MURILO ULIANA

SOLUÇÕES DE EQUAÇÃO DE BALANÇO POPULACIONAL PELO MÉTODO DE
CLASSES COM APLICAÇÃO A PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM
SUSPENSÃO.

Dissertação de mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici
Departamento de Engenharia Química
Escola Politécnica da USP

São Paulo/SP
Abril -2007

MURILO ULIANA

SOLUÇÕES DE EQUAÇÃO DE BALANÇO POPULACIONAL PELO MÉTODO DE
CLASSES COM APLICAÇÃO A PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM
SUSPENSÃO.

Dissertação de mestrado apresenta ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici
Departamento de Engenharia Química
Escola Politécnica da USP

São Paulo/SP
Abril -2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de maio de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Uliana, Murilo

**Soluções de equação de balanço populacional pelo método de classes com aplicação a processo de polimerização em suspensão / M. Uliana. – ed.rev. – São Paulo, 2007.
96 p.**

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

**1.Equações algébricas diferenciais 2.Polimerização 3.Polímeros (Química orgânica) 4.Modelagem Matemática
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

**“O futuro é um lugar que estamos criando. O caminho é algo a ser construído.
Ao trilharmos o caminho nos modificamos,
ao mesmo tempo que muda nosso destino”. (Anônimo)**

À minha família.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de mestrado.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela oportunidade de aprendizado.

Ao Prof. Reinaldo Giudici pelos esclarecimentos.

Ao Pedro H.Hermes de Araújo pelo fornecimento de dados experimentais.

Aos amigos, pesquisadores, e todos que colaboraram do LSCP Laboratório de Simulação e Controle de Processos durante este trabalho.

Índice

Índice	iii
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas.....	vii
Nomenclatura	viii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1.Introdução.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Organização da dissertação	4
2.Revisão Bibliográfica	6
2.1 Métodos de solução de equações de balanço populacional.....	6
2.2 Técnicas de reconstrução da distribuição a partir dos momentos	13
2.2.1 Método da quadratura dos momentos.....	14
2.3 Métodos de discretização.....	16
2.4 Polimerização em suspensão	18
3. Modelagem matemática do processo de polimerização de estireno em suspensão.....	23
3.1 Modelo Cinético	23
Limitação por difusão da reação de terminação	27
Limitação por difusão da reação de iniciação	27
Limitação por difusão da reação de propagação	29
Coeficientes de difusão.....	30
3.2 Balanço Populacional para a polimerização em suspensão.....	32
Frequência de quebra.....	35
Eficiência de quebra	36
Frequência de coalescência	38
Eficiência de coalescência.....	38
Propriedades físicas	39
3.3 Método de Classes para Solução do Balanço Populacional	41
4. Aplicação a um processo de polimerização em suspensão de estireno	48
4.1 Simulação do modelo e comparação com dados experimentais de Yang et al. (2000)48	
4.2 Comparação das simulações com os dados experimentais de PINTO (2006)	55
4.3 Comparação das simulações com os dados experimentais.....	60
4.4 Comentários finais.....	69
5. Conclusões e recomendações.....	71
6. Bibliografia	73

Apêndice A – Reconstrução a partir dos momentos para a obtenção de distribuições típicas de pesos moleculares.	79
Apêndice B Reconstrução a partir dos momentos para distribuições de tamanhos de partículas.....	90

Índice de Figuras

Figura 1.1: Função de probabilidade de distribuição	2
Figura 2.1: Possíveis formas de discretização da distribuição $F(x)$ para a solução do Balanço Populacional	11
Figura 2.2: Fenômeno de quebra e coalescência devido à turbulência. Fonte: Alvarez et al. (1994)	20
Figura 3.1. Diagrama esquemático para a ilustração do sistema de coordenadas usadas para a descrição do processo de difusão dos radicais primários (Fonte: ACHILIAS e KIPARISSIDES, 1992).	28
Figura 3.2: Representação esquemática da distância de separação mínima r_m para uma colisão efetiva biradical e o raio r_b em que a concentração de radicais tem um determinado valor correspondente a esse raio. (fonte: ACHILIAS e KIPARISSIDES, 1988).....	30
Figura 3.3: Representação dos mecanismos de quebra e coalescência, de acordo com KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006).....	33
Figura 3.4: Distribuição em classes e contínua	42
Figura 3.5: Elementos finitos e pivôs.	42
Figura 3.6: Técnica dos pivôs.....	43
Figura 3.7: Distribuição das frações de quebra	44
Figura 3.8: Distribuição das frações de coalescência.....	45
Figura 4.1: Efeito da distribuição de partículas inicial na função de densidade volumétrica de gotas de estireno em água sem reação, sendo os pontos os dados experimentais de YANG et al. (2000) e a linha contínua as curvas simuladas.	49
Figura 4.2: Efeito da velocidade de agitação sobre a evolução dinâmica do diâmetro médio de Sauter de gotas de estireno em água sem reação.	50
Figura 4.3 Efeito da distribuição de partículas inicial na função de densidade volumétrica de gotas de estireno em água com reação (500 rpm, fração inicial de monômero em água = 10%, concentração de iniciador AIBME = 10^{-5} mol/cm ³ ; temperatura 79,5°C).	51
Figura 4.4: Efeito da distribuição de partículas inicial na dinâmica do diâmetro médio de Sauter de gotas de estireno em água com reação. Mesmas condições da figura 3.11... 51	51
Figura 4.5: Conversão para a reação de formação de poliestireno a 79,5 °C.	52
Figura 4.6: Efeito da distribuição de partículas inicial na função de densidade volumétrica de gotas de estireno em água sem reação (500 rpm, 60°C, 10% de monômero, 300 ppm de PVA).....	53
Figura 4.7: Efeito da distribuição de partículas inicial na dinâmica do diâmetro médio de Sauter de gotas de estireno em água sem reação. Mesmas condições da Figura 3.14). 53	53
Figura 4.8: Efeito da mudança de rotação do agitador (650 rpm até t=60 min, e 250 rpm após t=60min) com estabilizador (PVA 0,05%) durante dispersão de gotas de estireno sem reação. Pontos discretos são dados experimentais de YANG et al. (2000) para t=60 min e para t=180 min.....	54
Figura 4.9: Efeito da mudança de rotação do agitador com estabilizador durante dispersão de gotas de estireno sem reação. Mesmas condições da Figura 4.8.	55
Figura 4.10. Foto do reator usado por PINTO (2006) com indicação de suas dimensões principais, e dimensões do agitador (fonte:PINTO, 2006).	57

Figura 4.11: Função densidade de probabilidade volumétrica para o experimento Exph-13	60
Figura 4.12: Diâmetro médio de Sauter Teórico e experimental (ensaio Exph-9).....	61
Figura 4.13. Distribuição final das partículas para suspensão para diferentes distribuições iniciais (ensaio Exph-9).	62
Figura 4.14. Distribuição final das partículas para diferentes distribuições iniciais (ensaio Exph-9) conforme as simulações mostradas na Figura 4.13.	63
Figura 4.15: Evolução ao longo do tempo da distribuição de partículas.....	63
Figura 4.16: Conversão, massas molares e polidispersidade para o ensaio Exph-9.....	64
Figura 4.17: Distribuição final da partículas calculada e experimental para o ensaio Exph-10	65
Figura 4.18: Distribuição final da partículas e evolução do diâmetro médio de Sauter calculado e experimental para os ensaios Exph-15, Exp-16, Exph-17 e Exph-18.	66
Figura 4.19: Evolução do diâmetro médio de Sauter e distribuição final da partículas calculada e experimental para o ensaio Exph-14.....	67
Figura 4.20: Distribuição final de tamanhos de partículas calculada e experimental para o ensaio Exph-13	68
Figura A.1:Curvas originais e reconstruídas utilizando a técnica de reconstrução MIN (1978) aplicada a distribuição tipo Schulz-Zimm	84
Figura A.2:Curvas originais e reconstruídas utilizando a técnica de reconstrução MIN (1978) aplicada a distribuição tipo Wesslau	84
Figura A.3: Erro acumulado entre a distribuição tipo Wesslau e a técnica de reconstrução de MIN (1978).....	85
Figura A.4:Técnica de reconstrução de distribuição de massa molecular de MIN (1978) aplicada à uma soma de distribuições Schulz-Zimm com mesmo comprimento médio de cadeia.	86
Figura A.5: Erro acumulado para a técnica de reconstrução de distribuição de massa molecular de MIN (1978) aplicada à uma soma de distribuições Schulz-Zimm com mesmo comprimento médio de cadeia e aberturas $\varepsilon=1.5$ e $\varepsilon=A.0$ com as respectiva frações 90% e 10%.	86
Figura A.6: Técnica de reconstrução de distribuição de massa molecular de MIN (1978) aplicada à uma distribuição bimodal.	87
Figura A.7: Erro acumulado entre a distribuição bimodal e a técnica de reconstrução MIN (1978)	88
Figura B.1: Trajetória para os momentos normalizados seguindo suavemente os estado estacionário com distribuição inicial de momentos uniforme.	94
Figura B.2: Reconstrução das distribuições com distribuição inicial dos momentos uniforme, note que as distribuições estão em termos de $x = V/V_n$ mas a abscissa é V/V_n^∞	94
Figura B.3 : Trajetória para os momentos normalizados seguindo com distribuição inicial de momentos exponencial.	95
Figura B.4: Reconstrução das distribuições com distribuição inicial dos momentos exponencial, note que as distribuições estão em termos de $x = V/V_n$, mas a abscissa é V/V_n^∞	95

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Valores dos parâmetros do modelo cinético usados na simulação.	32
Tabela 3.2 Parâmetros e propriedades usados na simulação.	41
Tabela 4.1 Valores dos reagentes em cada nível para cada formulação.....	56
Tabela 4.2 Velocidade de agitação e formulação empregada em cada reação.....	56
Tabela 4.3 Dados experimentais de percentuais (em massa) de material retido em cada peneira.	58

Nomenclatura

- a_b , - Parâmetro do modelo de eficiência de quebra (eq. 3.54) , adimensional.
 a_c, a_c - Parâmetros do modelo de eficiência de coalescência (eq. 3.69) e (eq. 3.70), adimensional.
 a_i -Parâmetro das funções exponenciais generalizadas (eq. B.16).
 A -Matriz de coeficientes polinomiais.
 $A(D,t)$ -Função de densidade de probabilidade numérica, $\frac{1}{m}$.
 $Av(D,t)$ -Função de densidade de probabilidade volumétrica, $\frac{1}{m}$.
 $b(V,v)$ -Distribuição de partícula filha resultantes de quebra, $\frac{1}{m^3}$.
 C -Taxa de coalescência, $\frac{m^3}{s}$.
 C_{PVA} -Concentração do agente emulsificante PVA, $\frac{kg}{m^3}$.
 C_{PVP} -Concentração do agente emulsificante PVP, $\frac{kg}{m^3}$.
 d_{32} -Diâmetro médio de Sauter, m.
 D -Diâmetro, m.
 D_j -Coeficiente de difusão do componente j, $\frac{cm^2}{s}$.
 DI -Diâmetro do agitador, m.
 D_n -Concentração de polímeros mortos com n unidades monoméricas, $\frac{g}{cm^3}$.
 DP -Grau de polimerização do estabilizante PVA.
 E, w, c -Parâmetros da (eq.B.7) .
 E_d, E_p - Modulo de elasticidade deYoung da fase dispersa e o correspondente polímero, $\frac{kg}{m \cdot s^2}$.
 E_{rms} -Erro quadrático médio (eq.B.18).
 f -Eficiência do iniciador.
 $F(x)$ -Função densidade de probabilidade da partícula x.
 $f(x)$ -Distribuição normalizada.
 $f^*(x)$ - Reconstrução analítica de f(x) a partir dos momentos.
 $G(x)$ - Função normalizada de distribuição de tamanhos de cadeia (fração numérica) .
 g_k - Momento de ordem k da função de distribuição normalizada.
 $g(x)$ -Taxa de distribuição de quebra de uma partícula de volume x, $\frac{1}{s}$.

H	-Altura de um reator cilíndrico m.
I	-Concentração do Iniciador, $\frac{g}{cm^3}$.
j _c	-Espaçamento de entrelaçamento
K(x,y)	-Taxa de coalescência de duas partículas tendo volumes x e y, $\frac{m^3}{s}$.
k _b	- Constante para frequência de quebra, $\frac{1}{s}$.
K _b	- Constante de Boltzmann, $\frac{J}{K}$.
k _c	- Constante para frequência de coalescência, $\frac{L}{s}$.
K _d	- Constante cinética de decomposição do iniciador, $\frac{1}{s}$.
K _f	- Constante cinética de transferência de cadeia para monômero, $\frac{L}{mol\ min}$.
K _i	- Constante cinética de decomposição do iniciador, $\frac{1}{s}$.
K _p	- Constante cinética de propagação da cadeia, $\frac{L}{mol\ min}$.
K _t	- Constante cinética total de terminação (K _{tc} +K _{td}), $\frac{L}{mol\ min}$.
K _{tc}	- Constante cinética de terminação por combinação, $\frac{L}{mol\ min}$.
K _{td}	- Constante cinética de terminação por desproporcionamento, $\frac{L}{mol\ min}$.
m_j^∞	- J-ésimo momento normalizado por M_j^∞ .
$\hat{m}_j^\infty$	- $\hat{m}_j$ no estado estacionário.
$\hat{m}_j$	- J-ésimo momento normalizado para cálculos dinâmicos por M_j^0 .
M	-Concentração de monômero, $\frac{g}{cm^3}$.
M_j^0	-Valor inicial de M_j .
M_j	- J-ésimo momento de n(V,t).
M_j^∞	-Estado estacionário de M_j .
$\hat{M}_o^\infty$	-Variável definida pela (eq. B.2).

$\overline{M}_n, \overline{M}_w$	- Peso molecular médio numérico e mássico, respectivamente, $\frac{kg}{kmol}$.
Ni	-Número de partículas tendo volume igual a x_i por unidade de volume do reator, $\frac{1}{m^3}$.
Na	-Número de Avogadro $6,023 \times 10^{23}$.
N(r)	- Função de distribuição de tamanhos de cadeia (fração numérica) .
N_0	-Número inicial de concentração de partículas.
n(V,t)	-Distribuição de tamanho de partículas, $\frac{1}{m^6}$.
P_N	-Concentração de radicais “vivos” com n unidades monoméricas, $\frac{g}{cm^3}$
p	-Número de filhas (quebra) ou conversão de Blatz-Tobolsky, b_0 ($j=0$).
PR^*	-Concentração de radicais primários, $\frac{g}{cm^3}$.
OQ	-Ordem da taxa de quebra .
Q	-Taxa de quebra, $\frac{1}{s}$.
$\hat{Q}$	-Porção de tamanho independente de Q, $\frac{1}{m^{3OQ} s}$.
q _k	-Momento relativo de ordem k da distribuição.
R	-Constante universal dos gases, $\frac{J}{mol K}$.
Re	-Número de Reynolds, definida na (eq.3.57), adimensional.
r	-Comprimento de cadeia.
r_m	- Raio de reação, cm.
r_N	-Comprimento de cadeia médio numérico.
R_H	-Raio hidrodinâmico, cm.
S_{nsa}	.Parâmetros do modelo.
t	-Tempo, s.
T	-Temperatura, K.
T_a	. Área da base de um cilindro, m^2 .
$u^2(d)$	- Velocidade media quadrática entre dois pontos separados por uma distância d, $\frac{m}{s}$.
w(r)	-Função de distribuição de tamanhos de cadeia (fração mássica).
V,v,x	-Volume de partículas, m^3 .
V_{min}, V_{max}	-Mínimo e máximo volumes de partículas no reator de polimerização em Suspensão, m^3 .
V_n	-Volume médio numérico, m^3 .
V_{da}, V_{sa}	- Volumes de partículas filhas e satélites, m^3 .

- V_n^∞ -Volume médio numérico no estado estacionário, m^3 .
 V_f -Volume livre da mistura, m^3 .
 X_{c0} -Grau crítico de polimerização para o entrelaçamento de polímeros.
 We -Número de Webber, definido na (eq.3.56).
 W_m -Peso molecular do monômero.

Letras gregas

$\beta(y, x)$ - Densidade de probabilidade de formação de partículas de volume y pela quebra de partículas de volume x , $\frac{1}{m^3}$.

δ -Raiz quadrada média da distância de cada extremo pela raiz quadrada do número de unidade monoméricas em uma cadeia.

δ_d - Função delta de Dirac.

ϵ -Fator de contração de volume a 100% de conversão.

$\epsilon_I = k_{i0}/k_{p0}, \frac{mol}{L}$.

ϵ -Parâmetro da distribuição Schulz-Zimm.

$\mathcal{E}$,

$\mathcal{E}_c, \mathcal{E}_d$ -Taxa de dissipação de energia média por unidade de massa do reator, para a fase

contínua e para a fase dispersa, $\frac{m^2}{s^3}$.

$\mathcal{E}_{i3}$ -Taxa de volume crítico molar do monômero para pulo unitário ao volume molar crítico do polímero

ξ -Taxa de volume molar crítico da unidade monomérica para o volume molar crítico para o polímero

η - Comprimento de Kolmogoroff (microescala de turbulência), m.

$[\eta]$ -Viscosidade Intrínseca, $\frac{m^3}{kg}$.

η_s -Viscosidade do solvente, $\frac{kg}{m \cdot s}$.

μ_i -Momentos da distribuição de polímero morto ($i=0, 1, 2$)

μ_m, μ_c, μ_d -Viscosidade do monômero da fase contínua e da fase dispersa $\frac{kg}{m \cdot s}$.

λ_i -Momentos da distribuição de radicais ($i=0, 1, 2$).

$\lambda_b(x)$ -Eficiência de quebra de uma partícula de volume x

$\lambda_c(x, y)$ -Eficiência de coalescência para uma colisão de uma partícula de volume x com uma partícula de volume y

$\rho,$ ρ_c, ρ_d	-Densidade da mistura, densidade da fase contínua, densidade da fase dispersa, $\frac{kg}{m^3}$.
ρ_m	-Densidade do monômero, $\frac{kg}{m^3}$.
σ	-Tensão superficial, $\frac{kg}{s^2}$.
σ_0	-Tensão superficial no grau de conversão igual a zero, $\frac{kg}{s^2}$.
σ_{sa}, σ_{da}	-Desvio padrão da distribuição de filhas e partículas satélites.
ϕ	- Fração volumétrica da fase dispersa.
ϕ_p	-Fração volumétrica de polímeros na fase dispersa.
ϕ_{cr}	-Fração volumétrica de polímeros na conversão critica em que o esqueleto polimérico é formado dentro da partícula de emulsificante sendo polimerizada.
X	-Conversão.
w	-Fração mássica.
$w_b(x)$	-Frequência de quebra de uma partícula de volume x.
$w_c(x, y)$	-Frequência de colisão de duas partículas tendo volumes x e y.
γ_j	-J-ésimo momento de f(x) .
Γ	- Função Gamma.
τ	-Tempo adimensional.

Subscritos

c	- fase contínua.
d	- fase dispersa.
eff	- Efetivo.
I	-Iniciador.
i	-iniciação.
m	-monômero.
n	-número de unidades monoméricas em um segmento de polímero.
0	-condições iniciais.
p	-polímero.
t	-terminação.
s	-sistema de suspensão.
w	-água.

Sobrescritos

- ^ -específico.
- * -crítico.
- -radical.
- ∞ -no estado estacionário.

Siglas

- AIBME-2,2' azobis (metil isobutirato), iniciador.
- BPO -Peróxido de butila, iniciador.
- PVA -Estabilizador álcool de polivinila.
- PVP -Estabilizador poli(n-vinil pirrolidona).
- BP -Balanço Populacional.
- DTP -Distribuição de Tamanho de Partículas.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a modelagem matemática de processo de polimerização em suspensão de estireno, envolvendo a equação de balanço populacional para a previsão da distribuição de tamanhos de partículas. Neste problema os termos referentes aos processos de quebra e coalescência de partículas são importantes.

Foram estudados métodos de solução da equação de balanço populacional e a solução desta equação, para o problema de polimerização em suspensão, foi obtida pelo método discretização do domínio em classes, usando a técnica dos pivôs fixos.

Foram investigados os efeitos no número de elementos de discretização (número de classes) e o modo de modelar a distribuição inicial de tamanhos de gotas de monômero, quando esta não é medida experimentalmente. Neste caso, adotou-se uma distribuição normal com média elevada e variância pequena, arbitrárias, e simulou-se o processo de agitação com ocorrência de quebra e coalescência, até que se atingisse uma distribuição que não variasse com o tempo. Esta distribuição era usada então como condição inicial para a simulação do processo.

Os resultados da simulação foram validados por comparação com dados experimentais referentes à evolução da distribuição de tamanhos das partículas, obtidos da literatura. O primeiro conjunto de dados foi referente ao processo de dispersão de gotas de estireno em água (sem ocorrência de polimerização). O segundo conjunto de dados foi referente ao processo de polimerização em suspensão de estireno em reator de batelada de escala de laboratório, nas quais os efeitos da velocidade de agitação, quantidade de agente estabilizante e fração de fase dispersa foram estudados. Em ambos os casos, o modelo representou corretamente o comportamento dos dados experimentais.

Abstract

The mathematical modeling of suspension polymerization of styrene accounting for the population balance equation to predict the dynamic behavior of particle size distribution was studied. In this process, the population balance is determined by the rates of breakage and coalescence.

Different methods for solving population balance (BP) equations were studied and, for the case of suspension polymerization, the numerical solution was obtained using the discretized BP by the method of classes and the fixed pivot technique.

The effect of the number of discretization elements (number of classes) was investigated. In order to model the initial particle size distribution (PSD), which was not measured experimentally, an initial normal distribution with high average and low variance was assumed and the agitation process with breakage and coalescence was simulated until a constant PSD is reached. This PSD is then used as the initial condition for the process simulation.

Simulation results were validated by comparison with experimental data taken from the literature. The first data set involves the dispersion process of styrene droplets in water, without polymerization. The second data set refers to the process of suspension polymerization of styrene carried out in a laboratory-scale batch reactor, in which the effects of agitation speed, amount of stabilizer (surface-active agent) and disperse phase holdup were studied. In both cases, the model was able to represent correctly the trends of the experimental data.

1.Introdução

Equações de balanço populacional (BP) são muito usadas na modelagem de processos de polimerização (p.ex., na evolução da distribuição de massas moleculares do polímero) e na descrição matemática da dinâmica de população de partículas em processos envolvendo sistemas particulados (mudanças na distribuição de tamanhos das partículas, p.ex., em polimerizações em meio heterogêneo, em processos de cristalização, em processos envolvendo aerossóis, dispersões, “sprays”, na moagem de sólidos, na combustão de combustíveis sólidos, etc.). Também podem ser úteis na descrição de processos fermentativos para descrever o estado (as características importantes) da população de microorganismos; embora os processos envolvidos no crescimento e reprodução dos microorganismos sejam bastante distintos daqueles que ocorrem em crescimento, aglomeração e quebra de partículas em polimerização ou em cristalização, a formulação matemática do balanço populacional é aplicável a todos estes processos.

Exemplos de processos de polimerização em meio heterogêneo nos quais a descrição da distribuição de tamanhos de partículas é importante são os processos catalíticos de polimerização de olefinas em lama e em leito fluidizado, os processos de polimerização em emulsão, em suspensão e em mini-emulsão. Em muitos destes processos a distribuição de tamanhos das partículas poliméricas controla eventos chave do processo e influi diretamente em propriedades de uso final do polímero, e por isso esta distribuição precisa ser controlada e adequadamente prevista pelos modelos matemáticos empregados no projeto e na análise destes processos.

A distribuição de tamanhos de partículas pode, ao longo do processo de polimerização, passar por variações significativas não apenas do tamanho médio, mas também da forma de distribuição (unimodal vs multimodal, estreita vs larga), sendo que os mecanismos envolvidos nestas variações usualmente estão relacionados a um ou mais dos seguintes aspectos: a cinética de reação, a termodinâmica do processo, a agitação e os fenômenos de micro-escala incluindo a transferência de massa e de calor entre diferentes fases presentes no sistema.

Genericamente as equações de balanço populacional são do tipo integro-diferenciais-parciais e podem envolver termos relacionados aos fenômenos de nucleação

(criação de novas partículas), crescimento, agregação (coalescência) e quebra (ruptura) das partículas.

A solução de equações de BP usualmente demanda grande esforço computacional e a busca de métodos mais eficientes se faz necessária, mais ainda quando o BP é aplicado a problemas espacialmente não homogêneos, em combinação com a solução das equações de dinâmica dos fluidos computacional, que também demandam enorme esforço computacional. A distribuição de uma propriedade das partículas da população é descrita matematicamente pela função densidade de probabilidade da propriedade considerada. Por exemplo, o tamanho das partículas, que pode ser expresso em termos do diâmetro (supondo partículas esféricas), ou do volume, ou da área, ou da massa. Evidentemente, conhecendo-se a forma das partículas e a densidade do material que as forma, estas grandezas podem ser facilmente interrelacionadas e são equivalentes. Em outras situações, pode ser necessário incluir mais de uma variável na descrição da população de partículas; p.ex., na polimerização em emulsão, cada partícula pode ser caracterizada por seu tamanho e pelo número de radicais livres presentes dentro da mesma.

O equacionamento de um balanço populacional parte da definição da função $F(x)$ que descreve a distribuição da propriedade x , conforme ilustrada na Figura 1.1. Para uma propriedade contínua x (p.ex. o tamanho da partícula) a função $F(x)$ é a chamada de função densidade de probabilidade da propriedade x , onde $F(x)dx$ representa a fração numérica das partículas com propriedade entre x e $x+dx$.

Figura 1.1: Função de probabilidade de distribuição

Genericamente podem existir várias propriedades $x_1, x_2, \dots, x_n$ e neste caso a função de distribuição será multivariável. Na formulação de equações de BP consideram-se as chamadas coordenadas externas (coordenadas espaciais), que dizem respeito à localidade

física, e as coordenadas internas (propriedades da população) que se referem às características internas das partículas como o tamanho, a composição, e assim por diante. As coordenadas internas formam um vetor das propriedades da população que se quer estudar e cujas variações se deseja descrever matematicamente através do balanço populacional.

Uma variedade de produtos pode ser obtida por polimerização em suspensão, o poliestireno sendo um deles, o sistema em suspensão inclui uma variedade de componentes em que o radical livre do iniciador é solúvel em monômero e este está em emulsão por gotas em um meio disperso em que são insolúveis, portanto inicialmente o sistema para a reação de produção do polímero é um meio em emulsão onde os monômeros estão suspensos em gotas e o meio em que estão suspensos geralmente é água na fase dispersa, a não ser no caso em que o monômero é solúvel em água. Neste caso para a obtenção de uma suspensão é necessário o uso de um meio disperso orgânico em que o monômero não possa se deslocar em direção a esse meio. Como existe um meio disperso e outro contínuo a polimerização em suspensão ocorre em um meio heterogêneo do ponto de vista da composição. Quanto à agitação ele também pode ser homogêneo quando por exemplo existe diferença de turbulência significativa próximo ao agitador e longe do agitador; quando isso não acontece a agitação dentro de um reator é homogênea não existindo distribuição de partículas diferentes ao longo do espaço do meio reacional.

Em aplicações comerciais, o tamanho de partícula e sua distribuição são importantes a partir de muitos pontos de vista. No caso de poliestireno expansível, este item caracteriza uma de suas propriedades essenciais. Tamanho de partículas e distribuição de poliestireno em suspensão são afetadas por muitos parâmetros, desde a geometria do reator e o tipo de hidrodinâmica envolvida ao tipo e quantidade de estabilizadores e emulsificantes envolvidos. Neste trabalho o tamanho de partículas de um sistema em suspensão de poliestireno é estudado.

1.1 Objetivos

A presente dissertação de mestrado teve como objetivo geral o estudo de métodos para a solução de equações de balanço populacional, e sua aplicação para sistemas de polimerização em suspensão, onde os fenômenos de coalescência e de quebra de partículas são importantes.

Assim, os objetivos específicos foram:

- (a) estudar e avaliar métodos de solução de equações de BP;
- (b) aplicar a metodologia para simular processo de polimerização em suspensão;
- (c) validar o modelo de BP empregado com dados experimentais previamente existentes na literatura.

1.2 Organização da dissertação

A apresentação do trabalho está organizada da seguinte forma.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica comentando os principais aspectos e informações existentes na literatura sobre os métodos de solução de equações de BP, e sobre o processo de polimerização em suspensão.

No Capítulo 3 é apresentado em detalhes o modelo matemático representativo do processo de polimerização em suspensão de estireno, tanto as equações de balanço populacional e o método das classes com pivô fixo, para a distribuição de tamanhos de partículas como os detalhes do modelo cinético de polimerização.

No Capítulo 4, o modelo do processo de polimerização em suspensão de estireno, usando BP e solução via método das classes com pivô fixo, é avaliado e validado com dados experimentais obtidos na literatura PINTO (2006)

Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas conclusões do trabalho e recomendações para futuros estudos e desenvolvimentos relacionados com o presente trabalho.

Nos apêndices são apresentados resultados de estudos realizados sobre a reconstrução da distribuição de pesos moleculares, e também são apresentados estudos

avaliando algumas metodologias selecionadas, previamente descritas na literatura para solução de BP.

Em particular, foram avaliadas as seguintes metodologias:

- (a) Reconstrução da distribuição a partir dos momentos usando o método de MIN (1978), Apêndice A
- (b) Reconstrução da distribuição a partir dos momentos usando o método de DIEMER e OLSON (2002) Apêndice B.

2.Revisão Bibliográfica

Neste Capítulo apresenta-se uma revisão sobre os principais tópicos de interesse estudados ao longo do desenvolvimento da presente dissertação: (1) os métodos de solução de equações de balanço populacional (BP), com especial destaque para os métodos mais apropriados para problemas dominados por quebra e coalescência, (2) os processos de polimerização em suspensão e os trabalhos sobre modelagem destes processos.

Esta revisão não é excessivamente detalhada nem completa sobre a literatura destes assuntos; ao contrário, procurou-se fornecer ao leitor uma visão geral sobre os principais trabalhos consultados no decorrer do desenvolvimento do presente trabalho, refletindo os tópicos de interesse para os assuntos dos desenvolvidos nos demais capítulos desta dissertação.

2.1 Métodos de solução de equações de balanço populacional

O desenvolvimento da equação geral de balanço populacional (BP) tem sua fundamentação descrita nos trabalhos clássicos de HULBURT e KATZ (1964), RANDOLPH e LARSON (1988), RAMKRISHNA (1985, 1996, 2000)

A formulação genérica da equação de BP para uma população de entidades contáveis (que podem ser p.ex. cadeias de polímeros, gotas de monômero, partículas de polímero, etc.) é caracterizada por n propriedades (também chamadas de coordenadas internas) $x_1, x_2, \dots, x_n$ variando ao longo do tempo t e ao longo do espaço tridimensional de coordenadas (externas) z_1, z_2, z_3 . Por exemplo, as propriedades x_i podem ser o grau de polimerização, ou a composição do copolímero de uma cadeia polimérica, ou o tamanho (volume) de uma partícula de polímero. A distribuição destas entidades contáveis será denotada por $F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t)$, onde $F dx_1 dx_2 \dots dx_n dz_1 dz_2 dz_3$ representa a fração da entidades no elemento de volume $dV = dz_1 dz_2 dz_3$ com propriedade x_i entre x_i e $x_i + dx_i$. A distribuição é dita normalizada, ou seja,

$$\int F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t) dx_1 dx_2 \dots dx_n dz_1 dz_2 dz_3 = 1 \quad (2.1)$$

Nesta formulação genérica existem (3+n) variáveis independentes além do tempo, podendo-se interpretar F como uma função neste espaço de dimensão (3+n) KIPARISSIDES (2004, 2006), CHEN et al (1990). Para um volume elementar neste espaço, Ω , a equação geral de balanço populacional pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} F d\Omega = \int_{\Omega} (B - D) d\Omega \quad (2.2)$$

onde

$$d\Omega = dz_1 dz_2 dz_3 dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad ; \quad \int_{\Omega} = \int_{z_1} \int_{z_2} \int_{z_3} \int_{x_1} \int_{x_2} \dots \int_{x_n} \quad (2.3)$$

B e D representam as correspondentes taxas de “nascimento” (*birth*) e “morte” (*death*) de entidades por unidade de tempo, unidade de volume e unidade de variação de propriedade. A aplicação de regra de Leibnitz de diferenciação de integrais definidas na equação (2.2), resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t)}{\partial t} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{dx_i}{dt} F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t) \right) \\ & - \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial z_j} \left(\frac{dz_j}{dt} F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t) \right) \\ & + B(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t) \\ & - D(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t) \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde

dz_j/dt é a componente da velocidade de escoamento na direção z_j

dx_i/dt é a taxa de variação da propriedade x_i

$B(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t)$ é a taxa de aparecimento (nascimento, “birth”) de partículas com propriedades $x_1, x_2, \dots, x_n$ na posição z_1, z_2, z_3 no instante t,

$D(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t)$ é a taxa de desaparecimento (morte, “death”) de partículas com propriedades $x_1, x_2, \dots, x_n$ na posição z_1, z_2, z_3 no instante t.

$F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t)$ é a função densidade de probabilidade das partículas com propriedades $x_1, x_2, \dots, x_n$ na posição x_1, x_2, x_3 no instante t, ou seja

$F(x_1, x_2, \dots, x_n, z_1, z_2, z_3, t) dx_1 dx_2 \dots dx_n dz_1 dz_2 dz_3$ é a fração de partículas com propriedade i entre x_i e $x_i + dx_i$ na posição entre z_j e $z_j + dz_j$

Para um reator contínuo em mistura perfeita, no qual não existem variações espaciais de propriedades, a integração da equação (2.4) sobre todo o volume V_R do reator reduz a equação de BP a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(x_1, x_2, \dots, x_n, t)}{\partial t} = & - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{dx_i}{dt} F(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \right) \\ & + \frac{q_e}{V_R} F_e(x_1, x_2, \dots, x_n, t) - \frac{q_s}{V_R} F(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ & + B(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ & - D(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde q_e e q_s são as vazões volumétricas de alimentação (entrada) e de saída, respectivamente, V_R é o volume total do reator, $F_e(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$ é a distribuição da população de entidades na corrente de alimentação.

Os termos de taxa de aparecimento e desaparecimento de partículas com dada propriedade x (ou taxas de nascimento e morte, na nomenclatura usual da literatura sobre BP) dependem dos diferentes fenômenos ocorrendo no sistema, e em geral, estes termos envolvem integrais, como os termos representativos de fenômenos de coagulação e de quebra, ou podem envolver termos de fonte do tipo singular, como o termo de nucleação de partículas. Por exemplo, apenas a título de ilustração, considere uma única propriedade x sendo o tamanho (volume) de uma população de partículas, e a ocorrência de fenômenos de coalescência entre partículas e quebra de partículas (similarmente a o que ocorre na polimerização em suspensão), e nucleação de novas partículas com tamanho x_N (similarmente a o que ocorre em polimerização em emulsão). Se explicitarmos os termos de taxa de nascimento e morte de partículas de tamanho (volume) x , a equação de BP para a distribuição $F(x)$ fica na forma:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F(x,t)}{\partial t} = & \underbrace{-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dx}{dt} F(x,t) \right)}_{\text{crescimento}} + \underbrace{\frac{q_e}{V_R} F_e(x,t) - \frac{q_s}{V_R} F(x,t)}_{\text{entrada (afluente) e saída (efluente) de partículas}} + \underbrace{\delta_d(x-x_N) R_N(t)}_{\text{nucleação de novas partículas de tamanho } x_N} \\
& + \underbrace{\int_x^\infty k_b(u) g(u,x) F(u,t) du}_{\text{taxa de formação de partículas de tamanho } x \text{ pela quebra de partículas de volume } u > x} + \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^x k_c(x-u,u) F(x-u,t) F(u,t) du}_{\text{taxa de formação de partículas de tamanho } x \text{ pela coalescência de partículas de volume } u \text{ e } x-u} \\
& - \underbrace{F(x,t) k_b(x)}_{\text{taxa de consumo de partículas de volume } x \text{ pela quebra}} - \underbrace{F(x,t) \int_0^\infty k_c(x,u) F(u,t) du}_{\text{taxa de consumo de partículas de volume } x \text{ pela coalescência com partículas de volume } u \text{ qualquer}}
\end{aligned} \tag{2.6}$$

onde

$k_b(u)$ é a constante de quebra de partículas de tamanho u ,

$g(u,x)$ é a probabilidade de formar uma partícula de tamanho x a partir da quebra de uma partícula de tamanho u

$k_c(x,u)$ é a constante de coalescência entre partículas de tamanhos u e x

$R_N(t)$ é a taxa de nucleação de novas partículas de tamanho x_N

A solução das equações de BP para descrever a distribuição de tamanhos de partículas em polimerização em suspensão é um problema numericamente mais difícil que a solução de sistemas de equações diferenciais ordinárias que descrevem a conversão e os momentos da distribuição de pesos moleculares. A eficiência de diferentes métodos de solução de balanço populacional varia de problema para problema, dependendo dos fenômenos preponderantes (KIPARISSIDES et al., 2004).

(a) Métodos de solução numérica do BP por discretização

Geralmente a solução numérica da equação de balanço populacional para um processo com sistemas particulados é um problema notavelmente difícil devido a ambas incertezas quanto aos mecanismos de quebra e de coalescência em geral pouco entendidos, e por causa das complexidades numéricas. A aplicação geral do balanço populacional requer o cálculo das funções de quebra e coalescência, cuja modelagem é complexa e difícil devido às incertezas sobre os aspectos fundamentais dos mecanismos envolvidos (KIPARISSIDES, 2004). Para um sistema particulado reativo essas funções podem

dependem da cinética da reação. Dessa forma, as dificuldades serão ainda maiores no caso de sistemas em que a ocorrência de reação causa uma variação nas propriedades e dessa maneira afeta as taxas de quebra e de coalescência, como é o caso da polimerização em suspensão.

Geralmente a solução do balanço populacional é obtida com a discretização da distribuição em um certo número de elementos discretos, resultando em um sistema não-linear composto de equações algébrico-diferenciais. Quanto mais “fina” a malha de discretização, menor será o erro da aproximação, mas maior será o número de equações discretizadas resultantes, o que aumenta o tamanho do sistema a ser resolvido, e o esforço computacional associado a esta solução. Além disso, uma discretização mais fina pode aumentar a rigidez numérica (“stiffness”) do sistema resultante, sendo bem conhecido na literatura que a solução de equações integrais leva a sistemas numericamente mal-condicionados (ALVAREZ et al, 1994).

A solução numérica por discretização do balanço envolve a aproximação da distribuição contínua $F(x)$ por uma das seguintes alternativas, ilustradas pictoricamente na Figura 2.1.1.

- (a) um conjunto de N pontos discretos $F(x_i)$, para os quais o BP será resolvido (a distribuição completa pode ser resgatada via algum tipo de interpolação a partir destes pontos de discretização);
- (b) ou, alternativamente, por um conjunto de N classes discretas $f(v_i)$, definidas como “fatias” da distribuição contínua, na forma:

$$f(v_i) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} F(x) dx$$

onde v_i é um ponto adequadamente escolhido entre x_i e x_{i+1}

Figura 2.1: Possíveis formas de discretização da distribuição $F(x)$ para a solução do Balanço Populacional

Utilizando a discretização da função $F(x)$, a equação integro-diferencial-parcial de BP é convertida em um conjunto de N equações diferenciais ordinárias (um para cada classe ou para cada ponto de discretização).

Esta metodologia permite obter a distribuição “completa” (discretizada em um número finito de pontos ou classes) com um bom grau de aproximação, na medida em que o número de pontos ou classes é aumentado. A desvantagem desse método é que em geral o número de pontos/classes N precisa ser grande, resultando portanto num problema de grande esforço computacional.

Diferentes formas de interpolar entre os pontos de discretização ou de definir as classes definem diferentes métodos.

(b) Método dos momentos

Define-se momento de ordem k da distribuição $F(x)$ por:

$$\text{momento de ordem } k \text{ de } F(x) = q_k = \int_0^{\infty} x^k F(x) dx \quad (2.7)$$

Aplicando esta definição na equação de BP, é possível obter as correspondentes equações diferenciais que descrevem a variação dos momentos da distribuição.

$$\begin{aligned} \frac{dq_0}{dt} &= f(q_0, q_1, q_2, \dots) \\ \frac{dq_1}{dt} &= g(q_0, q_1, q_2, \dots) \\ \frac{dq_2}{dt} &= h(q_0, q_1, q_2, \dots) \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

Com os primeiros M momentos da distribuição $F(x)$ é possível calcular algumas médias representativas da distribuição e os respectivos parâmetros que caracterizam a largura (p.ex. a variância), a assimetria (p.ex. “skewness”), etc.

Por exemplo, no caso da distribuição de pesos moleculares (MWD) é usual caracterizar como médias a massa molar média numérica ($M_n = q_1/q_0$), a massa molar média mássica ($M_w = q_2/q_1$), a massa molar média-z ($M_z = q_3/q_1$), e a largura da distribuição de polímeros é usualmente caracterizado pela polidispersidade ou índice de polidispersão ($P_D = M_w/M_n = q_2q_0/(q_1)^2$).

Se $F(x)$ for a distribuição de tamanho de partículas, sendo x o diâmetro das partículas, pode-se calcular por exemplo o tamanho médio numérico ($d_N = q_1/q_0$), o tamanho médio volumétrico ($d_V = q_4/q_3$), o tamanho médio Sauter ($d_S = q_3/q_2$). Isto mostra claramente que a partir dos primeiros poucos momentos é possível calcular as médias de interesse e parâmetros de dispersão, o que pode ser suficiente para muitas aplicações práticas.

A vantagem, portanto, do método dos momentos, é o reduzido esforço computacional requerido, em comparação com os métodos de discretização para a obtenção da distribuição completa. A desvantagem é que este método não fornece a distribuição completa, permite apenas calcular médias e parâmetros de dispersão.

Um problema adicional que pode ocorrer na aplicação do método dos momentos é o chamado “problema de fechamento”. Em alguns sistemas, pode ocorrer que da aplicação da definição dos momentos ao BP resulte um conjunto de equações não “fechado”, nos quais a

equação para o momento de ordem k depende do momento de ordem $k+1$. Desta maneira, para “quebrar” esta seqüência, é necessário assumir uma equação que relacione algum momento de ordem superior com os momentos de ordem inferior, a chamada “equação de fechamento dos momentos”. Este tipo de equação de fechamento é, via de regra, de caráter empírico, ou é gerada admitindo-se que $F(x)$ segue um determinado tipo de equação de distribuição. Portanto, isto gera certo grau de dependência do sistema experimental sob análise, sendo de difícil generalização.

2.2 Técnicas de reconstrução da distribuição a partir dos momentos

Alguns trabalhos têm proposto que a distribuição poderia ser “reconstruída” a partir de um número finito de momentos da distribuição. Na verdade, estas técnicas de reconstrução baseiam-se em construir aproximações da distribuição completa a partir da informação (parcial, incompleta) dada pelos momentos de menor ordem.

Alguns dos primeiros estudos neste sentido são os trabalhos de BAMFORD e TOMPA (1954) e de HUBURT e KATZ (1964). A idéia básica destas técnicas é aproximar a distribuição por uma expansão em série de funções ortogonais, por exemplo, polinômios de Laguerre (definidos no intervalo $[0, +\infty[$). O número de termos da série é feito igual ao número N de momentos disponíveis. Aplicando a definição dos N momentos à série, é possível estabelecer um sistema de equações relacionando os N momentos com os N coeficientes da expansão. Assim, conhecidos os N momentos, as incógnitas serão os N coeficientes da expansão. Obtidos estes coeficientes, é possível usar a expansão para reconstruir a distribuição completa. Percebe-se, portanto, que o número de momentos define o grau da aproximação (número de termos da expansão).

MIN (1978) estudou a reconstrução da distribuição de massas moleculares de polímeros usando os momentos da distribuição usando polinômios de Laguerre generalizados. TOBITA e ITO (1992) e BEILER e GIUDICI (1994) avaliaram os métodos de Bamford-Tompa e de Min e verificaram que o primeiro é capaz de reproduzir adequadamente apenas distribuições do tipo Flory, tipicamente encontradas para a distribuição de massas moleculares de polímeros, falhando em distribuições mais largas ou

mais estreitas, enquanto que o segundo método reproduz adequadamente distribuições do tipo Schulz-Zimm usando apenas os três primeiros momentos; no entanto, ambos os métodos falham para distribuições mais largas e para distribuições bimodais, mostrando claramente as limitações desta abordagem.

Mais recentemente, DIEMER e OLSON (2002) usaram expansão em funções exponenciais generalizadas para a reconstrução, propondo o uso de uma função polinomial para interpolar os momentos fracionários a partir de alguns momentos de ordem inteira. Os momentos de ordem fracionária interpolados são incluídos na reconstrução. Eles testaram esta metodologia com dados que simulavam inicialmente uma distribuição inicial uniforme (ou seja, com todas as partículas iniciais de mesmo tamanho) com quebra dominante, e posteriormente uma simulação em que a distribuição inicial era exponencial, com a coagulação dominante, e para ambas as situações tinha-se simultaneamente coagulação e quebra binária uniforme com taxas constantes. O método funcionou satisfatoriamente para os casos testados.

2.2.1 Método da quadratura dos momentos

O método da quadratura de momentos consiste em uma classe particular do método dos momentos no qual o problema de fechamento é resolvido usando a aproximação da quadratura:

$$F(x, t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) \delta_d(x - x_i(t)) \quad (2.9)$$

de tal forma que os momentos podem ser avaliados por:

$$q_k \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) x_i^k(t) \quad (2.10)$$

De acordo com MARCHISIO ET AL (2003c), a essência deste método é o fato que as abscissas $x_i(t)$ e os pesos $w_i(t)$ podem ser especificados a partir dos momentos de ordem inferior. Para construir uma aproximação da quadratura de ordem N_q basta conhecer os primeiros $2 N_q$ momentos. Por exemplo, com os primeiros seis momentos ($q_0, q_1, q_2, q_3, q_4, q_5$) pode-se construir uma aproximação de ordem $N_q = 3$, sendo a equação (2.9) uma aproximação qualitativa da forma da distribuição. O procedimento para obter os valores dos

N_q pesos w_i e das N_q abscissas x_i a partir dos $2N_q$ momentos é chamado de algoritmo do produto-diferença (PD) proposto por GORDON (1968) baseado na teoria dos momentos canônicos.

$$\begin{aligned} P_{i,1} &= \delta_{i1} \quad i \in 1 \dots 2N+1 \\ P_{i,2} &= (-1)^{i-1} m_{i-1} \quad i \in 1 \dots 2N \\ P_{i,j} &= P_{1,j-1} P_{i+1,j-2} - P_{1,j-2} P_{i+1,j-1} \quad j \in 3 \dots 2N+1 \quad e \quad i \in 1, \dots, 2N+2-j \end{aligned} \quad (2.11)$$

Os coeficientes α_i são gerados impondo que o primeiro elemento é nulo ($\alpha_1 = 0$) e os demais obtidos da relação recursiva:

$$\alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i} P_{1,i-1}} \quad i = 2, \dots, 2N \quad (2.12)$$

Uma matriz simétrica tridiagonal é obtida pelas somas e produtos dos α_i

$$\begin{aligned} a_i &= \alpha_{2i} + \alpha_{2i-1} \quad i \in 1, \dots, N \quad \text{diagonal da matriz de Jacobi} \\ b_i &= -\sqrt{\alpha_{2i+1} \cdot \alpha_{2i}} \quad i \in 1, \dots, N-1 \quad \text{codiagonal da matriz de Jacobi} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Uma vez que a matriz tridiagonal é determinada, a geração dos pesos e das abscissas é feito a partir dos autovalores e autovetores desta matriz, sendo que os autovalores são as abscissas e os pesos são dados por:

$$w_j = m_0 v_{j1}^2 \quad (2.14)$$

onde v_{j1} é o primeiro componente do j -ésimo autovetor v_j .

Por meio desse método se obtém um resultado da distribuição em poucos pontos em termos de abscissas e pesos, que representam de modo aproximado a distribuição geral, de acordo com a equação (2.9)

O método foi testado em diferentes trabalhos de MARCHISIO et al (2005), (2003a), (2003b), comparando com soluções aproximadas de problemas envolvendo agregação e quebra reportadas no trabalho VANNI (2000). A vantagem do método da quadratura dos momentos é a diminuição significativa do esforço e do tempo computacional o que permite sua implementação em conjunto com softwares de fluidodinâmica computacional, porém, como desvantagem, fornece uma solução incompleta da distribuição com apenas alguns pontos que representam a forma (aproximada) da distribuição.

2.3 Métodos de discretização

Como já comentado, os métodos de discretização podem ser classificados em discretizações pontuais ou por intervalos (conforme mostrado pictoricamente na Figura 2.1).

Diferentes métodos de solução têm sido aplicados para a solução numérica de equações de balanço populacional, utilizando discretização pontual combinada com alguma forma de interpolação da solução entre os pontos de discretização. Alternativamente, existem métodos de discretização em que se considera que a distribuição é constante dentro de cada intervalo de discretização, e o espaçamento dos intervalos pode ser constante, ou variável segundo uma função linear ou geométrica. Alguns exemplos de métodos encontrados na literatura para a solução de equações de balanço populacional são:

- (a) diferenças finitas (KIPARISSIDES, 1990);
- (b) colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos (ALVAREZ et al, 1994; GELBART e SEINFELD, 1980);
- (c) método dos resíduos ponderados com aproximações polinomiais específicas para o problema em tratamento (SINGH e RAMKRISHNA, 1975, 1977);
- (d) método de Galerkin, elementos finitos (NICMANIS e HOUNSLOW, 1989).
- (e) método de Galerkin com ondaletas (“wavelets”) (CHEN et al, 1996 apud VIVALDO-LIMA, 1989)
- (f) balanço populacional discretizado (“DPB”) (HOUNSLOW et al., 1988 apud VIVALDO-LIMA, 1989)
- (g) método das classes (MARCHAL et al., 1988; CHATZI e KIPARISSIDES, 1992);
- (h) método dos pivôs fixos (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996a);
- (i) método dos pivôs móveis (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996b);

Algumas técnicas de colocação ortogonal e de colocação em elementos finitos usam uma função de resíduos ponderados que contém uma função peso “similar” à forma da função sendo representada (p. ex., função Γ , SALDIVAR-GUERRA et al., 1989 apud VIVALDO-LIMA, 1989), e outros consideram como funções de base a própria distribuição anteriormente calculada, reduzindo o problema a calcular correções adaptativas (p.ex.

colocação adaptativa, PINTO e BISCAIA, 1996; ALVAREZ e ALVAREZ, 1999; MACHADO et al., 2000). Outros trabalhos consideram que a distribuição segue uma função específica (p.ex. distribuição log-normal, MIKOS et al, 1986; p.ex. distribuição Γ , VIVALDO-LIMA, 1989). Há também métodos que utilizam distribuições autopreservantes (“self-preserving”) ou soluções de similaridade (RAMKRISHNA, 1985)

Alguns trabalhos fizeram estudos comparativos entre diferentes métodos, para diferentes tipos de problemas envolvendo um ou mais dos fenômenos de aglomeração, quebra e crescimento de partículas (KIPARISSIDES, 2004a,b, ALEXOPOULOS et al., 2004a,b, VALE e McKENNA, 2005), e destes trabalhos se abstrai que os métodos de discretização em classes de LITSTER et al. (1995), o método do pivô de KUMAR e RAMKRISHNA (1996), e os métodos de Galerkin e de colocação ortogonal em elementos finitos parecem ser as técnicas mais estáveis e mais acuradas. De acordo com KIPARISSIDES (2004b) os problemas mais comuns relacionados à solução de equações de balanço populacional incluem imprecisões no cálculo de distribuição de tamanhos de partículas para processos fortemente dominados por agregação, instabilidades numéricas para processos dominados por crescimento, aumento da rigidez do sistema algébrico-diferencial para processos envolvendo nucleação rápida, e erros de domínio para taxas de agregação de ordem mais elevada. Mais especificamente, a inclusão simultânea de mecanismos de crescimento e agregação geram problemas numéricos particularmente difíceis devido à natureza hiperbólica introduzida pelo termo de crescimento.

No caso de processos de polimerização em suspensão, o BP é dominado por termos de agregação e de quebra, não sendo importante o termo de crescimento. Da análise da literatura, o método dos pivôs fixos de KUMAR e RAMKRISHNA (1996) parece ser adequado para resolver o BP com termos de agregação e quebra. VALE e McKENNA (2005) apresentam uma revisão sobre balanço populacional para processos de polimerização em emulsão, os quais são dominados pelos mecanismo de agregação e de crescimento, e também recomendam o uso do método dos pivôs fixos para a solução do BP para este processo.

O método de classes consiste na subdivisão do domínio (em termos de diâmetro ou de volume das partículas) em “fatias” chamadas classes, usando espaçamento constante ou variável. A distribuição é considerada constante dentro de cada classe. Com esta

discretização as equações de BP são escritas para cada uma destas classes. No método do pivô fixo, atribui-se um tamanho característico de cada classe, representativos da DTP discretizada, os chamados pivôs, em geral o valor médio dentro de cada subdivisão. As partículas geradas por eventos de quebra ou coalescência tem tamanho que cai dentro de uma dada classe, porém não necessariamente igual ao tamanho do pivô. Assim, estas partículas precisam ser atribuídas aos pivôs de acordo com algum critério. No método dos pivôs fixos, estas partículas são distribuídas entre os dois pivôs mais próximos, adjacentes, de tal modo que o número total de partículas e o volume total das partículas são conservados. Desta forma, esta técnica impõe a conservação exata de dois momentos da DTP.

No caso da técnica dos pivôs moveis, o valor (tamanho) dos pivôs é alterado pela incorporação das partículas geradas nos eventos de quebra e/ou agregação, de modo tal que duas propriedades da população (p.ex. número total e volume total) são preservadas exatamente. Para cada pivô, uma equação adicional é incorporada ao sistema para calcular a variação da posição do pivô, resultando portanto, em um número maior de equações a serem resolvidas. esta é, possivelmente, a razão pela qual o método dos pivôs fixos tem sido preferido nas aplicações em diferentes trabalhos da literatura, em comparação com o método dos pivôs móveis.

2.4 Polimerização em suspensão

O sistema físico estudado na presente dissertação visando a aplicação do BP é o processo de polimerização em suspensão do monômero estireno. Este processo é uma das técnicas mais utilizadas na produção de poliestireno. No processo de polimerização em suspensão, monômeros relativamente insolúveis em água são dispersos, com auxílio de agitação e de agentes estabilizadores, em gotículas líquidas que se converterão em partículas poliméricas sólidas dispersas. Iniciadores solúveis na fase monomérica são empregados neste processo de polimerização. O principal objetivo na polimerização em suspensão é a dispersão, a mais uniforme possível, de partículas monoméricas na fase aquosa com o controle da coalescência dessas partículas durante a polimerização, com a

presença de agentes de suspensão (estabilizadores). Os diâmetros típicos das partículas estão na faixa de 10 μm a 5 mm.

Revisões sobre o processo de polimerização em suspensão foram apresentadas por exemplo por YUAN et al (1991) e por VIVALDO-LIMA et al (1997). O processo de polimerização em suspensão de estireno se dá pelo mecanismo de radicais livres. Uma revisão detalhada da cinética de polimerização radicalar e da polimerização em suspensão pode ser vista em TOBITA e HAMIELEC (1992). Este processo de polimerização pode ser afetado por três tipos de fenômenos de limitação difusional, os assim chamados efeito gaiola, efeito gel e efeito vítreo. Tais limitações difusionais podem afetar tanto a velocidade de polimerização como também as propriedades moleculares do polímero. O efeito gaiola, que reflete a ocorrência de reações secundárias entre os radicais fragmentos do iniciador imediatamente após se formarem, diz respeito à queda da eficiência do iniciador, que depende do tipo de iniciador e da viscosidade do meio reacional. O efeito gel refere-se à dificuldade de ocorrer reações de terminação pelo aumento da viscosidade do meio, gerando uma autoaceleração da polimerização pelo aumento da concentração de radicais no meio. O efeito vítreo diz respeito a queda das taxas de propagação (e de todas as demais reações) pela restrição ao movimento difusional de todas as moléculas devido à ocorrência de transição vítrea no sistema de polimerização (este efeito ocorre apenas se a temperatura de polimerização for menor que a temperatura de transição vítrea do polímero).

A polimerização em suspensão tem as seguintes vantagens quando comparada com os outros processos de polimerização: apresenta facilidade na remoção de calor e no controle de temperatura, devido à baixa viscosidade propiciada pelo meio aquoso, quando comparada aos processos em massa; utiliza meio dispersante ambientalmente não agressivo (água) quando comparada com o processo em solução; baixos níveis de impureza e baixo custo de separação comparada com a emulsão. As desvantagens da polimerização em suspensão se referem à baixa produtividade para a mesma capacidade do reator (comparada com a polimerização em massa), problemas na hora do descarte de água, encrustamento nas paredes do reator nos agitadores e em outras superfícies; maior dificuldade de operar em sistema contínuo (não existem processos contínuos em operação comercial) e dificuldade em produzir copolímeros homogêneos durante a polimerização em suspensão no modo batelada (VIVALDO-LIMA et al, 1997).

Um grande número conhecido de resinas é produzido por polimerização em suspensão, incluindo poli(cloreto de vinila) e seus copolímeros, resinas de poliestireno, poliestireno de alto impacto, poli(estireno-co-acrilonitrila), poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), resina de estireno de troca iônica, poli(metracrilato de metila) e copolímeros, poli(acetato de vinila)

Os fenômenos físicos e químicos que ocorrem em um tanque agitado dependem amplamente do tamanho das partículas dispersas, existem as contribuições de mecanismos de quebra e coalescência. As partículas são submetidas a forças de cisalhamento e velocidades na zona de turbulência e variações de pressão em suas interfaces. Esses processos deformam as partículas e podem quebrá-las em pequenas partículas se as forças dinâmicas forem mais intensas que as forças interfaciais. Ao mesmo tempo essas partículas também colidem umas com as outras e dessas colisões podem ocorrer a coalescência entre elas caso as partículas que se colidiram permanecerem juntas por um tempo prolongado o suficiente para promover a ruptura do filme da interface entre ambos. As partículas estarão constantemente quebrando e coalescendo, com ambos os fenômenos ocorrendo simultaneamente e após um determinado tempo um equilíbrio dinâmico é atingido, a quebra e a coalescência por meio da turbulência são como indicados na figura 2.2.

Figura 2.2: Fenômeno de quebra e coalescência devido à turbulência. Fonte: Alvarez et al. (1994)

Em aplicações comerciais, o tamanho de partícula e sua distribuição são importantes a partir de muitos pontos de vista. No caso de poliestireno expansível, este item caracteriza uma de suas propriedades essenciais. Tamanho de partículas e distribuição de poliestireno em suspensão são afetadas por muitos parâmetros, desde a geometria do reator e o tipo de hidrodinâmica envolvida, ao tipo e quantidade de estabilizadores e emulsificantes envolvidos.

ALVAREZ et al. (1994) modelaram processo de polimerização em suspensão com balanço populacional para a distribuição de tamanhos de partículas. Eles apresentam um modelo detalhado para o cálculo das taxas de coalescência e quebra de partículas a partir de aspectos mais fundamentais tais como a viscoelasticidade da suspensão, a tensão interfacial, o peso molecular, a dissipação de energia mecânica, etc. O BP foi resolvido por um método do tipo colocação em nós, da classe de colocação em elementos finitos: o domínio foi dividido em pontos uniformemente espaçados e a distribuição é aproximada (interpolada) por polinômios “spline” cúbicos. Técnica bastante similar a esta foi usada por INGLÊS DE SOUZA (1999) para resolver o balanço populacional para processos de polimerização em emulsão.

KALFAS e RAY (1993a) apresentaram como um modelo cinético de um sistema de polimerização em massa pode ser modificado para que considere a existência de duas fases para que se simule uma cinética para a polimerização em suspensão. KALFAS et al (1993b) apresentam comparações do modelo com dados experimentais para o sistema de polimerização em suspensão que incluem homopolimerização e copolimerização de metacrilato de metila, estireno e acetato de vinila em reatores de bancada em batelada.

MACHADO et al. (2000) simularam a evolução da DTP em processo de polimerização em suspensão de estireno. As taxas de coalescência foram modeladas baseando-se na teoria DLVO e a taxa de quebra por uma equação empírica. O BP foi resolvido usando a técnica de colocação ortogonal adaptativa de PINTO e BISCAIA (1996).

KIPARISSIDES e KOTOULAS (2006) apresentam um modelo para a polimerização em suspensão, e exemplificaram para a polimerização de estireno e para a polimerização de cloreto de vinila. Para o caso do estireno, o modelo cinético de reação por radicais livres de ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992) foi utilizado. A solução do Balanço

Populacional para obter a evolução da distribuição de tamanho de partículas (DTP) foi obtida com a utilização do método de discretização em classes e o método do pivô fixo. Os fenômenos de quebra e coalescência de partículas foram modelados usando a abordagem de frequências de quebra e de colisão e eficiências de Maxwell, com base nos trabalhos anteriores de ALVAREZ et al (1994) e de MAGGIORIS et al. (2000). Nesta abordagem semi-empírica e fenomenológica, considera-se o efeito da conversão, do peso molecular médio do polímero, da viscoelasticidade das partículas, da drenagem de filmes de água, da tensão interfacial entre o meio aquoso e as partículas, da taxa de dissipação de energia mecânica sobre as taxas de quebra e coalescência. O modelo utilizado por KIPARISSIDES e KOTOULAS (2006) conseguiu prever situações relevantes com relação a operação do reator como a estabilidade da evolução da forma da distribuição do tamanho de partículas quando por exemplo se utiliza uma concentração alta de estabilizante, como também o efeito do aumento ou diminuição da agitação no sistema de maneira a explicar o comportamento experimental observado bem como a evolução do diâmetro médio da distribuição, e as mudanças na coalescência ou quebra dependendo da viscosidade encontrada no meio disperso que inicialmente é de baixa viscosidade e a medida que a reação evolui com o tempo passa a ter alta viscosidade. Também é incluído no modelo o fato das gotas de monômero serem flexíveis e mais fáceis de sofrer quebra que as partículas com polímero, que são mais rígidas, e na medida em que ocorre a conversão de monômero em polímero as partículas se tornam gradativamente mais viscosas e menos susceptíveis à ocorrência de quebra. Também a coalescência é reduzida quando a conversão atinge valores elevados, refletindo o fato de as partículas tornam-se menos “pegajosas” quando a conversão é elevada.

3. Modelagem matemática do processo de polimerização de estireno em suspensão

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento do modelo matemático para o processo de polimerização em suspensão. O modelo é baseado no trabalho de KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006), em especial a resolução do balanço populacional (BP) para a distribuição de tamanhos de partículas (DTP), e no trabalho de ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992) no que concerne ao modelo cinético para o processo de polimerização de estireno.

O acoplamento entre ambos os modelos (cinético e BP) ocorre da seguinte forma. À medida em que a polimerização ocorre no interior das partículas, estas se tornam mais viscosas, alterando as características de coalescência e de quebra. Dessa forma, o modelo cinético influi no BP. Por outro lado o BP não afeta a evolução da cinética de polimerização, pois a reação de polimerização ocorre dentro de cada partícula independente do seu tamanho. Cada partícula funciona como um pequeno reator de polimerização em massa, uma vez que o iniciador é solúvel na fase orgânica e não na fase aquosa.

A seguir são detalhados os modelos cinéticos e o balanço populacional.

3.1 Modelo Cinético

O processo de polimerização de estireno por mecanismo de radicais livres pode ser descrito pelas seguintes etapas de reação (HUI e HAMIELEC, 1972):

onde I representa o iniciador, M representa o monômero, $PR^\bullet$ representa o radical fragmento do iniciador, G representa produtos secundários da decomposição do iniciador, $P_j^\bullet$ representa o radical polimérico (macro-radical ou polímero vivo) de tamanho j , D_j representa o polímero (morto) de tamanho j

Os respectivos balanços de massa para cada componente para um reator de batelada podem ser escritos como:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V I)}{dt} = k_d I \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V PR^\bullet)}{dt} = 2fk_d I - k_i(PR^\bullet)M \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V M)}{dt} = -(k_p + k_f)M \left(\sum_{k=1}^{\infty} P_k^\bullet \right) - k_i(PR^\bullet)M \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V P_1^\bullet)}{dt} = k_i(PR^\bullet)M - k_p MP_1^\bullet - k_{fm} M \left(P_1^\bullet - \sum_{k=2}^{\infty} P_k^\bullet \right) - (k_{tc} + k_{td}) P_1^\bullet \left(\sum_{k=1}^{\infty} P_k^\bullet \right) \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V P_j^\bullet)}{dt} = k_p M (P_{j-1}^\bullet - P_j^\bullet) - k_{fm} MP_j^\bullet - (k_{tc} + k_{td}) P_j^\bullet \left(\sum_{k=1}^{\infty} P_k^\bullet \right) \quad (j=2,3,4,\dots) \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V D_j)}{dt} = +k_t MP_j^\bullet + k_{td} P_j^\bullet \left(\sum_{k=1}^{\infty} P_k^\bullet \right) + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{k=1}^{j-1} P_k^\bullet P_{j-k}^\bullet \quad (j=1,2,3,\dots) \quad (3.6)$$

O momento de ordem k da distribuição de tamanhos de cadeias dos radicais poliméricos é definido por

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n^\bullet \quad (3.7)$$

e o momento de ordem k da distribuição de tamanhos de cadeias dos polímeros mortos por:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n \quad (3.8)$$

Aplicando a definição de momentos aos balanços (3.4) a (3.6), pode-se gerar as equações de balanços para os momentos:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i(PR^*)M - k_t\lambda_0^2 - \frac{\lambda_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.9)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i(PR^*)M - k_t\lambda_0\lambda_1 + k_pM\lambda_0 + k_fM(\lambda_0 - \lambda_1) - \frac{\lambda_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.10)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i(PR^*)M - k_t\lambda_0\lambda_2 + k_pM(2\lambda_1 + \lambda_0) + k_pM(\lambda_0 - \lambda_2) - \frac{\lambda_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.11)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{td} + \frac{1}{2}k_{tc})\lambda_0^2 + k_tM\lambda_0 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.12)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_d\lambda_0\lambda_1 + k_fM\lambda_1 - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.13)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_d\lambda_0\lambda_2 + k_{tc}\lambda_1^2 + k_fM\lambda_2 - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.14)$$

A variação de volume, que ocorre devido à diferença de densidade em monômero e polímero, pode ser calculada pelo balanço de volume:

$$\frac{dV}{dt} = -V_0 \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p} [(k_p + k_f)\lambda_0 + k_i(PR^*)](1 - X) \quad (3.15)$$

A conversão de monômero no reator é calculada por:

$$X = \frac{(M_0V_0 - MV)}{M_0V_0} \quad (3.16)$$

Usando as definições dos momentos e rearranjando as equações de balanço, o modelo fica representado pelo seguinte conjunto de equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{dI}{dt} = k_dI - \frac{I}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.17)$$

$$\frac{d(PR^*)}{dt} = 2fk_dI - k_i(PR^*)M - \frac{(PR^*)}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.18)$$

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_f)M\lambda_0 - k_i(PR^*)M - \frac{M}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.19)$$

$$\frac{dV}{dt} = -V_0 \frac{\rho_p - \rho_m}{\rho_p} [(k_p + k_f)\lambda_0 + k_i(PR^*)](1 - X) \quad (3.20)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i(PR^*)M - k_t\lambda_0^2 - \frac{\lambda_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.21)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i (PR^*)M - k_t \lambda_0 \lambda_1 + k_p M \lambda_0 + k_f M (\lambda_0 - \lambda_1) - \frac{\lambda_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.22)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i (PR^*)M - k_t \lambda_0 \lambda_2 + k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) + k_p M (\lambda_0 - \lambda_2) - \frac{\lambda_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.23)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{td} + \frac{1}{2} k_{tc}) \lambda_0^2 + k_t M \lambda_0 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.24)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_d \lambda_0 \lambda_1 + k_f M \lambda_1 - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.25)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_d \lambda_0 \lambda_2 + k_{tc} \lambda_1^2 + k_f M \lambda_2 - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (3.26)$$

No caso de utilizarmos a hipótese de estado pseudo-estacionário para os radicais, obter-se-iam as seguintes equações para a concentração total de radicais (que é o momento de ordem zero dos radicais) e para os demais momentos dos radicais:

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{2 f k_d I}{k_t}} \quad (3.27)$$

$$\lambda_1 = \frac{2 f k_d I + k_p M \lambda_0 + k_{fm} M \lambda_0}{k_{fm} M + k_t \lambda_0} \quad (3.28)$$

$$\lambda_2 = \frac{2 f k_d I + k_p M 2 \lambda_1 + k_{fm} M \lambda_0 + k_p M \lambda_0}{k_{fm} M + k_t \lambda_0} \quad (3.29)$$

No presente trabalho as equações (3.27) a (3.29) foram usadas apenas para o instante inicial (t=0), e para os demais instantes de tempo os momentos são calculados pelas respectivas equações diferenciais.

Os pesos moleculares médios numérico e mássico são calculados, respectivamente, por:

$$\overline{M}_n = W_m \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \cong W_m \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (3.30)$$

$$\overline{M}_w = W_m \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \cong W_m \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (3.31)$$

onde $\lambda_k \ll \mu_k$. A polidispersidade ou índice de polidispersão, que é uma medida da dispersão da distribuição de massas molares, é definida por:

$$PD = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (3.32)$$

Os valores das constantes cinéticas de propagação, de terminação e a eficiência do iniciador são calculados levando-se em conta os possíveis efeitos de limitação difusionais (efeitos vítreo, gel e gaiola). No presente trabalho, adotou-se a correlação de HUI e HAMIELEC (1972) para o efeito gel na polimerização de estireno, e os efeitos gaiola e vítreo foram avaliados usando as equações apresentadas por ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992).

Limitação por difusão da reação de terminação

O efeito gel é relacionado com a diminuição da constante cinética de terminação pelo decréscimo da mobilidade das cadeias poliméricas devido ao aumento da viscosidade do meio reacional na medida em que a polimerização converte monômero em polímero. Para a representação do efeito gel foi utilizada a equação empírica para a constante de terminação por combinação em função da conversão, proposta por HUI e HAMIELEC (1972) para a polimerização de estireno:

$$k_{tc} = k_{tc,0} \exp\left[-2(A_1 X + A_2 X^2 + A_3 X^3)\right] \quad (3.33)$$

onde

$$\begin{cases} A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3} T(K) \\ A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-3} T(K) \\ A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3} T(K) \end{cases} \quad (3.34)$$

Limitação por difusão da reação de iniciação

O efeito gaiola é associado com a probabilidade dos radicais primários formados pela fragmentação das moléculas de iniciador se difundirem fora da “gaiola” para iniciar a

propagação da cadeia polimérica. Para a eficiência do iniciador (efeito gaiola), foi utilizada a equação proposta por ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992):

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_0} + \frac{r_2^3 k_{io} [M]}{3r_1 f_0 D_I} \quad (3.35)$$

onde D_I é a difusividade do iniciador, r_2 é o raio de difusão do radical primário PR^* , r_1 é o raio da região central onde os radicais PR^* são formados pela decomposição do iniciador, de acordo com a Figura 3.1, que ilustra o esquema físico imaginado pelos autores para formular a difusão dos radicais para fora da “gaiola”.

Figura 3.1. Diagrama esquemático para a ilustração do sistema de coordenadas usadas para a descrição do processo de difusão dos radicais primários (Fonte: ACHILIAS e KIPARISSIDES, 1992).

O valor de do raio da esfera de reação do iniciador pode ser aproximado pelo diâmetro da molécula do monômero (considerando que os fragmentos de iniciador não são muito diferentes, em tamanho, das moléculas de monômero)

$$r_1 = \left(\frac{6 V_m}{\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.36)$$

onde V_m é o volume molar do monômero e N_A é o número de Avogadro. Considerando $D_I \cong D_m$ e $k_{i0} \cong k_{p0}$, chegamos a uma valor de r_2 equivalente ao diâmetro hidrodinâmico do polímero, de acordo com ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992), portanto:

$$r_2 = 2(R_H)_0 \quad (3.37)$$

Limitação por difusão da reação de propagação

Para a constante de propagação, utilizou-se o desenvolvimento similar para expressar a limitação difusional do modelo de ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992) na forma:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{r_m^2 \lambda_0}{3D_m} \quad (3.38)$$

onde D_m é a difusividade do monômero e r_m é o raio de reação dado por

$$r_m = \frac{\sqrt{\ln \left(\frac{1000 \tau^3}{N_A \lambda_0 \pi^{3/2}} \right)}}{\tau} \quad (3.39)$$

onde

$$\tau = \left(\frac{3}{2 j_c \delta^2} \right)^{1/2} \quad (3.40)$$

onde δ é a raiz quadrada da distância média quadrática entre as pontas de uma cadeia polimérica. O raio r_m é, de acordo com o modelo CCS (CHIU, CARRATT e SOONG, 1983) apud ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992), a mínima distância de separação para

uma efetiva colisão de dois radicais, sendo que nesse raio existe uma certa concentração de radicais C_m e em outro raio r_b uma concentração C_b de radicais. conforme ilustrado na Figura 3.2.

O espaço de entrelaçamento j_c entre cadeias de polímero é calculado por:

$$\frac{1}{j_c} = \frac{1}{j_{c0}} + \frac{2\phi_p}{X_{c0}} \quad (3.41)$$

onde ϕ_p é a fração volumétrica de polímero, $j_{c0} = 0.874$ e X_{c0} é o grau de polimerização crítico para entrelaçamentos de cadeias poliméricas. De acordo com ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992), valores de δ e X_{c0} são tabelados para diferentes polímeros.

Figura 3.2: Representação esquemática da distância de separação mínima r_m para uma colisão efetiva bi-radical e o raio r_b em que a concentração de radicais tem um determinado valor correspondente a esse raio. (fonte: ACHILIAS e KIPARISSIDES, 1988)

Coeficientes de difusão

Seguindo a teoria generalizada do volume livre de VENTRAS e DUDA (1977), e considerando que a fração mássica de radicais primários é muito pequena comparada com

as frações mássicas de monômero (w_m) e de polímero (w_p), a fração de volume livre da mistura reacional pode ser descrito como:

$$V_f = w_m V_m^* V_{fm} + w_p V_p^* V_{fp} \quad (3.42)$$

onde V_{fm} e V_{fp} são as frações de volume livre do monômero e do polímero e V_m^* e V_p^* são os volumes específicos do monômero e do polímero, respectivamente.

Os coeficientes de difusão dos radicais primários (D_I) e do monômero (D_m) podem ser calculados por (ACHILIAS e KIPARISSIDES, 1992):

$$D_I = D_{I0} \exp \left[\frac{-\gamma}{V_f} \left(\frac{w_m V_m^* \xi_{23}}{\xi_{13}} + w_p V_p^* \xi_{23} \right) \right] \quad (3.43)$$

$$D_m = D_{m0} \exp \left[\frac{-\gamma}{V_f} (w_m V_m^* + w_p V_p^* \xi_{13}) \right] \quad (3.44)$$

onde

$$\xi_{i3} = \frac{V_i^* \cdot M_{ji}}{V_p^* \cdot M_{jp}}, \quad i = 1, 2, 3, \quad \begin{cases} 1 - \text{monômero} \\ 2 - \text{iniciador} \\ 3 - \text{polímero} \end{cases} \quad (3.45)$$

e M_{ji} é a massa molar da unidade de salto (“jumping unity”) da espécie i ($i=1,2,3$ para monômero, iniciador e polímero, respectivamente).

Constante de iniciação

Seguindo o trabalho de ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992), a constante de iniciação foi calculada como proporcional à constante de propagação por:

$$k_{i0} = \epsilon_i k_{p0} \quad (3.46)$$

Parâmetros de modelo cinético

As constantes cinéticas relativas à polimerização de estireno são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Valores dos parâmetros do modelo cinético usados na simulação.

parâmetro	valor	unidade	OBS:	Fonte*
k_{po}	$6,54 \times 10^8 \exp[-7051/(RT)]$	L/(mol.min)		(AK)
k_{to}	$1,022 \times 10^{11} \exp[-2268/(RT)]$	L/(mol.min)		(AK)
k_{fm}/k_p	$1,0 \exp(-3212/T)$	--		(AK)
k_t	k_{tc}	L/(mol.min)		(AK)
k_{td}	0	L/(mol.min)		(AK)
f_o	0,4			(AK)
k_d	$\exp(36,8 - 16100/T)$	s ⁻¹	AIBME	(AK)
M_{jl}	100		AIBME	(AK)
V_I^*	0,822			(AK)
ϵ_i / D_{I0}	31,04			(AK)
γ_l	1			(AK)
K_{dk}	$2,2896 \times 10^{14} \exp[-27233/(1,987 T)]$	s ⁻¹	BPO	(P)
M_{jl}	101,12	g/mol	BPO	(P)
ρ_m	$0,9236 - 0,887 \times 10^{-3} T(^{\circ}C)$	g/cm ³		(AK)
ρ_p/ρ_m	$1,137 + 0,44 T(^{\circ}C)$			(AK)
V_{fm}	$0,112 + 6,2 \times 10^{-4} (T - 82)$	cm ³ /g	T<82°C	(AK)
V_m^*	0,846	cm ³ /g		(AK)
V_p^*	0,85	cm ³ /g		(AK)
$M_{im}=W_m$	104,14	g/mol		(AK)
M_{ip}	163	g/mol		(AK)
γ	0,999			(AK)
δ	7,4	Å		(AK)
F_{seg}	$r_e^3 [\pi r_e + 6\sqrt{2} a_{seg} r_b] / (16\pi r_b^4)$			(AK)
r_e	16,9	Å		(AK)
a_{seg}	0,097			(AK)
D_{mo}	$1,97 \times 10^{-8}$	cm ² /s		(AK)
η_s	$T^{1,67} \exp(-22,673 + 1758/T(K))$	Pa.s		(AK)
$r_b = R_H$	$1,31 \times 10^{-9} M_w^{0,56}$	cm		(AK)

* (P) = PINTO (2006), (AK) = ACHILIAS e KIPARISSIDES (1992)

3.2 Balanço Populacional para a polimerização em suspensão

O equacionamento do Balanço Populacional para descrever a distribuição de tamanhos de partículas (DTP) durante a polimerização em suspensão foi baseado no trabalho de KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) e considera a ocorrência de

mecanismos de quebra e de coalescência das partículas, de acordo com o ilustrado na Figura 3.3.

(a) Quebra por alongamento

(b) Quebra erosiva

(c) Coalescência por um filme contínuo de líquido

(d) Coalescência imediata

Figura 3.3: Representação dos mecanismos de quebra e coalescência, de acordo com KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006).

A quebra por alongamento ocorre quando a gota de monômero é alongada sob a ação de forças viscosas e se quebra dando origem a outras duas gotas de tamanhos aproximadamente iguais e diversas pequenas gotas. A quebra erosiva ocorre quando as duas fases líquidas têm viscosidades e densidades muito próximas, e pela ação das oscilações de sua superfície a gota original se quebra resultando em uma partícula maior e outras menores.

No caso da coalescência ocorrem duas situações. Na primeira, após a colisão inicial, forma-se um filme de líquido da fase contínua entre as gotas, o que impediria a coalescência. Entretanto através de forças atrativas o líquido pode ser drenado de uma gota para outra. Tal contato, no entanto, pode ser quebrado se a energia cinética das oscilações for maior que a energia de adesão entre as gotas. Finalmente, se a velocidade de colisão excede um determinado valor crítico (ou seja, se a energia turbulenta da colisão for maior que a energia superficial total das gotas) ocorre coalescência imediata entre as duas gotas.

A equação de BP para o cálculo da DTP tem a forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[n(V,t)]}{\partial t} = & \int_V^{V_{\max}} \beta(U,V)u(U)g(U)n(U,t)dU \\ & + \int_{V_{\min}}^{\frac{V}{2}} k(V-U,U)n(V-U,t)n(U,t)dU \\ & - n(V,t)g(V) - n(V,t) \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} k(V,U)n(U,t)dU \end{aligned} \quad (3.47)$$

O primeiro termo do lado direito representa a taxa de geração de partículas com tamanho (volume) entre V e $V+dV$ devido à quebra de partículas de tamanho $U > V$. A função $\beta(U,V)$ representa a probabilidade de formar uma partícula de volume V a partir da quebra de uma partícula de tamanho U . A função $u(U)$ representa o número de partículas formadas da quebra de uma partícula de volume U e $g(U)$ é a taxa de quebra de partículas de volume U . O segundo termo do lado direito representa a taxa de geração de partículas de volume entre V e $V+dV$ pela coalescência de duas partículas menores. O termo $k(U,V)$ é a taxa de coalescência entre partículas de volumes U e V . O terceiro e quarto termos representam as taxas de desaparecimento (consumo) de partículas de volume entre V e $V+dV$ devido à quebra e coalescência, respectivamente.

A seguir são apresentadas as equações usadas para calcular as taxas de quebra e coalescência que aparecem na equação do BP.

As polimerizações em suspensão industriais estão na subfaixa inercial por isso a quebra e a coalescência são causadas principalmente pela turbulência e por partículas se movendo aleatoriamente. De acordo como são feitas em dispersões no regime de movimento browniana essas taxas de quebra e de coalescência podem ser representadas em termos de expressões com frequência e eficiência maxwelliana na forma:

$$g(V) = \omega_b(V)e^{-\lambda_b(V)} \quad (3.48)$$

$$K(V,U) = \omega_c(V,U)e^{-\lambda_c(V,U)} \quad (3.49)$$

onde λ_b e λ_c representam relações entre a energia requerida e disponível para um evento ocorrer, e ω_b e ω_c são as frequências de quebra e de coalescência, respectivamente.

Frequência de quebra

A frequência de quebra é modelada como igual ao inverso do período de tempo de flutuação e representada por

$$\omega_b(V) = \bar{u}(D_v) / D_v \quad (3.50)$$

onde $\bar{u}(D_v)^2$ é a média quadrática das velocidades relativas entre dois pontos separados por uma distância D_v e é avaliada, dependendo se as gotas estão na faixa inercial de turbulência ($\eta < D_v \leq L$) ou na faixa de dissipação viscosa ($D_v < \eta$) por:

$$\bar{u}(D_v)^2 = \begin{cases} k_b (\epsilon_s D_v)^{2/3} & \text{se } \eta < D_v \leq L \\ k_b D_v^2 (\epsilon_s / \nu_c) & \text{se } D_v < \eta \end{cases} \quad (3.51)$$

No primeiro caso o espectro de energia é independente da viscosidade cinemática ν_c e depende apenas da taxa de dissipação de energia, enquanto que no segundo caso haverá dependência com a viscosidade cinemática. Note que D_v e D_u são respectivamente o diâmetro relacionados a partículas de volume V e U.

Na equação 3.50 a turbulência é medida com relação a $\eta = (\nu_c^3 / \epsilon)^{1/4}$ que é a microescala de turbulência, sendo que a dissipação de energia é dada por

$$\epsilon_c = \frac{N_p N^3 D_i^5}{V} \quad (3.52)$$

onde N é a rotação do agitador, N_p é uma constante, D_i é o diâmetro do agitador e V é o volume do reator.

A dissipação de energia é considerada como uma média de todo o compartimento pela integração de valores locais por todo o volume do reator; é possível perceber por essa forma de expressar a dissipação de energia que na presença da fase dispersa a viscosidade do sistema deve aumentar e portanto a dissipação de energia acaba diminuindo.

$$\frac{\mathcal{E}_s}{\mathcal{E}_c} = \left[\frac{v_c}{v_s} \right]^3 = \left[\left(\frac{\mu_c}{\rho_c} \right) / \left(\frac{\mu_s}{\rho_s} \right) \right]^3 \quad (3.53)$$

Eficiência de quebra

Para que uma quebra seja efetiva, a energia necessária deve ser maior que os efeitos da a energia superficial da gota e da viscoelasticidade da gota. A eficiência de quebra pode ser derivada a partir do fluxo dentro de uma partícula considerado como um fluxo de cisalhamento unidimensional de um fluido de Maxwell sob cisalhamento simples, sendo descrita por:

$$\lambda_b = a_b \Omega(D_v) \quad (3.54)$$

onde a_b é um parâmetro do modelo e $\Omega(D_v)$ é a relação entre a energia requerida e a energia disponível para a quebra de uma gota de diâmetro D_v

$$\Omega(D_v) = \frac{6}{\text{Re}(1 + \text{Re}Ve)} + \frac{1}{We} \quad (3.55)$$

sendo o número de Webber e o número de Reynolds definidos, respectivamente, por

$$We = \frac{\rho_m N^2 D^3}{\sigma} \quad (3.56)$$

$$\text{Re}(D_v) = \frac{\rho u(D_v) D_v}{\mu} \quad (3.57)$$

O adimensional Ve expressa o efeito da viscoelasticidade do fluido e é calculado por:

$$Ve = \frac{Y_0}{a} e^{\left(\frac{1-a}{2 \cdot \text{Re} \cdot Y_0} \right)} \left(\frac{1+a}{1-a} - \frac{1-a}{1+a} \cdot e^{\frac{-a}{\text{Re} \cdot Y_0}} \right) - \frac{1}{12} \quad (3.58)$$

onde

$$Y_0 = \frac{\mu_d^2}{\rho_d E_d D_v^2} \quad , \quad a = \sqrt{1 - 48 Y_0} \quad (3.59)$$

O modulo de elasticidade da fase dispersa E_d varia com a conversão de monômero em polímero X (e portanto com o tempo do processo de polimerização) e pode ser relacionado com o modulo de elasticidade de Young do polímero na forma:

$$E_d = XE_p \quad (3.60)$$

Para meios altamente viscosos ($Re < 1$) e dispersões inelásticas ($Y_o \rightarrow \infty$), a equação (3.58) pode ser simplificada na forma:

$$\lim_{Y_o \rightarrow \infty} Ve = \frac{1}{12} \left[\exp\left(-\frac{12}{Re}\right) - 1 \right] \quad (3.61)$$

A quantidade escalar C_{ds} pode ser expressa em termos do número N_{sa} de partículas satélite de volume V_{sa} e do número N_{da} de gotas filhas de volume V_{da} (CHATZI e KIPARISSIDES, 1992):

$$C_{ds} = \frac{N_{da} r^{2/3} + N_{sa}}{(N_{da} r + N_{sa})^{2/3}} - 1 \quad , \quad r = \frac{V_{da}}{V_{sa}} \quad (3.62)$$

Seguindo o trabalho de KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006), adotou-se $N_{da} = 2$, foi considerada constante a relação r entre o volume das gotas filhas e o volume das gotas satélites, e o numero de partículas satélites dada por:

$$N_{sa} = \text{inteiro}\left(S_{nsa} D_u^{1/3}\right) \quad (3.63)$$

onde S_{nsa} é um parâmetro estimado a partir das medidas experimentais da DTP.

Considerando que ambas a distribuição de partículas filhas e a distribuição das partículas satélites são distribuições normais ao redor de seus valores médios com variâncias σ_{da} e σ_{sa} respectivamente

$$\begin{aligned} u(U)\beta(U, V) = & N_{da} \left(\frac{1}{\sigma_{da} \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp\left(-\frac{(V - V_{da})^2}{2 \cdot \sigma_{da}^2}\right) \right) \\ & + N_{sa} \left(\frac{1}{\sigma_{sa} \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp\left(-\frac{(V - V_{sda})^2}{2 \cdot \sigma_{sa}^2}\right) \right) \end{aligned} \quad (3.64)$$

Deve notar que a distribuição $u(U)\beta(U,V)$ deve satisfazer as condições de conservação de número e de volume

$$\int_0^U u(U)\beta(U,V)dV = u(U) \quad (3.65)$$

$$\int_0^U Vu(U)\beta(U,V)dV = U \quad (3.66)$$

Dessa forma, pode-se calcular os volumes das gotas filhas e das gotas satélites formadas da quebra de uma gota de volume U , na forma:

$$V_{da} = \frac{U}{N_{da} + N_{sa} / r} \quad V_{sa} = \frac{U}{N_{da} r + N_{sa}} \quad (3.67)$$

Frequência de coalescência

A frequência de colisão entre duas partículas de volumes U e V é dada por

$$\omega_c(V,U) = k_c (D_v^2 + D_u^2) \sqrt{\bar{u}(D_v)^2 + \bar{u}(D_u)^2} \quad (3.68)$$

Esta equação decorre da suposição de um mecanismo de colisão entre gotas em um meio localmente isotrópico ser análogo à colisão entre moléculas conforme descrito na teoria cinética dos gases.

Eficiência de coalescência

Para baixas conversões, as gotas se deformam com mais facilidade (gotas deformáveis com baixa tensão interfacial ou gotas grandes), e a eficiência de coalescência é calculada pela seguinte equação:

$$\lambda_c^a(V,U) = a_c \frac{\mu_c \rho_c \varepsilon_s}{\sigma^2} \left(\frac{D_v D_u}{D_v + D_u} \right)^4 \quad (3.69)$$

onde μ_c , ρ_c e σ são respectivamente a viscosidade e densidade da fase contínua e a tensão interfacial entre a fase dispersa e a fase aquosa contínua.

Para altas conversões, quando as partículas se comportam como esferas rígidas que dificilmente se deformam, a eficiência de coalescência é calculada por

$$\lambda_c^b(V,U) = a'_c \frac{\mu_c}{\rho_c \varepsilon_s^{1/3} (D_v + D_u)^{4/3}} \quad (3.70)$$

Durante a polimerização, as gotas iniciais de monômero que se comportam como esferas deformáveis no início da reação mas gradativamente mudam seu comportamento para, após uma conversão suficientemente elevada de monômero, para o de esferas rígidas de polímero. Para toda a faixa de conversões, pode-se interpolar entre as duas últimas equações na forma:

$$e^{-\lambda_c(V,U)} = (1-X)e^{-\lambda_c^d(V,U)} + Xe^{-\lambda_c^p(V,U)} \quad (3.71)$$

Propriedades físicas

As propriedades físicas da suspensão podem ser calculadas como uma média ponderada das propriedades da fase dispersa e da fase contínua. Além disso, é preciso considerar que as propriedades da fase dispersa mudam com a conversão.

A densidade da suspensão é dada por:

$$\rho_s = \rho_d \phi + \rho_c (1 - \phi) \quad (3.72)$$

onde a fração volumétrica ϕ da fase dispersa (hold-up) é dada por:

$$\phi = \frac{V_d}{V_w + V_d} \quad (3.73)$$

A densidade da fase dispersa é função da conversão e das densidades do polímero e do monômero.

$$\rho_d = \left(\frac{X}{\rho_p} - \frac{1-X}{\rho_m} \right)^{-1} \quad (3.74)$$

A viscosidade da suspensão é calculada pela seguinte equação empírica:

$$\mu_s = \frac{\mu_c}{1-\phi} \left(1 + \frac{1.5\mu_d\phi}{\mu_d + \mu_c} \right)^{-1} \quad (3.75)$$

onde a viscosidade da fase dispersa é descrita, de acordo com KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006), pela equação:

$$\mu_d = \mu_m \left(1 + \frac{1.5[\eta]\phi_p}{1 - (\phi_p / \phi_{cr})} \right)^2 \quad (3.76)$$

Esta equação foi inicialmente proposta para polimerização em heterofase de cloreto de vinila, na qual o polímero é insolúvel no monômero, formando dentro das gotas um precipitado de polímero. Na conversão crítica X_c , $\phi_p \rightarrow \phi_{cr}$, um esqueleto polimérico tridimensional é formado dentro das gotas iniciais de monômero, o que leva a viscosidade da fase dispersa tender a infinito pela equação 3.76, indicando a formação de uma estrutura rígida. KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) sugerem o uso da mesma equação para o caso da polimerização de estireno com $\phi_{cr} = 0,7$, embora neste caso não ocorra uma precipitação do polímero em heterofase. Esta mesma abordagem foi adotada no presente trabalho.

A viscosidade do meio contínuo pode ser alterada devido à presença do agente estabilizante (p.ex. álcool polivinílico PVA, polivinilpirrolidona PVP, ou outro). No caso de uso do álcool polivinílico, a seguinte equação pode ser usada:

$$\mu_c = \mu_m \left(1 + \frac{[\eta_{PVA}]C_{PVA}}{1 - 0.45[\eta_{PVA}]C_{PVA}} \right) \quad (3.77)$$

onde a viscosidade intrínseca da solução depende do peso molecular da cadeia de polímero (no caso o PVA):

$$[\eta] = kM_w^a \quad (3.78)$$

A tensão interfacial muda ao longo da reação da seguinte forma

$$\sigma = \sigma_0 + 0.1X / (1 - X) \quad (3.79)$$

como descrito por MAGGIORIS et al (2000) e σ_0 para a solução de estireno é da ordem de 2.8 dina/cm, e esse valor de tensão superficial também tende a valores muito altos, indicando a formação de uma estrutura rígida, para valores de ϕ_p muito altos, maiores que ϕ_{cr} a viscosidade da fase dispersa é suposta constante. Da mesma forma para conversões muito elevadas a tensão superficial é considerada ser constante.

Os parâmetros usados nas simulações estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros e propriedades usados na simulação.

parâmetro	valor	unidade	OBS:	Fonte*
μ_m	$10^{528,64(1/T-1/276,71)}$	kg/(m.s)		(KK)
$[\eta]$	$1,38 \times 10^{-5} M_w^{0,722}$	m ³ /kg		(KK)
E_p	$3,38 \times 10^9$	kg/(m.s ²)		(KK)
r	35			(KK)
S_{nsa}	50			(KK)
k_b	2×10^{-5}	s ⁻¹		estimado
a_b	33			(KK)
k_c	4×10^{-7}	g água/s		(KK)
a_c	5×10^9			(KK)
a_c'	3×10^3			(KK)

* (KK) = KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006)

3.3 Método de Classes para Solução do Balanço Populacional

O balanço populacional aplicado ao caso de um processo de polimerização em suspensão, foi apresentado na eq. (3.47):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial [n(V,t)]}{\partial t} = & \int_V^{V_{\max}} \beta(U,V) u(U) g(U) n(U,t) dU \\
 & + \int_{V_{\min}}^{\frac{V}{2}} k(V-U,U) n(V-U,t) n(U,t) dU \\
 & - n(V,t) g(V) - n(V,t) \int_{V_{\min}}^{V_{\max}} k(V,U) n(U,t) dU
 \end{aligned} \quad (3.47)$$

Este BP, conforme já discutido, é dominado pelos termos de quebra e de coalescência.

Nesta equação, o segundo termo do lado direito da igualdade é equivalente a:

$$\int_{V_{\min}}^{V/2} k(V-U,U) \cdot n(V-U,t) n(U,t) dU = \frac{1}{2} \int_{V_{\min}}^V k(V-U,U) \cdot n(V-U,t) n(U,t) dU \quad (3.80)$$

sendo a divisão por dois evita a dupla contagem dos mesmos pares U,V.

A condição inicial para a equação de BP tem a forma:

$$n(V,0) = n_0(V) \quad (3.81)$$

ou seja, no tempo inicial conhece-se a distribuição inicial de tamanhos de partícula.

Para a solução numérica do balanço populacional (3.47) foi empregado, no presente trabalho, o método das classes com pivôs fixos (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996). Inicialmente, o domínio original de volumes de partículas $(0, \infty)$ é redefinido para um domínio finito $(V_{\min}, V_{\max})$, o qual supõe-se cobrir a faixa real de ocorrência das partículas. Fora deste domínio entre $V_{\min}$ e $V_{\max}$ o valor da distribuição é considerado ser zero.

A solução estudada utiliza a discretização em classes ou elementos na forma:

$$N_i(t) = \int_V^{V_{i+1}} n(V,t) dV = \bar{n}(V,t)(V_{i+1} - V_i) \quad (3.82)$$

ou seja, a distribuição contínua é representada por uma distribuição equivalente discretizada em classes, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Usando a técnica dos pivôs fixos (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996); KOTOULAS e KIPARISSIDES, 2006), para cada classe de partículas $N_i(t)$ correspondente à faixa (V_i, V_{i+1}) atribui-se um volume característico x_i , chamado de ponto da grade (“grid point”) ou pivôs, intermediário entre V_i e V_{i+1} , conforme ilustra a Figura 3.5. A distribuição em termos apenas dos pivôs pode ser visualizada na Figura 3.6.

Figura 3.4: Distribuição em classes e contínua

Figura 3.5: Elementos finitos e pivôs.

Figura 3.6: Técnica dos pivôs

Para computar a formação de novas partículas de volume V que não corresponde aos pontos da grade característicos (x_i, x_{i+1}) , a seguinte aproximação é utilizada. As frações de partículas $a(V, x_i)$ e $b(V, x_{i+1})$ são atribuídas aos pontos da grade característicos x_i e x_{i+1} respectivamente de modo que duas propriedades de interesse sejam exatamente preservadas nesta operação (em geral, escolhe-se o número total e o volume total das partículas):

$$\begin{aligned} a(V, x_i) f_1(x_i) + b(V, x_{i+1}) f_1(x_{i+1}) &= f_1(V) \\ a(V, x_i) f_2(x_i) + b(V, x_{i+1}) f_2(x_{i+1}) &= f_2(V) \end{aligned} \quad (3.83)$$

Aplicando esta técnica dos pivôs fixos, o balanço populacional (3.47) resulta na seguinte forma discretizada do BP:

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} &= \sum_{k=i}^M n_b(x_i, x_k) \cdot g(x_k) N_k(t) \\ &+ \sum_{\substack{j,k \\ x_{i-1} \leq x_j + x_k \leq x_{i+1}}} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{j,k} \right) \cdot n_c(x_i, V) \cdot k(x_j, x_k) \cdot N_j(t) \cdot N_k(t) \\ &- g(x_i) \cdot N_i(t) - N_i(t) \cdot \sum_{k=1}^M k(x_i, x_k) \cdot N_k(t) \end{aligned} \quad (3.84)$$

onde a função delta se refere ao delta de Kronecker

$$\delta_{j,k} = \begin{cases} 1 & \text{para } j = k \\ 0 & \text{para } j \neq k \end{cases} \quad (3.85)$$

Para preservar o número e o volume total das partículas na faixa (V_i, V_{i+1}) , a fração de partículas de tamanho x_i resultante da quebra de partículas de tamanho x_k deve satisfazer a seguinte equação:

$$n_b(x_i, x_k) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{x_{i+1} - V}{x_{i+1} - x_i} \beta(x_k, V) u(x_k) dV + \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{V - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \beta(x_k, V) u(x_k) dV \quad (3.86)$$

A Figura 3.7 ilustra a redistribuição das partículas entre os pivôs adjacentes.

Figura 3.7: Distribuição das frações de quebra

Analogamente, para a fração de partículas de volume x_i formada a partir das partículas de volume $V = x_j + x_k$ resultante da coalescência de partículas de tamanho x_j e x_k é dada por:

$$n_c(x_i, V) = \begin{cases} \frac{x_{i+1} - V}{x_{i+1} - x_i} & x_i \leq V \leq x_{i+1} \\ \frac{V - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} & x_{i-1} \leq V \leq x_i \end{cases} \quad (3.87)$$

Este procedimento de redistribuição das partículas formadas pela coalescência entre os pivôs adjacentes é ilustrada na Figura 3.8.

Figura 3.8: Distribuição das frações de coalescência

Podemos perceber observando as equações (3.86) e (3.87) que a distribuição das partículas formadas de volume V entre dois pivôs imediatamente acima e imediatamente abaixo de V é tal que quanto mais próximo de V o pivô estiver maior será a quantidade de partículas a ela atribuída, enquanto que o pivô mais distante de V receberá proporcionalmente menor fração das partículas formadas. Além disso, a relação do quanto cada pivô recebe desta nova partícula formada é linear. Trata-se, portanto, de uma redistribuição similar à chamada “regra da alavanca”.

A partir dos valores calculados de $N_i(t)$ pode-se facilmente o número médio de partículas em cada classe:

$$\bar{n}_i(V, t) = \frac{N_i(t)}{(V_{i+1} - V_i)} \quad (3.88)$$

Pode-se também avaliar a distribuição em termos de diâmetro ao invés de volume:

$$N_i(t) = \int_V^{V_{i+1}} n(D, t) dV = \bar{n}(D, t) (D_{i+1} - D_i) \quad (3.89)$$

admitindo-se partículas perfeitamente esféricas no caso

$$D = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.90)$$

Pode-se também calcular a função de densidade de probabilidade numérica $A(D,t)$ e volumétrica $A_v(D,t)$, na forma:

$$A(D,t) = \frac{n(D,t)}{N_i(t)} \approx \frac{f_{N_i}}{D_{i+1} - D_i} \quad (3.91)$$

$$A_v(V,t) = \frac{(\pi \cdot D^3 / 6)n(V,t)}{N_i(t)} \approx \frac{f_{V_i}}{V_{i+1} - V_i} \quad (3.92)$$

A discretização que será utilizada para os cálculos dos elementos finitos será baseada na regra dos intervalos de diâmetro constantes, ou seja, $D_{i+1} = D_i + \Delta D$, onde ΔD é constante, sendo, por consequência, que os volumes de partículas apresentam intervalos crescentes (intervalos maiores entre o volume discretizado anterior e posterior a medida que os diâmetros se tornam maiores).

Tem-se, portanto que as frações numéricas e volumétricas dadas na equações (3.89) e (3.90) podem ser avaliadas por

$$f_{N_i} = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^{\max} N_i} = \frac{N_i}{N_{Total}} \quad (3.93)$$

$$f_{V_i} = \frac{\frac{N_i \pi D_i^3}{6}}{\sum_{i=1}^{\max} \frac{N_i \pi D_i^3}{6}} \quad (3.94)$$

Quanto ao intervalo de discretização adotado, KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) reportam que intervalos de 25 μm entre dois diâmetros consecutivos eram suficientes para garantir um erro na massa total da fase dispersa (monômero mais polímero) menor que 2 a 3%. Abordagem similar foi utilizada no presente trabalho, fixando o erro máximo tolerado de 1% na massa total. A massa total é facilmente calculada pelo primeiro momento da distribuição pela somatória de todas as classes:

$$massa = \rho_d \sum_{k=1}^N V_i N_i(t) \quad (3.95)$$

e pode, desta forma, ser usada para a verificação da solução do problema. Caso a variação seja menor que 1% em relação ao valor inicial, admite-se que a solução convergiu para a distribuição final correta, caso esse número resulte em uma porcentagem maior que 1% a

integração é cancelada e inicia-se novamente com classes de tamanho menor. O valor de $V_{\min}$ adotado foi de $10^{-6} \mu\text{m}$.

Finalmente cabe citar que a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante da discretização do BP, equações (3.82), são resolvidas usando o método de Runge-Kutta (subrotina ode45 do Matlab). Primeiramente o sistema de equações diferenciais ordinárias dos balanços referentes ao modelo cinético, equações (3.17) a (3.26), é resolvido usando um método implícito (subrotina ode23s do Matlab), e então, tendo a variação da conversão com o tempo as equações do BP são resolvidas..

Os testes e uso do modelo para simular processos de dispersão de gotas de monômero e processos de polimerização em suspensão de estireno são apresentados na Capítulo 4.

4. Aplicação a um processo de polimerização em suspensão de estireno

Neste capítulo as previsões do modelo são testadas e comparadas com dados experimentais de dois trabalhos da literatura. Um é o trabalho de YANG et al (2000) que estudou a dispersão de gotas de monômero estireno em água (sem polimerização) e mediu as distribuições de tamanhos de gotas para diferentes níveis de agitação e de concentração de agente estabilizante. O outro é o trabalho de PINTO (2006) que realizou ensaios experimentais de polimerização de estireno em suspensão para diferentes velocidades de agitação, de concentrações de iniciador e de agente estabilizante.

4.1 Simulação do modelo e comparação com dados experimentais de Yang et al. (2000)

Neste item os resultados de simulação do modelo de polimerização em suspensão para estireno são apresentados e discutidos. Também são comparados com os dados experimentais de YANG et al (2000). Algumas destas simulações também foram feitas no trabalho de KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006) e foram aqui reproduzidas especificamente com a finalidade de verificação do modelo e do algoritmo de solução do BP.

YANG et al. (2000) estudaram experimentalmente a dispersão de gotas de estireno em água usando álcool polivinílico com agente estabilizante, estudando o efeito do tempo de agitação, do tipo e concentração do agente de suspensão, e da fração volumétrica de estireno.

Os parâmetros utilizados para a quebra e coalescência reportados na Tabela 3.2 foram extraídos do trabalho de KOTOULAS e KIPARISSIDES (2006), com exceção do parâmetro k_b cujo valor foi ajustado para que o modelo melhor representasse os dados experimentais de YANG et al. (2000).

A figura 4.1 mostra a distribuição de tamanhos das gotas de monômero (estireno) em regime permanente (tempos longos) para diferentes velocidades de agitação, com fração volumétrica de monômero de 0,1. O tamanho médio é reduzido para maiores taxas de agitação e o modelo representa adequadamente o comportamento experimental. O comportamento da evolução no tempo do diâmetro médio de Sauter para este mesmo caso está mostrado na Figura 4.2.

Figura 4.1: Efeito da distribuição de partículas inicial na função de densidade volumétrica de gotas de estireno em água sem reação, sendo os pontos os dados experimentais de YANG et al. (2000) e a linha contínua as curvas simuladas.

Figura 4.2: Efeito da velocidade de agitação sobre a evolução dinâmica do diâmetro médio de Sauter de gotas de estireno em água sem reação.

Nas figuras 4.3 e 4.4 apresenta-se o efeito, previsto pela simulação, da distribuição inicial de tamanho das gotas. Nesta simulação considerou-se a ocorrência da reação de polimerização de estireno (500 rpm, fração inicial de monômero em água = 10%, concentração de iniciador AIBME = 10^{-5} mol/cm³; temperatura 79,5°C). Observa-se, nas condições simuladas a distribuição inicial das partículas não é substancialmente modificada, sendo a distribuição final apenas ligeiramente deslocada para menores tamanhos. Isto mostra que com a ocorrência da reação em suspensão as distribuições finais não convergem para um mesmo diâmetro médio pois a medida que a reação avança a quebra não mais é possível a altas conversões.

A variação de conversão com o tempo de batelada é mostrado na figura 3.5, bem como a variação da concentração total de radicais livres (que está multiplicada por 10^8 para a melhor visualização na mesma escala das conversões).

Figura 4.3 Efeito da distribuição de partículas inicial na função de densidade volumétrica de gotas de estireno em água com reação (500 rpm, fração inicial de monômero em água = 10%, concentração de iniciador AIBME = 10^{-5} mol/cm³; temperatura 79,5°C).

Figura 4.4: Efeito da distribuição de partículas inicial na dinâmica do diâmetro médio de Sauter de gotas de estireno em água com reação. Mesmas condições da figura 3.11.

Figura 4.5: Conversão para a reação de formação de poliestireno a 79,5 °C.

As figuras 4.6 e 4.7 mostram que de maneira diferente com o que ocorre na polimerização em suspensão, para um caso sem reação apenas com dispersão de gotas em água com o estabilizador PVP, todas as distribuições iniciais caminham para uma mesma média final e também para uma mesma distribuição final de partículas. Isto mostra o efeito do agente estabilizante (no caso, PVA 300 ppm) e da rotação (500 rpm). Além disso, isto vem confirmar que o efeito mencionado nas figuras 4.3 e 4.4 é mesmo a ocorrência de polimerização, que causou, naquele caso, o surgimento de diferentes distribuições finais para diferentes distribuições iniciais. Já no caso das figuras 4.6 e 4.7, como não ocorre polimerização, as gotas se mantêm pouco viscosas e diferentes distribuições iniciais levam à mesma DTP final.

Figura 4.6: Efeito da distribuição de partículas inicial na função de densidade volumétrica de gotas de estireno em água sem reação (500 rpm, 60°C, 10% de monômero, 300 ppm de PVA)

Figura 4.7: Efeito da distribuição de partículas inicial na dinâmica do diâmetro médio de Sauter de gotas de estireno em água sem reação. Mesmas condições da Figura 3.14).

As figura 4.8 e 4.9 ilustram o efeito da uma mudança na velocidade de rotação durante o processo de dispersão de estireno em gotas (sem polimerização), sobre a distribuição de tamanhos e sobre o diâmetro médio de Sauter, com 0,05 % de estabilizante PVA de $M_w = 31000-50000$. Inicialmente com agitação alta (650 rpm) foi obtida uma distribuição final equivalente ao que seria esperado pelos experimentos de YANG et al (2000), conforme comparado na figura 4.8. A seguir, após $t=60$ min, diminuiu-se a rotação para 250 rpm e da mesma forma como foi obtida experimentalmente a distribuição não sofreu mudanças devido ao efeito do estabilizador. A mesma distribuição experimental foi medida ao final da primeira etapa ($t=60$ min; 650 rpm) e ao final da segunda etapa ($t = 180$ min; 250 rpm). O modelo reproduziu adequadamente este comportamento.

Figura 4.8: Efeito da mudança de rotação do agitador (650 rpm até $t=60$ min, e 250 rpm após $t=60$ min) com estabilizador (PVA 0,05%) durante dispersão de gotas de estireno sem reação. Pontos discretos são dados experimentais de YANG et al. (2000) para $t=60$ min e para $t=180$ min.

Figura 4.9: Efeito da mudança de rotação do agitador com estabilizador durante dispersão de gotas de estireno sem reação. Mesmas condições da Figura 4.8.

4.2 Comparação das simulações com os dados experimentais de PINTO (2006)

PINTO (2006) estudou experimentalmente a polimerização de estireno em suspensão, e mediu a DTP final para diferentes ensaios em que foram alteradas a formulação e a velocidade de agitação. Os ingredientes foram estireno (monômero), água (meio contínuo), polivinilpirrolidona (PVP, agente estabilizante) e peróxido de benzoíla (BPO, iniciador). As formulações de cada reação estão detalhadas na Tabela 4.1. Dezoito experimentos foram realizados por PINTO (2006) variando a velocidade de rotação e a formulação, de acordo com a Tabela 4.2.

As polimerizações foram realizadas em um reator de batelada de vidro, de escala de laboratório, de volume total 1000 cm³, com camisa, cuja foto é mostrada na Figura 4.10.

Nesta figura também é apresentada a foto do agitador utilizado, do tipo hélice de três pás, e suas dimensões. O ângulo θ apresentado na figura refere-se à inclinação das pás das hélices do agitador, no caso 19°. Todas as reações são conduzidas a 90°C.

Tabela 4.1 Valores dos reagentes em cada nível para cada formulação

Formulação	Holdup(%)	Estireno(g)	Água (g)	PVP (g)	BPO (g)
1	13,18	95,52	694,56	1,65	4,46
2	20	144,94	640	2,48	6,73
3	30	217,42	560	3,73	10,12
4	40	289,89	480	4,96	13,47
5	46,8	339,31	425,44	5,82	15,79

Fonte: (PINTO 2006)

Tabela 4.2 Velocidade de agitação e formulação empregada em cada reação.

Fator Reação	Velocidade de agitação (rpm)	Localização do agitador* (cm)	Formulação
Exph-1	650	4	2
Exph-2	850	4	2
Exph-3	650	6	2
Exph-4	850	6	2
Exph-5	650	4	4
Exph-6	850	4	4
Exph-7	650	6	4
Exph-8	850	6	4
Exph-9	580	5	3
Exph-10	920	5	3
Exph-11	750	3.3	3
Exph-12	750	6.6	3
Exph-13	750	5	1
Exph-14	750	5	5
Exph-15	750	5	3
Exph-16	750	5	3
Exph-17	750	5	3
Exph-18	750	5	3

* medida a partir do fundo do reator.

Fonte: (PINTO 2006)

Figura 4.10. Foto do reator usado por PINTO (2006) com indicação de suas dimensões principais, e dimensões do agitador (fonte:PINTO, 2006).

Em cada reação de polimerização, foi utilizada uma hora de inertização do meio com nitrogênio seguida de uma hora de reação. A distribuição de tamanhos de partículas ao final da polimerização foi medida por peneiramento. A Tabela 4.3 mostra os percentuais de retidos em cada peneira (malha), onde pode-se observar que algumas peneiras utilizadas foram descartadas por não possuírem nenhum retido. O diâmetro médio (D) adotado para cada fração corresponde à média aritmética entre a abertura de duas peneiras consecutivas. Na Tabela 4.3 também indica-se o valor do diâmetro médio de Sauter (D_s), calculado a partir dos dados experimentais.

Tabela 4.3 Dados experimentais de percentuais (em massa) de material retido em cada peneira.

	Diâmetro médio (mm)	2.36	2.02	1.54	1.43	1.09	0.925	0.855	0.65	0.545	0.46	0.4	0.256
	Abertura (mm)	2.36	1.68	1.40	1.18	1.00	0.85	0.71	0.59	0.50	0.43	0.30	0.21
Reação	D_s (mm)												
Exph-1	1.928	44.45	36.45	12.10	1.88	2.50	1.51	0.47	0.25	0.17	0.03	0.12	0.07
Exph-2	1.48	1.25	34.86	36.64	7.03	10.58	6.85	1.42	0.82	0.37	0.16	0.00	0.00
Exph-3	1.46	7.04	32.11	28.61	8.81	11.13	8.56	2.00	0.90	0.55	0.16	0.14	0.00
Exph-4	1.217	0.00	4.97	43.60	18.29	14.26	10.09	3.08	2.09	1.88	1.06	0.41	0.26
Exph-5	1.235	6.14	24.30	20.90	9.41	11.16	15.21	6.21	3.30	2.08	0.67	0.36	0.25
Exph-6	0.934	0.00	2.60	12.79	10.04	16.27	26.84	13.96	9.36	6.45	1.23	0.35	0.11
Exph-7	0.997	0.69	15.44	20.01	7.39	10.21	17.88	11.10	7.16	6.45	1.83	1.06	0.77
Exph-8	0.619	0.00	0.00	0.59	1.68	6.12	19.27	14.55	14.06	22.24	12.40	5.81	3.29
Exph-9	1.19	8.76	23.25	21.27	8.13	11.66	13.60	4.97	3.20	2.20	0.95	0.57	1.45
Exph-10	0.843	0.00	0.06	6.65	11.06	18.15	23.75	13.55	11.23	11.44	2.61	1.04	0.46
Exph-11	1.289	2.63	24.97	27.79	9.41	13.00	13.07	4.91	2.25	1.30	0.28	0.20	0.19
Exph-12	0.84	0.00	0.92	13.66	9.00	15.70	21.64	12.38	9.08	11.13	3.30	1.99	1.19
Exph-13	1.914	23.99	56.66	14.67	1.87	1.34	0.85	0.22	0.16	0.13	0.06	0.04	0.02
Exph-14	0.922	0.11	11.69	22.05	8.22	8.86	15.38	10.06	7.95	9.21	3.36	1.97	1.01
Exph-15	1.121	0.02	5.51	27.73	13.93	17.14	21.38	8.03	4.10	1.75	0.26	0.15	0.00
Exph-16	1.213	0.73	16.69	27.24	11.68	16.62	16.57	5.74	2.80	1.43	0.33	0.09	0.07
Exph-17	1.089	0.06	9.05	24.27	11.80	14.84	22.53	8.93	4.50	3.09	0.58	0.24	0.11
Exph-18	1.102	0.10	7.65	26.32	11.93	15.86	22.74	6.72	6.38	1.46	0.54	0.24	0.06

Fonte: (PINTO 2006)

A definição genérica para diâmetro médio de uma população de partículas pode ser escrita na forma:

$$(D_{qp})^{q-p} = \frac{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} D^q A(D,t) dD}{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} D^p A(D,t) dD} \quad (4.1)$$

onde a escolha de q e p definem a média. Por exemplo, utilizando-se $q=1$ e $p=0$ obtemos o diâmetro médio numérico, e para $q=3$ e $p=0$ obtemos o diâmetro médio volumétrico. O diâmetro médio em superfície D_s , também conhecido como diâmetro médio de Sauter (D_{32}), é um dos diâmetros médios mais importantes, pois é diretamente relacionado com a área superficial por unidade de volume, a e com a fração volumétrica da fase dispersa, ϕ , e pode ser obtido da definição para $q=3$ e $p=2$. Discretizando-se a distribuição como acontece com as peneiras, pode-se calcular o diâmetro médio de Sauter por:

$$D_{32} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2} = \frac{6 \cdot \phi}{a} \quad (4.2)$$

A partir dos dados fornecidos na Tabela 4.3 (DTP obtida por peneiramento) pode-se calcular a função de densidade de probabilidade volumétrica, na forma:

$$\int_{D_{i-1}}^{D_i} A_v(D,t) dD = \frac{\text{fração volumétrica}}{D_i - D_{i-1}} \quad (4.3)$$

onde

$$\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} A_v(D,t) dD = 1 \quad (4.4)$$

$$\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} A(D,t) dD = 1 \quad (4.5)$$

Na verificação da equação (4.4), a área sob a curva pode ser avaliada usando a função trapezoidal (trapz) do Matlab, que faz a integração numérica pela regra dos trapézios. A figura 4.11 ilustra a função densidade de probabilidade volumétrica calculada a partir da distribuição medida por peneiramento ao final do ensaio Exph-13.

Figura 4.11: Função densidade de probabilidade volumétrica para o experimento Exph-13

4.3 Comparação das simulações com os dados experimentais

Para os cálculos da dissipação de energia utilizados no modelo de KIPARISSIDES e KOTOULAS (2006) foi utilizada a seguinte equação (MAGGIORIS et al., 2000)

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho V} = \frac{4}{\pi} \frac{N_p N^3 DI^5}{T_a H} \quad (4.3.1.5)$$

onde P é a potência dissipada, N_p é o número de potência (foi adotado o valor médio de 3 na faixa dos experimentos), N é a velocidade de rotação do agitador, DI é o diâmetro do agitador, T_a e H são respectivamente a área da base e a altura de um reator de forma cilíndrica.

Os dados experimentais de polimerização em suspensão obtidos por PINTO (2006) são comparados com os resultados teóricos da simulação do modelo matemático nas Figuras 4.12 a 4.17 para o ensaio Exph-9.

Na Figura 4.12 apresenta-se a evolução do diâmetro médio de Sauter das partículas prevista pelo modelo ao longo do tempo de polimerização, e o dado experimental referente ao final da polimerização. Observa-se boa concordância entre os valores finais.

Figura 4.12: Diâmetro médio de Sauter Teórico e experimental (ensaio Exph-9).

A Figura 4.13 apresenta a DTP prevista pelo modelo para o final do período inicial de agitação sem reação (60 min) e para o final da polimerização (120 min). Como a DTP inicial não é conhecida (pois não foi medida) foram feitas simulações com uma DTP inicial seguindo uma distribuição normal, e foram variadas a média e a variância desta DTP inicial. Observa-se que diferentes valores de média e variância da DTP praticamente não afetam a DTP após o período sem reação, e conseqüentemente também pouco afetam a DTP final. Esta última previsão é comparável com a DTP medida experimentalmente ao final da polimerização.

A Figura 4.15 ilustra a variação da DTP ao longo do tempo durante a polimerização, conforme previsto pelo modelo.

A evolução da conversão de monômero com o tempo de polimerização e da concentração total de radicais livres é apresentada na Figura 4.16a. A comparação da conversão com os poucos valores experimentais medidos neste ensaio é razoável. A evolução da polidispersidade e dos pesos moleculares médios é apresentada nas figuras 4.16b e c.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.13. Distribuição final das partículas para suspensão para diferentes distribuições iniciais (ensaio Exph-9).

Figura 4.14. Distribuição final das partículas para diferentes distribuições iniciais (ensaio Exph-9) conforme as simulações mostradas na Figura 4.13.

Figura 4.15: Evolução ao longo do tempo da distribuição de partículas.

Figura 4.16: Conversão, massas molares e polidispersidade para o ensaio Exp-9

A Figura 4.17 apresenta a comparação da DTP experimental e calculada pelo modelo para o ensaio Exph-10, mostrando que a representação do resultado experimental pelo modelo é satisfatória.

Figura 4.17: Distribuição final da partículas calculada e experimental para o ensaio Exph-10

A figura 4.18 apresenta a comparação entre os dados experimentais e os calculados da DTP e do diâmetro médio de Sauter para os ensaios Exph-15, Exph-16, Exph-17 e Exph-18, que são replicações do mesmo experimento. Na Figura 4.19 a mesma comparação é apresentada para o ensaio Exph-14. e na Figura 4.20 a distribuição para o ensaio Exph-13.

Da mesma maneira que nas figuras anteriores, observa-se que o modelo representa adequadamente a distribuição de tamanhos de partículas e o diâmetro médio de Sauter experimentais.

Figura 4.18: Distribuição final da partículas e evolução do diâmetro médio de Sauter calculado e experimental para os ensaios Exph-15, Exp-16, Exph-17 e Exph-18.

Figura 4.19: Evolução do diâmetro médio de Sauter e distribuição final da partículas calculada e experimental para o ensaio Exph-14.

Figura 4.20: Distribuição final de tamanhos de partículas calculada e experimental para o ensaio Exph-13

Comparações similares foram observadas para vários dos ensaios experimentais de PINTO (2006), e apenas não são apresentadas aqui por serem similares às já mostradas. Os ensaios escolhidos para serem apresentadas as comparações foram aqueles nos quais ocorreu maior variação das variáveis (p.ex. ensaios Exph-9 e Exph-10, onde houve a maior variação na velocidade de rotação, e ensaios Exph-13 e Exph-14 onde houve maior variação na receita, incluindo “hold-up”), e onde havia replicação de experimentos para verificação das diferenças em relação à variabilidade das replicações (ensaios Exp-15, Exph-16, Exph-17 e Exph-18).

O efeito do intervalo de discretização no BP foi estudado e os resultados estão ilustrados na Figura 4.21. Nesta figura apresentam-se os resultados das simulações realizadas para um mesmo ensaio, variando-se o intervalo de discretização (25, 15 e 10 μm)

e conseqüentemente o número de intervalos (ou classes) de discretização da solução numérica. Pode-se observar, nesta figura, que as diferenças entre as soluções são menores à medida em que o intervalo de discretização é reduzido, e um valor de intervalo de 15 μm parece ser satisfatório pois não apresenta diferenças significativas em comparação com o intervalo de 10 μm . Este intervalo (15 μm) foi adotado nas simulações.

Figura 4.21. Comparação das distribuições de tamanho simuladas usando diferentes intervalos de discretização.

4.4 Comentários finais

O modelo apresentado no Capítulo 3 foi testado no presente Capítulo com simulações e teve seus resultados comparados satisfatoriamente com dados experimentais de dispersão de gotas de estireno (sem polimerização) reportados por YANG et al. (2000), e

com dados experimentais de polimerização de estireno em suspensão reportados por PINTO (2006).

Verificou-se que no caso de não existir reação química a DTP final da gotas de monômero tende a ser a mesma, independentemente da DTP inicial. Isto não acontece, no entanto, quando ocorre polimerização. Isto ilustra a importância de um bom controle da DTP inicial na polimerização em suspensão de estireno. Os efeitos da velocidade de agitação e do estabilizante (no caso PVA nos dados de YANG et al., 2000) também foram devidamente representados no modelo. Maiores taxas de agitação provocam maior intensidade de quebra e tornam a distribuição no estado estacionário mais estreita.

Para as simulações comparativas com dados experimentais de polimerização em suspensão, não se conhecia a distribuição inicial das gotas de monômero. Para isso, adotou-se uma distribuição inicial normal e estreita, com tamanho médio elevado, e submeteu-se tal distribuição à simulação de um período de agitação durante um determinado tempo, até que a distribuição se estabilizasse devido ao equilíbrio das ações de quebra e de coalescência. Esta distribuição era então usada como a condição inicial para a etapa seguinte de polimerização. Este período inicial, somente com agitação, seria equivalente ao período de inertização do conteúdo do reator que ocorreu durante os experimentos.

Em termos de tempo computacional requerido, a simulação do caso da Figura 4.20 (domínio = 0 a 375 μm , intervalo de discretização = 15 μm , número de classes = 25) levou cerca de 10 minutos usando Matlab 6.5 em um microcomputador Pentium 4 HT com processador de 3.20 GHz e 504 Mb Ram). Já uma simulação como a da Figura 4.19 (domínio = 0 a 3500 μm , número de classes = 230) levou cerca de 50 minutos no mesmo microcomputador.

5. Conclusões e recomendações

Neste trabalho o balanço populacional foi aplicado para reações de homopolimerização de estireno em suspensão, e para a dispersão de gotas de estireno em água sob agitação, processos estes determinados pela competição entre os processos de quebra e coalescência.

A solução numérica do balanço populacional foi obtida usando-se técnica de discretização em elementos ou classes, com a técnica dos pivôs fixos. Esta metodologia mostrou-se adequada e simples de implementar computacionalmente, tendo a vantagem de garantir a conservação da quantidade e volume de partículas no processo de redistribuição entre os pivôs (pontos de discretização representativos de cada classe).

As equações utilizadas no modelo para calcular as taxas de quebra e de coalescência das gotas/partículas nestes processos tem uma fundamentação teórica, mas contém parâmetros ajustáveis, que dependem do sistema em análise, mas que possuem um significado físico.

Verificou-se que quando não ocorre reação química (somente dispersão das gotas) a DTP final das gotas de monômero tende a ser a mesma, independentemente da DTP inicial. Isto não acontece, no entanto, quando ocorre polimerização. Isto ilustra a importância de um bom controle da DTP inicial na polimerização em suspensão de estireno.

Os efeitos da velocidade de agitação e do da quantidade do agente estabilizante também foram devidamente representados no modelo nas simulações do processo de dispersão de gotas. Maiores taxas de agitação provocam maior intensidade de quebra e tornam a distribuição no estado estacionário mais estreita.

Para as simulações comparativas com dados experimentais de polimerização em suspensão, em que não se conhecia a distribuição inicial das gotas de monômero, foi adotado um procedimento de simulação no qual uma distribuição inicial normal e estreita, com tamanho médio elevado, é inicialmente adotada (arbitrária) e então se submetia tal distribuição à simulação de um período de agitação durante um determinado tempo, até que a distribuição se estabilizasse devido ao equilíbrio das ações de quebra e de coalescência. Esta distribuição era então usada como a condição inicial para a etapa seguinte de

polimerização. Este período inicial, somente com agitação, seria equivalente ao período de inertização do conteúdo do reator que ocorreu durante os experimentos de PINTO (2006). Na falta das medições iniciais, esta metodologia mostrou ser útil para poder fazer a simulação.

O modelo utilizado foi capaz de representar adequadamente e satisfatoriamente os comportamento dos dados experimentais de distribuição de tamanhos de partículas.

No que se refere a trabalhos futuros, em continuação ao presente estudo, as seguintes recomendações podem ser feitas:

- poderia ser estudado um modelo que representasse as variações espaciais dentro do reator, pois as condições de taxa de cisalhamento (que afetam as taxas de quebra e de coalescência) são diferentes nas regiões próximas do agitador e longe do agitador. Para evitar um modelo muito detalhado espacialmente (do tipo CFD), que certamente aumentaria demais a carga computacional, poder-se ia usar um modelo de duas regiões, dividindo o reator em dois compartimentos, um de alta turbulência próximo ao agitador e um de baixa turbulência longe do agitador.
- estudo de outros métodos de solução de BP para testar sua eficiência em termos numéricos (necessidade de menor número de pontos ou classes de discretização); neste sentido, recentemente ALOPAEUS et al (2007) propõem um método de classes de ordem superior que preserva não apenas dois momentos, mas um número maior de momentos da distribuição.

6. Bibliografia

Alexopoulos A. H, Roussos A.I., Kiparissides C., Part I: Dynamic evolution of the particle size distribution in particulate process undergoing combined particle growth and aggregation, *Chemical Engineering Science* 50, 5751-5769 (2004).

Alopaeus V., Laakkonen M., Aittamaa J., Solution of population balances with breakage and agglomeration by high-order moment-conserving method classes, *Chemical Engineering Science* 61, 6732-6752 (2006).

Alvarez J., Alvarez J., Hernández M., A population balance approach for the description of particle size distribution in suspension polymerization reactors, *Chemical Engineering Science* 49, 99-113 (1994).

Achilias D.S., Kiparissides C., "Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions", *Macromolecules*, 25, 3739-3750 (1992).

Beiler I. C., Modelagem do processo de polimerização de nylon-6,6. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (1995).

Beiler I. C., Giudici R., Avaliação de metodologias para o cálculo de distribuição de massas moleculares de polímeros, 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1, p.634-639 (1994).

Chen W., Fisher R. R., Berg C. J., Simulation of particle size distribution in an aggregation breakup process, *Chemical Engineering Science* , 45(9), 3003-3006 (1990).

Chen, M.-Q.; Hwang, C.; Shih, Y.-P. A wavelet-Galerkin method for solving population balance equations. *Computers & Chemical Engineering*, 20 (2), 131-145,(1996).

Chiu W. Y., Carrat, G. M., Soong, D.S. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization, *Macromolecules* 16 348-357 (1983).

Diemer R. B., Olson J. H., A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 2 – moment models and distribution reconstruction, *Chemical Engineering Science*, 57, 2211-2228 (2002).

Gelbard F., Seinfeld, J.H. Simulation of Multicomponent Aerosol Dynamics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78 (2) 48 (1980)

Gordon, R. G., Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics, *Journal of Mathematical Physics*, 9(5), 655-663 (1968).

Hamielec A. E., Tobita H., “Polymerization Process” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A21, 305-428 (1992)

Hounslow, M. J.; Ryall, R. L.; Marshall, V. R. A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation. *AIChE Journal*, 34 (11), 1821 (1988).

Hui, A. W. , Hamielec, A. E., Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study, *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 749-769 (1972).

Hulburt H. M., Katz S., Some problems in particle technology, A statistical mechanical formulation, *Chemical Engineering Science*, 19, 555-574 (1964).

Kalfas G., Ray W. H., Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization process.1. Modeling and simulations, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, 1822-1830 (1993a).

Kalfas G., Yuan H., Ray W. H., Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization process. 2. Experiments in Batch Reactors, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32, 1831-1838 (1993b).

Kiparissides C., Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective, *Journal of Process Control* 16(3), 205-224 (2006).

Kiparissides C., Alexopoulos A., Roussos A., Dompazis G., Kotoulas C., Population Balance Modeling of Particulate Polymerization Process, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 7290-7302 (2004)

Kiparissides C., Polymerization reactor modeling: A review of recent developments and future directions, *Chemical Engineering Science*, 51, 1637- 1659 (1996).

Kotoulas C., Kiparissides C., A generalized population balance model for the prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors, *Chemical Engineering Science*, 61, 332-346, (2006).

Litster J. D., Smit D. J., Houslow M. J., Adjustable Discretized Population Balance for Growth and Aggregation, *AIChE Journal*, 41, 591-603 (1995)

Machado R.A. F., Pinto J.C., Araújo P.H.H., Bolzan A., Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produces By Suspension Polymerization, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 17(4-7) 395-405, (2000).

Marchisio D. L., Vigil R. D., Fox, R. O., Quadrature Method of moments for aggregation–breakage process, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 322-334 (2003a).

Marchisio D. L., Piktura J. T., Fox R. O., Vigil R.D., Barresi A. A., Quadrature Method of Moments for Population-Balance Equations, *AIChE Journal* 49(5) 1266-1276 (2003b).

Marchisio D. L., Vigil R. D., Fox, R. O., Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems, *Chemical Engineering Science* 58, 3337-3351 (2003c).

Marchisio D. L., Solution of population balance equations using direct quadrature method of moments, *Journal of Aerosol Science* 36, 43-73 (2005).

Maggioris D., Goulas A., Alexopoulos A.H., Chatzi E.G., Kiparissides C., Prediction of particle size distribution in suspension polymerization reactors: effect of turbulence nonhomogeneity, *Chemical Engineering Science* 55, 4611–4627 (2000).

Mikos, A. G.; Takoudis, C. G.; Peppas, N. A. Reaction engineering aspects of suspension polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 2647-2659 (1986).

Min, K. W. On the application of fractional moments in determining average molecular weights, *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 589-591 (1978).

Morbidelli M., Storti G., Meuldijk J., Kemmere M., Melis S., A model for the coagulation of polyvinyl acetate particles in emulsion, *Chemical Engineering Science* 55, 3101-3111 (2000).

Nicmanis M., Houslow M.J., Finite-Elements Methods for Steady-State Population Balances Equations. *AIChE Journal*, 44, 2258 (1998)

Pinto J. C., Biscaia Jr., E. C., An Adaptive Orthogonal Collocation Technique for Discrete Distributions on Infinite Domains, *Latin American Applied Research*, 26, 20 (1996).

Pinto L., “Efeito das condições de operação e da geometria do reator sobre a distribuição de tamanhos de partícula de uma polimerização em suspensão”, *Dissertação de Mestrado*, CPGENQ – Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

Ramkrishna D., Kumar S., On the solution of population balances equations by discretization-I A fixed pivot technique, Chemical Engineering Science, 51(8), 1311-1332 (1996)

Ramkrishna D., Population Balances, Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering , Academic Press, 2000.

Ramkrishna D., The status of Population Balances, Reviews in Chemical Engineering 3, 49-95 (1985)

Randolph A.D., Larson M.A. Theory of Particulate Processes. 2a. Ed. Academic Press, San Diego, 1988.

Kuma, S.; Ramkrishna D. On the solution of population balance equations by discretizations I. A fixed pivot technique. Chemical Engineering Science, 51(8), 1311-1332 (1996a).

Kumar S.; Ramkrishna D. On the solution of population balance equations by discretizations II. A moving pivot technique. Chemical Engineering Science, 51(8), 1333-1342 (1996b).

Saldívar-Guerra E.; Vivaldo-Lima E.; Gomez-Cadena L. E. Simulación de la distribución de tamaños de partícula en polimerización en suspensión empleando colocación con splines. Comparación con datos industriales. X Encuentro Anual AMIDIQ (Mexican Academy for Research and Docence in Chemical Engineering), Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, Mexico, (1989)

Singh P. N., Ramkrishna D., Solution of Population Balance Equations. Computers & Chemical Engineering, 1(1), 23-31 (1977).

Singh P. N., Ramkrishna D., Transient Solution of the Brownian Coagulation Equation by Problem-Specific Polynomials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53, 214-223 (1975).

Souza, A. M. F. I., Simulação do processo de polimerização em emulsão usando modelo com distribuição de tamanho de partículas, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (1995).

Tobita H., Ito K., On the calculation of molecular distribution from moments using Laguerre polynomials, *Polymer Reaction Engineering* 1(3), 407-425 (1992).

Vale H. M., MacKenna T.F., Modeling particle size distribution in emulsion polymerization reactors, *Progress in Polymer Science*, 30, 1019-1048 (2005).

Vanni, M., Approximate population balance equations for aggregation breakage process, *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 143-160 (2000).

Vivaldo-Lima E., Wood P. E., Hamielec. A.E., Penlidis A., An update review in suspension polymerization, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36, 939-965 (1997).

Perry , R.H. , Green, D. W. - Perry's Chemical Engineer's Handbook – McGraw Hill, 1999.

Yang B., Takahashi K., Takeishi M., Styrene drop size and size distribution in an aqueous solution of poly (vinyl alcohol), , *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 2085-2090 (2000).

Zerfa M., Brooks B. W., Prediction of vinyl chloride drop sizes in stabilized liquid-liquid agitated dispersion, *Chemical Engineering Science*, 51(12), 3223-3233 (1996).

Apêndice A – Reconstrução a partir dos momentos para a obtenção de distribuições típicas de pesos moleculares.

Na modelagem matemática do processo de polimerização, a aplicação do método dos momentos para reduzir o número de equações do sistema de balanço de massa por espécie polimérica é uma alternativa muito utilizada com o intuito de diminuir esforços computacionais.

A partir dos primeiros momentos da distribuição, é possível avaliar valores médios de massa molecular, o que pode ser uma informação suficiente para muitas aplicações, mas é possível também se reconstruir a distribuição original com a aproximação da distribuição por uma expansão de funções que apresentam propriedades ortogonais.

Na literatura estão propostas algumas metodologias que permitiriam reconstruir a distribuição completa de tamanhos de cadeia a partir de seus primeiros momentos, MIN (1978) propôs uma metodologia de cálculo da distribuição de massa molecular a partir de seus momentos pela sua aproximação por uma soma de polinômios de Laguerre generalizados definidos no intervalo $[0, +\infty]$, e com funções peso $w(x) = x^\alpha e^{-x}$, por

$$\int_0^{\infty} (x)^\alpha e^{-x} L_n^\alpha(x) L_m^\alpha(x) dx = \frac{\Gamma(\alpha + n + 1)}{n!} \delta_{nm} \quad (\text{A.1})$$

onde δ_{nm} é a função delta de Kronecker

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{para } n = m \\ 0 & \text{para } n \neq m \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

O polinômio de Laguerre generalizado $L_n^\alpha(x)$ pode ser escrito na forma:

$$L_n^\alpha(x) = \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n+\alpha}{n-j} \frac{x^j}{j!} \quad (\text{A.3})$$

A aplicação destes métodos de reconstrução da distribuição é restrita, e uma avaliação anterior ao seu uso indiscriminado faz-se necessária. Por isso neste trabalho é feita uma análise desta aproximação e de seus limites acoplado ao método dos momentos.

A seguir são apresentado o desenvolvimento dessas metodologias, avaliações e as conclusões.

Define-se momento de ordem j de distribuição de pesos moleculares $M(v)$ de comprimento de cadeia contínuos com a variável v :

$$M_v^{[j]} = \int_0^{\infty} (v)^j M(v) dv \quad (\text{A.4})$$

Um conjunto de momentos pode gerar sua respectiva função de distribuição original utilizando-se a expansão em polinômios de Laguerre. Uma função de distribuição generalizada $G(x)$ pode ser escrita como uma expansão de polinômios de Laguerre na forma:

$$G(x) = \frac{x^\alpha e^{-x}}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_{n=0}^{N_{\max}} C_n^\alpha L_n^\alpha(x) \quad (\text{A.5})$$

onde os coeficientes C_n da expansão (A.5) são relacionados com os momentos $\overline{\overline{G_x^{[j]}}}$ da distribuição $G(x)$ por:

$$C_n^\alpha = \sum_{j=0}^n (-1)^j \binom{n}{j} \frac{\alpha!}{\Gamma(\alpha+j+1)} \overline{\overline{G_x^{[j]}}} \quad (\text{A.6})$$

De acordo com MIN (1978), o parâmetro α é escolhido de tal modo que forneça uma convergência rápida da série (A.5), com ($C_1^\alpha = C_2^\alpha = 0$), na forma:

$$\alpha = -1 + \frac{\left(\overline{\overline{G^{[1]}}}\right)^2}{\overline{\overline{G^{[2]}}} - \left(\overline{\overline{G^{[1]}}}\right)^2} \quad (\text{A.7})$$

e a distribuição normalizada $G(x)$ está relacionada com a distribuição de peso molecular original $M(v)$ da seguinte forma:

$$M(v)dv = \overline{\overline{M_v^{[0]}}} G(x)dx \quad (\text{A.8})$$

$$v = \frac{\langle v \rangle}{\alpha+1} x \quad (\text{A.9})$$

$$\overline{\overline{M_v^{[k]}}} = \overline{\overline{M_v^{[0]}}} \left\{ \frac{\langle v \rangle}{\alpha+1} \right\}^k \overline{\overline{G_x^{[k]}}} \quad (\text{A.10})$$

$$\langle v \rangle = \frac{\overline{\overline{M}}_v^{[1]}}{\overline{\overline{M}}_v^{[0]}} \quad (\text{A.11})$$

Desta forma, a distribuição pode ser reconstruída a partir de um conjunto de momentos de ordem inteira.

Teste 1: Reconstrução de distribuição tipo Schulz-Zimm e tipo Wesslau

Para a avaliação dos resultados utiliza-se inicialmente uma função para reconstrução que é uma função de distribuição do tipo Schulz –Zimm dada por

$$r_N w(\rho) = \frac{\varepsilon^\varepsilon}{\Gamma(\varepsilon)} \rho^\varepsilon e^{-\varepsilon \rho} \quad (\text{A.12})$$

A equação (A.12) também pode ser reescrita da seguinte forma:

$$w(r) = \frac{1}{r_N} \frac{\varepsilon}{\Gamma(\varepsilon)} \left(\frac{r}{r_N} \right)^\varepsilon e^{\left(-\frac{\varepsilon r}{r_N} \right)} \quad (\text{A.13})$$

Para $\varepsilon=1$, a distribuição se reduz à do tipo Flory, ou a distribuição mais provável. Para $\varepsilon>1$, a distribuição é mais estreita que a de Flory, e para $\varepsilon<1$ é mais aberta que a de Flory. Para o método de MIN (1978) , adotou-se $x = (\alpha+1) \rho$.

Os momentos relativos podem ser expressos em função da distribuição, da forma:

$$q_j = \int_0^\infty r^{j-1} w(r) dr \quad (\text{A.15})$$

Substituindo-se a expressão da distribuição Schulz-Zimm(A.13), tem-se:

$$q_j = \int_0^\infty r^{j-1} \frac{1}{r_N} \frac{\varepsilon^\varepsilon}{\Gamma(\varepsilon)} \frac{r^\varepsilon}{r_N^\varepsilon} e^{\left(-\frac{\varepsilon r}{r_N} \right)} dr \quad (\text{A.16})$$

obtendo-se então (BEILER, 1995):

$$q_j = (j + \varepsilon - 1) \cdot r_N \cdot \varepsilon^{-1} q_{j-1} \quad (\text{A.17})$$

A última expressão (A.17) apresentada acima é a regra de fechamento para a distribuição tipo Schulz- Zimm. Neste trabalho utilizaram-se os três primeiros momentos da distribuição (0,1 e 2) na modelagem. O modelo de ordem três é então obtido pela aplicação da equação (A.17) aos momentos de ordem 2 e 3 da forma.

$$q_2 = (\varepsilon + 1) \cdot r_N \cdot \varepsilon^{-1} q_1 \quad (\text{A.18})$$

$$r_N = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} \frac{q_2}{q_1} \quad (\text{A.19})$$

Também podemos obter

$$q_3 = (\varepsilon + 2) \cdot r_N \cdot \varepsilon^{-1} q_2 \quad (\text{A.20})$$

Substituindo-se a expressão de r_N obtida na equação (A.19) obtemos

$$q_3 = \frac{(\varepsilon + 2)}{(\varepsilon + 1)} \frac{q_2^2}{q_1} \quad (\text{A.21})$$

Podemos também obter a mesma expressão quando aplicamos a seguinte expressão para a abertura da distribuição ε :

$$\varepsilon = \frac{r_N}{r_W - r_N} = \frac{r_N}{r_Z - r_W} = L = \frac{r_N}{r_{K+1} - r_K} \quad (\text{A.22})$$

Onde r_K é dado por

$$r_K = \frac{q_K}{q_{K-1}} \quad (\text{A.23})$$

Substituindo-se r_K (A.23) em (A.35) chegamos a

$$\varepsilon = \frac{\frac{q_1}{q_0}}{\frac{q_{K+1}}{q_K} - \frac{q_K}{q_{K-1}}} \quad (\text{A.24})$$

Sendo

$$q_{k+1} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{q_1 q_k}{q_0} + \frac{q_k^2}{q_{k-1}} \quad (\text{A.25})$$

O momento de ordem três é então obtido pela aplicação da equação (A.25) aos momentos de ordem dois e três, da forma:

$$q_2 = \frac{q_1^2}{q_0} \left(\frac{1}{\varepsilon} + 1 \right) \Rightarrow q_0 = \frac{q_1^2}{q_2} \left(\frac{1}{\varepsilon} + 1 \right) \quad \text{com } q_1 = 1 \quad (\text{A.26})$$

$$q_3 = \frac{1}{\varepsilon} \frac{q_1 q_2}{q_0} + \frac{q_2^2}{q_1} \quad (\text{A.27})$$

Substituindo-se a equação de q_0 na (A.27) obtemos

$$q_3 = \frac{(\varepsilon + 2)}{(\varepsilon + 1)} \frac{q_2^2}{q_1} \quad (\text{A.28})$$

Ou seja, o mesmo resultado obtido pela dedução anterior, temos portanto a regra de fechamento para a distribuição Schulz-Zimm.

Para a distribuição Wesslau:

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{-(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (\text{A.29})$$

cujos momentos são dados por (Perry 1999):

$$\mu_k = e^{\mu k + \frac{k^2 \sigma^2}{2}} \quad (\text{A.30})$$

onde μ é a média e σ é a variância da distribuição, que pode ser reescrita na forma:.

$$r_N w(\rho) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} e^{\left(\frac{-(\ln(\rho) + \beta^2/4)^2}{\beta^2}\right)} \quad (\text{A.31})$$

Para $\beta=0$, tem-se a distribuição uniforme; para β próximo de um a distribuição é similar a Schulz-Zimm com ϵ próximo de um; quando $\beta>1$, a distribuição é mais aberta que a de Flory e também é diferente da Schulz-Zimm.

Para a avaliação da metodologia, foram escolhidos alguns comportamentos de distribuição de massa moleculares e calculados seus momentos. Através da aplicação do método, foram reconstruídas as curvas de distribuição e calculado o erro acumulado entre a curva dada e a reconstruída:

$$erro = \int_0^{\infty} |r_N w(\rho) - xG(x)| d\rho \quad (\text{A.32})$$

Na figura A.1 são apresentadas as curvas originais da distribuição Schulz-Zimm para várias aberturas com os valores de ϵ testados iguais à 0.5, 1.0 e 2.0 bem como suas reconstruções pelo método que utiliza a expansão de polinômios de Laguerre generalizados.

Tal distribuição foi bem reconstruída pela metodologia de MIN (1978) , como se pode ver pela figura A.1, obtendo-se erro acumulado zero para três termos da série.

Percebemos que o gráfico da expansão em polinômios e a distribuição original são iguais, isto é, são idênticos em todos os pontos e a qualidade da reconstrução da curva é boa garantindo a convergência da série. A adição de mais momentos não altera o resultado, como é de se esperar. A figura A.2 seguinte mostra a técnica de reconstrução aplicada para a distribuição Wesslau.

Figura A.1: Curvas originais e reconstruídas utilizando a técnica de reconstrução MIN (1978) aplicada a distribuição tipo Schulz-Zimm

Figura A.2: Curvas originais e reconstruídas utilizando a técnica de reconstrução MIN (1978) aplicada a distribuição tipo Wesslau

Pela figura A.3 abaixo podemos observar a influência do número de termos (número de momentos) sobre a qualidade da curva reconstruída, em comparação com a curva original.

Figura A.3: Erro acumulado entre a distribuição tipo Wesslau e a técnica de reconstrução de MIN (1978).

A precisão da reconstrução das curvas Wesslau variou conforme sua abertura β , para o valores iguais a 0,5 o erro acumulado foi menor que 1%. O ajuste torna-se difícil para distribuições mais abertas que a Flory, isto é $\beta > 1$, sendo que o método aproxima a curva por uma distribuição Schulz-Zimm com valor equivalente do parâmetro $\alpha = \beta - 1$, como se pode ver através da figura A.2.

A figura A.4 mostra os resultados para a técnica de reconstrução a partir dos momentos para a soma de duas distribuições Schulz-Zimm de mesmo comprimento de cadeia médio numérico, mas com aberturas diferentes, é possível verificar pela figura A.5 que o erro e muito pequeno e que a reconstrução e feita com sucesso de acordo com as figura A.4 e A.5.

Figura A.4: Técnica de reconstrução de distribuição de massa molecular de MIN (1978) aplicada à uma soma de distribuições Schulz-Zimm com mesmo comprimento médio de cadeia.

Figura A.5: Erro acumulado para a técnica de reconstrução de distribuição de massa molecular de MIN (1978) aplicada à uma soma de distribuições Schulz-Zimm com mesmo comprimento médio de cadeia e aberturas $\epsilon=1.5$ e $\epsilon=0.0$ com as respectivas frações 90% e 10%.

TOBITA e ITO (1992) também analisaram a técnica de reconstrução da distribuição a partir dos momentos e obtiveram sucesso na reconstrução de distribuições bimodais da forma de duas distribuições Schuls-Zimm de mesmo comprimento média de cadeia numérico, mas para aberturas diferentes combinadas obtiveram comportamento oscilatório, sem boa reconstrução da distribuição.

Neste trabalho também não foi possível reconstruir bem uma distribuição bimodal com a utilização da metodologia de MIN (1978), os resultados oscilatórios obtidos são mostrados na Figura A.6 e o erro acumulado na figura A.7.

Figura A.6: Técnica de reconstrução de distribuição de massa molecular de MIN (1978) aplicada à uma distribuição bimodal.

Figura A.7: Erro acumulado entre a distribuição bimodal e a técnica de reconstrução MIN (1978) .

A metodologia de MIN (1978), com a utilização do parâmetro α permitiu uma reconstrução bem precisa da distribuição tipo Schulz–Zimm para qualquer valor de ε , utilizando somente um número de termos (número de momentos) pequeno, com apenas os três primeiros momentos da distribuição e a qualidade da reconstrução da curva é boa.

O erro acumulado neste caso é nulo e as curvas calculadas são coincidentes. Portanto o método de MIN (1978) é capaz de reconstruir exatamente uma distribuição tipo Schulz-Zimm.

Neste trabalho portanto foi possível reconstruir bem uma distribuição tipo Schulz-Zimm com a utilização apenas dos três primeiros momentos, portanto o método se mostra válido para distribuições com comportamento iguais à Schulz–Zimm, para as quais não há a necessidade de utilização de muitos termos da série de polinômios de Laguerre (sem números de momentos excessivos) para este caso. O método não mostrou ser válido, entretando para distribuições com comportamento mais aberto que o da Schulz-Zimm, como a Weslau para $\beta > 1$.

Como a técnica de reconstrução para distribuições tipo Schulz-Zimm é capaz de reconstruir as distribuições originais ela tem portanto seu uso recomendado quando se deseja reconstruir a partir dos momentos distribuições de pesos moleculares, que geralmente são semelhantes a função Schulz-Zimm.

Outros tipos de distribuição (por exemplo bimodal) não puderam ser reconstruídos pelo presente método apresentando comportamento oscilatório , esses resultados implicam que este método não pode ser utilizado para distribuições bimodais TOBITA e ITO (1992).

Apêndice B Reconstrução a partir dos momentos para distribuições de tamanhos de partículas.

A reconstrução de uma distribuição a partir de seus momentos requer o conhecimento de um necessário número de funções bases e uma técnica para obter os parâmetros dessas funções a partir desses momentos.

Para distribuições que são mais complexas que as monomodais pode se utilizar um método como o de DIEMER e OLSON (2002), que apresentaram uma metodologia e a aplicaram para um problema de balanço populacional envolvendo quebra e coalescência, descrito por:

$$\begin{aligned} \frac{Dn}{Dt} = & \int_V^\infty Q(v)b(V;v)n(v)dv - Q(V)n(V) \\ & + \frac{1}{2} \int_0^\infty C(v,V-v)n(v)n(V-v)dv - n(V) \int_0^\infty C(v,V)n(v)dv \end{aligned} \quad (B.1)$$

onde V representa o tamanho da partícula, $Q(V)$ é a taxa de quebra, $b(V,u)$ é a distribuição das partículas filhas (resultantes da quebra) e $C(v,V)$ é a taxa de coalescência, e lembrando

que a equação B.1 está na forma Lagrangeana, ou seja, $\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla$.

A metodologia apresentada por DIEMER e OLSON (2002) baseia-se na escolha de uma função de quebra do tipo lei de potência:

$$Q(V) = \hat{Q}V^\eta \quad (B2.)$$

de uma distribuição de partículas filhas do tipo autosimilar (“self-similar”)

$$b(V,v) = \theta(V/v)/v \quad (B.3)$$

e de uma função de coagulação homogênea e simétrica com forma geral:

$$C(v,V) = \hat{C}(v^c + V^c)^E (v^c + V^c)^w \quad (B.4)$$

Usando a definição de momento de ordem j da distribuição $n(V)$:

$$M_j = \int_0^\infty V^j n(V) dV \quad (\text{B.5})$$

pode-se definir momentos normalizados em relação aos momentos no estado estacionário:

$$\hat{M}_0^\infty = \left[\frac{\hat{Q}(p-1)}{\hat{C} M_1^{\lambda-\eta}} \right]^{\frac{1}{1+\eta-\lambda}} \quad (\text{B.6})$$

$$\hat{m}_j = \frac{(\hat{M}_0^\infty)^{j-1}}{M_1^j} M_j \quad (\text{B.7})$$

onde

$$\gamma_j = \hat{m}_j (\hat{m}_0)^{j-1} \quad (\text{B.8})$$

$$\tau = \hat{Q}(p-1) \left(\frac{M_1}{\hat{M}_0^\infty} \right)^\eta t = \hat{C} \hat{M}_0^\infty \left(\frac{M_1}{\hat{M}_0^\infty} \right)^\lambda t \quad (\text{B.9})$$

Substituindo na equação (B.1), resulta na equações para o cálculo dos momentos:

$$\begin{aligned} \frac{D\hat{m}_j}{D\tau} = & \left(\frac{b_j - 1}{p - 1} \right) \hat{m}_{j+\eta} \\ & + \sum_{M=0}^E \binom{E}{M} \sum_{m=0}^e \binom{w}{m} \left[\frac{1}{2} \sum_{n=0}^j \binom{j}{n} \hat{m}_{n+MC+mc} \hat{m}_{j-n+\lambda-MC-mc} - \hat{m}_{MC+mc} \hat{m}_{j+\lambda-MC-mc} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Por exemplo, para $j=0$ e $j=1$ as equações para os momentos de ordem zero e um são:

$$\frac{D\hat{m}_0}{D\tau} = \hat{m}_\eta - \frac{1}{2} \sum_{M=0}^E \binom{E}{M} \sum_{m=0}^e \binom{w}{m} [\hat{m}_{MC+mc} - \hat{m}_{\lambda-MC-mc}] \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{D\hat{m}_1}{D\tau} = 0 \quad (\text{B.12})$$

No método de DIEMER e OLSON (2002), ao invés de calcular os coeficientes Lagrangianos, os coeficientes de um polinômio de grau K são descritos por:

$$A^{-1} \times \ln \gamma = \vec{c} \quad (\text{B.13})$$

Onde A é uma matriz cujos valores são

$$a_{m,k} = m^k \quad (\text{B.14})$$

e $\ln \gamma$ é o logaritmo neperiano dos momentos normalizados e $\vec{c}$ é uma vetor com os coeficientes dessa interpolação polinomial.

Com a matriz A e os coeficientes $\vec{c}$ é possível obter qualquer outro momento normalizado γ , através da equação

$$\ln \gamma_j = \sum_{k=0}^K c_k j^k \quad (\text{B.15})$$

Para a integração numérica das equações de momentos, a matriz A e sua inversa A^{-1} são constantes, portanto a inversão da matriz pode ser feita uma vez apenas e os coeficientes $\vec{c}$ podem ser obtidos pela sua multiplicação da equação (B.13) usando os vetores de momentos de ordem inteira em cada passo de integração. Note que essa relação permite portanto a obtenção de momentos de ordem diferente de inteiros, e que são usados na função de erro apresentada mais adiante.

Em trabalho anterior DIEMER e OLSON (2002) mostraram que para distribuições filha do tipo autosimilar, taxas de quebra do tipo lei de potências e coagulação homogênea, para a região de pequenos tamanhos a distribuição segue uma dependência de x na forma x^{k-1} enquanto que para a região de partículas grandes a distribuição apresenta uma dependência exponencial com x .

A reconstrução da distribuição funciona com a combinação de uma função de base para a parte de pequenos tamanhos de partícula com uma série de funções exponenciais generalizadas.

$$f^*(x) = \sum_i c_i x^{k_i-1} e^{-a_i x^{m_i}} \quad (\text{B.16})$$

Dessa reconstrução resulta nos seguintes momentos da distribuição

$$\gamma_j^* = \sum_i \frac{c_i \Gamma[(j + k_i) / m_i]}{m_i a_i^{(j+k_i)/m_i}} \quad (\text{B.17})$$

Os parâmetros da distribuição reconstruída foram obtidos, no presente trabalho, pelo uso da função `fminsearch` do MatLab que usa o método Nelder-Mead como algoritmo para a regressão não linear, em que o erro é minimizado entre o conjunto de momentos calculados do modelo de momentos e o conjunto de momentos preditos da reconstrução.

Os momentos são então minimizados pela seguinte função objetivo

$$\min E_{rms} = \sqrt{\frac{1}{32}(\epsilon_{/4}^2 + 5\epsilon_{/3}^2 + 10\epsilon_{/2}^2 + 10\epsilon_2^2 + 5\epsilon_3^2 + \epsilon_4^2)} \quad (\text{B.18})$$

$$\begin{aligned} \gamma_0^* &= \gamma_0 \\ \text{Sujeito a } \gamma_1^* &= \gamma_1 \end{aligned}$$

sendo ϵ_j uma fração entre o momento da distribuição e o momento da reconstrução da distribuição.

$$\epsilon_j = 1 - \frac{\gamma_j^*}{\gamma_j} \quad (\text{B.19})$$

DIEMER e OLSON (2002) afirmam que tanto esta forma da função a ser minimizada (B.18) como o conjunto de momentos usados em (B.18) foram resultados de experimentação e validação, mas podem não ter validade geral. Daí a necessidade de testes para outras situações e aplicações.

Os resultados obtidos da aplicação deste método são apresentados nas figuras B.1 a B.4.

Figura B.1: Trajetória para os momentos normalizados seguindo suavemente os estado estacionário com distribuição inicial de momentos uniforme.

Figura B.2: Reconstrução das distribuições com distribuição inicial dos momentos uniforme, note que as distribuições estão em termos de $x = V/V_n$ mas a abscissa é V/V_n^∞ .

Figura B.3 : Trajetória para os momentos normalizados seguindo com distribuição inicial de momentos exponencial.

Figura B.4: Reconstrução das distribuições com distribuição inicial dos momentos exponencial, note que as distribuições estão em termos de $x = V/V_n$, mas a abscissa é V/V_n^∞ .

As figuras B.1 e B.2 referem-se ao caso de quebra binária uniforme e coagulação simultâneas com taxas constantes, dominado para coagulação, enquanto que ss figuras B3 e B4 referem-se ao caso de quebra binária uniforme e coagulação simultâneas com taxas constantes, dominado para quebra. Os resultados são similares aos apresentados por DIEMER e OLSON (2002).

Durante este estudo de teste da metodologia de DIEMER e OLSON (2002) observou-se que embora esta metodologia tenha fornecido resultados interessantes, percebeu-se que ocorreria dificuldade na sua aplicação a casos diferentes, que não sigam as hipóteses anteriormente definidas (em termos de tipos de taxas de quebra e de coalescência. p. ex.).