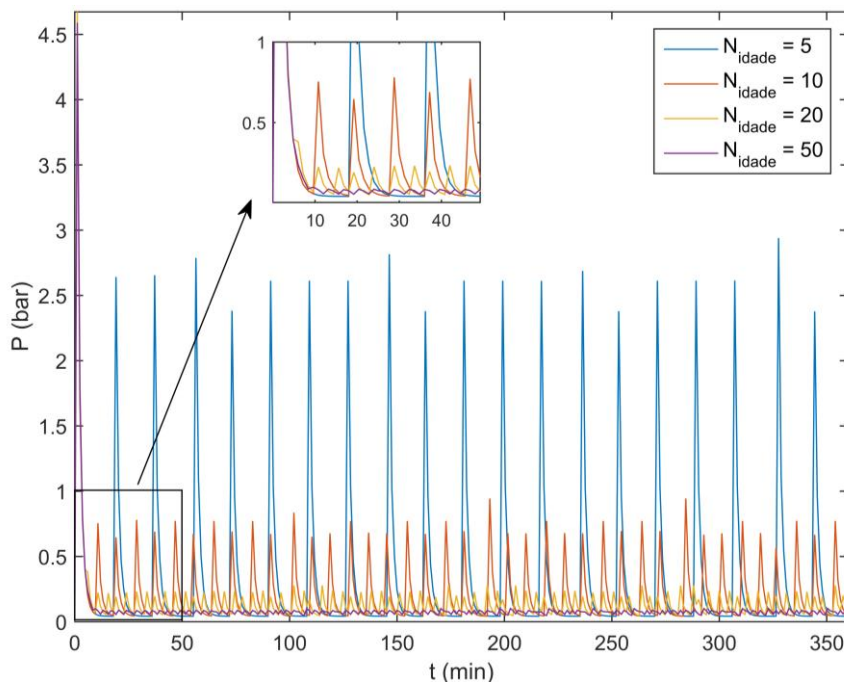


Figura 4.15 – Perfil temporal da pressão no secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min,

$R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).

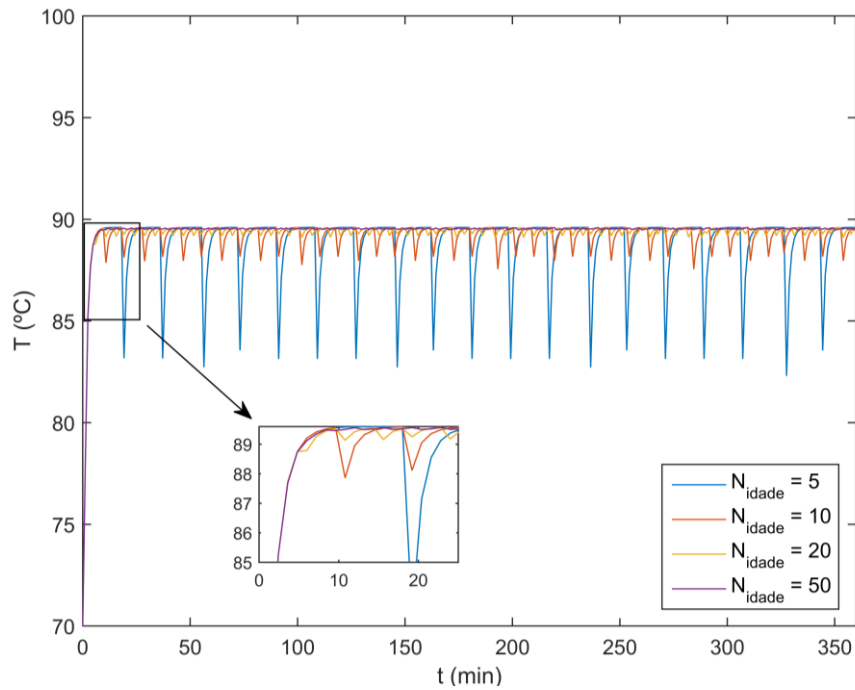


Figura 4.16 – Perfil temporal da temperatura no secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500 \mu\text{m}$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$).

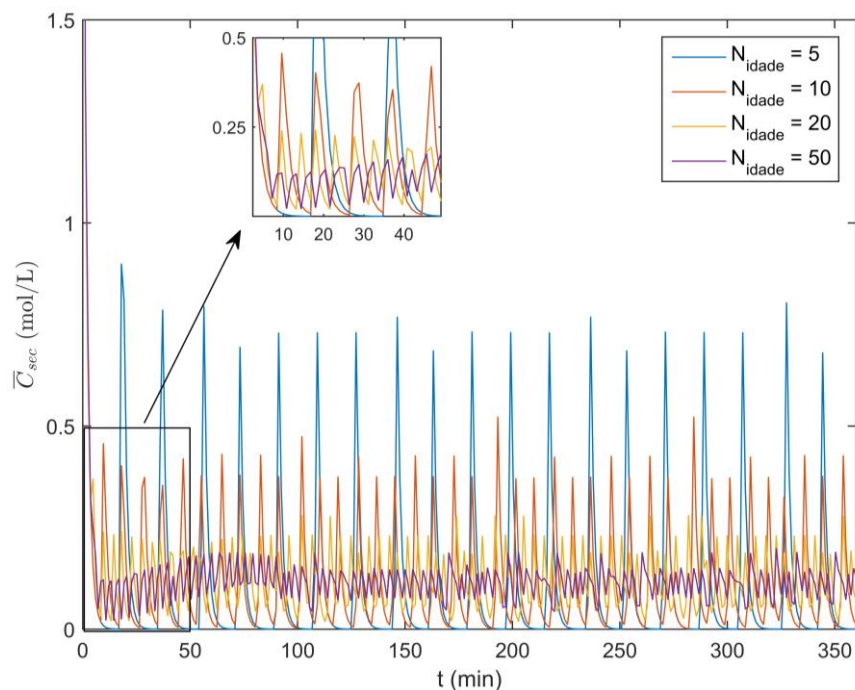


Figura 4.17 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador para diferentes discretizações do domínio da variável idade, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500 \mu\text{m}$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$).

4.3.2 Influência do coeficiente global de transferência de massa convectiva

A determinação mais rigorosa do coeficiente global de transferência de massa deve ser realizada por meio de um processo de estimação de parâmetros a partir de dados experimentais da planta industrial. Por não conhecer tais informações nesse momento, utilizou-se uma correlação para estimá-lo, descrita na Equação (3.73). Este coeficiente depende das propriedades do fluido em estudo, do comportamento dinâmico do escoamento, da geometria específica do polímero, da concentração das partículas no secador, do fator *hold-up* dos sólidos, dentre outros (WELTY *et al.*, 2008). Sendo assim, nesta seção, apresentou-se uma análise da influência deste parâmetro no modelo desenvolvido para o secador por meio da variação do seu valor.

Foram executadas simulações para valores de $K = 0$; $4,5 \times 10^{-5}$; 0,450 e 450 cm/s. As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam os perfis temporais resultantes da massa de vapor do monômero, da concentração média de propeno nas partículas do secador e da temperatura no sistema, respectivamente, para cada valor de K admitido.

Percebe-se que, quanto menor for o coeficiente global de transferência de massa convectiva, mais prolongada e resistente é a secagem das partículas de PP, acarretando em menor quantidade de vapor no equipamento (comparar $K = 4,5 \times 10^{-5}$ com $K = 450$). Por outro lado, o sistema atinge uma menor temperatura de estado estacionário para o caso de um baixo valor de K , já que menos monômero é evaporado, transferindo assim menos calor da partícula para o sistema com este processo físico endotérmico.

Para o caso extremo de $K = 0$, não existe evaporação no monômero na superfície, acarretando na não secagem do polímero. Também vale salientar que os perfis das variáveis para $K = 0,450$ e 450 cm/s apresentam comportamentos muito similares até um tempo de 200 minutos, a partir do qual ocorre uma pequena defasagem entre os dois casos. Este desempenho semelhante para esses dois valores pode ser explicado pela saturação do processo de secagem, não havendo mais monômero disponível para evaporar na partícula de PP, não adiantando diminuir a resistência à transferência de massa.

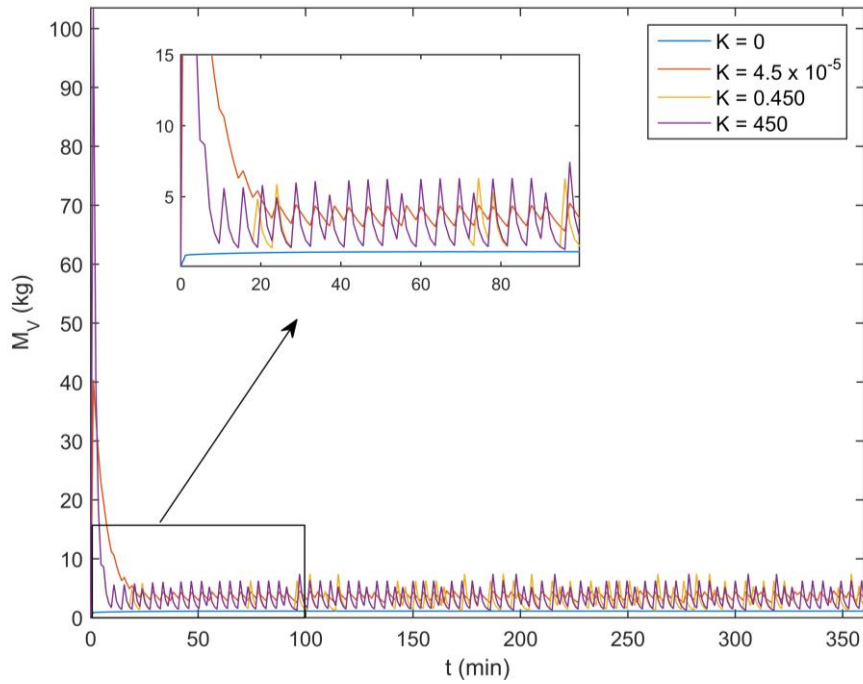


Figura 4.18 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para diferentes valores de K , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm).

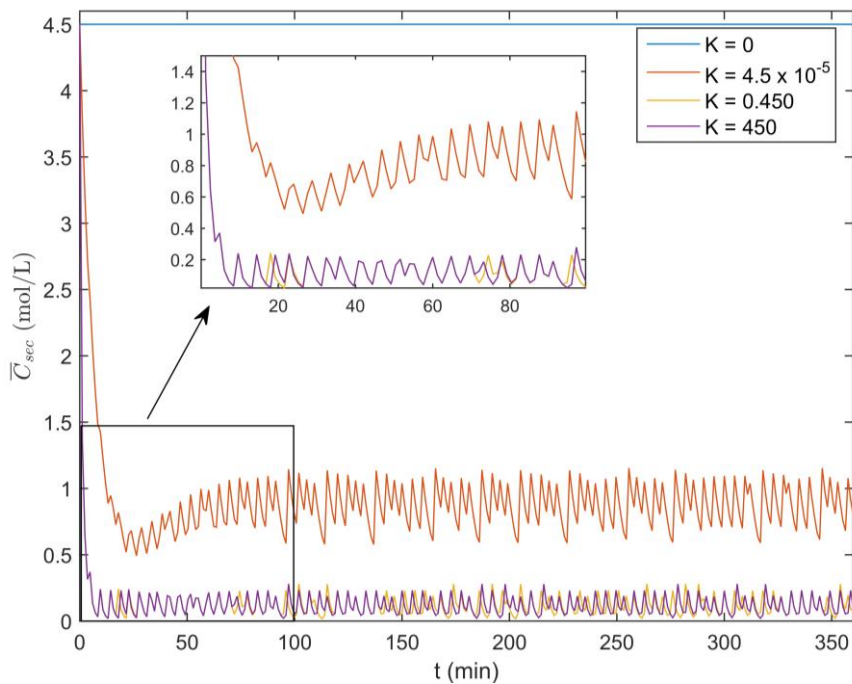


Figura 4.19 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador para diferentes valores de K , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm).

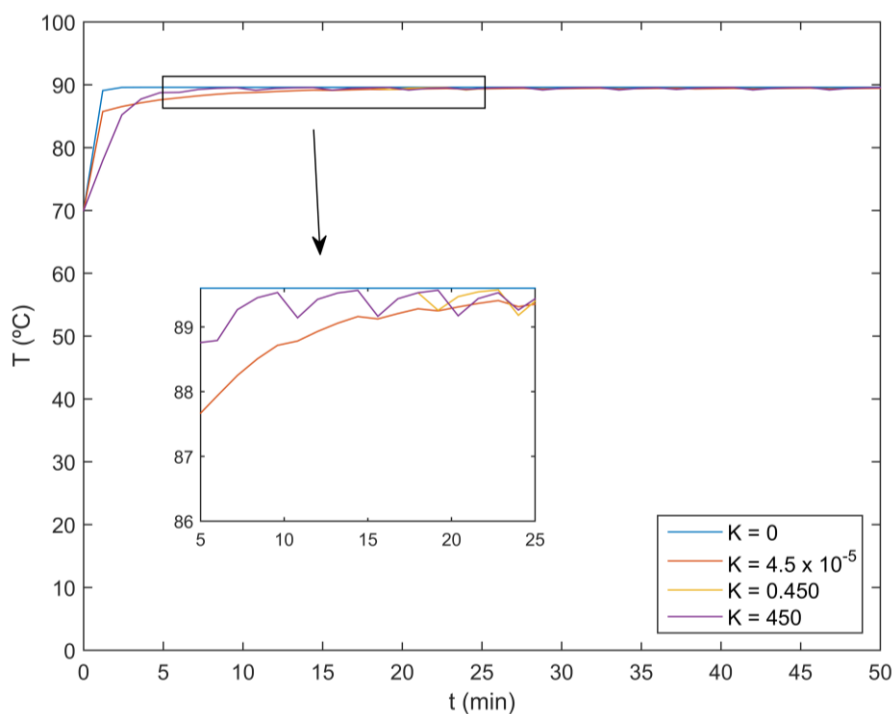


Figura 4.20 – Perfil temporal da temperatura no secador para diferentes valores de K , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm).

Outro aspecto relevante de ser mencionando na análise proposta diz respeito à concordância entre o número de partículas de PP no secador em um dado instante e a concentração de monômero nas mesmas. Para um funcionamento otimizado do processo, as partículas do polímero que são retiradas do equipamento devem estar secas, com teores de propeno próximos do valor de C_{eq} , para a introdução de novas partículas úmidas. Investigou-se esta correspondência para diferentes valores de K .

A Figura 4.21 exibe o perfil temporal do número de partículas de PP no secador para 5 das famílias de idade discretizadas. À medida que elas são retiradas secas do equipamento para a inserção de novas molhadas em propeno, percebe-se as discontinuidades no gráfico pela aplicação da Equação (3.26). Para avaliar a umidade de monômero nessas partículas que foram removidas do equipamento, plotaram-se os perfis das concentrações médias das partículas de cada uma das famílias de idade selecionadas para os diferentes valores de K , conforme mostrado nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24.

Pela análise desses gráficos, nota-se que a melhor condição para um bom desempenho do secador, é obtido para um valor de $K = 4,5 \times 10^{-5}$ cm/s, visto que esta é a condição em que as partículas, após secas, passam menos tempo no secador para a

introdução de novas partículas úmidas, diferentemente dos casos de $K = 0,450 \text{ cm/s}$ e $K = 450 \text{ cm/s}$, nos quais as partículas permanecem um maior período no equipamento depois de secas. De forma alternativa, verifica-se que o tempo de residência das partículas no secador pode ser reduzido com o aumento do valor de K , justificando a determinação precisa desse coeficiente.

Além disso, comparando-se os perfis temporais do número de partículas no secador (que não varia com K) com os da concentração média de monômero nas partículas para diversos valores de K , conclui-se que existe um superdimensionamento do equipamento, no sentido de que a concentração de propeno decai mais rapidamente que o número de partículas de uma determinada família de idade. Esta defasagem pode ser corrigida com a estimação do parâmetro K a partir de dados industriais da planta.

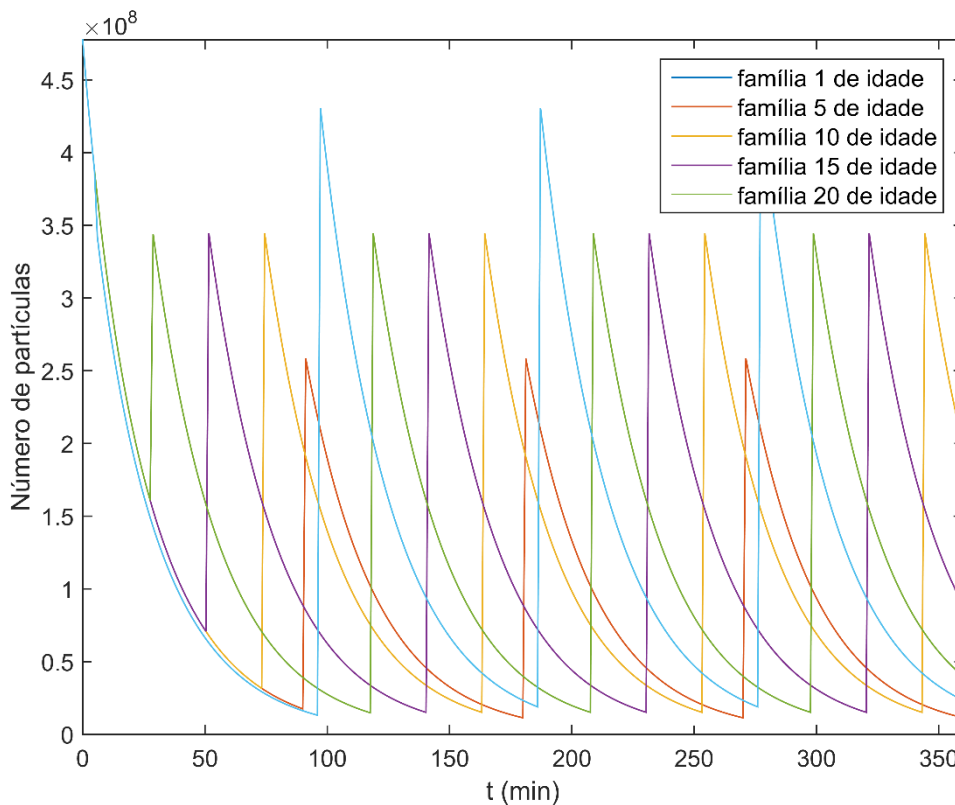


Figura 4.21 – Perfil temporal do número de partículas de PP no secador para 5 das famílias de idades discretizadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90 \text{ min}$, $R = 500 \text{ }\mu\text{m}$, para todos os K 's).

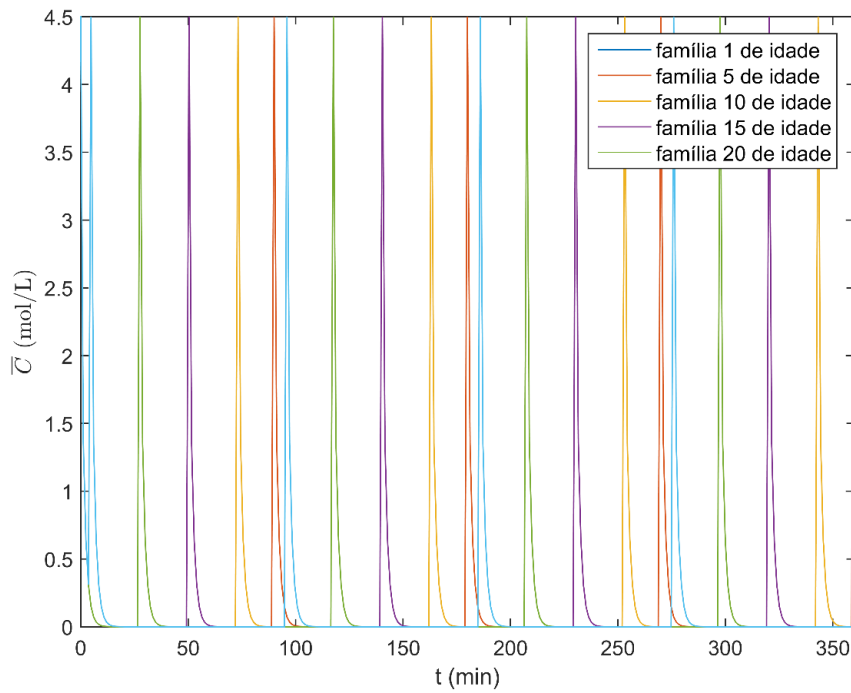


Figura 4.22 – Perfil temporal das concentrações médias das partículas para cada uma das famílias de idade selecionadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 0,450$ cm/s).

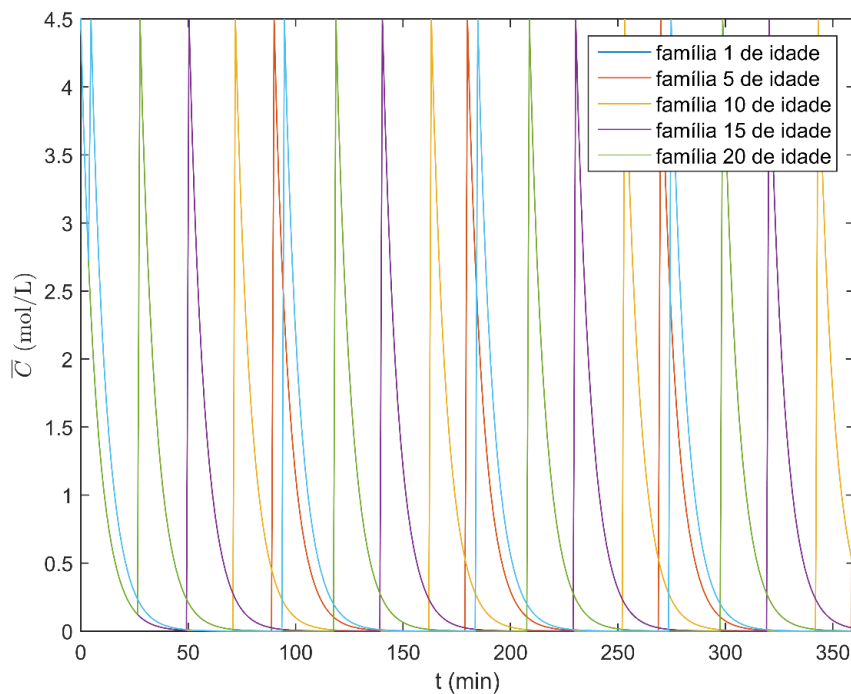


Figura 4.23 – Perfil temporal das concentrações médias das partículas para cada uma das famílias de idade selecionadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 4,5 \times 10^{-5}$ cm/s).

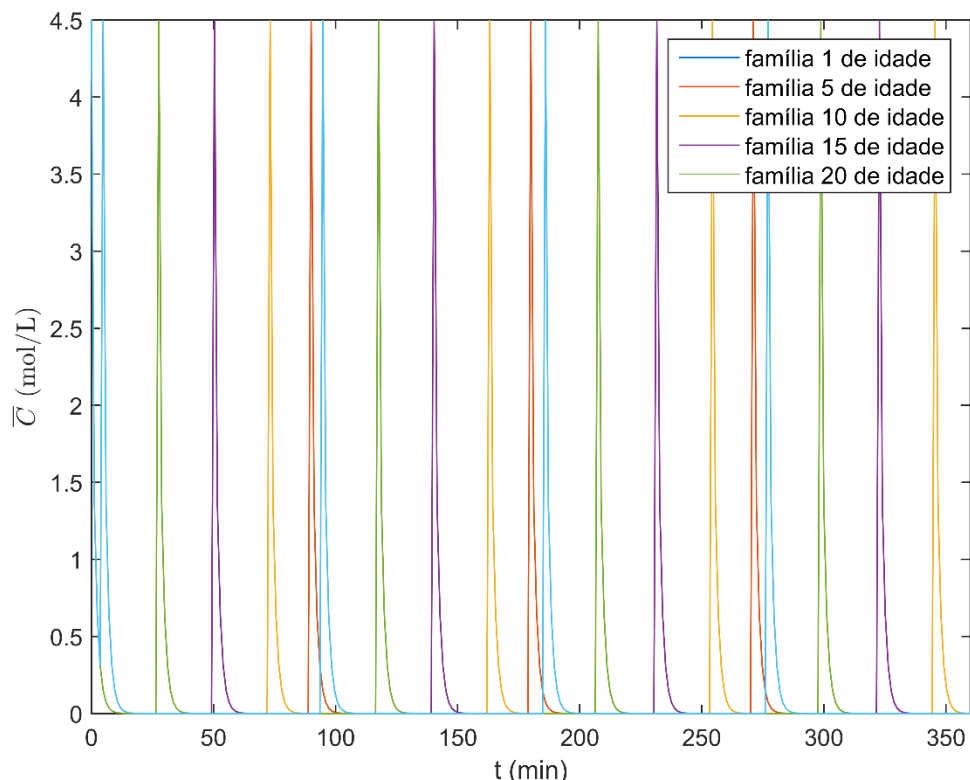


Figura 4.24 – Perfil temporal das concentrações médias das partículas para cada uma das famílias de idade selecionadas, calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).

4.3.3 Influência da difusividade molecular

Em modelos de secagem de partículas, a difusividade molecular das espécies envolvidas é o parâmetro que mais afeta as previsões do processo (MERCIER *et al.*, 2013). Este coeficiente depende da concentração do componente volátil, da temperatura e da pressão de operação, da natureza das espécies envolvidas, da plasticidade do sólido, dentre outros fatores (VERGNAUD, 1992). Por exemplo, quanto menor é a concentração do componente volátil, menor é a sua difusividade, sendo possível a secagem incompleta da partícula com líquido remanescente preso no sólido. E quanto maior é a temperatura, maior é a difusividade de acordo com a Lei de Arrhenius, acelerando a evaporação do líquido. Por isso, muitas correlações foram concebidas a partir de dados experimentais para o valor de D_m , dependendo das condições do processo de secagem (MERCIER *et al.*, 2013).

Neste trabalho, preferiu-se por usar um valor constante de difusividade molecular, a título de simplicidade (Tabela 3.2). Entretanto, para levar em conta estas variações, dever-se-ia estimá-lo a partir de dados experimentais, indisponíveis no momento. Sendo assim, nesta seção, apresentou-se uma análise de sensibilidade em relação à difusividade molecular. Foram executadas simulações para valores de $D_m = 6,9$; $6,9 \times 10^{-2}$; $6,9 \times 10^{-4}$; $6,9 \times 10^{-6}$ e $6,9 \times 10^{-8}$ cm^2/s .

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 ilustram os perfis temporais resultantes da massa de vapor do monômero, da concentração média de propeno nas partículas do secador e da temperatura no sistema, respectivamente, para cada valor de D_m adotado.

Pelo exposto nos gráficos, percebe-se que quanto menor é a difusividade, mais prolongada e resistente é a secagem das partículas de PP, visto que o tempo de secagem é inversamente proporcional a difusividade (VERGNAUD, 1992). Isto ocasiona uma menor quantidade de vapor no equipamento para baixos valores de D_m . Porém, para altos valores de D_m ($6,9$ e $6,9 \times 10^{-2}$ cm^2/s), a grande quantidade de vapor presente no tanque aumenta sua pressão, acarretando numa maior vazão de saída de monômero, conforme Equação (3.34); por isso, observa-se uma menor quantidade de vapor no interior do secador para estes valores de D_m , no gráfico da Figura 4.25.

Além disso, o sistema atinge uma menor temperatura de estado estacionário para o caso de um baixo valor de D_m , já que menos monômero chega à superfície da partícula e é evaporado, transferindo assim menos calor da partícula para o sistema com este processo físico endotérmico de mudança de fase. Entretanto, para o caso de $D_m = 6,9 \times 10^{-6}$ cm^2/s , em que se esperava um menor valor de temperatura, observou-se o contrário. Tal fato pode ser devido a algum acúmulo de vapor a alta temperatura no equipamento proveniente da redução da vazão mássica de saída ocasionada pela menor pressão no interior do tanque, segundo a Equação (3.34).

Vale ressaltar também que baixos valores de difusividade, como $D_m = 6,9 \times 10^{-6}$ cm^2/s , podem ocasionar subdimensionamento do secador, já que a umidade final das partículas de PP atinge um valor muito alto, $\bar{C}_{\text{sec}} \approx 3 \text{ mol/L} = 14\%$, em relação ao de referência da literatura, $500 \text{ ppm} = 0,05\%$ (MUJUMDAR, 2015), comprometendo as operações subsequentes de transformação (extrusão, injeção, dentre outras) e a qualidade do produto final.

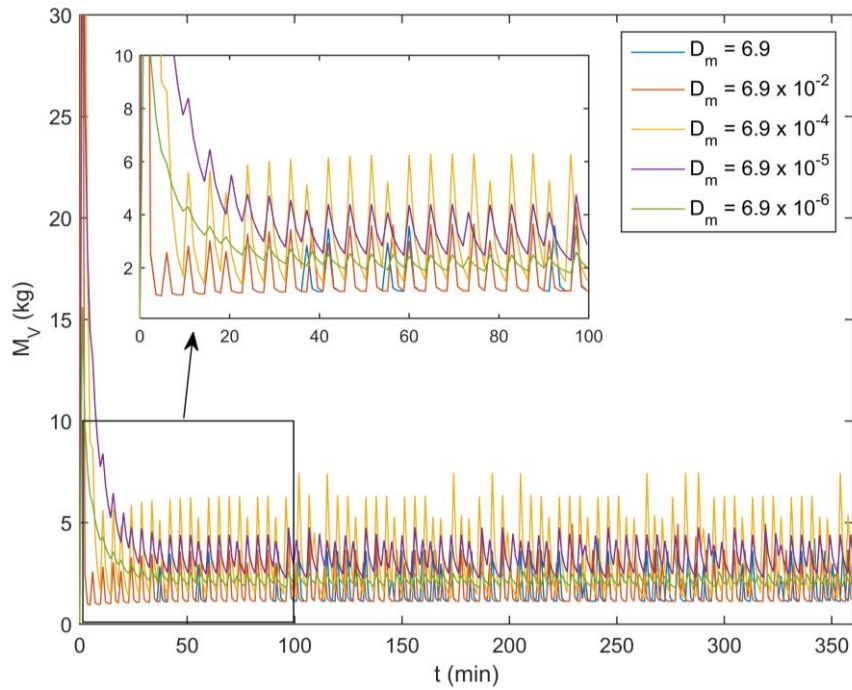


Figura 4.25 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para diferentes valores de D_m , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).

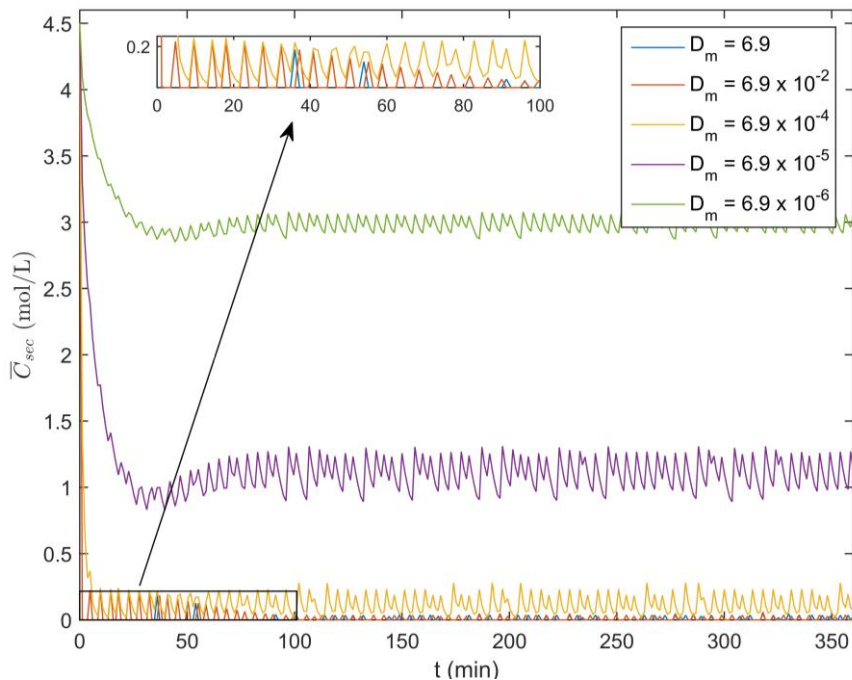


Figura 4.26 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas do secador para diferentes valores de D_m , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $R = 500$ μm , $K = 450$ cm/s).

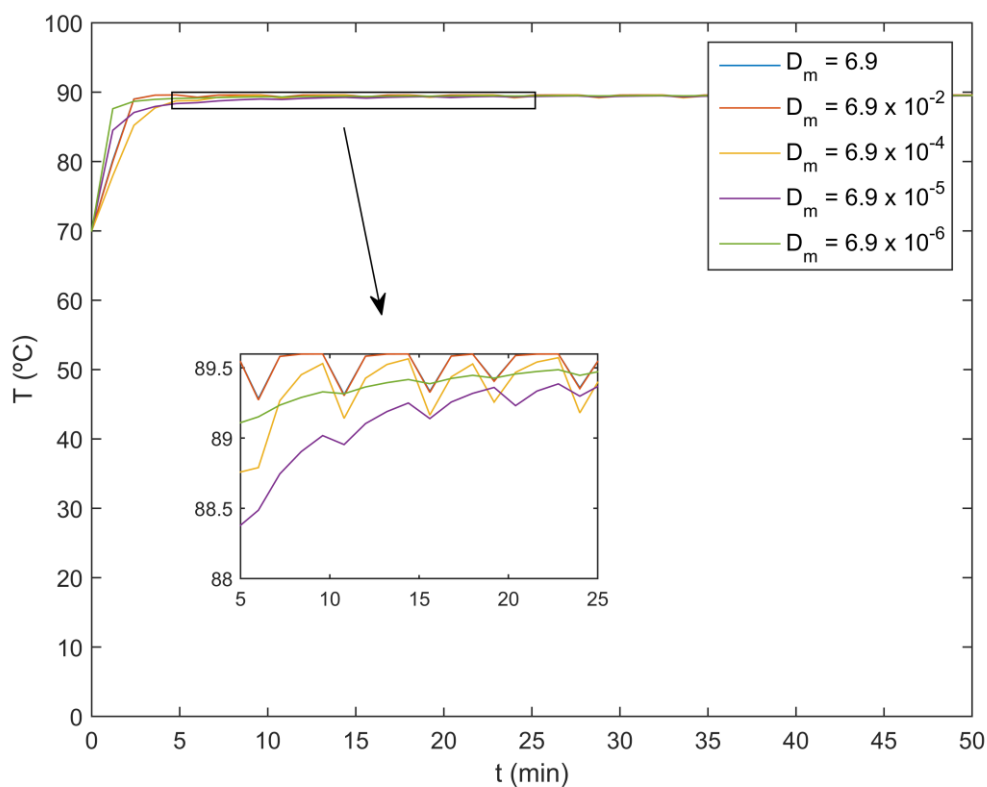


Figura 4.27 – Perfil temporal da temperatura no secador para diferentes valores de D_m , calculado com o modelo MS1 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} = 90 \text{ min}$, $R = 500 \mu\text{m}$, $K = 450 \text{ cm/s}$).

4.4 Resultados para o modelo MS2

Nesta seção, são apresentados os resultados das simulações para o modelo MS2, que considera partículas com diferentes tamanhos no secador. É comentado também o custo computacional para a resolução do modelo devido ao grande número de equações no sistema. Além disso, realizou-se uma avaliação da influência da distribuição do tamanho das partículas no processo de secagem.

Com o intuito de realizar um teste de convergência para encontrar uma malha com o mínimo de erro, foram atribuídas as combinações de discretização das coordenadas externas (espaço) e internas (idade e tamanho) conforme ilustrado na Tabela 4.3. Para o primeiro caso, observou-se um esforço computacional bastante intenso devido ao elevado número de equações a ser resolvido e proveniente da discretização do modelo tridimensional. Para a última conjuntura, observou-se que o computador não conseguiu realizar a simulação devido a um erro de alocação de memória causado pelo altíssimo número de equações a ser resolvido, imprimindo na tela a seguinte mensagem: “*error #5521: A common block or variable may not exceed 2147483647 bytes*”.

Tabela 4.3 – Discretizações nas coordenadas internas e externas do modelo MS2

$N_{\text{espaço}}$	N_{idade}	N_{tamanho}	Nº de EADs no sistema	Tempo computacional
100	20	5	10.302	14,28 h
100	20	10	20.602	<i>erro de memória</i>

Logo, para as simulações do modelo MS2, preferiu-se utilizar a primeira combinação de discretização das variáveis ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$ e $N_{\text{tamanho}} = 5$). Essas limitações impõem a migração posterior do modelo para ambientes mais avançados de programação, usando *clusters* e recursos de computação paralela para posterior monitoração do processo em linha.

4.4.1 Influência da distribuição do tamanho de partículas

Foram realizadas simulações para dois tipos de distribuição do tamanho de partículas, denominadas neste trabalho de tipo I e tipo II. Ambas seguem uma distribuição exponencial, conforme mostrado na Equação (3.69), muito utilizada para descrever a corrente de saída do reator de polimerização de propeno (MATTOS e PINTO, 2001). Considerou-se que não existem os fenômenos de coalescência e de quebra das partículas

de PP durante o processo de secagem. As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam as distribuições utilizadas neste trabalho.

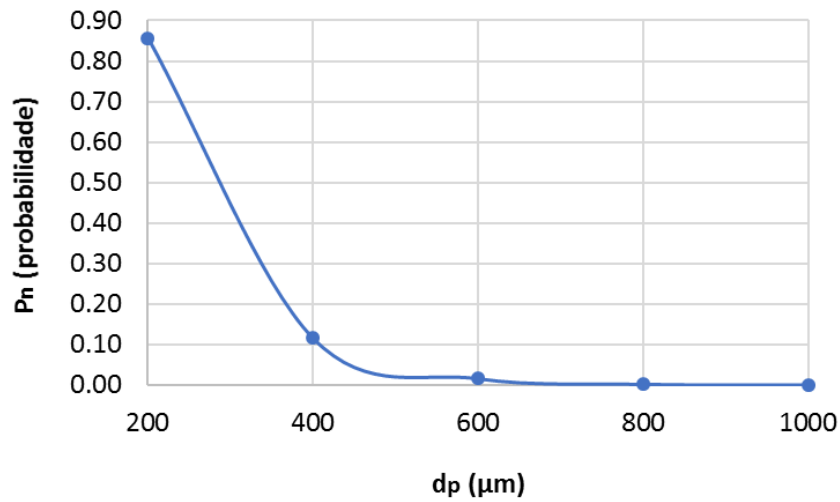


Figura 4.28 – Distribuição do tamanho das partículas de PP do tipo I.

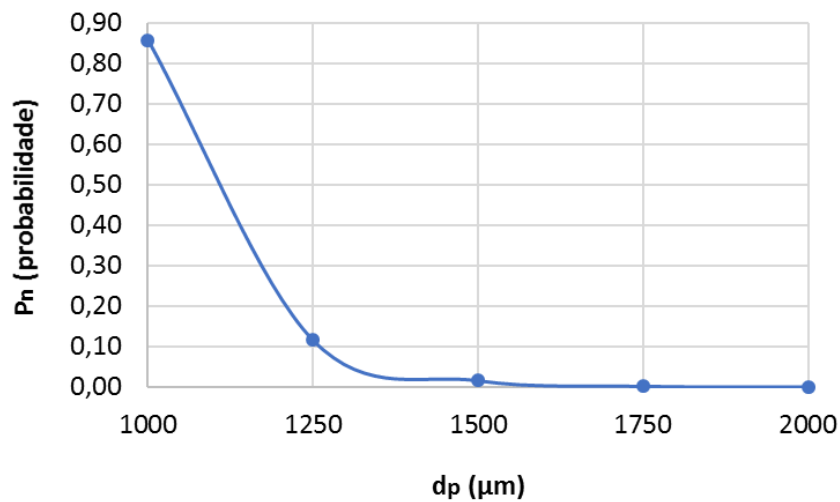


Figura 4.29 – Distribuição do tamanho das partículas de PP do tipo II.

O tamanho das partículas de PP exerce um importante papel no processo de secagem, já que o tempo necessário para a difusão interna do monômero é diretamente proporcional ao quadrado do raio da partícula (VERGNAUD, 1992); ou seja, quanto maior é a partícula, mais prolongada é a operação de secagem. Tal fato é ilustrado nas Figuras 4.30 e 4.31, em que foram plotados os perfis temporais das concentrações médias de propeno para diferentes tamanhos de partículas.

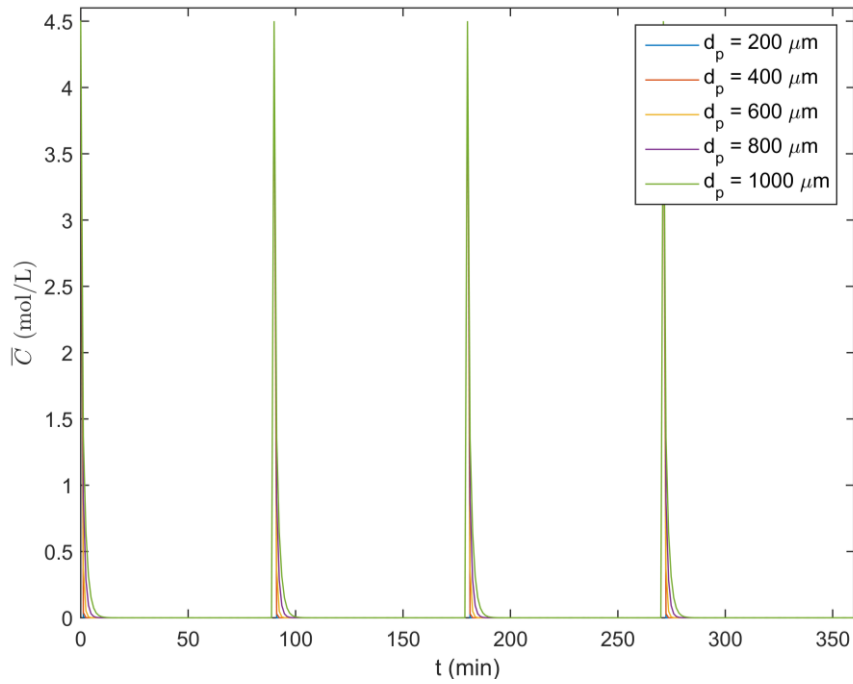


Figura 4.30 – Perfil temporal da concentração média de monômero para diversos tamanhos de partículas de PP da distribuição do tipo I, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s).

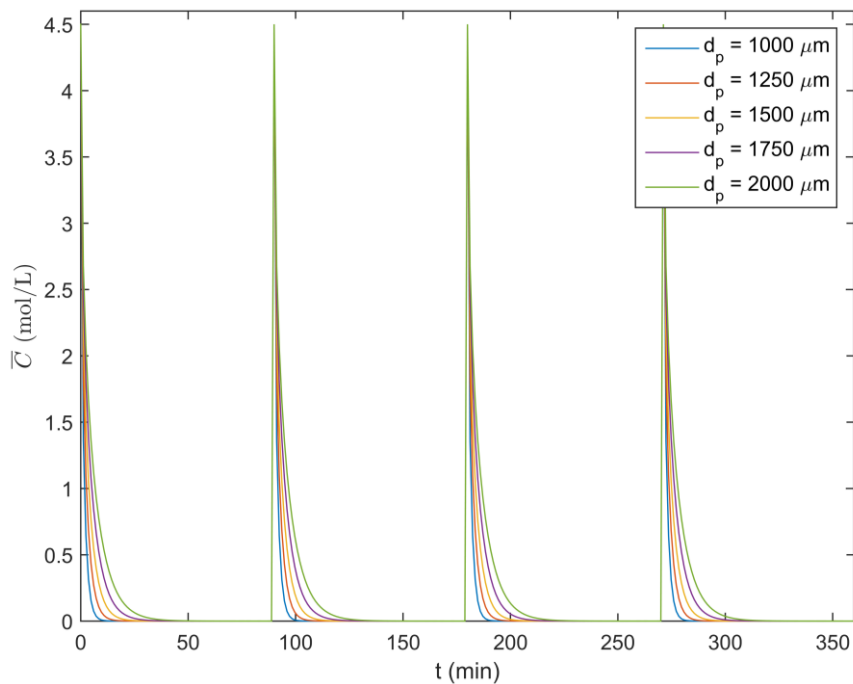


Figura 4.31 – Perfil temporal da concentração média de monômero para diversos tamanhos de partículas de PP da distribuição do tipo II, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s).

Além disso, a taxa de evaporação do líquido na superfície é proporcional à área específica das partículas de polímero, segundo a Equação (3.59). O gráfico da Figura 4.32 ratifica esta característica, mostrando que, para a distribuição de maior tamanho (tipo II), observa-se uma maior quantidade de vapor de monômero no secador proveniente deste processo físico. Dessa forma, a pressão no equipamento, proporcional à quantidade de vapor no interior do secador, é maior para a distribuição de tamanhos do tipo II, como pode ser observado na Figura 4.33.

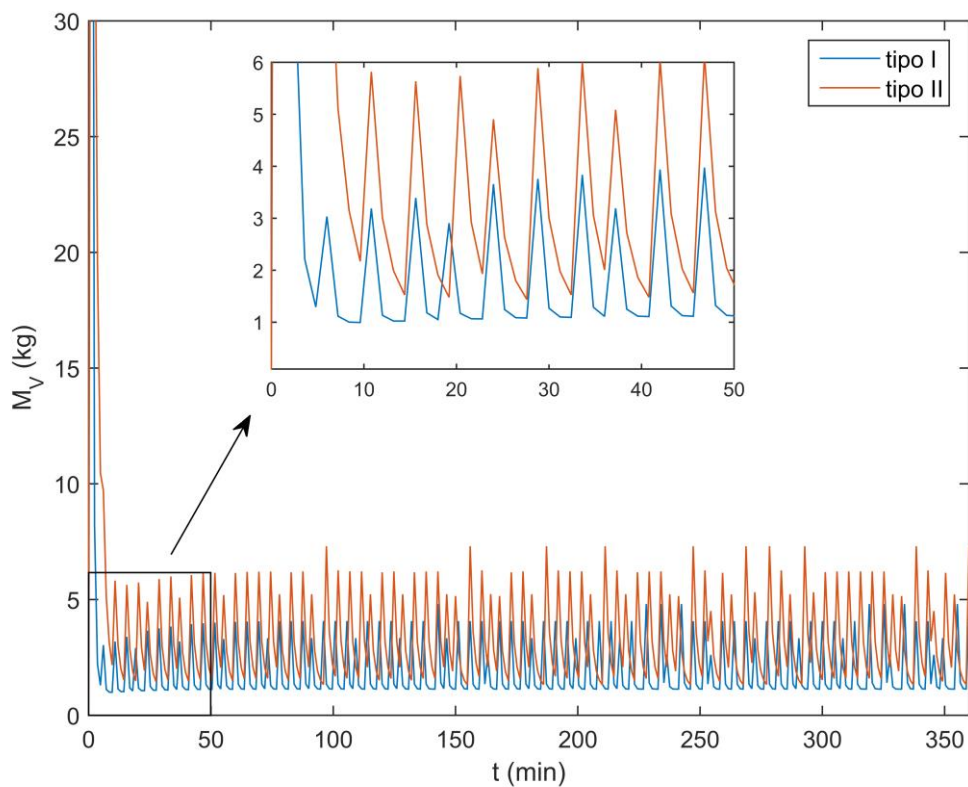


Figura 4.32 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador para os dois tipos de distribuição de tamanhos de partículas, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90 \text{ min}$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$, $D_m = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

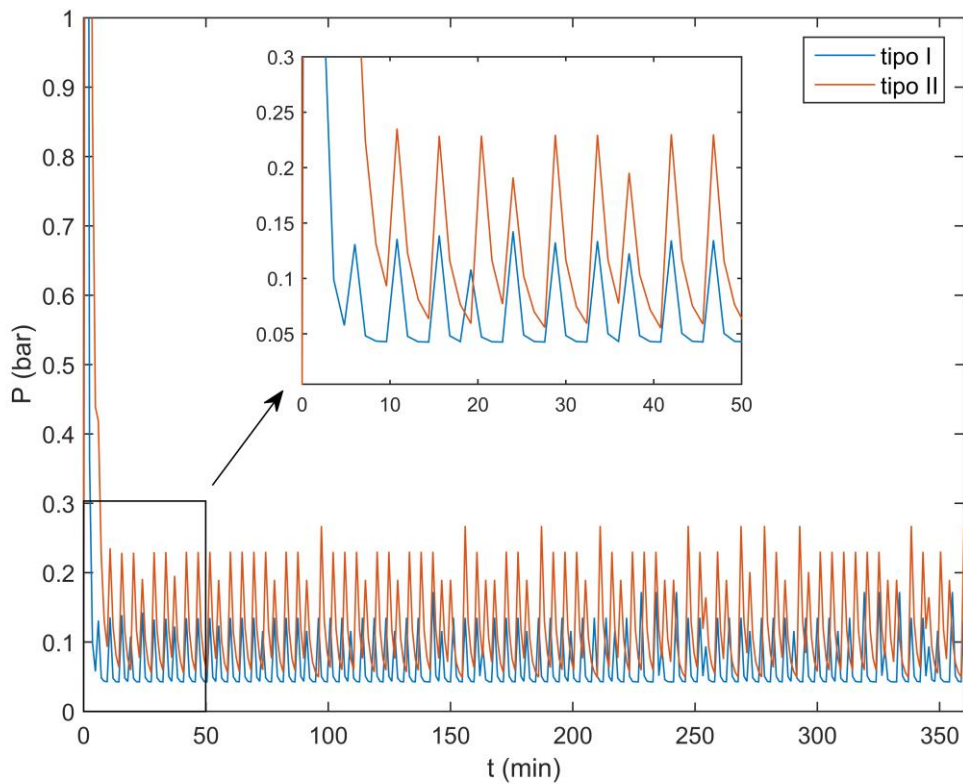


Figura 4.33 – Perfil temporal da pressão no secador para os dois tipos de distribuição de tamanhos de partículas, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90 \text{ min}$, $K = 0,450 \text{ cm/s}$, $D_m = 6,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Já a temperatura no sistema não apresentou mudanças significativas de uma distribuição para outra, tendo exibido decaimentos mais acentuados para a distribuição do tipo II, conforme ilustra a Figura 4.34. Tal fato se deve às maiores taxas iniciais de evaporação das partículas maiores, acarretando em maior absorção de calor do sistema durante este processo físico endotérmico de mudança de fase.

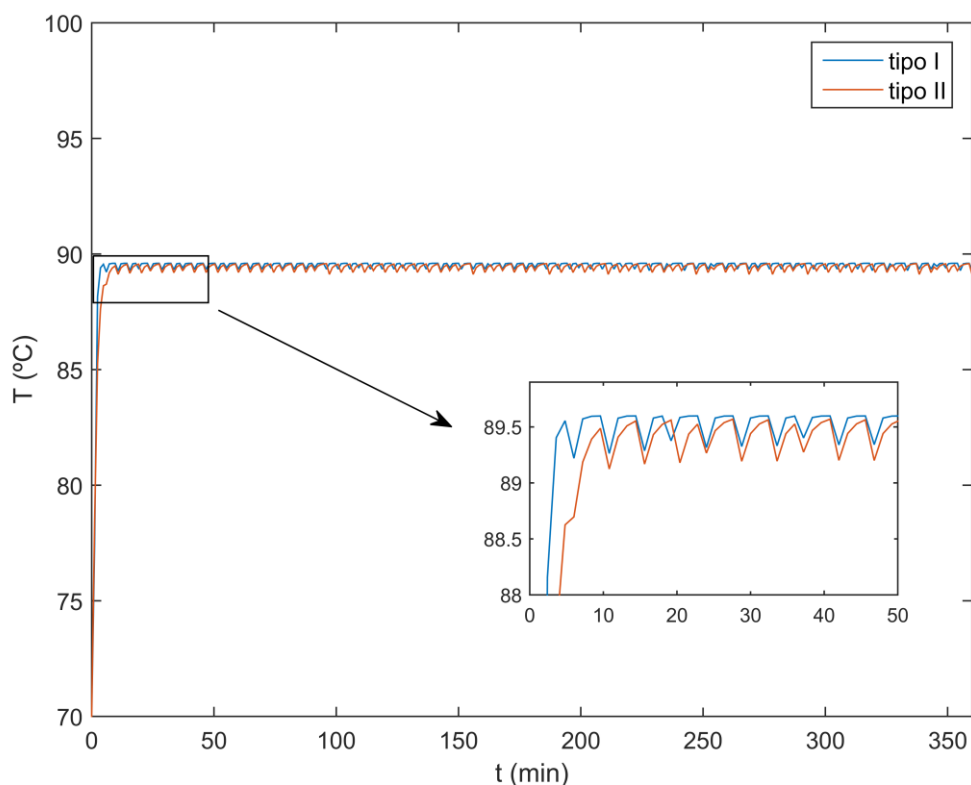


Figura 4.34 – Perfil temporal da temperatura no secador para os dois tipos de distribuição, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s).

É importante salientar também que a concentração média de monômero nas partículas de diferentes tamanhos dentro do secador para a distribuição tipo I apresentou um perfil temporal bem distinto do obtido pelo modelo MS1, em que se considerou que todas as partículas esféricas de PP possuíam o mesmo diâmetro de 1000 μm . Nesse caso em estudo, observou-se um decaimento mais acentuado de \bar{C}_{sec} no decorrer do tempo com a retirada e introdução de partículas secas e úmidas do polímero, respectivamente, como pode ser observado na Figura 4.35. Este fato pode ser explicado pela maior quantidade de partículas pequenas, que secam mais rápido do que as partículas grandes dentro do secador.

Além disso, como a distribuição do tipo II apresenta uma quantidade superior de partículas com maiores tamanhos do que a do tipo I, percebeu-se um decaimento mais lento da concentração média de propeno para essa distribuição.

Em relação ao valor de referência da umidade final admissível no PP, 500 ppm = 0,05% = 0,01 mol/L (MUJUMDAR, 2015), percebe-se que o modelo MS2 que utiliza a distribuição do tipo I apresenta um valor final bem próximo ao do padrão estabelecido, representando, desse modo, o processo com mais fidelidade.

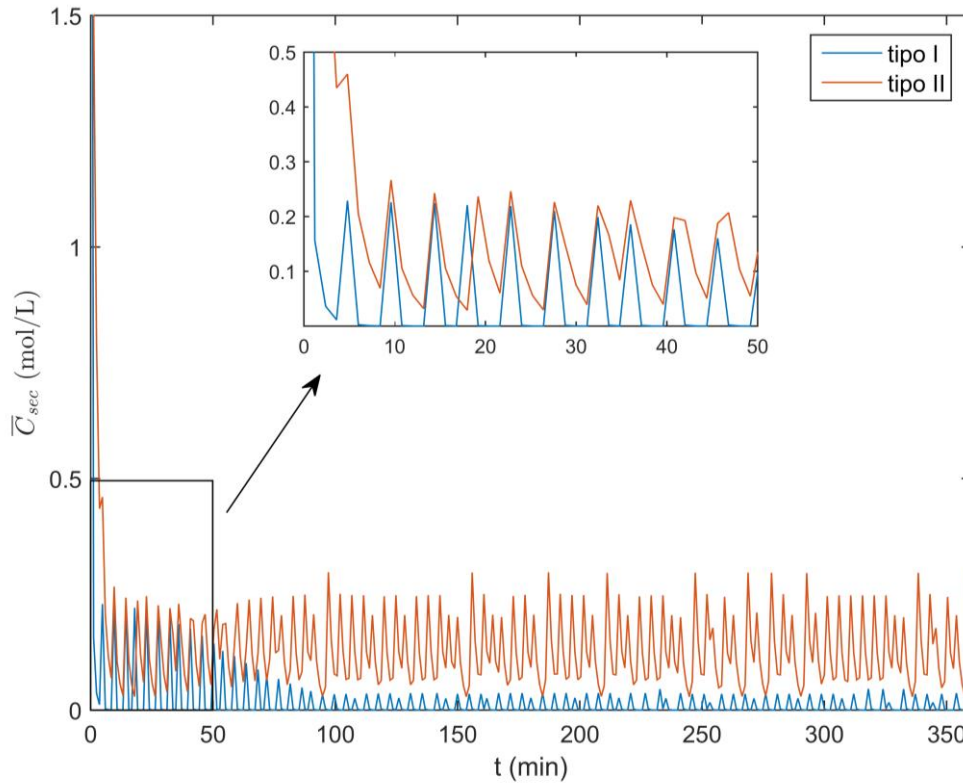


Figura 4.35 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas de PP do secador para as diferentes distribuições de tamanho, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s).

Por fim, plotou-se o perfil temporal do número de partículas de PP de diferentes tamanhos no secador para uma família de idade especificada para as duas distribuições de tamanho tipo I e II, conforme mostra a Figura 4.36. Notam-se novamente as descontinuidades referentes ao procedimento numérico de remoção de partículas secas e introdução de novas úmidas ao se atingir o valor de $\theta_{\text{crítico}}$ e que o número de partículas diminui com o tamanho devido à distribuição exponencial adotada, quase não havendo partículas de tamanhos maiores no equipamento. Como não se consideraram os fenômenos de quebra e de coalescência, essas distribuições de tamanho se mantiveram constantes.

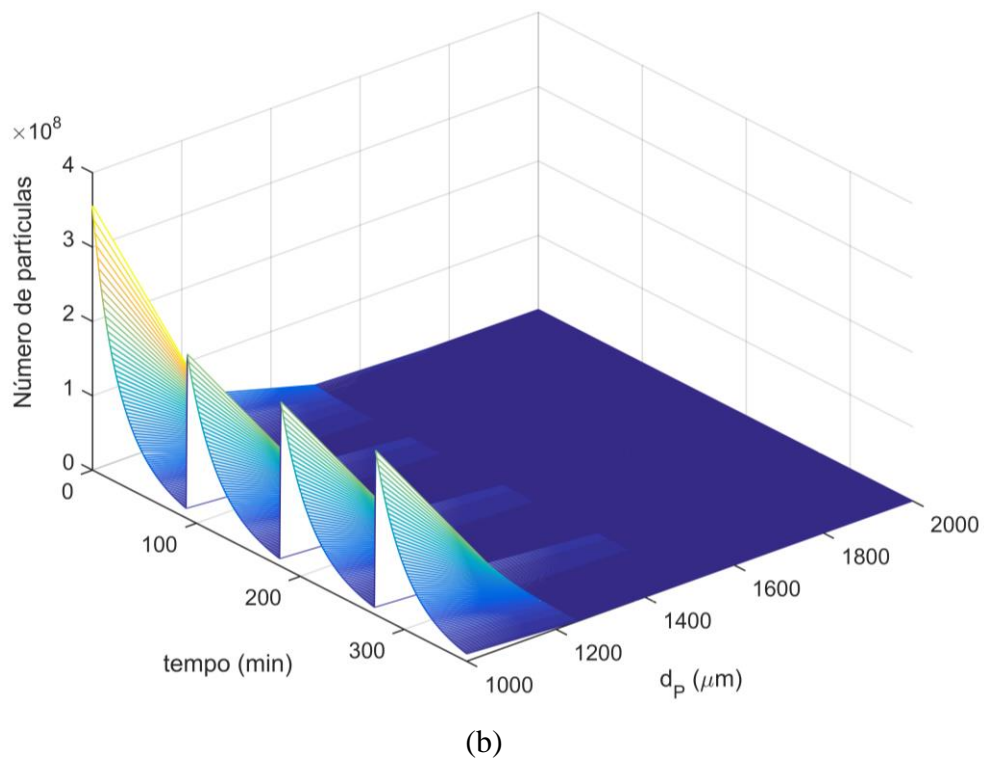
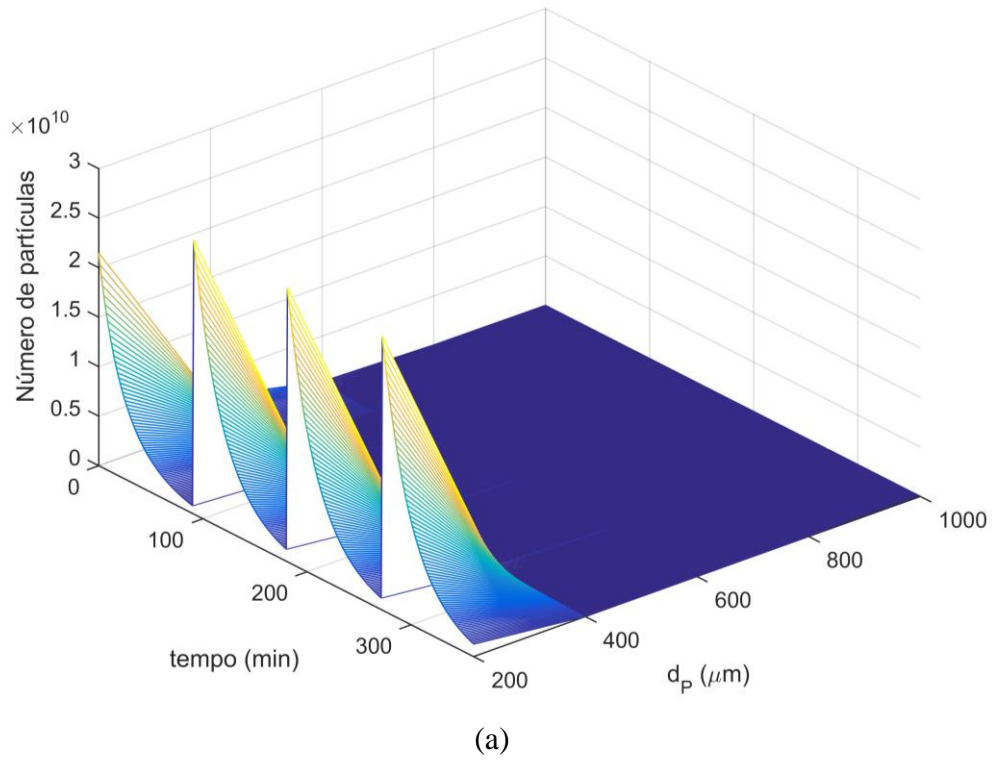


Figura 4.36 – Perfil temporal do número de partículas de diferentes tamanhos no secador para uma família de idade especificada para distribuição do (a) tipo I e (b) tipo II, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $N_{\text{tamanho}} = 5$, $\theta_{\text{crítico}} = 90$ min, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s).

4.5 Modelagem do secador industrial

Nesta seção, é abordada uma modelagem mais fiel ao secador tubular da planta industrial (Figura 4.37) a partir do modelo para o secador tanque agitado MS1. Considerou-se que todas as famílias m de idade possuíam a mesma idade inicial, que a taxa de variação do número de partículas era nula, que as vazões mássicas de entrada e saída de vapor do tanque eram zeradas e que o valor de $\theta_{\text{crítico}}$ era suficientemente grande. O modelo desenvolvido neste trabalho é adaptável para diversas situações, como o secador tubular industrial, o secador de leito fluidizado, dentre outros.



Figura 4.37 – Representação do secador tubular da unidade industrial em estudo

Como o valor de $\theta_{\text{crítico}}$ é grande, não se realizou o procedimento numérico de retirar partículas de PP secas e inserir novas partículas “inchadas” em monômero para determinada família m de idade, caracterizando assim o escoamento na direção axial do tubo. Além disso, com todas as famílias m possuindo a mesma idade durante a secagem, não ocorria o fato de em um certo instante de tempo, existirem partículas com diferentes teores de propeno.

As Figuras 4.38, 4.39 e 4.40 ilustram os perfis temporais de \bar{C}_{sec} , M_v e T , respectivamente, nos quais o tempo representa a coordenada espacial. Percebe-se em todos que as discontinuidades referentes à mudança de partículas secas por úmidas não aparecem mais.

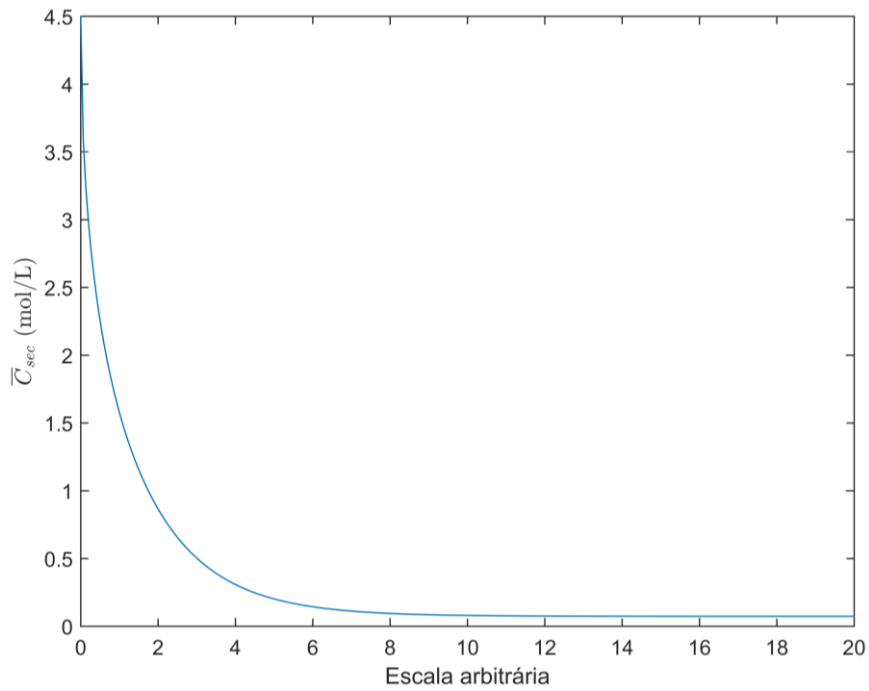


Figura 4.38 – Perfil temporal da concentração média de monômero nas partículas de PP do secador tubular, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} \rightarrow \infty$, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s). O tempo representa a coordenada espacial.

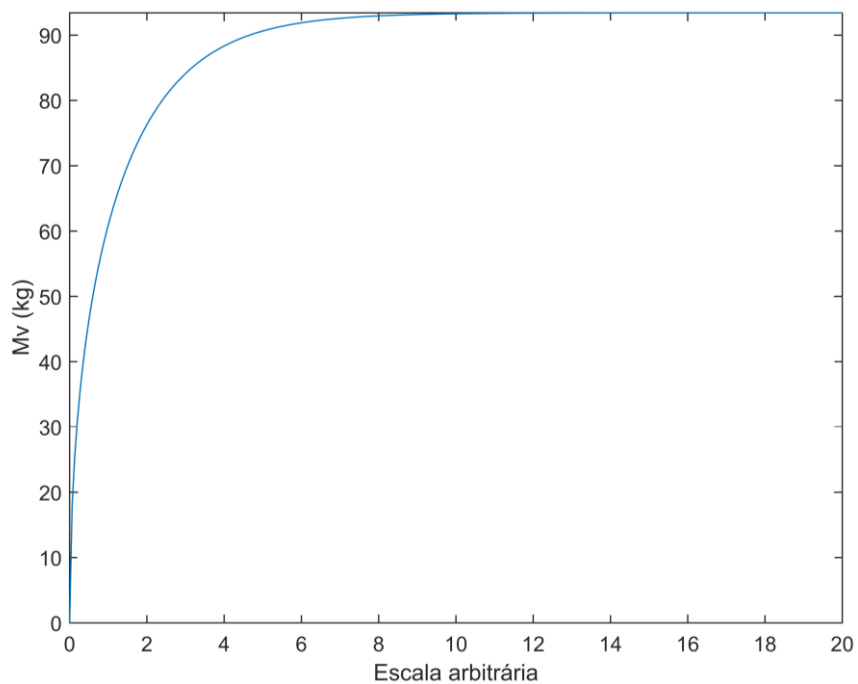


Figura 4.39 – Perfil temporal da massa de vapor de monômero no secador tubular, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} \rightarrow \infty$, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s). O tempo representa a coordenada espacial.

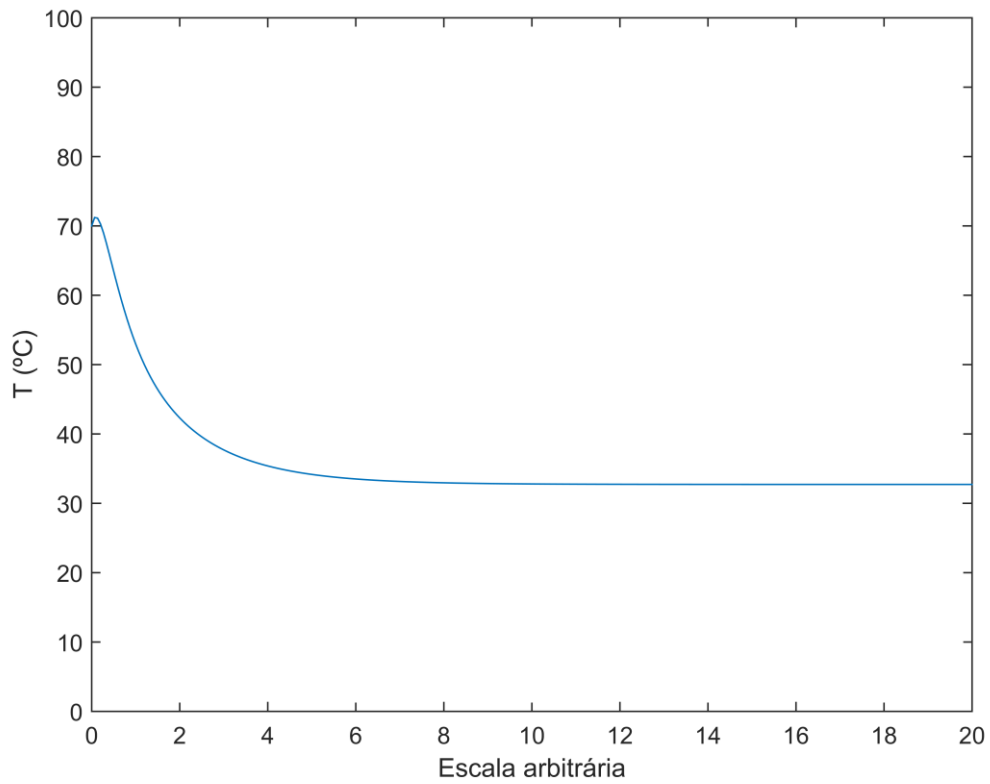


Figura 4.40 – Perfil temporal da temperatura do secador tubular, calculado pelo modelo MS2 ($N_{\text{espaço}} = 100$, $N_{\text{idade}} = 20$, $\theta_{\text{crítico}} \rightarrow \infty$, $K = 0,450$ cm/s, $D_m = 6,9 \times 10^{-4}$ cm²/s). O tempo representa a coordenada espacial.

5 Conclusões e sugestões

Neste trabalho, formulou-se um modelo matemático para a descrição do processo de secagem de partículas de PP obtidas via polimerização em massa, levando em conta balanços populacional, de massa e de energia acoplados com o modelo para a secagem de uma única partícula, e segmentando a população delas em famílias de diferentes idades e tamanhos. Verificou-se que o modelo proposto foi capaz de representar esta operação de maneira satisfatória, pois a solução do sistema de EADs resultou em perfis de variáveis do processo compatíveis com o comportamento da secagem das partículas.

Realizou-se também um estudo de sensibilidade em relação ao coeficiente global de transferência de massa convectiva e a difusividade molecular, concluindo que os valores desses parâmetros influenciam enormemente o desempenho do secador, sendo sugerida sua estimativa a partir de dados industriais da planta. Além disso, averiguou-se a influência da distribuição de tamanhos de partículas sobre o desempenho do processo, indicando que partículas maiores levam mais tempo para serem secas e possuem uma maior taxa de evaporação do monômero líquido na superfície do polímero.

Uma aproximação do secador tubular mais próxima da realidade também foi apresentada, demonstrando a adaptação do modelo desenvolvido a outros tipos de secadores.

Diante dos desafios tecnológicos referentes ao tema desta pesquisa, algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas:

- Considerar um modelo mais complexo de secagem para a partícula, como o do tipo crosta seca – núcleo úmido, com condição de contorno variável;
- Considerar o efeito da capilaridade no modelo de secagem da partícula por meio da equação de Young-Laplace;
- Considerar a difusão externa do vapor entre as partículas sólidas no modelo;
- Considerar uma etapa anterior a secagem da partícula com a evaporação do líquido (convecção), pois a corrente de entrada do secador contém uma mistura trifásica de líquido, vapor e sólido;

- Considerar a secagem de gotas de líquidos com as partículas sólidas em suspensão ao invés de uma partícula com líquido em seu interior apenas;
- Considerar temperaturas distintas para a partícula e para o vapor de monômero, e a transferência de calor convectiva entre essas fases;
- Formular um balanço de energia para a secagem de uma única partícula e incorporá-lo no modelo do secador;
- Considerar a variação de C_{Ppol} , ΔH_{vap} , ρ_p , ρ_{mon} e D_m com a temperatura;
- Considerar um modelo bifásico para o secador para avaliar as concentrações e temperaturas em cada fase (sólida e gasosa);
- Estimar parâmetros do modelo, em particular, o coeficiente global de transferência de massa convectiva, a partir de dados industriais da planta;
- Adicionar termos de quebra e coalescência das partículas de PP no balanço populacional;
- Considerar a fragmentação das partículas (devido a tensões mecânicas) e seu efeito no processo de secagem do polímero;
- Ampliar o desenvolvimento do modelo para o secador tubular considerando os efeitos de dispersão axial;
- Determinar a constante de Henry por meio de um modelo termodinâmico, como o de Flory-Huggins;
- Adimensionalizar as equações do modelo por meio do estabelecimento de similaridades entre as variáveis e parâmetros para posterior escalonamento;
- Aumentar a malha de discretização das coordenadas internas do balanço populacional (idade e tamanho) para uma melhor resolução das respostas, necessitando para tal de um computador com maior eficiência de processamento, migrando, assim, para um sistema de maior capacidade.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST. **Perfil 2015**. São Paulo, ABIPLAST, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira 2005-2009**. São Paulo, ABIQUIM, 2010.
- AUBIN, A. *et al.* Modeling and simulation of drying operations in PVC powder production line: Experimental and theoretical study of drying kinetics on particle scale. **Powder Technology**, v. 255, p. 120–133, 2014.
- BAEYENS, J.; VAN GAUWBERGEN, D.; VINCKIER, I. Pneumatic drying: the use of large-scale experimental data in a design procedure. **Powder Technology**, v. 83, n. 2, p. 139–148, 1995.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2 ed. revisada e atualizada. Rio de Janeiro, LTC, 2012.
- CALADO, V. M. A., 1993, *Modelagem e Simulação de Secadores em Leitos Fixo e Deslizante*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CERESANA. **Market Study: Polypropylene**. 3 ed. Constance, Ceresana Market Intelligence Consulting, 2014.
- CHEN, Z.; WU, W.; AGARWAL, P. K. Steam-drying of coal. Part 1. Modeling the behavior of a single particle. **Fuel**, v. 79, p. 961–973, 2000.
- CHEN, Z.; AGARWAL, P. K.; AGNEW, J. B. Steam drying of coal. Part 2. Modeling the operation of a fluidized bed drying unit. **Fuel**, v. 80, n. 2, p. 209–223, 2001.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2 ed. Londres, Clarendon Press Oxford, 1975.

- CROWL, D. A.; LOUVAR, J. F. **Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications**. 3 ed. Boston, Prentice Hall, 2011.
- DALMAZ, N. et al. Heat and Mass Transfer Mechanisms in Drying of a Suspension Droplet: A New Computational Model. **Drying Technology**, v. 25, n. 2, p. 391–400, 2007.
- DEY, S.; JANA, D. K. Application of fuzzy inference system to polypropylene business policy in a petrochemical plant in India. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 2953–2968, 2016.
- EL-BEHERY, S. M. *et al.* Numerical simulation of heat and mass transfer in pneumatic conveying dryer. **Computers & Fluids**, v. 68, p. 159–167, 2012.
- ELPERIN, T.; KRASOVITOV, B. Evaporation of liquid droplets containing small solid particles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 12, p. 2259–2267, 1995.
- FARID, M. A new approach to modelling of single droplet drying. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 13, p. 2985–2993, 2003.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.
- FLEXA, R. G. C.; PRADO, C. A. “Estratégia de Operações: Trajetória de Reposicionamento de uma Indústria de Polipropileno”. In: **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**, pp.1-10, Foz do Iguaçu, Out. 2007
- GEA. **GEA Niro Drying Systems**. 1. ed. Soeborg, GEA Process Engineering A/S, 2012.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)**. 4 ed. Upper Saddle River, Prentice-Hall International, 2003.
- GLANVILL, A. B. **The Plastics Engineer's Data Book**. 1 ed. New York, Industrial Press, 1974.

- HEINRICH, S. et al. Fluidized bed spray granulation: Analysis of heat and mass transfers and dynamic particle populations. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 2, p. 181–194, 2005.
- HENS, H. **Applied Building Physics: Ambient Conditions, Building Performance and Material Properties**. 2 ed. Darmstadt, Ernst & Sohn, 2016.
- ISA. **Flow Equations for Sizing Control Valves – ISA 75.01.01-2007 (IEC 60534-2-1 Mod)**. Research Triangle Park, ISA, 2007.
- KHANDELWAL, A.; SINGHANIA, M.; VINJAMUR, M. Optimization of Operating Conditions in a Single-Zone Drier for Two-Layer Polymer Coatings. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, n. December 2007, p. 308–316, 2009.
- LEITE, L. F. **Olefinas Leves: Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos**. 1 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2013.
- LEVI-HEVRONI, D.; LEVY, A.; BORDE, I. Mathematical Modeling of Drying of Liquid/Solid Slurries in Steady State One-Dimensional Flow. **Drying Technology**, v. 13, n. 5–7, p. 1187–1201, 1995.
- LEVY, A.; BORDE, I. Two-Fluid Model for Pneumatic Drying of Particulate Materials. **Drying Technology**, v. 19, n. 8, p. 1773–1788, 2001.
- LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Absorption symposium. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 12, p. 1215–1220, 1924.
- MALPASS, D. B.; BAND, E. I. **Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts, Processes**. 1 ed. Massachusetts, Scrivener, 2012.
- MANGANARO, J. L. A Quasi-Steady State Shell and Shrinking Core Approach to the Drying of Porous Particles and an Example of Parameter Identification. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 85, p. 313–325, 2007.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2 ed. São Paulo, Editora Blücher, 1999.

- MARTIN, H. **Polymers, Patentes, Profits: A Classic Case Study for Patent Infighting**. 1 ed. Weinheim, WILEY-VCH, 2007.
- MATHESON. **Propylene Pure Gas – Industrial Packaged Gases**. Basking Ridge, Matheson Tri-Gas, Inc., 2014.
- MATTOS, A. G.; PINTO, J. C. Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 4043–4057, 2001.
- MAYTA, S. M. A.; MASSARANI, G.; PINTO, J. C. Modeling of Grain Drying in Continuous Cross-Flow Sliding Bed Dryers. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 74, n. 1994, 1996.
- MERCIER, S. *et al.* Sensitivity analysis of parameters affecting the drying behaviour of durum wheat pasta. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 1, p. 108-116, 2013.
- MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions. **Polymer Reaction Engineering**, v. 11, n. 2, p. 133–154, 2003.
- MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Theoretical Drying Model of Single Droplets Containing Insoluble or Dissolved Solids. **Drying Technology**, v. 25, n. 6, p. 1025–1032, 2007.
- MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Modelling of particle breakage during drying. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1410–1417, 2008.
- MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Three-dimensional modelling of pneumatic drying process. **Powder Technology**, v. 203, n. 2, p. 371–383, 2010.
- MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Spray drying modelling based on advanced droplet drying kinetics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 11, p. 1205–1213, 2010.
- MOORE, E. P. **Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications**. Cincinnati, HANSER, 1996.

- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 4 ed. New York, CRC Press, 2015.
- NESIC, S.; VODNIK, J. Kinetics of droplet evaporation. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 2, p. 527–537, 1991.
- OECHSLER, B. F., 2016, *Análise Dinâmica de Modelos de Mistura Imperfeita em Reatores de Polimerização via Radicais-Livres em Solução*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken, WILEY-INTERSCIENCE, 2004.
- OSTROVSKII, N. Drying of polymer powder in fluidized bed: Modeling of multizone dryer. **Hemijaska industrija**, v. 68, n. 6, p. 661–671, 2014.
- PAKOWSKI, Z.; DRUZDZEL, A.; DRWIEGA, J. Validation of a Model of an Expanding Superheated Steam Flash Dryer for Cut Tobacco Based on Processing Data. **Drying Technology**, v. 22, n. 1–2, p. 45–57, 2004.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. New York, McGraw-Hill, 1997.
- PETZOLD, L. R. “A description of Dassel: A differential / algebraic system solver”. In: **10th IMACS World Congress: on System Simulation and Scientific Computation**, pp. 3-7, Montreal, Ago. 1982.
- PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas da Engenharia Química**. 1 ed. Rio de Janeiro, E-papers, 2001.
- POUBEL, W. M. *et al.* Particle Responses to Flow Field Oscillations in Heterogeneous Polymerizations Performed in Tank Reactors. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 2013, p. 374–391, 2014.
- PRATA, D. M. *et al.* Simultaneous robust data reconciliation and gross error detection through particle swarm optimization for an industrial polypropylene reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 17, p. 4943–4954, 2009.

- RAMKRISHNA, D. **Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering**. 1 ed. San Diego, Academic Press, 2000.
- S&E SPECIALTY POLYMERS. Global Polypropylene Use to Hit 62.4 Million Tons By 2020. **S&E Specialty Polymers Website**, 2014. Disponível em: <<http://www.sespoly.com/global-polypropylene-use-estimates/>>. Acesso em: 20 dez. 2016.
- S&P GLOBAL PLATTS. Platts Global Propylene Price Index. **S&P Global Platts Website**, 2015. Disponível em: <<https://www.platts.com/news-feature/2014/petrochemicals/pgpi/propylene>>. Acesso em: 04 maio 2017.
- SHREVE, R. N.; AUSTIN, G. T. **Shreve's Chemical Process Industries**. 5 ed. New York, McGraw-Hill, 1984.
- SOUZA, P. N. *et al.* “Modelagem de um Secador Industrial usado para Secagem do Pó no Processo de Polimerização de Polipropileno em Massa”. In: **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12º CBPol)**, pp. 1-4, Florianópolis, Set. 2013.
- VALENÇA, G. C.; MASSARANI, G. Grain Drying in Countercurrent and Concurrent Gas Flow – Modelling, Simulation and Experimental Tests. **Drying Technology**, v. 18, n. 1&2, p. 447-455, 2000.
- VAN'T LAND, C. M. **Drying in the Process Industry**. 1. ed. Hoboken, WILEY, 2011.
- VERGNAUD, J. M. **Drying of Polymeric and Solid Materials: Modelling and Industrial Applications**. 1. ed. Londres, Springer-Verlag, 1992.
- WANG, Z. W.; CHEN, G. Heat and mass transfer during low intensity convection drying. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 17, p. 3899–3908, 1999.
- WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5 ed. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2008.

WERNER, S. R. L. et al. Single droplet drying: Transition from the effective diffusion model to a modified receding interface model. **Powder Technology**, v. 179, n. 3, p. 184–189, 2008.

WHITEHEAD, B. D. The Crystallization and Drying of Polyethylene Terephthalate (PET). **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 3, p. 341–346, 1977.

Apêndice A

Solução Analítica da EDP para a secagem de uma partícula de PP

Neste apêndice, é apresentada a solução analítica para a equação diferencial parcial da difusão radial para uma geometria esférica representada pela Equação (A.1).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{A.1})$$

A condição inicial e as condições de contorno são retratadas nas Equações (A.2), (A.3) e (A.4).

$$t = 0 \quad 0 < r < R \quad C = C_{\text{inicial}} \quad (\text{A.2})$$

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$t > 0 \quad r = R \quad -D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} = K (C_s - C_{\text{eq}}) \quad (\text{A.4})$$

Para usar o Método da Separação de Variáveis, faz-se necessário transformar as condições de contorno não-homogêneas em homogêneas. Para isto, a seguinte mudança de variável pode ser proposta (solução assintótica):

$$u(r, t) = C(r, t) - C_{\text{EE}}(r) \quad (\text{A.5})$$

em que EE representa a condição de estado estacionário.

Resolvendo primeiramente o problema para o EE:

$$\frac{\partial^2 C_{\text{EE}}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{\text{EE}}}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial C_{\text{EE}}}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$t > 0 \quad r = R \quad -D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial C_{\text{EE}}}{\partial r} \right|_{r=R} = K (C_{\text{EE}} - C_{\text{eq}}) \quad (\text{A.8})$$

Multiplicando-se a Equação (A.6) por r^2 , obtém-se a Equação de Euler-Cauchy:

$$r^2 \frac{\partial^2 C_{\text{EE}}}{\partial r^2} + 2r \frac{\partial C_{\text{EE}}}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Supõe-se que as soluções são da forma:

$$C_{\text{EE}}(r) = C_1 r^{m_1} + C_2 r^{m_2} \quad (\text{A.10})$$

em que C_1 e C_2 são constantes reais. Logo, pode-se escrever de maneira geral que:

$$C_{\text{EE}}(r) = r^m \quad (\text{A.11})$$

$$C'_{\text{EE}}(r) = m r^{m-1} \quad (\text{A.12})$$

$$C''_{\text{EE}}(r) = m(m-1)r^{m-2} \quad (\text{A.13})$$

Desse modo, substituindo as Equações (A.11), (A.12) e (A.13) em (A.6), obtém-se a Equação (A.14).

$$m(m-1)r^m + 2mr^m = 0 \quad (\text{A.14})$$

$$[m(m-1) + 2m]r^m = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$m(m-1) + 2m = 0 \quad (\text{A.16})$$

$$m^2 + m = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$m(m+1) = 0 \quad (\text{A.18})$$

$$m_1 = 0 \quad m_2 = -1 \quad (\text{A.19})$$

Substituindo as raízes da Equação (A.14) na Equação (A.10), obtém-se:

$$C_{\text{EE}}(r) = C_1 + \frac{C_2}{r} \quad (\text{A.20})$$

Derivando a Equação (A.20), obtém-se:

$$C'_{\text{EE}}(r) = -\frac{C_2}{r^2} \quad (\text{A.21})$$

Utilizando a condição de contorno representada pela Equação (A.7) na Equação (A.21), obtém-se uma expressão com divisão por zero:

$$0 = -\frac{C_2}{0} \quad (\text{A.22})$$

Para isto não acontecer, faz-se:

$$C_2 = 0 \quad (\text{A.23})$$

Substituindo a Equação (A.23) na Equação (A.20), obtém-se:

$$C_{EE}(r) = C_1 \quad (\text{A.24})$$

Derivando a Equação (A.24), obtém-se:

$$C'_{EE}(r) = 0 \quad (\text{A.25})$$

Utilizando a condição de contorno representada pela Equação (A.8) na Equação (A.24), chega-se a:

$$0 = K [C_1 - C_{eq}] \quad (\text{A.26})$$

Desse modo:

$$C_1 = C_{eq} \quad (\text{A.27})$$

Logo, substituindo a Equação (A.27) na Equação (A.24), obtém-se a solução do estado estacionário:

$$C_{EE}(r) = C_{eq} \quad (\text{A.28})$$

Procedendo-se com a substituição proposta na Equação (A.5), pode-se rescrever a equação como:

$$C(r, t) = u(r, t) + C_{EE}(r) \quad (\text{A.29})$$

Substituindo a Equação (A.28) na Equação (A.29), obtém-se:

$$C(r, t) = u(r, t) + C_{eq} \quad (\text{A.30})$$

Desse modo, substituindo a Equação (A.30) na Equação (A.1), obtém-se a seguinte EDP:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (\text{A.31})$$

Fazendo o mesmo procedimento com as condições inicial e de contorno das Equações (A.2), (A.3) e (A.4), obtém-se:

$$t = 0 \quad 0 < r < R \quad u = C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}} \quad (\text{A.32})$$

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.33})$$

$$t > 0 \quad r = R \quad D_{\text{eff}} \left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=R} + Ku = 0 \quad (\text{A.34})$$

Escrevendo u como o produto de uma função genérica $X(r)$ que depende apenas de r e de uma função genérica $\varphi(t)$ que depende apenas de t :

$$u(r, t) = X(r) \cdot \varphi(t) \quad (\text{A.35})$$

Substituindo a Equação (A.35) na Equação (A.31), obtém-se:

$$X(r) \frac{d\varphi(t)}{dt} = D_{\text{eff}} \cdot \varphi(t) \left(\frac{d^2 X(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dX(r)}{dr} \right) \quad (\text{A.36})$$

Rearranjando a Equação (A.36), obtém-se:

$$\frac{1}{D_{\text{eff}} \cdot \varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = \frac{1}{X(r)} \left(\frac{d^2 X(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dX(r)}{dr} \right) = \lambda \quad (\text{A.37})$$

em que λ é um autovalor do Problema de Sturm-Liouville, definido por:

$$\begin{cases} \frac{d^2 X}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dX}{dr} = \lambda X \\ \left. \frac{dX}{dr} \right|_{r=0} = 0 \\ \left. D_{\text{eff}} \frac{dX}{dr} \right|_{r=R} + KX(R) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.38})$$

Escrevendo o Problema de Sturm-Liouville da Equação (A.38) na forma auto-adjunta:

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dX}{dr} \right) = \lambda r^2 X \\ \left. \frac{dX}{dr} \right|_{r=0} = 0 \\ D_{\text{eff}} \left. \frac{dX}{dr} \right|_{r=R} + KX(R) = 0 \end{cases} \quad (\text{A.39})$$

A Equação (A.39) pode ser resolvida para três casos: $\lambda = 0$, $\lambda > 0$ e $\lambda < 0$.

Para $\lambda = 0$:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dX}{dr} \right) = 0 \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dX}{dr} \right) = 0 \quad (\text{A.41})$$

$$r^2 \frac{dX}{dr} = C_1 \quad (\text{A.42})$$

$$\frac{dX}{dr} = \frac{C_1}{r^2} \quad (\text{A.43})$$

$$X(r) = -\frac{C_1}{r} + C_2 \quad (\text{A.44})$$

Derivando a Equação (A.44), obtém-se:

$$X'(r) = \frac{C_1}{r^2} \quad (\text{A.45})$$

Utilizando a condição de contorno $\left. \frac{dX}{dr} \right|_{r=0} = 0$, obtém-se:

$$0 = \frac{C_1}{0} \quad (\text{A.46})$$

Para evitar a divisão por zero, tem-se:

$$C_1 = 0 \quad (\text{A.47})$$

Substituindo a Equação (A.47) na Equação (A.44), chega-se a:

$$X(r) = C_2 \quad (\text{A.48})$$

cuja derivada é dada por:

$$X'(r) = 0 \quad (\text{A.49})$$

Utilizando a segunda condição de contorno, tem-se:

$$0 + KC_2 = 0 \quad (\text{A.50})$$

concluindo-se que:

$$C_2 = 0 \quad (\text{A.51})$$

Desse modo, obtém-se uma solução trivial para $\lambda = 0$.

Para $\lambda > 0$ ($\lambda = \mu^2$):

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dX}{dr} \right) = \mu^2 r^2 X \quad (\text{A.52})$$

Fazendo a seguinte mudança de variável $v = r \cdot X$, tem-se:

$$\frac{dv}{dr} = X + r \frac{dX}{dr} \quad (\text{A.53})$$

$$r \frac{dv}{dr} = rX + r^2 \frac{dX}{dr} \quad (\text{A.54})$$

$$r^2 \frac{dX}{dr} = r \frac{dv}{dr} - \underbrace{rX}_v \quad (\text{A.55})$$

$$r^2 \frac{dX}{dr} = r \frac{dv}{dr} - v \quad (\text{A.56})$$

Substituindo a Equação (A.56) na Equação (A.52), obtém-se:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} - v \right) = \mu^2 r^2 \frac{v}{r} \quad (\text{A.57})$$

$$\frac{dv}{dr} + r \frac{d^2v}{dr^2} - \frac{dv}{dr} = \mu^2rv \quad (\text{A.58})$$

$$r \frac{d^2v}{dr^2} = \mu^2rv \quad (\text{A.59})$$

$$\frac{d^2v}{dr^2} - \mu^2v = 0 \quad (\text{A.60})$$

Os valores característicos λ' da EDO de 2ª ordem com coeficientes constantes representada na Equação (A.60) são as raízes da equação:

$$\lambda'^2 - \mu^2 = 0 \quad (\text{A.61})$$

iguais a:

$$\lambda' = \pm\mu \quad (\text{A.62})$$

Logo, a solução da Equação (A.60) é dada por:

$$v(r) = C_1 \sinh(\mu r) + C_2 \cosh(\mu r) \quad (\text{A.63})$$

Como $v = r \cdot X$, tem-se:

$$X(r) = C_1 \frac{\sinh(\mu r)}{r} + C_2 \frac{\cosh(\mu r)}{r} \quad (\text{A.64})$$

Tomando a derivada da Equação (A.64), obtém-se:

$$X'(r) = -C_1 \frac{\sinh(\mu r)}{r^2} + C_1 \frac{\mu \cosh(\mu r)}{r} - C_2 \frac{\cosh(\mu r)}{r^2} + C_2 \frac{\mu \sinh(\mu r)}{r} \quad (\text{A.65})$$

Utilizando a condição de contorno $\left. \frac{dX}{dr} \right|_{r=0} = 0$, chega-se a:

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \left(-C_1 \frac{\sinh(\mu r)}{r^2} + C_1 \frac{\mu \cosh(\mu r)}{r} - C_2 \frac{\cosh(\mu r)}{r^2} + C_2 \frac{\mu \sinh(\mu r)}{r} \right) \quad (\text{A.66})$$

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{-C_1 \sinh(\mu r) + C_1 \mu r \cosh(\mu r) - C_2 \cosh(\mu r) + C_2 \mu r \sinh(\mu r)}{r^2} \right) \quad (\text{A.67})$$

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \left(-C_1 \sinh(\mu r) + C_1 \mu r \cosh(\mu r) - C_2 \cosh(\mu r) + C_2 \mu r \sinh(\mu r) \right) \quad (\text{A.68})$$

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \cdot \lim_{r \rightarrow 0} (-C_1 \sinh(\mu r) + C_1 \mu r \cosh(\mu r) - C_2 \cosh(\mu r) + C_2 \mu r \sinh(\mu r)) \quad (\text{A.69})$$

$$0 = \infty \cdot (-C_2) \quad (\text{A.70})$$

Para satisfazer a Equação (A.70), tem-se que:

$$C_2 = 0 \quad (\text{A.71})$$

Substituindo a Equação (A.71) na Equação (A.64), obtém-se:

$$X(r) = C_1 \frac{\sinh(\mu r)}{r} \quad (\text{A.72})$$

Derivando a Equação (A.72), chega-se a:

$$X'(r) = -C_1 \frac{\sinh(\mu r)}{r^2} + C_1 \frac{\mu \cosh(\mu r)}{r} \quad (\text{A.73})$$

Utilizando a segunda condição de contorno, obtém-se:

$$-D_{\text{eff}} C_1 \frac{\sinh(\mu R)}{R^2} + D_{\text{eff}} C_1 \frac{\mu \cosh(\mu R)}{R} + K C_1 \frac{\sinh(\mu R)}{R} = 0 \quad (\text{A.74})$$

$$-D_{\text{eff}} \frac{\sinh(\mu R)}{R} + D_{\text{eff}} \mu \cosh(\mu R) + K \sinh(\mu R) = 0 \quad (\text{A.75})$$

$$-D_{\text{eff}} \sinh(\mu R) + D_{\text{eff}} \mu R \cosh(\mu R) + K R \sinh(\mu R) = 0 \quad (\text{A.76})$$

$$-D_{\text{eff}} \text{tgh}(\mu R) + D_{\text{eff}} \mu R + K R \text{tgh}(\mu R) = 0 \quad (\text{A.77})$$

$$(K R - D_{\text{eff}}) \cdot \text{tgh}(\mu R) = -D_{\text{eff}} \mu R \quad (\text{A.78})$$

$$\text{tgh}(\mu R) = -\frac{D_{\text{eff}}}{K R - D_{\text{eff}}} \mu R \quad (\text{A.79})$$

Agrupando os termos constantes da Equação (A.79), obtém-se:

$$m = \frac{D_{\text{eff}}}{K R - D_{\text{eff}}} \quad (\text{A.80})$$

Substituindo a Equação (A.80) na Equação (A.79), tem-se:

$$\text{tgh}(\mu R) = -m \mu R \quad (\text{A.81})$$

Plotando-se as funções de cada membro da Equação (A.81), percebe-se que elas se cruzam apenas na origem, caracterizando a solução trivial para $\lambda > 0$ (Figura A. 1).

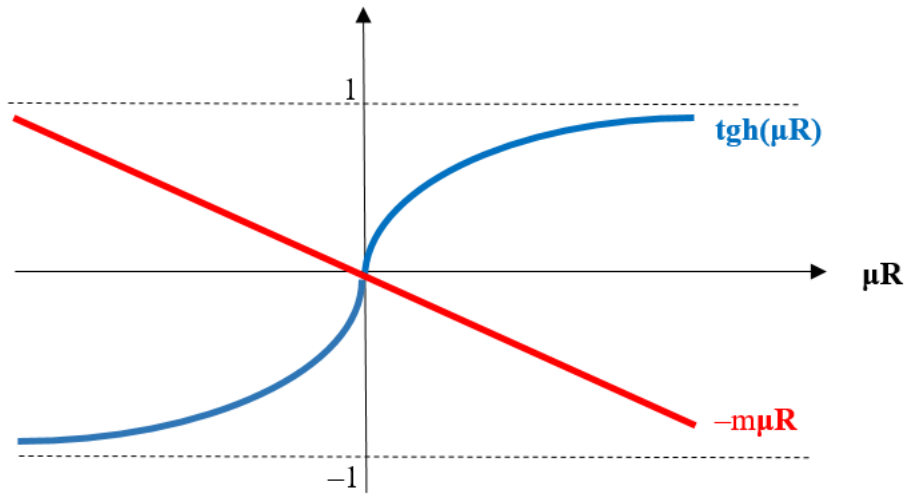


Figura A. 1 – Gráficos de cada membro da Equação (A.81).

Para $\lambda < 0$ ($\lambda = -\mu^2$):

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dX}{dr} \right) = -\mu^2 r^2 X \quad (\text{A.82})$$

Fazendo a mesma mudança de variável do caso anterior, $v = r \cdot X$, tem-se:

$$\frac{d^2 v}{dr^2} + \mu^2 v = 0 \quad (\text{A.83})$$

Os valores característicos λ' da EDO de 2ª ordem com coeficientes constantes representada na Equação (A.83) são as raízes da equação:

$$\lambda'^2 + \mu^2 = 0 \quad (\text{A.84})$$

iguais a:

$$\lambda' = \pm \mu i \quad (\text{A.85})$$

Logo, a solução da Equação (A.83) é dada na forma:

$$v(r) = C_1 \text{sen}(\mu r) + C_2 \text{cos}(\mu r) \quad (\text{A.86})$$

Como $v = r \cdot X$, obtém-se:

$$X(r) = C_1 \frac{\text{sen}(\mu r)}{r} + C_2 \frac{\cos(\mu r)}{r} \quad (\text{A.87})$$

Tomando a derivada da Equação (A.87), obtém-se:

$$X'(r) = -C_1 \frac{\text{sen}(\mu r)}{r^2} + C_1 \frac{\mu \cos(\mu r)}{r} - C_2 \frac{\cos(\mu r)}{r^2} - C_2 \frac{\mu \text{sen}(\mu r)}{r} \quad (\text{A.88})$$

Utilizando a condição de contorno $\left. \frac{dX}{dr} \right|_{r=0} = 0$, chega-se a:

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \left(-C_1 \frac{\text{sen}(\mu r)}{r^2} + C_1 \frac{\mu \cos(\mu r)}{r} - C_2 \frac{\cos(\mu r)}{r^2} - C_2 \frac{\mu \text{sen}(\mu r)}{r} \right) \quad (\text{A.89})$$

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{-C_1 \text{sen}(\mu r) + C_1 \mu r \cos(\mu r) - C_2 \cos(\mu r) - C_2 \mu r \text{sen}(\mu r)}{r^2} \right) \quad (\text{A.90})$$

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} (-C_1 \text{sen}(\mu r) + C_1 \mu r \cos(\mu r) - C_2 \cos(\mu r) - C_2 \mu r \text{sen}(\mu r)) \quad (\text{A.91})$$

$$0 = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \cdot \lim_{r \rightarrow 0} (-C_1 \text{sen}(\mu r) + C_1 \mu r \cos(\mu r) - C_2 \cos(\mu r) - C_2 \mu r \text{sen}(\mu r)) \quad (\text{A.92})$$

$$0 = \infty \cdot (-C_2) \quad (\text{A.93})$$

Para satisfazer a Equação (A.93), tem-se que:

$$C_2 = 0 \quad (\text{A.94})$$

Substituindo a Equação (A.94) na Equação (A.87), obtém-se:

$$X(r) = C_1 \frac{\text{sen}(\mu r)}{r} \quad (\text{A.95})$$

Derivando a Equação (A.95), chega-se a:

$$X'(r) = -C_1 \frac{\text{sen}(\mu r)}{r^2} + C_1 \frac{\mu \cos(\mu r)}{r} \quad (\text{A.96})$$

Utilizando a segunda condição de contorno, tem-se:

$$-D_{\text{eff}} C_1 \frac{\text{sen}(\mu R)}{R^2} + D_{\text{eff}} C_1 \frac{\mu \cos(\mu R)}{R} + K C_1 \frac{\text{sen}(\mu R)}{R} = 0 \quad (\text{A.97})$$

$$-D_{\text{eff}} \frac{\text{sen}(\mu R)}{R} + D_{\text{eff}} \mu \cos(\mu R) + K \text{sen}(\mu R) = 0 \quad (\text{A.98})$$

$$-D_{\text{eff}} \text{sen}(\mu R) + D_{\text{eff}} \mu R \cos(\mu R) + KR \text{sen}(\mu R) = 0 \quad (\text{A.99})$$

$$-D_{\text{eff}} \text{tg}(\mu R) + D_{\text{eff}} \mu R + KR \text{tg}(\mu R) = 0 \quad (\text{A.100})$$

$$(KR - D_{\text{eff}}) \cdot \text{tg}(\mu R) = -D_{\text{eff}} \mu R \quad (\text{A.101})$$

$$\text{tg}(\mu R) = -\frac{D_{\text{eff}}}{KR - D_{\text{eff}}} \mu R \quad (\text{A.102})$$

Agrupando os termos constantes da Equação (A.102), obtém-se a Equação (A.80). Substituindo a Equação (A.80) na Equação (A.102), tem-se:

$$\text{tg}(\mu R) = -m\mu R \quad (\text{A.103})$$

Plotando-se as funções de cada membro da Equação (A.103), percebe-se que elas se cruzam em diversos pontos, conforme ilustra a Figura A. 2.

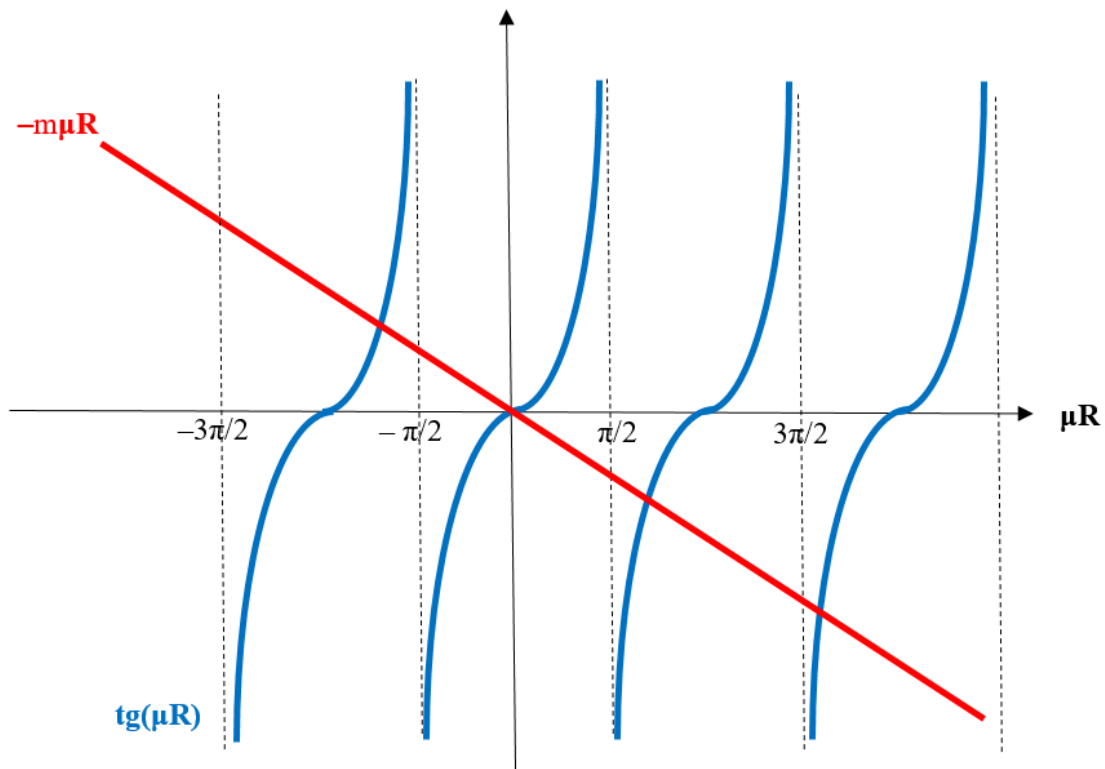


Figura A. 2 – Gráficos de cada membro da Equação (A.103).

μ_n são as raízes da Equação (A.103), que podem ser determinadas numericamente. Então, os autovalores λ_n são:

$$\lambda_n = -\mu_n^2 \quad (\text{A.104})$$

para $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Logo, para $C_1 = 1$, tem-se que:

$$X_n(r) = \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.105})$$

Portanto, a Equação (A.37) pode ser reescrita para cada autovalor λ_n :

$$\frac{1}{D_{\text{eff}} \cdot \varphi_n(t)} \frac{d\varphi_n(t)}{dt} = \lambda_n \quad (\text{A.106})$$

$$\frac{1}{D_{\text{eff}} \cdot \varphi_n(t)} \frac{d\varphi_n(t)}{dt} = -\mu_n^2 \quad (\text{A.107})$$

$$\frac{d\varphi_n(t)}{\varphi_n(t)} = -D_{\text{eff}} \mu_n^2 dt \quad (\text{A.108})$$

$$\varphi_n(t) = A_n \exp(-D_{\text{eff}} \mu_n^2 t) \quad (\text{A.109})$$

Com isto, a Equação (A.35) pode ser rescrita como:

$$u_n(r, t) = X_n(r) \cdot \varphi_n(t) \quad (\text{A.110})$$

Substituindo as Equações (A.105) e (A.109) na Equação (A.110), obtém-se:

$$u_n(r, t) = A_n \exp(-D_{\text{eff}} \mu_n^2 t) \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.111})$$

Somando-se todos os valores de u_n , tem-se:

$$u(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-D_{\text{eff}} \mu_n^2 t) \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.112})$$

Satisfazendo a condição inicial $u(r, 0) = C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}$, obtém-se:

$$C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.113})$$

Escolhendo os A_n 's de modo que $u(r,0)$ se torne uma série ortogonal de $X_n(r)$:

$$A_n = \frac{(f, X_n)}{\|X_n\|^2} \quad (\text{A.114})$$

$$A_n = \frac{\int_0^R w(r)f(r)X_n(r)dr}{\int_0^R w(r)X_n^2(r)dr} \quad (\text{A.115})$$

em que $w(r) = r^2$ é a função peso para uma geometria esférica e $f(r) = C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}$:

$$A_n = \frac{\int_0^R r^2 [C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}] \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} dr}{\int_0^R r^2 \frac{\text{sen}^2(\mu_n r)}{r^2} dr} \quad (\text{A.116})$$

$$A_n = \frac{\int_0^R [C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}] \cdot r \cdot \text{sen}(\mu_n r) dr}{\int_0^R \text{sen}^2(\mu_n r) dr} \quad (\text{A.117})$$

$$A_n = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}) \cdot \left[\frac{\text{sen}(\mu_n r)}{\mu_n^2} - \frac{r \cdot \cos(\mu_n r)}{\mu_n} \right]_0^R}{\left[\frac{r}{2} - \frac{\text{sen}(2\mu_n r)}{4\mu_n} \right]_0^R} \quad (\text{A.118})$$

$$A_n = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}) \cdot \left(\frac{\text{sen}(\mu_n R)}{\mu_n^2} - \frac{R \cdot \cos(\mu_n R)}{\mu_n} \right)}{\left(\frac{R}{2} - \frac{\text{sen}(2\mu_n R)}{4\mu_n} \right)} \quad (\text{A.119})$$

$$A_n = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}) \cdot \left(\frac{\text{sen}(\mu_n R) - R\mu_n \cos(\mu_n R)}{\mu_n^2} \right)}{\left(\frac{2R\mu_n - \text{sen}(2\mu_n R)}{4\mu_n} \right)} \quad (\text{A.120})$$

$$A_n = (C_{\text{inicial}} - C_{\text{eq}}) \cdot \left[\frac{4}{\mu_n} \frac{\text{sen}(\mu_n R) - R\mu_n \cos(\mu_n R)}{2R\mu_n - \text{sen}(2\mu_n R)} \right] \quad (\text{A.121})$$

Refazendo-se a substituição $C(r, t) = u(r, t) + C_{eq}$, tem-se:

$$C(r, t) = C_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-D_{eff} \mu_n^2 t) \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.122})$$

$$C(r, t) = C_{eq} + \sum_{n=1}^{\infty} (C_{inicial} - C_{eq}) \left[\frac{4}{\mu_n} \frac{\text{sen}(\mu_n R) - R \mu_n \cos(\mu_n R)}{2R \mu_n - \text{sen}(2\mu_n R)} \right] \exp(-D_{eff} \mu_n^2 t) \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.123})$$

Utilizando a transformação trigonométrica $\text{sen}(2x) = 2\text{sen}(x)\cos(x)$ na Equação (A.123), obtém-se:

$$C(r, t) = C_{eq} + (C_{inicial} - C_{eq}) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{4}{\mu_n} \frac{\text{sen}(\mu_n R) - R \mu_n \cos(\mu_n R)}{2R \mu_n - 2\text{sen}(\mu_n R) \cos(\mu_n R)} \right] \exp(-D_{eff} \mu_n^2 t) \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{r} \quad (\text{A.124})$$

$$C(r, t) = C_{eq} + (C_{inicial} - C_{eq}) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cdot [\text{sen}(\mu_n R) - R \mu_n \cos(\mu_n R)]}{R \mu_n - \text{sen}(\mu_n R) \cos(\mu_n R)} \frac{\text{sen}(\mu_n r)}{\mu_n r} \exp(-D_{eff} \mu_n^2 t) \quad (\text{A.125})$$