

## Capítulo 7

### *Modelagem Matemática do Reator Fotoquímico Aplicado a Polimerização Fotoiniciada do Metacrilato de Metila*

#### 7.1. Introdução

A modelagem matemática do processo de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila restringiu-se ao segundo sistema experimental (ver capítulo 4 “ Análises e Sistemas Experimentais Utilizados”, seção 4.4.2). Pois quando se iniciaram os experimentos neste sistema as técnicas analíticas empregadas para caracterizar o processo estavam plenamente desenvolvidas. Assim, os resultados das simulações do modelo puderam ser comparados com os resultados experimentais de actinometria e da polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila em termos de concentração de benzoína, concentração de MMA, massa molecular mássica média, massa molecular numérica média e polidispersidade.

Com base nos modelos cinéticos discutidos na literatura, adotou-se o modelo mais representativo para as reações estudadas. Conhecendo-se os parâmetros geométricos do sistema experimental em questão, as condições experimentais empregadas e os fenômenos físicos envolvidos, desenvolveu-se um modelo matemático, que leva em consideração os balanços de massa das espécies químicas envolvidas, o balanço de quantidade de movimento, a equação da continuidade e o balanço de fótons segundo o modelo de fonte linear com emissão em planos paralelos (“*LSP model*”).

As equações que compõem o modelo foram organizadas para solução numérica através do método dos volumes finitos. Segundo Maliska et. al. (1995), o método dos volumes finitos resolve equações diferenciais aproximando as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a variável de interesse. O primeiro passo na obtenção destas expressões é a discretização do domínio em questão, ou seja, dividi-lo em volumes

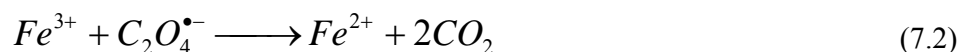
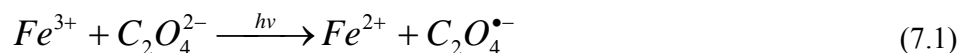
elementares. Em seguida existem duas formas possíveis de se obter as expressões algébricas: a primeira é a realização de balanços da propriedade de interesse nos volumes elementares e a segunda é a integração das equações diferenciais sobre o volume elementar no espaço e no tempo. Na resolução destas equações empregou-se um programa de fluido dinâmica computacional (“*CFD, Computational Fluid Dynamics*”) denominado PHOENICS (“*Parabolic, Hyperbolic Or Elliptic Numerical Integration Code Series*”).

## 7.2. Modelo cinético

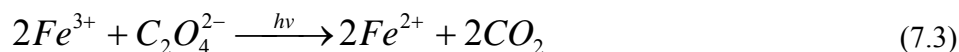
Com o objetivo de validar o modelo matemático desenvolvido para representar o segundo sistema experimental, dois modelos cinéticos foram testados. O primeiro modelo cinético visou reproduzir matematicamente os fenômenos envolvidos nos experimentos de actinometria. Neste caso, o principal intuito foi verificar se o modelo de fonte linear com emissão em planos paralelos (“*LSPF model*”) é adequado para representar a distribuição do campo de fótons no interior do reator fotoquímico. O segundo modelo cinético visou reproduzir matematicamente os resultados da polimerização foto iniciada do metacrilato de metila. Em ambos os casos comparou-se os resultados experimentais com os resultados obtidos nas simulações.

### 7.2.1. Modelo cinético adotado para a reação fotoquímica dos íons férricos

No capítulo 4 (seção 4.5) os fundamentos dos experimentos de actinometria foram apresentados. Como citado, estes experimentos são realizados para avaliar a taxa de fótons incidentes na parede interna do reator fotoquímico. Neste sentido, a seguinte cinética que descreve a redução dos íons férricos a íons ferrosos foi adotada.



Considerando-se que a reação dada pela Equação 7.2 ocorra instantaneamente, a cinética global de reação de redução dos íons férricos a íons ferrosos pode ser dada pela Equação 7.3.



Desta forma, a taxa de reação relativa ao consumo de íons férricos e a taxa de reação relativa a formação de íons ferrosos pode ser escrita da seguinte forma respectivamente.

$$R_{Fe^{3+}} = -2\Phi_{Fe^{3+}} \alpha_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] G_v \quad (7.4)$$

$$R_{Fe^{2+}} = 2\Phi_{Fe^{3+}} \alpha_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] G_v \quad (7.5)$$

Onde:

$\Phi_{Fe^{3+}}$  = rendimento quântico da reação fotoquímica do íon férrico,

$\alpha_{Fe^{3+}}$  = coeficiente de absorção molar,

$[Fe^{3+}]$  = concentração molar do íon férrico no meio,

$G_v$  = radiação incidente.

Todos os experimentos de actinometria foram realizados a temperatura constante (T = 30°C). Três condições diferentes de radiação incidente foram verificadas através destes experimentos. Os resultados experimentais foram comparados com os obtidos nas simulações e são apresentados no próximo capítulo.

#### 7.2.1.1. Parâmetros do modelo e propriedade físico-químicas

Como pode ser visto nas equações das taxas de reação é necessário conhecer os valores do coeficiente de absorção molar do  $Fe^{3+}$ ,  $\alpha_{Fe^{3+}}$ , e o rendimento quântico da reação,  $\Phi_{Fe^{3+}}$ , para o comprimento de onda emitido pela fonte de radiação de excímeros XeCl ( $\lambda = 308$  nm). No capítulo 4 a Tabela 4.1 (Braun et al., 1991) apresenta o valor de 1,24 para o rendimento quântico do actinômetro. O coeficiente de absorção molar do  $Fe^{3+}$  em água foi

determinado por espectrofotometria (ver capítulo 4 seção 4.3) para o comprimento de onda igual a 308 nm e o resultado obtido foi de  $956,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

As propriedades do meio reacional empregadas no modelo matemático para simular os experimentos de actinometria são apresentadas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Propriedades do meio reacional empregadas no modelo matemático para simular os experimentos de actinometria.

Propriedade	Símbolo	Valor
Densidade	$\rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$	1000
Viscosidade cinemática	$\nu \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$8,007 \times 10^{-7}$
Difusividade do $\text{Fe}^{2+}$ em $\text{H}_2\text{O}$	$D_{\text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{O}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$8,5 \times 10^{-10}$
Difusividade do $\text{Fe}^{3+}$ em $\text{H}_2\text{O}$	$D_{\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$8,5 \times 10^{-10}$

Os valores de densidade e de viscosidade apresentados na Tabela 7.1 (Perry, 1963) são para água a  $30^\circ\text{C}$  (temperatura usada nos experimentos). Conforme citado no capítulo 4 (seção 4.5), a solução actinométrica é preparada em água destilada, desta forma pode se considerar que os valores de densidade e viscosidade da solução sejam os mesmos da água, pois a concentração de soluto é baixa.

As difusividades dos íons foram calculadas de acordo com a seguinte equação (Perry, 1963):

$$D_0 = 8,931 \times 10^{-10} T \left( \frac{l_+^0 l_-^0}{l_+^0 + l_-^0} \right) \left( \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \right) \quad (7.6)$$

Onde:

$T$  = temperatura em K,

$l_+^0$  = condutância catiônica,

$l_-^0$  = condutância aniônica,

$z_+$  = valência do cátion,

$z_-$  = valência do ânion.

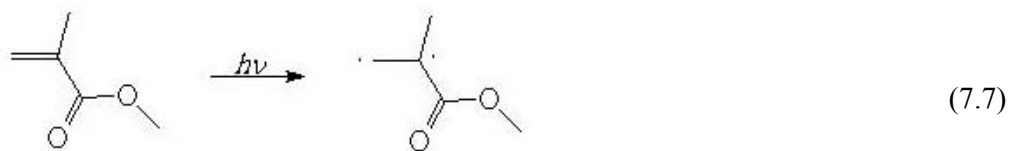
O ânion  $C_2O_4^{2-}$  presente na solução actinométrica foi usado como padrão para o cálculo das difusividades.

#### 7.2.2. Modelo cinético para polimerização fotoiniciada do MMA

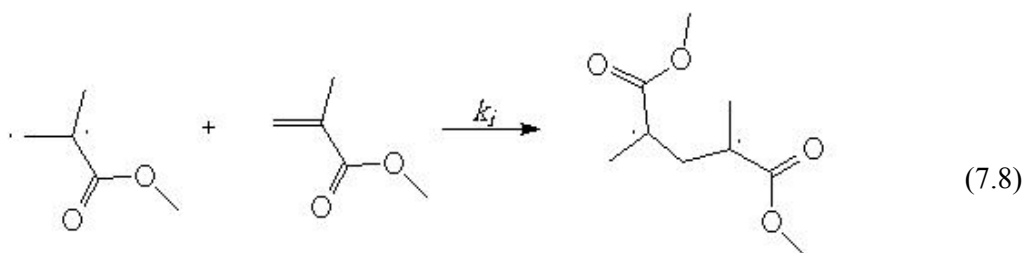
No capítulo 3 apresentou-se o modelo clássico de equações cinéticas de polimerização por radicais livres produzidos fotoquimicamente. As etapas cinéticas principais são: (a) produção fotoquímica dos radicais iniciais, (b) iniciação das cadeias poliméricas, (c) propagação (crescimento das cadeias poliméricas) e (d) terminação das cadeias poliméricas em crescimento.

De acordo com os resultados experimentais obtidos no presente trabalho, a formação de radicais iniciais pode ocorrer por de duas reações de iniciação fotoquímica: a decomposição fotoquímica da benzoína e a iniciação fotoquímica do monômero puro.

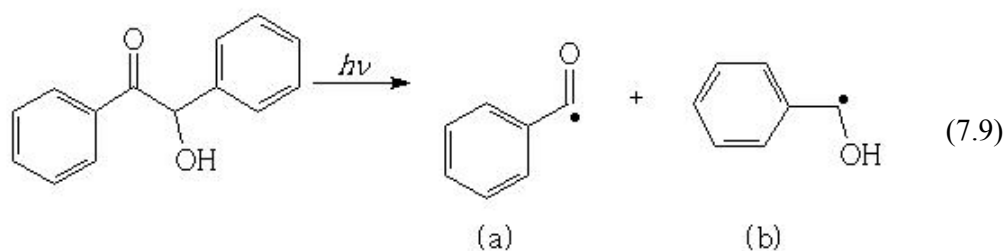
A iniciação fotoquímica do metacrilato de metila na fase gasosa empregando-se radiação UV, foi reportada por Melville (1937). Mackay e Melville (1949 e 1950), propuseram que a iniciação fotoquímica do metacrilato de metila na fase gasosa ocorre pela formação de um di-radical ativo a partir de uma única molécula de monômero que absorve radiação UV. Bamford e Dewar (1947 e 1949), reportaram a iniciação fotoquímica do metacrilato de metila na fase líquida por um mecanismo idêntico ao proposto por Mackay e Melville para a fase gasosa. Woo (1996) estudou a fotopolimerização do metacrilato de metila com disilanos. Em seu trabalho este autor propôs o mecanismo de iniciação fotoquímica do MMA que foi posteriormente adotado por Teixeira (2003). Para estes autores, o MMA absorve radiação e atinge o estado excitação singleto e a partir deste estado, o MMA pode retornar ao estado fundamental através da desativação por emissão de radiação (fluorescência) ou, através da transição não radioativa atingir o estado tripleto, resultando na quebra da dupla ligação e na formação do di-radical conforme a Equação 7.7.



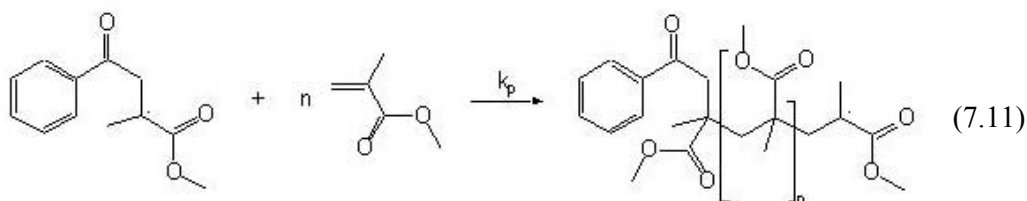
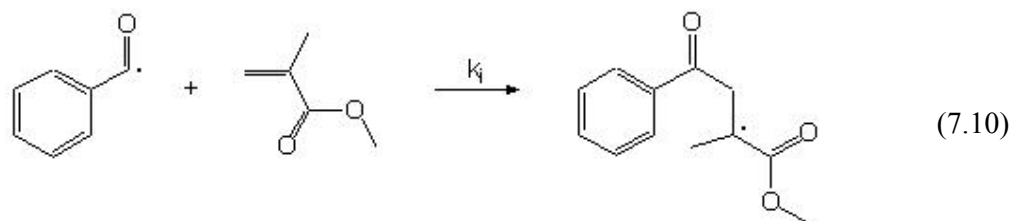
O ataque do di-radical de MMA a outra molécula de MMA resulta na formação de um di-radical dímero ativo (Equação 7.8). Este pode ou, se reverter a duas moléculas de MMA em seus estados fundamentais, ou iniciar a as reações de polimerização em cadeia.



Como citado no capítulo 3, sob excitação eletrônica a benzoína sofre a dissociação intramolecular da ligação química do átomo de carbono  $\alpha$  formando os radicais (a) benzoíla e (b) hidroxibenzil, como mostra a Equação 7.9.

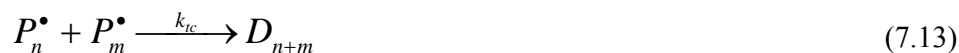


O radical benzoíla em contato com uma molécula de MMA gera um radical monomérico, ao qual se adicionam sucessivamente outras moléculas de MMA segundo a reação de propagação (Hamilec e Tobita, 1992). As Equações 7.10 e 7.11 representam estas reações respectivamente.



De acordo com Buback (2000), o radical hidroxibenzil (Equação 7.9 (b)) não inicia cadeias poliméricas, mas participa de processos desativação radical-radical (combinação, ou desproporcionamento) ou se decompõe em subprodutos inertes. No presente trabalho adotou-se que a formação de subprodutos inertes é a principal reação do radical hidroxibenzil.

Os radicais poliméricos que crescem segundo a reação de propagação (Equação 7.11) cessam seu crescimento através de uma das três possíveis reações de terminação: díproporcionamento, combinação e transferência de cadeia. Estas reações são dadas pelas Equações 7.12, 7.13 e 7.14 ((a) e (b)).



De acordo com Hamilec e Tobita (1992), a Equação 7.14 (b) só apresenta taxas significativas para altas conversões de monômero, quando a concentração de cadeias

poliméricas desativadas é alta. No caso do presente trabalho as conversões atingiram um valor máximo 25% e por esta razão esta reação não foi considerada no modelo.

### 7.2.2.1. Modelo cinético adotado

De acordo com as considerações feitas acima, adotou-se o seguinte conjunto de equações para representar o mecanismo cinético de formação das cadeias poliméricas.

#### **Iniciação fotoquímica:**



#### **Iniciação das cadeias poliméricas:**



#### **Propagação:**



#### **Terminação:**







Para o modelo cinético adotado todas as taxas de reação relativas aos di-radicais devem ser multiplicadas por 2, pois estes possuem dois centros ativos que participam das reações. Nas reações de iniciação fotoquímica apenas uma fração dos produtos da decomposição do iniciador irá gerar radicais poliméricos efetivos, assim aplica-se o conceito de eficiência de iniciação que é apresentado no Anexo A. As taxas de reações para cada uma das espécies químicas envolvidas no modelo cinético proposto são apresentadas a seguir.

**Taxa de reação da benzoína:**

$$R_{BN} = -f_{BN} \Phi_{BN} \alpha_{BN} [BN] G_v \quad (7.30)$$

Onde:

$f_{BN}$  = eficiência de iniciação da benzoína,

$\Phi_{BN}$  = rendimento quântico da reação Norrish do tipo I,

$\alpha_{BN}$  = coeficiente de absorção molar,

$[BN]$  = concentração molar da benzoína,

$G_v$  = radiação incidente.

**Taxas de reação dos radicais primários  $E_a$  e  $E_b$ :**

$$R_{E_a} = f_{BN} \Phi_{BN} \alpha_{BN} [BN] G_v - k_i [E_a^\bullet] [MMA] \quad (7.31)$$

$$R_{E_b} = f_{BN} \Phi_{BN} \alpha_{BN} [BN] G_v - k_{td} [E_b^\bullet] \quad (7.32)$$

Onde:

$[E_a^\bullet]$  = concentração molar do radical benzoíla,

$[E_b^\bullet]$  = concentração molar do radical hidroxibenzil.

A constante da taxa de iniciação de cadeia  $k_i$  foi considerada igual a constante de propagação  $k_p$ .

**Taxa de reação do monômero:**

$$R_{MMA} = -f_{MMA} \Phi_{MMA} \alpha_{MMA} [MMA] G_v - k_p [MMA] \left( 2 \sum_{n=1}^{\infty} [B_n^{\bullet\bullet}] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] + [E_a^{\bullet}] \right) - k_{trfm} [MMA] \left( 2 \sum_{n=1}^{\infty} [B_n^{\bullet\bullet}] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] \right) \quad (7.33)$$

Onde:

$f_{MMA}$  = eficiência de iniciação do MMA,

$\Phi_{MMA}$  = rendimento quântico da iniciação fotoquímica do MMA,

$\alpha_{MMA}$  = coeficiente de absorção molar,

$[MMA]$  = concentração molar do MMA,

$[P_n^{\bullet}]$  = concentração molar dos mono-radicaís poliméricos,

$[B_n^{\bullet\bullet}]$  = concentração molar dos di-radicaís poliméricos,

**Taxa de reação do mono-radical polimérico de tamanho  $n = 1$ :**

$$R_{P_1^{\bullet}} = k_p [MMA] ([E_a^{\bullet}] - [P_1^{\bullet}]) + k_{trfm} [MMA] \left( \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] - [P_1^{\bullet}] \right) - k_{td} [P_1^{\bullet}] \left( \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [B_n^{\bullet\bullet}] \right) - k_{tc} [P_1^{\bullet}] \left( \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] + 2 \sum_{n=1}^{\infty} [B_n^{\bullet\bullet}] \right) \quad (7.34)$$

**Taxa de reação do mono-radical polimérico de tamanho  $n \geq 2$ :**

$$R_{P_{n \geq 2}^{\bullet}} = k_p [MMA] ([P_{n-1}^{\bullet}] - [P_n^{\bullet}]) + k_{td} \left( 2 [B_n^{\bullet\bullet}] \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] + 2 [B_n^{\bullet\bullet}] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] - 2 [P_n^{\bullet}] \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] - [P_n^{\bullet}] \sum_{m=1}^{\infty} [P_m^{\bullet}] \right) + k_{tc} \left( 2 \sum_{m=1}^{n-1} [P_{n-m}^{\bullet}] [B_m^{\bullet\bullet}] - 2 [P_n^{\bullet}] \sum_{n=1}^{\infty} [B_n^{\bullet\bullet}] - [P_n^{\bullet}] \sum_{m=1}^{\infty} [P_m^{\bullet}] \right) + k_{trfm} [MMA] (2 [B_n^{\bullet\bullet}] - [P_n^{\bullet}]) \quad (7.35)$$

**Taxa de reação do di-radical polimérico de tamanho  $n = 1$ :**

$$\begin{aligned}
 R_{B_1^{\bullet\bullet}} = & f_{MMA} \Phi_{MMA} \alpha_{MMA} [MMA] G_v - 2k_p [MMA] [B_1^{\bullet\bullet}] - \\
 & - 2k_{td} [B_1^{\bullet\bullet}] \left( \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] \right) - 2k_{tc} [B_1^{\bullet\bullet}] \left( \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] \right) - \\
 & - 2k_{trfm} [B_1^{\bullet\bullet}] [MMA]
 \end{aligned} \quad (7.36)$$

**Taxa de reação do di-radical polimérico de tamanho  $n \geq 2$ :**

$$\begin{aligned}
 R_{B_{n \geq 2}^{\bullet\bullet}} = & 2k_p [MMA] ([B_1^{\bullet\bullet}] + [B_{n-1}^{\bullet\bullet}] - [B_n^{\bullet\bullet}]) - 2k_{td} [B_n^{\bullet\bullet}] \left( 2 \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] + \right. \\
 & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] \right) - 2k_{tc} \left( 2 \sum_{m=1}^{n-1} [B_{n-m}^{\bullet\bullet}] [B_m^{\bullet\bullet}] - [B_n^{\bullet\bullet}] \left[ 2 \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] - [B_n^{\bullet\bullet}] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^{\bullet}] \right] \right) - \\
 & - 2k_{trfm} [B_n^{\bullet\bullet}] [MMA]
 \end{aligned} \quad (7.37)$$

**Taxa de reação das poliméricas inativas de tamanho  $n$ :**

$$\begin{aligned}
 R_{D_n} = & 2k_{td} [P_n^{\bullet}] \left( \sum_{m=1}^{\infty} [B_m^{\bullet\bullet}] + \sum_{m=1}^{\infty} [P_m^{\bullet}] \right) + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_{n-m}^{\bullet}] [P_m^{\bullet}] + \\
 & + k_{trfm} [P_n^{\bullet}] [MMA]
 \end{aligned} \quad (7.38)$$

As equações das taxas de reação podem ser escritas em função dos momentos de ordem  $k$  da distribuição de tamanhos de cadeia. Emprega-se a técnica dos momentos para reduzir o número infinito de equações das taxas de reação a um número finito de equações. O uso desta técnica requer a hipótese de que as constantes cinéticas independem do comprimento dos radicais poliméricos, ou seja, do número de unidades monoméricas inseridas na cadeia polimérica.

De acordo com o modelo cinético adotado, são necessários dois momentos das distribuições de tamanhos de cadeia dos radicais poliméricos,  $\lambda_k$  para o mono-radical polimérico e  $\lambda_k'$  para o di-radical polimérico. Os momentos para as cadeias poliméricas inativas serão representados por  $\mu_k$ . De acordo com a definição, os momento de ordem  $k$  das

distribuições de tamanho de cadeia dos radicais poliméricos e das cadeias poliméricas inativas são dados por:

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^\bullet] \quad (7.39)$$

$$\lambda'_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [B_n^{\bullet\bullet}] \quad (7.40)$$

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [D_n] \quad (7.41)$$

Nas Equações 7.39, 7.40 e 7.41  $[P_n^\bullet]$ ,  $[B_n^{\bullet\bullet}]$  e  $[D_n]$  são as concentrações molares dos mono-radicaís poliméricos, dos di-radicaís poliméricos e das cadeias poliméricas inativas, respectivamente.

Em geral os três primeiros ( $k = 0, 1$  e  $2$ ) momentos da distribuição permitem calcular as massas moleculares médias mássica ( $\bar{M}_w$ ) e numérica ( $\bar{M}_n$ ) e a polidispersidade ( $P$ ). Desta forma, pode-se escrever as taxas de reação em função dos momentos de ordem 0, 1 e 2. As taxas de reação da benzoína e dos radicais são representadas pelas Equações 7.30, 7.31 e 7.32.

#### Taxa de reação do monômero:

$$R_{MMA} = -f_{MMA} \Phi_{MMA} \alpha_{MMA} [MMA] G_v - k_p [MMA] (2\lambda'_0 + \lambda_0 + [E_a^\bullet]) - k_{trfm} [MMA] (2\lambda'_0 + \lambda_0) \quad (7.42)$$

#### Taxa de reação dos mono-radicaís poliméricos:

$$R_{\lambda_0} = k_p [MMA] [E_a] + k_{td} (4\lambda_0^2 - \lambda_0^2) - k_{tc} \lambda_0^2 + 4k_{trfm} [MMA] \lambda'_0 \quad (7.43)$$

$$R_{\lambda_1} = k_p [MMA] ([E_a] + \lambda_0) + k_{td} (2\lambda_1 \lambda'_0 - \lambda_1 \lambda_0 - 2\lambda'_1 \lambda_0 - 4\lambda'_1 \lambda'_0) + k_{tc} (\lambda_1 \lambda_0 - 2\lambda'_0 \lambda_1) + k_{trfm} [MMA] (\lambda_0 + 2\lambda'_0 + 2\lambda'_1 - \lambda_1) \quad (7.44)$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_2} = & k_p [MMA]([E_a] + 2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{td} (2\lambda_2 \lambda_0 + 4\lambda_2 \lambda_0 - \lambda_2 \lambda_0 - \\
& - 2\lambda_2 \lambda_0) + k_{tc} (4(\lambda_2 \lambda_0 + \lambda_1 \lambda_1) - \lambda_2 \lambda_0 - 2\lambda_2 \lambda_0) + \\
& + k_{trfm} [MMA] (\lambda_0 + 2\lambda_0 + 2\lambda_2 - \lambda_2)
\end{aligned} \tag{7.45}$$

**Taxa de reação dos di-radicaís poliméricos:**

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_0} = & f_{MMA} \Phi_{MMA} \alpha_{MMA} [MMA] G_v - 2k_{td} \lambda_0 (2\lambda_0 + \lambda_0) - \\
& - 2k_{tc} \lambda_0 (\lambda_0 + \lambda_0) - 2k_{trfm} [MMA] \lambda_0
\end{aligned} \tag{7.46}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_1} = & f_{MMA} \Phi_{MMA} \alpha_{MMA} [MMA] G_v + 2k_p [MMA] \lambda_0 - \\
& - 2k_{td} \lambda_1 (2\lambda_0 + \lambda_0) - 2k_{tc} \lambda_1 (2\lambda_0 + \lambda_0) + 4k_{tc} \lambda_1 \lambda_0 - \\
& - 2k_{trfm} [MMA] \lambda_1
\end{aligned} \tag{7.47}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_2} = & f_{MMA} \Phi_{MMA} \alpha_{MMA} [MMA] G_v + 2k_p [MMA] (2\lambda_1 + \lambda_0) - \\
& - 2k_{td} \lambda_2 (2\lambda_0 + \lambda_0) - 2k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 - 2\lambda_1^2) + 4k_{tc} \lambda_1 \lambda_0 - \\
& - 2k_{trfm} [MMA] \lambda_2
\end{aligned} \tag{7.48}$$

**Taxa de reação das cadeias poliméricas inativas:**

$$R_{\mu_0} = k_{td} (2\lambda_0 \lambda_0 + \lambda_0^2) + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_0^2 + k_{trfm} [MMA] \lambda_0 \tag{7.49}$$

$$R_{\mu_1} = k_{td} (2\lambda_1 \lambda_0 + \lambda_1 \lambda_0) + k_{tc} \lambda_1 \lambda_0 + k_{trfm} [MMA] \lambda_1 \tag{7.50}$$

$$R_{\mu_2} = k_{td} (2\lambda_2 \lambda_0 + \lambda_2 \lambda_0) + k_{tc} (\lambda_2 \lambda_0 + \lambda_1^2) + k_{trfm} [MMA] \lambda_2 \tag{7.51}$$

O momento de ordem zero aplicado a Equação 7.41 ( $\mu_0$ ) representa a concentração molar total de cadeias poliméricas inativas. Já o momento de ordem um aplicado à mesma equação ( $\mu_1$ ) representa o número total de unidades monoméricas inseridas nas cadeias poliméricas inativas.

As massas moleculares médias mássica e numérica são obtidas empregando-se as Equações 7.52 e 7.53.

$$\overline{M}_n = \left( \frac{\lambda_1 + \lambda'_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \lambda'_0 + \mu_0} \right) M_o \quad (7.52)$$

$$\overline{M}_w = \left( \frac{\lambda_2 + \lambda'_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \lambda'_1 + \mu_1} \right) M_o \quad (7.53)$$

Onde:

$M_o$  = massa molecular do metacrilato de metila igual a 100,13 g mol<sup>-1</sup>.

#### 7.2.2.2. Parâmetros do modelo e propriedades físico-químicas

O modelo matemático que representa a polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila requer em sua resolução uma série de parâmetros cinéticos e propriedades físico-químicas. As constantes cinéticas encontradas na literatura e usadas na resolução do modelo matemático são apresentadas na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Constantes cinéticas encontradas na literatura e usadas na resolução do modelo matemático (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

$k_p = 4,9 \times 10^5 \exp(-2190/T)$	(Ray et al., 1995, Tefera et al., 1997, Beuermann et al., 1997 e Plácido, 2000)
$k_{trfm} = 2,324 \times 10^8 \exp(-9218/T)$	(Tefera et al., 1997)
$k_{td} = 9,8 \times 10^7 \exp(-353/T)$	(Ray et al., 1995, Tefera et al., 1997 e Plácido, 2000)
$k_{tc}/k_{td} = 3,956 \times 10^{-4} \exp(2059/T)$	(Achilias et al., 1988 e Teixeira 2003)
$k_i = k_p$	(Ray et al., 1995, Plácido, 2000 e Teixeira 2003)

Na Tabela 7.2,  $T$  é a temperatura absoluta (K). Segundo Hamilec e Tobita (1992), o desenvolvimento de mecanismos de reação controlados por difusão em sistemas de polimerização ainda deixam muito a desejar quando se pretende avaliar as constantes de terminação ( $k_{tc}$  e  $k_{td}$ ) durante todo o curso da polimerização. Neste sentido, muitas vezes em termos práticos, é viável usar uma aproximação empírica das constantes de terminação. Desta forma, os autores propõem a seguinte aproximação para a constante de terminação.

$$k_t = k_{t0} \exp(-(A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3)) \quad (7.54)$$

Onde:

$x$  = taxa de conversão do monômero,

$k_{t0}$  = constante de terminação em questão, quando a taxa de conversão do monômero é zero ( $k_t = k_{t0}$ ),

$A_1, A_2$  e  $A_3$  = parâmetros ajustáveis.

No presente trabalho, o valor de  $A_1$  igual a 5 resultou nos melhores ajustes em relação aos dados experimentais como será mostrado no próximo capítulo. Os outros dois parâmetros ( $A_2$  e  $A_3$ ) foram desprezados neste ajuste.

Tanto no trabalho de Ray (1995) como no trabalho de Tefera (1997) foi considerado que a terminação dos radicais poliméricos ocorre apenas por desproporcionamento. Belvington (1954) determinou a fração de radicais poliméricos que cessam seu crescimento através da reação de terminação por desproporcionamento nas seguintes temperaturas 0°C, 25°C e 60°C. As respectivas frações obtidas foram 0,60; 0,68; 0,85; indicando que o restante dos radicais poliméricos cessam seu crescimento através da terminação por combinação. Belvington considerou que para o sistema estudado a terminação dos radicais poliméricos por transferência de cadeia para o monômero é desprezível. Achilias (1988), propôs a relação entre  $k_{tc}$  e  $k_{td}$  como apresentado na Tabela 7.2. Plácido (2000) e Teixeira (2003) adotaram esta relação em seus trabalhos. Das informações obtidas em literatura nota-se que há muita discordância nos valores de constantes cinéticas, este fato leva a crer que os ajustes destas constantes são feitos com base em dados experimentais que se diferenciam de um sistema experimental para o outro. Desta forma, como primeira aproximação adotaram-se as constantes cinéticas apresentadas na Tabela 7.2 e avaliaram-se os efeitos das mesmas nos resultados do modelo matemático por uma análise de sensibilidade. Os resultados destas análises são apresentados no próximo capítulo.

Os coeficientes de absorção molares da benzoína e do MMA foram determinados por espectrofotometria (ver capítulo 4, seção 4.3) para o comprimento de onda de emissão da fonte de radiação de excímeros de XeCl. Os resultados obtidos para a benzoína e para o MMA foram respectivamente  $321,18 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $0,055 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Sherestha (1998), o rendimento quântico da reação dissociação intramolecular da ligação química do átomo de carbono  $\alpha$  da benzoína é igual 0,35. O rendimento quântico da iniciação fotoquímica do metacrilato de metila foi reportado por Medvedev (1955) sendo igual a 0,12. Os valores apontados por estes autores foram adotados nas simulações realizadas com o presente modelo matemático.

As propriedades do meio reacional empregadas no modelo matemático para simular a polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila são apresentadas na Tabela 7.3.

Tabela 7.3: Propriedades do meio reacional empregadas no modelo matemático para simular a polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila.

Propriedade	Símbolo	Valor
Densidade	$\rho \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$	946
Viscosidade cinemática	$\nu \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$6,3 \times 10^{-7}$
Difusividade do MMA	$D_{\text{MMA,mist.}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$7,0 \times 10^{-11}$
Difusividade da benzoína	$D_{\text{BN,mist.}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1,2 \times 10^{-9}$
Difusividade do radical $E_a$	$D_{E_a,\text{mist.}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1,2 \times 10^{-9}$
Difusividade do radical $E_b$	$D_{E_b,\text{mist.}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$1,2 \times 10^{-9}$
Difusividade dos radicais poliméricos	$D_{\lambda,\text{mist.}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$7,0 \times 10^{-11}$
Difusividade dos polímeros inativos	$D_{\mu,\text{mist.}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	$7,0 \times 10^{-11}$

A densidade do meio reacional foi adotada como sendo a densidade do MMA informada pelo fornecedor (Fluka, Suíça). A viscosidade do meio reacional foi considerada como sendo a do MMA obtida na ficha de segurança da DeguDent GmbH, Alemanha. O aumento da viscosidade em função da conversão do monômero foi desconsiderada nesta



modelagem, pois as conversões do monômero obtidas experimentalmente foram muito baixas (menor que 22%). No entanto, é possível sofisticar o modelo introduzindo uma função que represente a variação da viscosidade. O coeficiente de difusão mútua entre polímero e monômero usado nas simulações foi obtido do artigo de Hwang; Cohen (1984) para PMMA em MEK (metil etil cetona) a 19°C e adotado no presente trabalho como um valor típico. Para a benzoína, bem como para os radicais primários  $E_a$  e  $E_b$ , também foram adotados valores típicos de coeficiente de difusão como mostra a Tabela 7.3, estes valores foram apresentados no trabalho de Plácido (2000).

### 7.3. Técnica de solução do modelo

O equacionamento do modelo matemático foi desenvolvido para a posterior implementação no programa PHOENICS. Este programa é um código computacional que simula o escoamento de fluidos, a transferência de calor, as reações químicas e fenômenos relacionados aplicando o método dos volumes finitos. O programa utiliza quatro dimensões, sendo três dimensões espaciais e a quarta dimensão o tempo. As variáveis que representam os fenômenos são armazenadas dentro dos volumes finitos que juntos representam todo o domínio de espaço e tempo em consideração.

O PHOENICS fornece solução para equações diferenciais discretizadas, ou seja para cada volume finito do domínio. A equação de transporte de uma propriedade genérica tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial(r_i \rho_i \varphi_i)}{\partial t} + \text{div}(r_i \rho_i \vec{v}_i \varphi_i - r_i \Gamma_{\varphi_i} \text{grad } \varphi_i) = r_i S_{\varphi_i} \quad (7.55)$$

Termo transiente                      Termos convectivo e difusivo                      Termo fonte

Onde:

$t$  = tempo;

$r_i$  = fração do volume da fase  $i$ ;

$\rho_i$  = densidade da fase  $i$ ;

$\phi_i$  = qualquer propriedade conservativa específica da fase  $i$  (ou seja por unidade de massa), como entalpia, momento, fração mássica de espécies químicas, etc.;

$\vec{v}_i$  = vetor velocidade da fase  $i$ ;

$\Gamma_{\phi_i}$  = coeficiente de transporte da entidade  $\phi$  na fase  $i$ ;

$S_{\phi_i}$  = taxa de produção de  $\phi_i$  (termo de fonte).

O programa realiza a integração da equação acima, para cada uma das variáveis que foram previamente especificadas, e para cada célula de volume  $\forall$  que compõe o domínio em estudo.

Comumente expressões especiais podem ser introduzidas nos termos  $\Gamma_{\phi_i}$  e  $S_{\phi_i}$ , considerando-se assim correlações entre velocidade, densidade,  $\phi$ 's e outras quantidades do escoamento e do fluido.

Freqüentemente equações, como a representada acima, devem ser resolvidas simultaneamente, devido ao acoplamento existente entre elas e para complementar o modelo, muitas vezes é necessário especificar relações auxiliares e condições de contorno. Uma relação auxiliar pode ser uma função algébrica de outras variáveis e de variáveis dependentes, como pressão, temperatura, etc.

Integrando-se a Equação 7.55 sobre todo o volume do domínio, de área superficial  $A$ , e aplicando-se o teorema de Gauss, tem-se a seguinte equação:

$$\int_A \left( r_i \rho_i \vec{v}_i \phi_i - r_i \Gamma_{\phi_i} \text{grad } \phi_i \right) \cdot \vec{n} dA = \int_V \left[ r_i S_i - \frac{\partial (r_i \rho_i \phi_i)}{\partial t} \right] dV \quad (7.56)$$

Deve-se especificar na superfície do domínio, os fluxos convectivo e difusivo, normais a área da superfície. Na definição do problema, o programa toma esses fluxos como zero em todos os contornos do domínio. O usuário deve definir as condições de contorno, ou seja, identificar os trechos da superfície do domínio onde existam fluxos e especificá-los.

Essas condições de contorno são aplicadas aos volumes elementares adjacentes à superfície do domínio.

A Equação 7.55 de balanço não pode ser resolvida numericamente na forma diferencial. Assim, o programa PHOENICS resolve a equação dos volumes finitos para o balanço acima. A equação dos volumes finitos é obtida integrando a equação diferencial para cada volume diferencial que compõe o domínio. Após a integração a equação dos volumes finitos tem a seguinte forma:

$$a_p \phi_p = a_N \phi_N + a_S \phi_S + a_E \phi_E + a_W \phi_W + a_H \phi_H + a_L \phi_L + a_T \phi_T + \text{termos de fonte} \quad (7.57)$$

Considerando que um volume diferencial é orientado como mostra a Figura 7.1, define-se os subscritos de  $a$  e de  $\phi$  como sendo:  $p$  o centro do volume diferencial  $N$ ,  $S$ ,  $E$ ,  $W$ ,  $H$  e  $L$  respectivamente as faces norte, sul, leste, oeste, alto, baixo e  $T$  o tempo.

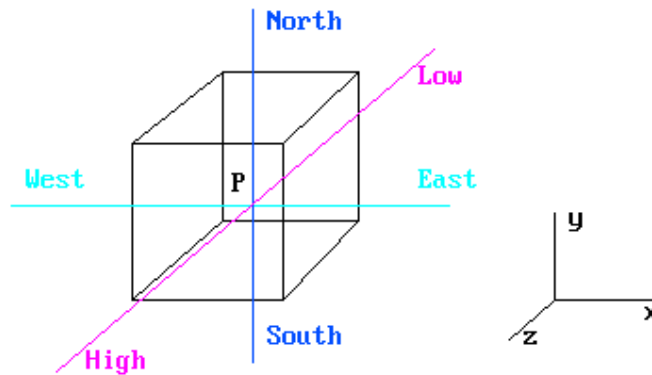


Figura 7.1: Orientação de um volume diferencial.

Os coeficientes,  $a$ , representam a convecção, a difusão e o termo transiente e podem ser expressos pelas seguintes grandezas:

$$a_i = \underbrace{A_i \times v_i \times \rho}_{\text{convecção}} + \underbrace{\frac{A_i \times \Gamma_i}{L}}_{\text{difusão}} + \underbrace{\frac{V \times \rho}{dt}}_{\text{acúmulo}} \quad (7.58)$$

Na Equação 7.58 o subscrito  $i$  é uma das sete possíveis orientações ( $p, N, S, E, W, H$  e  $L$ ),  $A$  é a área da face do volume diferencial,  $V$  é o volume diferencial e  $L$  é a distância entre o ponto de referência e o ponto em questão no volume diferencial.

Após a discretização e a integração no domínio como exposto acima, as equações dos volumes finitos (Equação 7.57) podem ser colocadas na forma de “correção” antes da solução. Nesta forma os termos fontes são substituídos pelos erros nas equações originais e os coeficientes das equações são apenas aproximados. As correções tendem a zero quando a convergência se aproxima.

Essas equações são então resolvidas através do método “*Slabwise*”. Nesse método os valores de  $\phi$  em um volume finito de um único “*Slab*” (*Slab* é uma seqüência de volumes finitos na direção  $y$  e  $x$  em uma cota  $z$  constante) são calculados em conjunto (os sobrescrito “*old*” e “*new*” se referem aos valores no início da solução e valores atuais da solução).

$$a_P \phi_P^{new} + a_N \phi_N^{new} + a_S \phi_S^{new} + a_E \phi_E^{new} + a_W \phi_W^{new} = a_H \phi_H^{old} + a_L \phi_L^{old} + a_T \phi_T + \text{termos fonte} \quad (7.59)$$

As ligações entre os volumes finitos internos de um “*Slab*” são incluídas, mas ligações entre “*Slabs*” adjacentes (diferentes cotas em  $z$ ) se baseiam nos valores pré-existentes.

O método de resolução das equações acopladas (momento e continuidade) é o SIMPLEST (“*Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations Shortened*”) conforme Spalding (1994). Este assunto e os métodos comumente empregados para a solução desse acoplamento, são apresentados no livro de Maliska et. al. (1995).

#### 7.4. Equacionamento do modelo matemático

Conforme citado acima o modelo matemático foi desenvolvido para simular o segundo sistema experimental. Como mostrado no capítulo 4, este sistema é composto por um reator fotoquímico com uma fonte de radiação de excímeros de XeCl posicionada em seu eixo central, o reator fotoquímico é conectada a um tanque de recirculação através de uma bomba.

Desta forma, para se simular o sistema experimental dividiu-se o domínio em duas partes. A primeira se refere ao reator fotoquímico e a segunda ao tanque de recirculação. Assim, o equacionamento do modelo matemático é apresentado para cada um dos dois domínios.

#### 7.4.1. Reator fotoquímico

No reator fotoquímico ocorrem as reações fotoquímicas e térmicas. As hipóteses adotadas para o reator são as seguintes: escoamento laminar ( $Re = 718$  para o valor mais alto de vazão), fluido incompressível, propriedades do fluido constantes, reator operado isotermicamente, simetria angular, a fonte de emissão é considerada linear com emissão em planos paralelos perpendiculares ao eixo da lâmpada (“*LSPP model*”). O regime de emissão de fótons foi considerado constante, para tanto se adotou um valor médio de radiação incidente obtido experimentalmente a partir das análises de actinometria.

Na modelagem de reatores fotoquímicos é necessário distinguir dois tipos de reação que podem ocorrer no seu interior, as reações térmicas que ocorrem sem necessitar da presença de radiação, e as fotoiniciadas, que ocorrem somente na presença de radiação. A velocidade de reação da etapa fotoquímica é proporcional à taxa volumétrica local de absorção de energia radiante (“*LVREA, Local Volumetric Rate of Energy Absorption*”) (Irazoqui et al., 1973).

A distribuição de energia radiante não é uniforme no espaço devido a vários fatores tais como: sua atenuação devida às espécies químicas que absorvem radiação, propriedades físicas das substâncias e características geométricas do sistema fonte de radiação-reator.

Para se modelar um reator fotoquímico devem-se estabelecer as equações da continuidade, do balanço de massa, da energia radiante e da quantidade de movimento.

#### 7.4.1.1. Equação da continuidade

A equação da continuidade descreve a taxa de variação da densidade para um ponto fixo resultante da variação no vetor de velocidade mássica  $\rho \vec{v}$ . Está é dada por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \rho r v_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \rho v_\theta + \frac{\partial}{\partial z} \rho v_z \right) \quad (7.60)$$

Onde:

$\rho$  = densidade,

$v_r$  = componente radial do vetor velocidade,

$v_\theta$  = componente angular do vetor velocidade,

$v_z$  = componente axial do vetor velocidade.

De acordo com a hipótese de simetria angular, o segundo termo do lado direito da Equação 7.60 é igual a zero. Além disso, considerou-se a densidade do meio constante durante todo o experimento, desta forma a Equação 7.60 se resume a:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \rho r v_r + \frac{\partial}{\partial z} \rho v_z = 0 \quad (7.61)$$

#### 7.4.1.2. Conservação da quantidade de movimento

Para aplicação da equação de conservação da quantidade de movimento, as seguintes hipóteses foram adotadas: o fluxo é laminar em estado estacionário, o fluido é incompressível e newtoniano, o reator apresenta simetria angular e as propriedades físicas são constantes no seu interior. Desta forma tem-se a seguinte equação:

$$\overrightarrow{\text{div}} (\rho \vec{v}) \vec{v} = \overrightarrow{\text{div}} (\mu \overrightarrow{\text{grad}} \vec{v}) - \overrightarrow{\text{grad}} P \quad (7.62)$$

Onde:

$\vec{v}$  = vetor velocidade,

$\mu$  = viscosidade,

$P$  = pressão.

Devido à simetria angular somente dois componentes compõem o vetor velocidade.

Para componente na direção radial do vetor velocidade, tem-se:

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial r v_r}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] \quad (7.63)$$

O termo  $\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}$  pode ser desprezado, pois seu efeito é pequeno quando comparado

com  $v_z \frac{\partial v_r}{\partial z}$ . Desta forma a Equação 7.63 se resume a:

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \mu \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial r v_r}{\partial r} \right) \right] \quad (7.64)$$

Para se resolver esta equação as seguintes condições de contorno são necessárias.

$$r = R_{in} \quad v_r = 0$$

$$r = R_{out} \quad v_r = 0$$

$$z = 0 \quad v_r = 0$$

As duas primeiras condições de contorno determinam que a componente do vetor velocidade na direção radial é igual a zero nas paredes interna e externa do reator fotoquímico, ou seja, não há fluxo através das paredes. A terceira condição de contorno assegura que para a entrada do reator não existe a componente radial do vetor velocidade, ou seja, na entrada do reator tem-se um perfil plano de velocidade onde só a componente na direção axial afeta o vetor velocidade. Estas condições de contorno garantem que o vetor velocidade é composto principalmente pela componente na direção axial do vetor velocidade, sendo que a componente radial tem um efeito mínimo sobre o mesmo.

Para a componente na direção axial do vetor velocidade tem-se a seguinte equação:

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] \quad (7.65)$$

O termo  $\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}$  pode ser desprezado, pois seu efeito é pequeno quando comparado

com  $v_z \frac{\partial v_z}{\partial z}$ . Desta forma a Equação 7.65 se resume a:

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right] \quad (7.66)$$

Para se resolver esta equação as seguintes condições de contorno são necessárias.

$$\begin{aligned} r = R_{in} \quad v_z &= 0 \\ r = R_{out} \quad v_z &= 0 \\ z = 0 \quad v_z &= v_{z,0} \end{aligned}$$

As duas primeiras condições de contorno determinam que a componente do vetor velocidade na direção axial é igual a zero nas paredes interna e externa do reator, de acordo com o princípio da aderência. A terceira condição de contorno assegura que a velocidade é uniforme na entrada do reator.

#### 7.4.1.3. Conservação da massa

Para uma espécie química qualquer representada pelo símbolo  $A$  (ex: MMA, radicais poliméricos, polímeros inativos, benzoína, íon férricos, etc.) a conservação de massa pode ser expressa tanto em função da fração mássica como da concentração, bastando considerar a seguinte relação:

$$[A] = \frac{\rho X_A}{M_A} \quad (7.67)$$

Onde:

$[A]$  = concentração de uma espécie qualquer  $A$ ,



$$x_A = \frac{m_A}{m_{\text{total}}} = \text{fração mássica da espécie } A,$$

$M_A$  = massa molecular da espécie  $A$ .

A equação de conservação da massa em função da fração mássica é representada pela Equação 7.68 se as seguintes hipóteses forem adotadas: coeficiente de difusão e densidade constantes no interior do reator, paredes do reator impermeáveis, simetria angular e estado estacionário para as espécies envolvidas no sistema, assume a forma:

$$\frac{\partial \rho x_A}{\partial t} + \overrightarrow{\text{div}} (\rho \vec{v} x_A) = \overrightarrow{\text{div}} (\rho D_{A,\text{mist}} \overrightarrow{\text{grad}} x_A) + R_A \quad (7.68)$$

A equação de conservação da massa em função da concentração adotando-se as mesmas hipóteses anteriores, assume a forma:

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} + \overrightarrow{\text{div}} (\vec{v}[A]) = \overrightarrow{\text{div}} (D_{A,\text{mist}} \overrightarrow{\text{grad}} [A]) + R_A \quad (7.69)$$

Onde:

$\rho$  = densidade,

$\vec{v}$  = vetor de velocidade,

$D_{A,\text{mist}}$  = difusividade da espécie  $A$  na mistura,

$R_A$  = taxa da reação da espécie  $A$ .

Desenvolvendo-se a Equação 7.69 e considerando-se que o efeito da difusão axial, devido ao gradiente de concentração das espécies químicas nesta direção, é desprezível em relação a convecção, tem-se:

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} + \left( v_r \frac{\partial [A]}{\partial r} + v_z \frac{\partial [A]}{\partial z} \right) = D_{A,\text{mist}} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial [A]}{\partial r} \right) \right) + R_A \quad (7.70)$$

As seguintes condições de contorno são aplicadas a esse balanço para  $t = 0$ :

$$\begin{aligned}
 r = R_{in} \quad \frac{\partial[A]}{\partial r} &= 0 \\
 r = R_{out} \quad \frac{\partial[A]}{\partial r} &= 0 \\
 z = 0 \quad [A] &= [A]_0
 \end{aligned}$$

As duas primeiras condições de contorno determinam que as paredes são impermeáveis, ou seja, não há transporte de massa através das paredes do reator. A terceira condição de contorno especifica a concentração da espécie **A** na entrada do reator fotoquímico no início do processo.

#### 7.4.1.4. Conservação de fótons

No balanço de conservação de fótons, o meio reagente é a interação entre a fase material dos multicomponentes e a fase imaterial dos fótons. Ambas coexistem em uma mesma região do espaço. Como mostrado no capítulo 6, existem várias propriedades que definem um campo de radiação. Como apresentado por Cassano et al. (1995), a equação do balanço de conservação de fótons é representada por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} \int_{\forall} n_{\Omega, \nu} dV + \int_A n_{\Omega, \nu} (c\mathbf{\Omega}) \cdot \mathbf{n} dA &= - \int_{\forall} n^a_{\Omega, \nu} dV + \int_{\forall} n^e_{\Omega, \nu} dV \\
 + \int_{\forall} n^{s-in}_{\Omega, \nu} dV - \int_{\forall} n^{s-out}_{\Omega, \nu} dV & \quad (7.71)
 \end{aligned}$$

Onde:

$n_{\Omega, \nu}$  = número de fótons por unidade de volume, de angulo sólido de propagação e de

intervalo de freqüência,

$c$  = velocidade da luz,

$\mathbf{\Omega}$  = versor de direção de propagação do feixe de luz;

$\mathbf{n}$  = versor normal à área,

$n^a_{\Omega, \nu}$  = taxa de absorção de fótons,

$n^e_{\Omega, \nu}$  = taxa de emissão de fótons,

$n^{s-in}_{\Omega,v}$  taxa de entrada de fótons devido a entrada por espalhamento

$n^{s-out}_{\Omega,v}$  = taxa de saída de fótons devido à saída por espalhamento.

Como citado anteriormente, no presente trabalho adotou-se para fonte de radiação o modelo de fonte linear, neste modelo a fonte de radiação é considerada uma linha emissora e cada elemento emite radiação em feixes paralelos entre si e perpendiculares ao eixo da fonte (“*LSPP model*”). Este modelo conduz a uma formulação simples da taxa volumétrica local de absorção de energia (“*LVREA, Local Volumetric Rate of Energy Absorption*”), o que é particularmente útil em estudos teóricos e em alguns casos é possível obter-se a solução analítica da mesma (Alfano et al., 1986). O modelo LSPP foi aplicado no presente trabalho devido a sua simplicidade e possibilidade de ser implementado no programa PHOENICS, o qual foi utilizado para resolver o sistema de equações que representam matematicamente o processo estudado. No entanto, modelos mais rigorosos para representar o fenômeno de transporte de fótons foram propostos, como citado no capítulo 6. Estes modelos levam em consideração as dimensões da fonte de radiação, assim como todas as direções em que a radiação se propaga. No entanto, sua aplicação traz maior complexidade ao sistema de equações e a solução numérica.

Na Equação 7.71 pode-se permutar a diferenciação e a integração no primeiro termo, desde que  $V$  seja um volume fixo. Aplicando-se o teorema de Gauss ao segundo termo da integral e colocando-se todos os termos da equação dentro da mesma integral de volume obtém-se:

$$\frac{\partial n_{\Omega,v}}{\partial t} + \nabla \cdot (n_{\Omega,v} c \mathbf{\Omega}) = -n^a_{\Omega,v} + n^e_{\Omega,v} + n^{s-in}_{\Omega,v} - n^{s-out}_{\Omega,v} \quad (7.72)$$

O termo fonte de emissão é importante apenas em processos a altas temperaturas, ou quando a fluorescência e/ou a fosforescência são fatores importantes. As taxas de entrada e saída de fótons devido ao espalhamento são desprezíveis para sistemas homogêneos, pois não

existem partículas no meio para que ocorra o espalhamento da radiação. No presente trabalho assumiu-se que os efeitos dos fenômenos descritos acima são desprezíveis.

Sabe-se que a intensidade espectral específica  $I_{\nu}$ , pode ser expressa por:

$$I_{\Omega,\nu} = c(h\nu)n_{\Omega,\nu} \quad (7.73)$$

E que a lei de Lambert-Beer para o termo de fonte de absorção de radiação (em termos densidade de fótons) é dada por:

$$n^a_{\Omega,\nu} = \alpha[A]cn_{\Omega,\nu} \quad (7.74)$$

Desta forma, pode-se substituir as Equações 7.73 e 7.74 na Equação 7.72. Desprezando os efeitos anteriormente citados, obtém-se a seguinte equação de transporte de fótons em termos de intensidade espectral específica:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{I_{\Omega,\nu}}{c(h\nu)} + \nabla \cdot \left( \frac{I_{\Omega,\nu}}{c(h\nu)} c\mathbf{\Omega} \right) = -\alpha[A]c \frac{I_{\Omega,\nu}}{c(h\nu)}$$

∴

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\Omega,\nu}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\Omega,\nu} \mathbf{\Omega}) = -\alpha[A]I_{\Omega,\nu} \quad (7.75)$$

Onde:

$\alpha[A]I_{\Omega,\nu}$  = termo fonte de absorção de radiação dado pela lei de Lambert-Beer para soluções diluídas.

O termo fonte da Equação 7.75 tem unidade dada em einstein por metro cúbico por segundo. Analisando-se esta equação, nota-se que o primeiro termo pode ser desprezado, pois o valor do inverso da velocidade da luz ( $1/c$ ) é muito pequeno. Assim, a Equação 7.75 resume-se a:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega,\nu} \mathbf{\Omega}) = -\alpha[A]I_{\Omega,\nu} \quad (7.76)$$

Logo a equação de transporte de fótons tem a seguinte forma:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega, \nu} \mathbf{\Omega}) = -\alpha[A]I_{\Omega, \nu} \quad (7.77)$$

O vetor de fluxo radioativo e a radiação incidente são dados respectivamente pelas seguintes equações:

$$\mathbf{q}_{\nu}^R = \int_{\Omega} I_{\nu} \mathbf{\Omega} d\Omega \quad (7.78)$$

$$G_{\nu} = \int_{\Omega} I_{\nu} d\Omega \quad (7.79)$$

Multiplicando-se os dois lados da Equação 7.77 por  $d\mathbf{\Omega}$  e a integrando sobre  $\mathbf{\Omega} = 4\pi$ , obtém-se a seguinte equação:

$$\nabla \cdot \mathbf{q}_{\nu}^R = -\alpha[A]G_{\nu} \quad (7.80)$$

A Equação 7.80 pode ser escrita para o sistema de coordenadas cilíndricas ( $\theta$ ,  $r$  e  $z$ ). Para o modelo de emissão de radiação adotado (LSPP) no presente trabalho, as componentes  $\theta$  e  $z$  do vetor de fluxo radioativo ( $\mathbf{q}_{\nu}^R$ ) são inexistentes, ou seja, a radiação se propaga na direção radial. De acordo com Martin et al. (1996), o vetor de fluxo radioativo pode ser aproximado à radiação incidente, ou seja,  $\mathbf{q}_{\nu}^R \cong G_{\nu}$ . Considerando os comentários feitos acima e as hipóteses adotadas a equação final para o transporte de fótons em um meio participante pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r G_{\nu}}{\partial r} = -\alpha[A]G_{\nu} \quad (7.81)$$

A seguinte condição de contorno é aplicada a esse balanço:

$$r = R_{in} \quad G_{\nu} = G_{\nu,0}$$

Esta condição de contorno especifica o fluxo de fótons incidentes na parede interna do reator fotoquímico. O valor deste fluxo foi determinado através dos experimentos de actinometria.

Como apresentado na seção 7.3, o programa PHENICS resolve equações de balanço generalizadas representadas pela Equação 7.55, esta equação não representa bem a equação de transporte de fótons (Equação 7.81). Desta forma, adotou-se o seguinte artifício matemático para resolver a equação de transporte de fótons empregando-se o programa PHOENICS. De acordo com o método de discretização, o domínio estudado é dividido em volumes diferenciais. Cada volume diferencial armazena em seu interior as variáveis que representam os fenômenos envolvidos. Estas variáveis tem valores “fixos” no interior dos volumes diferenciais, para cada iteração do processo de resolução aplicado pelo PHOENICS. Assim, não há gradientes de concentração das espécies que absorvem radiação no interior dos volumes diferenciais. Desta forma, pode-se integrar analiticamente a Equação 7.81 para cada volume diferencial. Considerando-se um volume diferencial qualquer e integrando-se a Equação 7.81, tem-se:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r G_v}{\partial r} = -\alpha[A]G_v \quad \int_{G_v}^{G_{v+dr}} \frac{dG_v}{G_v} = - \int_r^{r+dr} \frac{(\alpha[A]+1)dr}{r}$$

$$r \frac{dG_v}{dr} + G_v = -\alpha[A]G_v \quad G_{v+dr} = G_v \frac{r}{r+dr} \exp(\alpha[A]\Delta r)$$

$$\frac{dG_v}{dr} = -\frac{(\alpha[A]+1)G_v}{r}$$

Onde :

$r$  = valor do raio entre o ponto de referência e a parede interna do volume diferencial;

$dr$  = valor do raio entre a parede interna e externa do volume diferencial;

$G_v$  = radiação incidente na parede interna do volume diferencial;

$G_{v+dr}$  = radiação incidente na parede interna do volume diferencial.

Como a radiação incidente que sai pela parede externa de um volume diferencial é a radiação incidente que incide na parede interna do volume adjacente, o campo de radiação incidente no interior do espaço anular pode ser calculado conjuntamente com as outras

variáveis do sistema. Este cálculo é efetuado de acordo com o método iterativo de resolução empregado pelo programa PHOENICS.

#### 7.4.1.5. Definição Geométrica e discretização do reator fotoquímico

A geometria do reator fotoquímico foi implementada no programa de simulação baseado nas medições do mesmo. O domínio do reator fotoquímico foi dividido em volumes finitos, cujos tamanhos são definidos de acordo com o número de divisões adotadas para cada uma das direções das coordenadas do sistema. A análise de sensibilidade desta discretização foi realizada variando-se o número de divisões das direções das coordenadas e verificando-se sua influência sobre os resultados do modelo, os resultados obtidos são apresentados no próximo capítulo. Devido à hipótese de simetria angular, considerou-se que esta direção contém apenas uma divisão. O número de divisões das direções das coordenadas e as medidas do reator fotoquímico são apresentadas na Tabela 7.4.

Tabela 7.4: Parâmetros geométricos do reator fotoquímico.

Volume do reator fotoquímico	$V_{\text{reatorfotoquím}}$ (mL)	50,8
Raio interno do reator fotoquímico	$R_{\text{in}}$ (cm)	2,38
Raio externo do reator fotoquímico	$R_{\text{out}}$ (cm)	2,49
Comprimento da fonte de radiação	$L$ (cm)	29,9
Área da superfície interna do reator fotoquímico	$A$ (cm <sup>2</sup> )	447,1
Espaço anular	$l$ (mm)	1,1
Número de volumes diferenciais na direção radial	NY	40
Número de volumes diferenciais na direção axial	NZ	60

Com estas informações define-se para o programa de simulação a geometria do domínio e sua discretização. A Figura 7.2 e Figura 7.3 apresentam respectivamente a geometria do reator e a malha definida para o mesmo. Como pode ser visto na Tabela 7.4 o espaço anular é de 1,1 mm. Assim, para visualizar a malha empregada nas simulações é necessário empregar um fator de aumento escala igual a 100 (Figura 7.3). A malha empregada nas simulações é uniformemente distribuída na direção axial, no entanto, na direção radial, junto às paredes do reator fotoquímico, há um maior número de células, pois nestas regiões um maior refinamento da malha é desejável devido as condições de contorno aplicadas nestes pontos.

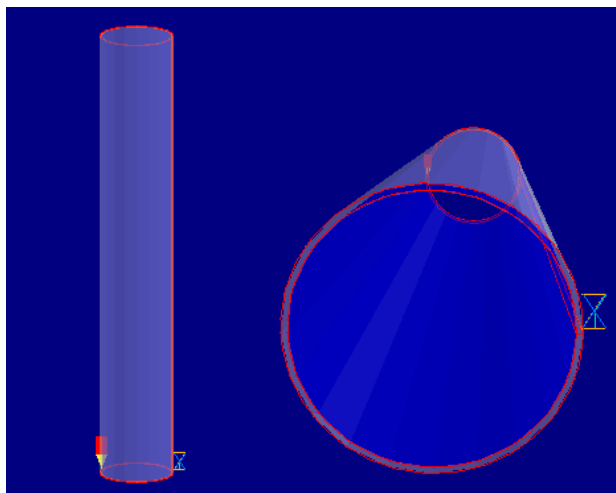


Figura 7.2: Geometria definida para o reator fotoquímico nas simulações do modelo matemático.

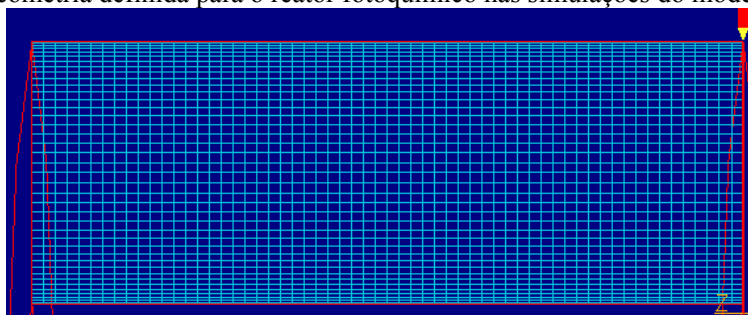


Figura 7.3: Discretização do espaço anular do reator fotoquímico em volumes finitos; malha empregada nas simulações numéricas.

#### 7.4.2. Tanque de recirculação

O tanque de recirculação não recebe radiação incidente proveniente do reator fotoquímico, por isto, apenas reações térmicas ocorrem neste domínio. Desta forma, os termos presentes nas taxas das reações das espécies químicas referentes às reações fotoquímicas são iguais a zero. Com base nesta consideração, as taxas de reação apresentadas para os modelos cinéticos adotados podem ser aplicadas a este domínio, com a ressalva de que os termos referentes a reações fotoquímicas sejam iguais a zero.

As hipóteses adotadas para o tanque de recirculação foram as seguintes: fluido incompressível, propriedades do fluido constantes e tanque operado isotermicamente e perfeitamente agitado (mistura perfeita), ou seja, a concentração de uma espécie química qualquer e a temperatura são constantes em qualquer ponto no interior do tanque de recirculação.



### 7.4.2.1. Conservação da massa

Para uma espécie química qualquer representada pelo símbolo  $A$  (ex: MMA, radicais poliméricos, polímeros inativos, benzoína, íon férricos, etc.) o balanço de conservação de massa pode ser expressa por:

$$V \frac{d[A]_{Tanque}}{dt} = q(\overline{[A]}_{reatorfotoquím, z=L} - [A]_{Tanque}) + R_A V \quad (7.82)$$

Onde:

$[A]_{Tanque}$  = concentração de uma espécie química qualquer  $A$  no tanque de recirculação,

$\overline{[A]}_{reatorfotoquím, z=L}$  = concentração média na saída do reator fotoquímico de uma espécie química qualquer  $A$ ,

$R_A$  = taxa de consumo/formação de uma espécie química qualquer  $A$  no tanque de circulação,

$q$  = vazão de circulação,

$V$  = volume do tanque de recirculação.

Com base na Equação 7.82, pode-se calcular a concentração de saída do tanque de recirculação de uma espécie química para um instante qualquer. Esta será a concentração de entrada do reator fotoquímico. Neste sentido é necessário calcular-se a concentração média na saída do reator fotoquímico ( $z = L$ ) de uma espécie química qualquer  $A$ , para tanto se calcula a concentração média na seção transversal do mesmo, que é dada pela Equação 7.83.

$$\overline{[A]}_{reatorfotoquím, z=L} = \frac{\int_{r=R_{in}}^{r=R_{out}} \pi r [A] v_z dr}{\int_{r=R_{in}}^{r=R_{out}} \pi r v_z dr} \quad (7.83)$$

De acordo com estas considerações, os dois domínios que representam o sistema experimental utilizado são conectados e as equações que os representam podem ser resolvidas empregando-se o programa PHOENICS. A Figura 7.4 mostra esquematicamente a conexão dos domínios que representam o reator fotoquímico e o tanque de recirculação.

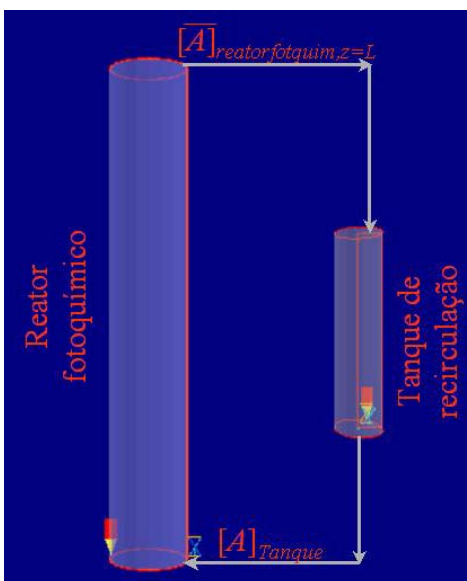


Figura 7.4: Conexão dos domínios do sistema experimental empregado.

O volume utilizado nos cálculos do tanque de recirculação foi de 199,2 mL, obtido a partir do volume do reator fotoquímico ( $V_{\text{reator fotoquim}} = 50,8$  mL) e o volume de meio reacional usado nos experimentos ( $V = 250$  mL). Os valores de vazão ( $q$ ) utilizados na resolução do modelo foram os mesmos empregados nos experimentos (ver capítulo 5, seção 5.4).