MARIA GIULIANA FONTANELLI TORRAGA

Otimização da transição de *grades* poliméricos em reatores tipo *loop*
para a produção de polipropileno

São Paulo
2016

MARIA GIULIANA FONTANELLI TORRAGA

Otimização da transição de *grades* poliméricos em reatores tipo *loop*
para a produção de polipropileno

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

São Paulo
2016

MARIA GIULIANA FONTANELLI TORRAGA

Otimização da transição de *grades* poliméricos em reatores tipo *loop*
para a produção de polipropileno

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo
2016

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

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Torrage, Maria Giuliana Fontanelli

Otimização da transição de grades poliméricos em reatores tipo loop para a produção de polipropileno / M. G. F. Torrage -- versão corr. -- São Paulo, 2016. 177 p.

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

1.Otimização não linear 2.Polimerização 3.Reator loop 4.Transição de grades
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

À Milkinha, Amy e Naru, com muito amor ♥

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Reinaldo Giudici, pela orientação dada no trabalho, tirando minhas dúvidas e esclarecendo de maneira sempre direta e objetiva os problemas que apareciam. Foi um grande aprendizado poder trabalhar com o senhor e poder ter assistido as suas aulas ao longo do mestrado e da graduação. Obrigada pela oportunidade.

À minha família pelo apoio incondicional que sempre me deram, em especial, meu pai, minha mãe, meus sogros e meu namorado/noivo/marido Mário. Cada um a sua maneira, mas sempre presentes e me apoiando.

Aos amigos do grupo de polímeros, obrigada pela atenção e companheirismo, discussões, ideias, conversas, reuniões, risadas ☺.

A todos os amigos que participaram direta e indiretamente dessa fase da minha vida, obrigada pela companhia, apoio, amizade e presença, em especial Gabriella e Jaqueline.

Não podia deixar também de agradecer à Jimena, aluna uruguaia que fez um estágio aqui no Brasil por um breve período, mas com quem pude trocar importantes informações para correção de problemas no meu código.

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado ao longo da pesquisa.

RESUMO

As unidades industriais de produção de poliolefinas operam de maneira contínua, mas precisam produzir diferentes tipos de *grades* poliméricos (polímeros com diferentes especificações, para diferentes aplicações). As condições de operação do reator são mantidas por um certo período de tempo para produzir um determinado *grade*, e periodicamente as condições são alteradas para produzir lotes de outros *grades*. Estas transições permitem produzir diferentes *grades* usando o mesmo reator, mas exige mudanças nas condições operacionais e, como consequência, o polímero produzido durante uma transição fica fora da especificação. Assim, é desejável que as transições sejam realizadas no menor tempo possível, de maneira a produzir a menor quantidade de polímero fora da especificação. Estratégias mais eficientes de operar a transição podem ser obtidas através da solução de um problema de otimização dinâmica. Neste trabalho uma função objetivo integral quadrática foi minimizada, utilizando técnicas sequenciais dinâmicas para resolução da otimização. Os resultados foram primeiramente simulados e depois otimizados para a homopolimerização e copolimerização. No caso da homopolimerização, as otimizações mostraram que para aumentar o *MI* é preciso aumentar a concentração de hidrogênio na alimentação. Já na copolimerização, para aumentar o *MI* foi preciso diminuir a concentração de hidrogênio na alimentação e aumentar a vazão de comonômero; e para diminuir a densidade foi preciso aumentar a vazão de comonômero. Observou-se que as propriedades instantâneas têm dinâmica mais rápida e agressiva que as cumulativas. Os resultados mostraram que quando a parametrização não era adequada a solução se afastava do ótimo. Foi possível notar que atuar durante 2 tempos de residência já traz uma redução significativa do tempo para o término da transição e da massa de produto fora da especificação. O perfil das propriedades da transição no sentido *grade 1 – grade 2* se mostrou diferente do *grade 2 – grade 1*, concluindo que o perfil de uma transição depende fortemente da direção da mudança nas propriedades.

Palavras-chave: Otimização não linear. Polimerização. Reator *loop*. Transição de *grades*.

ABSTRACT

Polyolefin plants operate under continuous production, but they need to supply many types of polymer grades (polymer with different specification, used in different applications). The operating conditions are maintained constant during the production of a certain grade and need to change periodically to produce another grade. Grade transitions allow the production of different polymer grades in a single reactor, but as they require changes in the operating conditions, there is a large production of off-specification polymer. Therefore, a desired transition drives the polymer properties to the new grade in a short period of time, producing a small amount of off-specification polymer. Efficient strategies to operate the transition can be obtained by solving a problem of dynamic optimization. In this work, a quadratic integral objective function was minimized by using dynamic sequential techniques for solving optimization. The results were first simulated and then optimized for the homopolymerization and copolymerization. In the case of homopolymerization, optimizations showed that to increase the MI is necessary to increase the hydrogen concentration in the feed. In the copolymerization, to increase the MI was necessary to reduce the concentration of hydrogen in the feed and increase the comonomer flow rate; and to decrease the density was necessary to increase the comonomer flow rate. It was observed that the instantaneous properties have faster and aggressive dynamics compared to the cumulative properties. The results showed that when the parameterization was not adequate the solution moves away from the optimum. It was observed that to act for 2 residence times makes a significant reduction in the transition time completion and in the mass of product out of specification. The trajectories of the transition properties towards grade 1 - grade 2 showed different behavior compared to grade 2 – grade 1 transition, concluding that the profile of a transition depends strongly on the direction of change in the properties.

Keywords: Grade transition. Loop reactor. Non linear Optimization. Polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas das cadeias dos produtos de polietileno.	22
Figura 2 – Configurações estereoquímicas do polipropileno (a) isotático; (b) sindiotático; (c) atático.....	23
Figura 3 – Parametrização das variáveis manipuladas com rampas.	36
Figura 4 – Processos de produção de poliolefinas.....	38
Figura 5 – Produção de polietileno em fase gasosa em um reator de leito fluidizado.	42
Figura 6 – Produção de polietileno em fase <i>slurry</i> em reatores em série do tipo <i>loop</i>	43
Figura 7 – Níveis de modelagem de um processo polimérico: (1) microescala; (2) mesoescala; (3) macroescala.....	47
Figura 8 – Catalisadores de coordenação: (a) Ziegler-Natta, (b) Phillips, (c) metallocenos.....	48
Figura 9 – Representação de múltiplos sítios ativos na superfície de um fragmento de catalisador. Cada sítio ativo (1, 2 e 3) produz uma determinada distribuição de massas molares $w(\ln r)$ e composição, descrita por $f(F1)$	50
Figura 10 – Sistema catalítico Ziegler-Natta.....	50
Figura 11 – Mecanismo de Cossee, X são os ligantes, geralmente átomos de cloro; M é um metal de transição, geralmente o titânio; R é um grupo alquil.....	52
Figura 12 – Mecanismo para polimerização de etileno em catalisadores tipo Phillips.	54
Figura 13 – Partícula de polímero com regiões amorfas e cristalinas.	62
Figura 14 – Fragmentação do catalisador no modelo multigranular.....	63
Figura 15 – Diferenças de concentração de polímero entre o <i>bulk</i> e a saída do reator <i>loop</i>	65
Figura 16 – Representação do processo <i>Spheripol</i> e suas principais etapas: pré-contato; pré-polimerização e polimerização propriamente dita.	67
Figura 17 – Representação reator não ideal.	75
Figura 18 – Polidispersidade (Z_p) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.	82

Figura 19 – Temperatura do reator T (K) em função do tempo (h) e Calor gerado e retirado do sistema (kJ) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.	84
Figura 20 – Comportamento da temperatura do reator (K) em função do tempo (h) para um controlador do tipo PI manipulando a vazão da água de resfriamento.	85
Figura 21 – Trecho da malha de controle em cascata de Touloupidis (2010) para controle da temperatura do reator <i>loop</i> .	86
Figura 22 – Comportamento da temperatura do reator (K) em função do tempo (h) para um controlador do tipo PI manipulando a temperatura da água de resfriamento.	86
Figura 23 – Comportamento da variável manipulada, a temperatura água de resfriamento (K) em função do tempo (h) para um controlador do tipo PI.	87
Figura 24 – Dinâmica da concentração de monômero no reator C_{M1R} (kgmol/m ³) (kgmol/m ³) e da densidade do meio reacional ρ_R (kg/m ³) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.	88
Figura 25 – Densidade do reator ρ_R (kg/m ³) e da corrente de saída ρ_o em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.	88
Figura 26 – Efeito do fator de Descarga Df na produtividade (kg/h) e no tempo de residência (h) do reator.	89
Figura 27 – Polidispersidade (Zp) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio.	90
Figura 28 – Massa molar média numérica Mn e mássica Mw em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio.	90
Figura 29 – Concentração total de polímeros vivos (kgmol/m ³) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio. Total (-); Terminado em M_1 no sítio 1 (--); Terminado em M_1 no sítio 2 (:).	91
Figura 30 – Fração dos sítios de tipo 1, tipo 2 e sítios mortos (desativados) durante a polimerização em função do tempo (h). Tipo 1 (-); Tipo 2 (--); Sítios Mortos (-).	92
Figura 31 – Fração molar de monômero no polímero formado Fp^k no sítio 1 e no sítio 2 em função do tempo (h) para a copolimerização entre propeno (M_1) e eteno (M_2) com dois sítios.	93

Figura 32 – Fração molar de eteno no polímero <i>bulk</i> , F_{pM_2} , e instantânea, LF_{pM_2} , em função do tempo (h) para a copolimerização entre propeno (M_1) e eteno (M_2) com dois sítios.	94
Figura 33 – Influência da vazão de monômero na concentração total de M_1 (C_{M1R}) (kgmol/m^3) na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm^3), no <i>Melt Index</i> (MI) (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).	95
Figura 34 – Influência da vazão de catalisador na concentração total de catalisador (C_{catR}) (kgmol/m^3), na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm^3), no <i>Melt Index</i> (MI) (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).	96
Figura 35 – Influência da concentração total de hidrogênio C_{H_2R} (kgmol/m^3) na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm^3), no <i>Melt Index</i> (MI) (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).	97
Figura 36 – Influência da vazão de comonômero na concentração total de M_2 (C_{M2R}) (kgmol/m^3) na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm^3), no <i>Melt Index</i> (MI) (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).	98
Figura 37 – Resolução do problema de otimização dinâmica via método sequencial.	103
Figura 38 – Transição do <i>grade 1</i> para o <i>grade 2</i> controlando a massa molar média (M_w) (ou a propriedade associada MI) e a fração molar do monômero M_2 no copolímero (ou a propriedade associada ρ_{PP}) manipulando $u_1(t)$ (concentração de hidrogênio na corrente de alimentação, C_{H_2f}) e $u_2(t)$ (vazão mássica de alimentação de M_2 , F_{M_2}).	107
Figura 39 – Transição do <i>grade 1</i> , com $MI = 2$, para o <i>grade 2</i> , com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_t = 2,5\text{h}$ apenas com a aplicação de um degrau via simulação.	109
Figura 40 – Estudo 1: transição do <i>grade 1</i> , com $MI = 2$, para o <i>grade 2</i> , com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $N = 10$; $t_t = 2,5\text{h}$; $t_f = 5\text{h}$	110
Figura 41 – Estudo 2: transição do <i>grade 1</i> , com $MI = 2$, para o <i>grade 2</i> , com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_t = 2,5\text{h}$; $t_f = 5\text{h}$; para $N = 5$ (azul); $N = 10$ (vermelho); $N = 20$ (preto).	112
Figura 42 – Estudo 3: transição do <i>grade 1</i> , com $MI = 2$, para o <i>grade 2</i> , com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_t = 2,5\text{h}$; $t_0 = 2\text{h}$; $t_f = 4\text{h}$; para $N = 10$	113

Figura 43 – Estudo 3: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = t_0 + 1\tau$ (vermelho), $t_f = t_0 + 2\tau$ (preto), $t_f = t_0 + 3\tau$ (azul); para $N = 10$.	114
Figura 44 – Estudo 4: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$ (vermelho) e $t_0 = 2,5h$ a $t_f = 4,5h$ (preto); $N = 10$.	116
Figura 45 – Estudo 5: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$ para pesos $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 1$, $w_4 = 0$ (vermelho) e $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 0,25$, $w_4 = 0$ (preto); $N = 10$.	117
Figura 46 – Representação simbólica da parametrização da variável manipulada, $u_1(t)$ (concentração de hidrogênio na corrente de alimentação C_{H_2t}) como rampas, $N = 6$.	118
Figura 47 – Estudo 6: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 3h$; $N = 10$; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho).	119
Figura 48 – Estudo 6: valor acumulado da função objetivo F ao longo do tempo; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho).	120
Figura 49 – Estudo 6: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 3h$; $N = 10$; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho) com restrição na variável manipulada.	121
Figura 50 – Estudo 6: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 10$; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho).	122
Figura 51 – Estudo 7: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 10$; com bandas (preto) e sem (vermelho) na função objetivo.	123
Figura 52 – Transição do grade 1 para o grade 2 para o MI , partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$ apenas com a aplicação de um degrau via simulação.	125
Figura 53 – Transição do grade 1 para o grade 2 para a densidade, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$ apenas com a aplicação de um degrau via simulação.	126

Figura 54 – Estudo 1: transição do grade 1 para o grade 2 para o <i>MI</i> , partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.	127
Figura 55 – Estudo 1: transição do grade 1 para o grade 2 para a densidade, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.....	128
Figura 56 – Estudo 2: transição do grade 2 para o grade 1 para o <i>MI</i> , partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.	130
Figura 57 – Estudo 2: transição do grade 2 para o grade 1 para a densidade, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.....	131
Figura 58 – Densidade do copolímero de polipropileno com eteno ρ_{PP} (g/cm ³) em função da fração de eteno incorporada.....	167
Figura 59 – Curva de calor gerado (QG) em kJ/s e calor retirado (QR) em kJ/s em função da temperatura T (K).	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito das variáveis do processo na transição de <i>grades</i> (DEBLING et al., 1994).	30
Tabela 2 – Mecanismo cinético da copolimerização. (continua)	68
Tabela 3 – Densidade dos componentes puros.	166
Tabela 4 – Calor específico dos componentes puros.....	168
Tabela 5 – Dados cinéticos da reação com um sítio.	168
Tabela 6 – Dados cinéticos da reação com dois sítios.....	169
Tabela 7 – Parâmetros de troca térmica.	170
Tabela 8 – Dados operacionais do processo.	170
Tabela 9 – Dados operacionais condições iniciais curvas <i>QG</i> e <i>QR</i>	175

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Cocatalisador	
a_{ij}	Variáveis de decisão	
At	Área de troca térmica	m^2
$\underline{c}$	Vetor de restrições algébricas de igualdade	
C_D	Concentração de sítios mortos	$kgmol/m^3$
C_{j0}	Concentração do componente j na saída	$kgmol/m^3$
C_{ja}	Concentração do componente j na fase amorfa	$kgmol/m^3$
C_{jf}	Concentração do componente j na alimentação	$kgmol/m^3$
C_{jl}	Concentração do componente j na fase líquida	$kgmol/m^3$
C_{jR}	Concentração do componente j na fase <i>bulk</i>	$kgmol/m^3$
C_p	Concentração de sítios potenciais	$kgmol/m^3$
c_{pj}	Calor específico da espécie j	$kJ/kg/K$
c_{pm}	Calor específico da mistura	$kJ/kg/K$
c_{pw}	Calor específico da água de resfriamento	$kJ/kg/K$
D_f	Fator de descarga	
$D_{n,m}^k$	Polímero morto produzido no sítio k com n unidades de M_1 e m de M_2	$kgmol/m^3$
DP_n	Grau de polimerização médio numérico	
DP_w	Grau de polimerização médio mássico	
E	Donor	
E_{cat}	Quantidade de sítios por unidade de massa de catalisador	$kgmol/kg$
F	Função objetivo	
f	Vetor das derivadas	
f_c	Fração de polímero cristalino	
Fi	Vazão mássica de alimentação do componente j	kg/s
F_{pi}	Fração molar do monômero i no copolímero	
H_2	Hidrogênio	
k_{ri}^k	Constante cinética da reação r no sítio k com grupo terminal i	
MI	<i>Melt index</i>	$g/10\ min$
M_j	Massa molar componente j	$kg/kgmol$
M_n	Massa molar média numérica	$kg/kgmol$

M_w	Massa molar média mássica	$kg/kgmol$
N_c	Número de componentes	
n_{ja}	Número de mols da espécie j na fase amorfa	$kgmol$
n_{jl}	Número de mols da espécie j na fase líquida	$kgmol$
n_{jR}	Número de mols da espécie j no reator	$kgmol$
N_m	Número de monômeros	
N_s	Número de sítios ativos	
P_0^k	Sítio k vazio	
$P_{n,m}^k$	Polímero vivo produzido no sítio k com n unidades de M_1 e m de M_2 terminado em M_1	
Q_0	Vazão volumétrica da saída do reator	m^3/s
Q_f	Vazão de alimentação do reator	m^3/s
QG	Calor gerado pela reação	kJ/s
QR	Calor retirado pelo sistema	kJ/s
$Q_{n,m}^k$	Polímero vivo produzido no sítio k com n unidades de M_1 e m de M_2 terminado em M_2	
Q_w	Vazão volumétrica da água de resfriamento	m^3/s
R_j	Taxa de reação do componente j	$kgmol/s/m^3$
R_{pol}	Taxa de polimerização	$kgmol/s/m^3$
t	Tempo	s
T	Temperatura reator	K
T_f	Temperatura de alimentação dos reagentes	K
T_w	Temperatura da camisa	K
T_{wf}	Temperatura de alimentação da água de resfriamento	K
U	Coeficiente global de troca térmica	$kJ/m^2/K/s$
$\underline{u}(t)$	Vetor das variáveis manipuladas	
u_{max}	Valor máximo das variáveis manipuladas	
u_{min}	Valor mínimo das variáveis manipuladas	
V_a	Volume da fase amorfa com monômeros sorvidos	m^3
V_c	Volume de polímero cristalino	m^3
V_l	Volume da fase líquida	m^3
V_{la}	Volume da fase líquida na fase polimérica amorfa	m^3
V_{ps}	Volume de polímero seco	m^3

V_R	Volume do reator	m^3
V_w	Volume da camisa	m^3
w_{jf}	Fração mássica da espécie j na alimentação	
w_{P0}	Fração mássica de polímero na saída	
w_{PR}	Fração mássica de polímero no reator	
w_{Ti}	Fração mássica de Ti no catalisador	
X	Veneno	
$\underline{x}(t)$	Vetor das variáveis de estado	
$\dot{\underline{x}}(t)$	Vetor das variáveis de estado	
x_{max}	Valor máximo das variáveis de estado	
x_{min}	Valor mínimo das variáveis de estado	
x_{Ti}	Fração molar Ti ativo	
Z_p	Índice de polidispersidade	

Letras gregas

γ_j	Constante de partição entre fase líquida e fase polimérica amorfa	
ΔH	Entalpia de polimerização	kJ/kgmol
η	Fator de não idealidade para a fase líquida	
λ_{M1}	Momento do polímero vivo terminado em M_1	
λ_{M2}	Momento do polímero vivo terminado em M_2	
μ	Momento do polímero <i>bulk</i>	
ξ	Fator de não idealidade para a fase sólida	
ρ_0	Densidade da saída do reator	kg/m^3
ρ_f	Densidade da alimentação	kg/m^3
ρ_j	Densidade do componente j	kg/m^3
ρ_P	Densidade do polímero	kg/m^3
ρ_R	Densidade da mistura no reator	kg/m^3
ρ_w	Densidade da água de resfriamento	kg/m^3
Φ_{ij}	Função utilizada na parametrização	
Φ_p	Fração volumétrica de polímero	
χ	Fator de inchamento	

LISTA DE ABREVIATURAS

DTR	Distribuição dos tempos de residência
HDPE	Polietileno de alta densidade
HIPS	Poliestireno de alto impacto
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MFR	<i>Melt Flow Ratio</i>
<i>MI</i>	<i>Melt Index</i> ou índice de fluidez
MIDO	Otimização dinâmica mista inteira
MILP	Programação mista inteira linear
MINLP	Programação mista inteira não linear
NLP	Programação não-linear
PCA	Análise dos Componentes Principais
PLS	Projeção para Estruturas Latentes
SQP	<i>Sequential Quadratic Programming</i> ou Programação Quadrática Sequencial
VLDPE	Polietileno de densidade muito baixa

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS	16
SUMÁRIO	17
1 INTRODUÇÃO	22
1.1 Posicionamento sobre o assunto	22
1.2 Objetivos	26
1.2.1 Objetivos específicos.....	27
1.3 Organização	27
2 TRANSIÇÃO DE <i>GRADES</i> POLIMÉRICOS	29
2.1 Evolução da Pesquisa.....	29
2.2 Técnicas de Otimização	34
2.3 Produção Industrial	37
2.3.1 Solução.....	39
2.3.2 Slurry (lama)	39
2.3.3 Bulk (massa).....	40
2.3.4 Fase gasosa	41
2.3.5 Exemplos de processos otimizados.....	41
2.4 Variáveis de Qualidade	44
2.4.1 Propriedades cumulativas e instantâneas	46

3	MODELAGEM DE PROCESSOS POLIMÉRICOS	47
3.1	Microescala	48
3.1.1	Catalisadores e estereoquímica	48
3.1.2	Cinética da polimerização.....	55
3.2	Mesoescala	58
3.2.1	Equilíbrio gás-líquido	59
3.2.2	Equilíbrio gás-sólido	60
3.2.3	Equilíbrio sólido-líquido.....	61
3.2.4	Modelo multigranular	62
3.3	Macroescala.....	63
4	MODELO.....	66
4.1	Descrição do Processo	66
4.2	Microescala: Modelo Cinético	68
4.3	Mesoescala: Modelo de Equilíbrio	71
4.3.1	Concentração na fase amorfa.....	72
4.4	Macroescala: Modelo do Processo	73
4.4.1	Reator não ideal	74
4.4.2	Balanço para cada espécie j.....	75
4.4.3	Vazão volumétrica da saída	76
4.4.4	Balanço de energia.....	77
4.5	Propriedades.....	78
5	SIMULAÇÃO	80
5.1	Metodologia.....	80
5.2	Resultados e Discussão.....	81
5.2.1	Homopolimerização de propeno com um tipo de sítio	81
5.2.2	Homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio.....	89

5.2.3	Copolimerização de propeno (M_1) com eteno (M_2) com dois tipos de sítio	92
5.3	Influência das Entradas do Processo	94
5.3.1	Vazão de propileno e de catalisador.....	95
5.3.2	Concentração hidrogênio.....	97
5.3.3	Vazão de comonômero.....	98
6	OTIMIZAÇÃO	100
6.1	Metodologia.....	100
6.2	Formulação do problema	101
6.2.1	Função objetivo	104
6.2.2	Variáveis de decisão.....	106
6.2.3	Restrições.....	106
6.3	Resultados e Discussão.....	106
6.3.1	Homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio.....	108
6.3.2	Copolimerização de propeno (M_1) com eteno (M_2) com dois tipos de sítio	124
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	133
7.1	Conclusões	133
7.2	Recomendações	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
	APÊNDICE A - TAXAS DAS REAÇÕES	142
	Hidrogênio	142
	Donor	142
	Cocatalisador.....	142
	Veneno	142
	Sítios Vazios	143
	Sítios Potenciais	143

Sítios Mortos.....	143
Monômero M_1	143
Monômero M_2	144
Polímero vivo terminado em M_1	144
Polímero vivo terminado em M_2	145
Polímero morto	146
APÊNDICE B - MOMENTO DO POLÍMERO VIVO E <i>BULK</i>	147
Momento do Polímero Vivo Terminado em M_1	147
Ordem zero	147
Ordem um	148
Ordem dois.....	151
Momento do Polímero Vivo Terminado em M_2	154
Ordem zero	154
Ordem um	155
Ordem dois.....	157
Momento do Polímero Bulk.....	160
Ordem zero	160
Ordem um	161
Ordem dois.....	161
APÊNDICE C – CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES NA FASE	
AMORFA	163
APÊNDICE D - DADOS DA SIMULAÇÃO	166
Densidade dos componentes	166
Densidade copolímero propeno-eteno.....	166
Calor específico dos componentes.....	167
Parâmetros cinéticos	168
Dados operacionais	170

APÊNDICE E – PROPRIEDADES DO POLÍMERO.....	171
Grau de polimerização médio numérico <i>bulk</i> (<i>DPN</i>) e instantâneo (<i>LDPN</i>);.....	171
Polímero bulk	171
Instantâneo	172
Grau de polimerização médio mássico <i>bulk</i> (<i>DPW</i>).....	172
Polímero bulk	172
Polidispersidade (<i>Zp</i>).....	172
Composição média do polímero <i>bulk</i> (<i>FPI</i>) e instantânea (<i>LFPI</i>);	172
Polímero bulk	173
Instantânea	173
Massa molar média numérica <i>bulk</i> (<i>MN</i>) e instantânea (<i>LMN</i>).....	173
Polímero bulk	173
Instantânea	173
Massa molar média mássica <i>bulk</i> (<i>MW</i>) e instantânea (<i>LMw</i>);.....	174
Polímero bulk	174
Instantânea	174
APÊNDICE F – CURVA DE CALOR GERADO E CALOR RETIRADO	
.....	175

1 INTRODUÇÃO

1.1 Posicionamento sobre o assunto

Cerca de 200 milhões de toneladas de polímeros sintéticos são produzidas mundialmente e, aproximadamente metade desse total corresponde às poliolefinas (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007). As poliolefinas são os plásticos mais usados hoje em dia devido a seu baixo custo de produção, baixo impacto ambiental e vasta gama de aplicações, como por exemplo em embalagens, construção civil e transportes (TOULLOUPIDIS et al., 2011).

O polietileno e o polipropileno correspondem a 60 e 40% da produção de poliolefinas, respectivamente (TOULLOUPIDIS et al., 2011).

Dentre os polietilenos, tem-se o polietileno de alta densidade, HDPE, o de baixa densidade, LDPE e o linear de baixa densidade, LLDPE, sendo que este último pode ser agrupado junto com o polietileno de densidade muito baixa, o VLDPE. A principal diferença entre esses materiais é a estrutura de suas cadeias (Figura 1), fazendo com que cada um deles possua diferentes propriedades e aplicações.

Figura 1 – Estruturas das cadeias dos produtos de polietileno.

Fonte: Soares; McKenna e Cheng (2007)

A densidade do polietileno diminui com o aumento de ramificações, sendo assim, conforme a Figura 1, o HDPE (alta densidade) é o menos ramificado e o LDPE (baixa densidade) é o mais ramificado.

O LDPE é o único que possui ramificações longas e curtas e isso se deve ao mecanismo de sua polimerização que é via radicais livres. As ramificações longas são formadas por reações de transferência de cadeia para polímero e as curtas, através de reações de *back-biting* (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

As ramificações também podem ser feitas através da copolimerização de etileno com α -olefinas (propileno, 1-buteno, 1-hexeno), produzindo o HDPE e o LLDPE. Eles são produzidos via polimerização de coordenação com o uso de catalisadores.

O HDPE possui baixa incorporação de comonômero em suas cadeias, abaixo de 1% geralmente (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007); já o LLDPE possui maiores frações de comonômero incorporado e isso se reflete na quantidade de ramificações observadas em suas cadeias.

A copolimerização é o nome dado ao mecanismo de polimerização no qual há a presença de dois tipos de monômeros diferentes; quando há apenas um monômero, utiliza-se o termo homopolimerização; e, para três monômeros, terpolimerização.

Ainda dentro da classificação dos copolímeros há os randômicos, nos quais as unidades monoméricas não seguem uma sequência definida; os alternados, nos quais os monômeros estão dispostos de modo alternado; e os em blocos, nos quais se alternam sequências iguais de monômeros, ao invés de uma unidade de monômeros de cada tipo.

No caso do polipropileno, dada a assimetria do monômero que o constitui, existem diferentes configurações espaciais possíveis para as cadeias poliméricas, formando o polipropileno isotático, sindiotático e atático, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Configurações estereoquímicas do polipropileno (a) isotático; (b) sindiotático; (c) atático.

Fonte: Soares; McKenna e Cheng (2007)

Essa diversidade de isômeros configuracionais está relacionada à orientação na qual o monômero é inserido na cadeia durante a polimerização. A sequência característica das configurações é chamada de taticidade.

O polipropileno possui três tipos de resinas comerciais: o polipropileno isotático, o copolímero randômico e o copolímero de alto impacto (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

O polipropileno isotático predomina no mercado, pois pode ser facilmente produzido com os catalisadores disponíveis. O sindiotático também pode ser produzido com os catalisadores existentes, porém ainda não possui aplicação comercial e o atático é amorfo e possui pouco valor comercial (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

O copolímero randômico de propileno-etileno é produzido para aplicações que requerem baixa cristalinidade e ponto de fusão. Ele apresenta alta resistência ao impacto, flexibilidade e transparência (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Os copolímeros de alto impacto são feitos com pelo menos dois reatores. O primeiro reator produz o polímero isotático e o segundo produz um copolímero amorfo de propileno-etileno. Eles são então dispersos entre si fazendo com que o polímero final apresente propriedades interessantes de resistência ao impacto (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

A previsão de crescimento do mercado global de poliolefinas para os próximos dez anos é de 4,5-4,8% ao ano (PLATTS MCGRAW HILL FINANCIAL, 2014). Somada à demanda crescente, tem-se a necessidade de diversificação dos produtos mantendo altos padrões de qualidade.

Esse fato faz com que a indústria tenha que se flexibilizar para produzir diferentes tipos de materiais poliméricos e se tornar mais dinâmica. Para tanto são realizadas as transições de *grades*, um processo que permite produzir polímeros de diferentes características, para diferentes aplicações dentro de um mesmo reator.

Um *grade* pode ser definido como um polímero com um conjunto de características e especificações (TOUSAIN; BOSGRA, 2002), ou seja, polímeros de diferentes *grades* possuem a mesma composição química, porém diferentes especificações e, conseqüentemente, diferentes propriedades reológicas e mecânicas.

Takeda e Ray (1999) definem a transição de *grade* como “uma operação na qual um *grade* polimérico é trocado por outro em um processo de polimerização” (tradução nossa). Para Flores-Tlacuahuac e Biegler (2005), a transição é “a aplicação de um conjunto de regras heurísticas, baseadas principalmente na experiência da planta, para produzir um novo produto” (tradução nossa).

As variáveis de qualidade de interesse durante a transição são a fração de comonômero (no caso de uma copolimerização) e a massa molar média. No entanto, a obtenção desses valores ao longo do processo não é trivial (HAMIELEC; TOBITA, 1992), fazendo com que na prática o *Melt Index* (*MI*) e a densidade (ρ) do polímero sejam utilizados como aproximações para a massa molar média e fração de comonômero, respectivamente.

O *MI* está associado às propriedades reológicas do polímero e ρ , às propriedades mecânicas. A densidade de um polímero é função de seu grau de cristalinidade. Polímeros com alta densidade e, conseqüentemente, alto grau de cristalinidade são materiais fortes e resistentes (LO; RAY, 2006).

Transitar de um *grade* para outro significa, então, mudar de uma combinação massa molar e fração de comonômero para outra.

De acordo com Chatzidoukas et al. (2003a), plantas de poliolefinas chegam a produzir de 30 a 40 *grades* poliméricos, daí a importância de estudos mais detalhados nessa área. A frequência e magnitude das trocas de *grades* são determinadas tanto pelos preços como pela demanda do mercado.

No entanto, por mais que as transições sejam capazes de flexibilizar a produção, elas geram grande quantidade de produtos fora da especificação, tendo em vista os longos tempos de residência - ordem de 10^5 s, cerca de 28h, de acordo com Lee; Hant e Chang (1997) e Chatzidoukas et al (2003b) - e, conseqüentemente, longos tempos de transição.

Além disso, mudanças drásticas (*overshoots* e/ou *undershoots*) nas condições operacionais para agilizar as transições acabam por deteriorar a qualidade do produto final e colocar em risco a segurança da planta (LEE; HANT; CHANG, 1997; TAKEDA; RAY, 1999). O polímero fora da especificação gerado durante as transições é vendido a preços menores no mercado ou é rejeitado, resultando em perdas financeiras (DEBLING et al., 1994).

O principal *trade-off* a ser analisado durante as transições de *grades* é que ou se reduz a quantidade de polímero fora da especificação ou se diminui o tempo da transição.

Segundo McAuley e MacGregor (1992), para definir o ponto de operação considerando o *trade-off* tempo *versus* polímero fora das especificações é preciso levar em consideração o cenário econômico. Em períodos de alta demanda é mais vantajoso minimizar o tempo da transição, mesmo produzindo maior quantidade de polímero fora de especificação; e em períodos de baixa demanda é preferível produzir menor quantidade de polímero fora da especificação ao custo de tempos de transição maiores.

Cada transição de *grade* geralmente requer mudanças simultâneas em diferentes variáveis de entrada do processo para alcançar a especificação desejada e, conforme Takeda e Ray (1999), a dinâmica de cada entrada é complicada para a transição ser realizada sem um sistema de controle.

Estratégias para as trocas podem ser baseadas na experiência dos operadores, porém mesmo os mais experientes possuem dificuldade nesse tipo de operação dado seu caráter multivariável e não linear (TAKEDA; RAY, 1999).

Há ainda que se considerar a pressão do mercado, que torna necessária a operação do processo o mais próximo possível de suas condições limite de projeto para que se possam atender todas as demandas (FLORES-TLACUAHUAC; BIEGLER, 2005).

Desta forma, percebe-se que há espaço para otimização e controle desses processos buscando encontrar um compromisso entre o tempo da transição e a quantidade de produto fora de especificação, respeitando as restrições tanto com relação à segurança da planta quanto com relação à qualidade do polímero produzido.

1.2 Objetivos

O objetivo desse trabalho foi estudar e otimizar a transição de *grades* poliméricos em um reator *loop*, para a produção de polipropileno pela via catalítica, a partir de um modelo matemático fenomenológico descrito na literatura por Reginato (2001).

1.2.1 Objetivos específicos

- Simular o modelo em malha aberta e interpretar os resultados;
- Determinar variáveis do processo que interferem nas transições entre *grades*;
- Determinar trajetórias ótimas das variáveis de entrada no sistema para minimizar o tempo ou a quantidade de polímero fora da especificação respeitando as restrições tanto com relação à segurança da planta quanto com relação à qualidade do polímero produzido.

1.3 Organização

Este trabalho está organizado em sete capítulos, sendo divididos da seguinte maneira:

No presente capítulo, consta a introdução ao tema, com o posicionamento do assunto estudado, objetivos, justificativa da escolha e utilidade dos resultados obtidos.

No capítulo 2 foram apresentados os fundamentos teóricos que serviram de base ao trabalho proposto: a evolução histórica da pesquisa sobre a transição de *grades*, as técnicas de otimização já empregadas para este problema, os exemplos de produção industriais das poliolefinas e as variáveis de qualidade de interesse a serem observadas.

No capítulo 3 foi apresentada a revisão sobre a modelagem dos processos poliméricos sob os enfoques da macro, meso e microescala. E em seguida, no capítulo 4, o modelo do processo escolhido foi apresentado com o equacionamento dos balanços de massa e energia e uma análise crítica das hipóteses adotadas.

No capítulo 5 foi feita a simulação do modelo separada em três casos de estudo e junto de uma análise das principais variáveis de interesse para as trocas de *grades*.

No capítulo 6, o problema foi estruturado como um problema de otimização. Dessa forma, pode-se fazer a otimização do problema e discutir os resultados em estudos de caso.

Por fim, no capítulo 7 foram apresentadas as conclusões e as sugestões de continuidade.

Nos apêndices constam o desenvolvimento matemático das taxas das reações, dos momentos das distribuições; expressões para o cálculo das propriedades do polímero e parâmetros de entrada do modelo.

2 TRANSIÇÃO DE *GRADES* POLIMÉRICOS

2.1 Evolução da Pesquisa

Os primeiros estudos sobre transição de *grades* poliméricos começaram a surgir na década de 80 e, até então, havia poucos trabalhos sobre esse assunto na literatura. Sinclair¹ apud McAuley e MacGregor (1992) foi um dos primeiros a pontuar alguns aspectos práticos da transição de *grades*, porém não realizou um estudo sistemático sobre o tema.

Alguns dos aspectos listados por Sinclair¹ apud Debling et al. (1994) foram os seguintes: geralmente há uma redução na produção da planta durante a transição para garantir a segurança da operação, evitando descontrole da temperatura e pressão do reator; enquanto o reator produz outros *grades*, é necessário manter um estoque dos outros produtos para garantir o fornecimento e isso acarreta em custos de inventário; polímeros fora da especificação são vendidos a um preço menor do que o dentro da especificação. Todos os pontos levantados nesse trabalho giram em torno de como a transição interfere na produtividade, segurança e no custo da operação.

Cozewith² apud Chatzidoukas et al. (2003a) estudou os efeitos de variações em grau nas taxas de alimentação de monômero e de agentes de transferência de cadeia nas variáveis de qualidade de poliolefinas. Um importante resultado foi que o tempo para um reator do tipo CSTR atingir o estado estacionário era substancialmente maior após uma transição de *grade* do que após o início da operação (*start-up*) do reator.

Esse fato ocorre devido à presença de polímero do *grade* anterior acumulado no reator durante a transição, o que torna lenta a dinâmica das variáveis de qualidade do polímero. A mistura do polímero “antigo” com o “novo”, produzidos em diferentes condições, altera tanto a distribuição de massas molares quanto a de composição do copolímero (MCAULEY; MACGREGOR, 1992).

¹ SINCLAIR, K. B. Grade Change Flexibility - Defined, Determined, Compared. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYOLEFINS, 5., 1987, Houston, Texas. **Anais**. 1987.

² COZEWITH, C. Transient response of continuous-flow stirred-tank polymerization reactors. **AIChE Journal**, v. 34, n. 2, p. 272–282, 1988.

Apesar dessa observação, na prática, parar o processo toda vez que for iniciada a produção de um novo polímero se mostra menos viável economicamente do que transitar entre os *grades* ao longo de uma mesma operação (CHATZIDOUKAS et al., 2003a).

Como uma primeira aproximação para otimizar esse processo, foram realizadas simulações das transições de *grades* utilizando modelos cinéticos. Trabalhos envolvendo esse tipo de simulação incluem Ramanathan e Ray³ apud Takeda e Ray (1999) que simularam transições de *grade* não ótimas para dois reatores de leito fluidizado. A partir das simulações Ramanathan e Ray³ apud McAuley e MacGregor (1992) determinaram variáveis importantes para se conseguir transições mais rápidas, como a vazão de catalisador e de hidrogênio. Dessa forma, diferentes estratégias podiam ser testadas de maneira relativamente simples e rápida. Além disso, as restrições operacionais eram avaliadas e a quantidade de produto fora de especificação determinada.

Nessa mesma linha tem-se o trabalho de Debling et al. (1994), no qual foram simulados e comparados alguns dos processos de produção de poliolefinas pela via catalítica. Foram também determinados os efeitos das principais variáveis do processo nas transições, como mostra a Tabela 1.

Nesta tabela, foram listadas como principais variáveis para controlar as propriedades do polímero (massa molar e fração de comonômero) as concentrações de comonômero e de hidrogênio, e para controlar a taxa da reação, a vazão de catalisador, temperatura, pressão e concentração de monômero no reator.

Tabela 1 – Efeito das variáveis do processo na transição de *grades* (DEBLING et al., 1994).

Propriedades do produto	Taxa da reação
Concentração de comonômero	Vazão de catalisador
Concentração de hidrogênio	Temperatura
	Pressão
	Concentração de monômero

³ RAMANATHAN, S.; RAY, W. R. The dynamic behavior of polymerization process flowsheets. In: ENG. FOUNDATION CONF. ON POLYMER REACTION ENGINEERING, 1991, Santa Barbara, CA. **Anais**. 1991.

Na interpretação dessa tabela, as variáveis listadas em cada coluna são as que possuem o maior impacto tanto nas propriedades do produto quanto na taxa da reação, porém isso não significa que tais variáveis afetam exclusivamente as propriedades ou a produtividade, pode haver um impacto secundário, porém menos significativo.

Debling et al. (1994) utilizaram um pacote de simulação para reações de polimerização chamado POLYRED, desenvolvido na Universidade de Wisconsin-Madison.

No entanto, como apontam Takeda e Ray (1999), utilizar métodos de simulação como forma de desenvolver estratégias para transitar entre os *grades* nada mais é do que se basear na tentativa e erro, chegando a resultados sub-ótimos. Assim, surgiram trabalhos mais sistematizados sobre o assunto, interpretando a transição de *grades* como um problema de otimização dinâmica.

McAuley e MacGregor (1992) otimizaram a transição de *grades* em um reator de leito fluidizado para copolimerizar polietileno a partir de etileno e de α -olefinas. Eles possuíam 3 *grades* de polietileno para produzir e definiram quais seriam as sequências de transições entre esses *grades*.

Cada *grade* nesse trabalho estava associado a um par *Melt Index (MI)* - densidade (ρ) e o objetivo principal era determinar trajetórias ótimas para as entradas do sistema. As entradas manipuladas foram definidas *a priori* com base nos trabalhos já publicados e foram as seguintes: vazão de comonomero, hidrogênio e catalisador; temperatura do reator; altura do leito; e vazão de ar de saída. Para determinar as propriedades do polímero foram utilizadas correlações empíricas.

McAuley e MacGregor (1992) fizeram diferentes formulações do problema de otimização, testando diferentes conjuntos de variáveis manipuladas; alterando pesos na função objetivo; restringindo *overshoots* no processo através de penalizações na função objetivo; mudando limites máximos e mínimos das restrições das variáveis manipuladas; fazendo um amplo estudo do processo em malha aberta.

Uma crítica a esse trabalho, que os próprios autores apontam, é que apenas o *MI* e ρ não são suficientes para caracterizar completamente o polímero produzido. Isso ocorre porque o modelo não previa que as propriedades de um polímero produzido durante uma transição com determinado *MI* e ρ podiam diferir de um

polímero produzido no estado estacionário com os mesmos MI e ρ (MCAULEY; MACGREGOR, 1992).

Buscando contornar esse fato, Takeda e Ray (1999) fazem uma modelagem mais complexa dos modelos cinéticos para calcular as propriedades dos polímeros. No trabalho apresentado por eles, também é estudada a produção de polietileno, porém com uma distribuição de massa molar bimodal, a partir de etileno e hexeno utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta.

Cada *grade* era caracterizado por um estado-estacionário, totalizando três *grades*. As sequências das transições também eram predefinidas pelos autores. Utilizando balanços das espécies, eles desenvolveram um modelo transiente que permitia calcular as propriedades (massa molar média, polidispersidade e densidade, valores instantâneos e acumulados) dos polímeros durante as transições.

Takeda e Ray (1999) também utilizaram o POLYRED como simulador da dinâmica do processo. Para realizar as otimizações eles acoplaram o simulador a um algoritmo de otimização e assim puderam obter os perfis das variáveis manipuladas e controladas para a transição ótima de *grades*.

As variáveis controladas foram as variáveis de qualidade do polímero e as manipuladas variavam de acordo com a transição de *grade*: para as transições denotadas pelos autores de “fáceis” havia um conjunto menor de manipuladas; já para as “difíceis”, havia um conjunto maior.

Por transições “fáceis” entendiam-se aquelas em que a maioria das vazões no estado-estacionário permanecia constante antes e depois da transição, já nas “difíceis” isso não ocorria e, por isso, os autores adicionavam mais variáveis manipuladas ao conjunto inicial.

Reginato et al. (2002) realizaram um estudo para melhorar o controle qualidade de polipropileno com distribuição de massas molares bimodal produzido a partir do processo *Spheripol*, composto por dois reatores *loop* em série. Foram controladas a razão de produção entre os dois reatores, chamada de *split*, o MI e ρ de ambos os reatores, e a produção total, manipulando as vazões de alimentação de catalisador, monômeros e as concentrações de hidrogênio na alimentação de ambos os reatores. Reginato et al. (2002) utilizaram um controlador preditivo não linear

(NLMPC) e um modelo fenomenológico para o processo de Reginato (2001) e com isso foi possível obter melhor controle da qualidade do produto.

Contrariando essa nova forma de solucionar o problema com base em modelos mecanísticos do processo, os quais nem sempre estão disponíveis ou são de fácil implementação, Duchesne; Kourtit e MacGregor (2003) buscaram outras estratégias para realizar as transições. O método desenvolvido por eles utilizava dados de transições bem e mal sucedidas - baseadas na qualidade do polímero, quantidade fora da especificação e tempo de transição -, analisando se problemas que acarretavam em baixo desempenho eram observados na transição atual, de maneira que o operador poderia intervir no processo antes do problema ocorrer. Técnicas de projeção multivariáveis, como Análise dos Componentes Principais (PCA) e Projeção para Estruturas Latentes (PLS) foram utilizadas.

Esse estudo possui o ponto positivo de poder ser implementado *on-line*, porém necessita de dados que nem sempre estão disponíveis em base de dados confiáveis.

Como a maioria dos trabalhos se limitava somente ao estudo da unidade da planta relacionada à reação, Yi et al. (2003) propuseram uma estratégia de transição de *grades* abrangendo também os processos de separação, tais como secagem e peletização. Eles conseguiram mostrar que o tempo de transição utilizando apenas o modelo do reator era maior que utilizando o modelo da planta inteira.

A planta estudada era de polietileno de alta densidade (HDPE) produzido em lama. A lama é uma forma de classificar o processo de produção com respeito ao meio reacional no qual a polimerização ocorre, tal meio é intermediário no processo e possui propriedades (por exemplo, *MI* e ρ) diferentes das do produto final, o polímero peletizado.

Desta forma após a transição, tanto o produto intermediário quanto o final deviam respeitar as respectivas especificações. Para isso, o problema foi resolvido utilizando otimização dinâmica, adicionando na função objetivo as propriedades da lama e dos *pellets*.

Chatzidoukas et al. (2003a) fizeram um estudo mais detalhado sobre a escolha das variáveis que mais afetavam as propriedades do polímero. Eles otimizaram a reação de copolimerização entre etileno e buteno em um reator de leito fluidizado com catalisador Ziegler-Natta e determinaram tanto a melhor configuração

de controle em malha fechada, quanto as trajetórias ótimas para as variáveis manipuladas. Tais otimizações foram feitas simultaneamente com o auxílio da programação dinâmica mista-inteira.

O modelo do reator utilizado por Chatzidoukas et al. (2003a) foi obtido através de balanços de massa e energia e as propriedades de interesse para o polímero, ou seja, massa molar média numérica e mássica, polidispersidade e composição de copolímero, foram calculadas com base no método dos momentos.

Chatzidoukas et al. (2003b) utilizaram a otimização dinâmica mista-inteira para obter a sequência ótima de *grades* a serem produzidos. Até então, todos os trabalhos publicados já vinham com uma sequência predeterminada de *grades* que deveriam ser produzidos ao longo do tempo.

Com esse trabalho tem-se a possibilidade de fazer o controle, a operação e o planejamento do processo simultaneamente. O modelo cinético utilizado foi o mesmo do apresentado em Chatzidoukas et al. (2003a).

A ideia de utilizar variáveis inteiras e contínuas em processos de trocas de *grades* gerou diversos trabalhos, como Nystrom et al.(2005), Flores-Tlacuahuac e Grossmann (2006), Flores-Tlacuahuac e Biegler (2008), Alfares (2009), entre outros mais recentes.

Em um trabalho recentemente publicado, Asua (2015) estuda transições de *grades* para polímeros produzidos via polimerização em emulsão, os quais também estão sobre pressão para redução de custos e precisam se tornar cada vez mais competitivos e com isso vem a necessidade de transições de *grades*.

2.2 Técnicas de Otimização

Os balanços presentes nos modelos utilizados para representar as transições de *grades* são dinâmicos, já que a transição representa uma variação dos estados do sistema. Dessa forma, ao realizar a otimização do processo de transição, tem-se um problema de otimização dinâmica, também chamado de problema de controle ótimo.

Os problemas de otimização que utilizam modelos no estado estacionário, com exceção dos reatores tubulares, possuem como restrições equações algébricas

e, no caso de processos poliméricos, essas restrições são em sua maioria não lineares, caracterizando assim problemas NLP (*nonlinear programming*).

Já os problemas de otimização dinâmica possuem também como restrições de igualdade equações diferenciais e também algébrico-diferenciais, o que dificulta expressivamente a resolução dos problemas (MCAULEY; MACGREGOR, 1992), não sendo possível empregar de maneira direta os métodos de otimização já desenvolvidos na literatura para os problemas estacionários, apenas através de manipulações matemáticas.

O resultado da otimização dinâmica é a trajetória ótima das variáveis de entrada durante a transição, as quais são função do tempo. Tal trajetória deve ser aquela que minimiza a função objetivo, um índice de desempenho escalar definido em função do tempo de transição, das especificações de qualidade e da quantidade de polímero fora de especificação, respeitando as restrições impostas.

As técnicas numéricas de solução desse tipo de problema são divididas em três categorias básicas: métodos baseados em cálculo variacional; métodos sequenciais não lineares; e métodos de programação não linear simultâneos.

Os métodos baseados em cálculo variacional exigem grande esforço computacional na busca da solução ótima, por isso são geralmente aplicados a problemas pequenos, mas isso não significa que não possam ser aplicados em problemas maiores.

Métodos sequenciais são baseados na parametrização das variáveis manipuladas em elementos finitos, podendo ser utilizados polinômios, rampas ou funções constantes. Havendo a parametrização, o problema de controle ótimo pode ser resolvido como um problema NLP utilizando os algoritmos já conhecidos para resolver esse tipo de formulação (MCAULEY; MACGREGOR, 1992) sendo que o conjunto de equações diferenciais do modelo fica embutido e necessita ser resolvido a cada iteração da otimização.

Com a parametrização deixa-se de lidar com um problema de dimensão infinita para resolver um problema de dimensão finita. As variáveis manipuladas deixam de ser função do tempo e passam a ser função dos parâmetros utilizados na parametrização, sendo estes últimos as novas variáveis de decisão do problema (TAKEDA; RAY, 1999).

McAuley e MacGregor (1992) utilizam-se do método sequencial para solucionar a otimização dinâmica proposta no trabalho deles. Eles aproximam o perfil das variáveis manipuladas por rampas, como pode ser visto na Figura 3.

A escolha das rampas foi feita porque elas podem aproximar diferentes funções com poucas variáveis de decisão. Caso a escolha da função para a parametrização não for bem feita, pode ocorrer da solução encontrada não ser necessariamente a ótima (MCAULEY; MACGREGOR, 1992; TAKEDA; RAY, 1999).

Figura 3 – Parametrização das variáveis manipuladas com rampas.

Fonte: McAuley e MacGregor (1992) (tradução nossa)

Takeda e Ray (1999) também utilizaram a abordagem sequencial para resolver a otimização dinâmica e a acoplaram ao simulador POLYRED para obter a solução do problema. No caso, a parametrização foi feita com funções constantes. O tempo foi dividido em vários intervalos e em cada intervalo a entrada do processo foi mantida constante. Cada variável manipulada tinha sua dinâmica característica, fazendo com que existisse um número de intervalos diferente para cada parametrização.

Além disso, o tamanho dos intervalos também pode variar, já que no início da transição mais ações de controle são necessárias e no final o processo já está próximo da estabilidade e não precisa de intervenções frequentes.

Nos métodos de programação não linear simultâneos não só as variáveis manipuladas são discretizadas, como também as variáveis de estado, transformando assim o conjunto de equações diferenciais em equações algébricas que podem ser resolvidas com os algoritmos NLP. No entanto, neste método os problemas NLP gerados são maiores que os do método sequencial, já que, neste

caso, o conjunto de variáveis de otimização passa a ser composto pelas ações de controle acrescido das variáveis de estado do sistema.

Flores-Tlacuahuac; Biegler e Saldívar-Guerra (2005) realizaram a programação não linear simultânea durante a transição de *grades* em reatores de poliestireno de alto impacto (HIPS). Os pontos operacionais estudados eram instáveis, de difícil operabilidade devido a severas não linearidades. A escolha desses pontos se justificava pelo fato de que eles queriam mostrar que nem sempre tais regiões instáveis são piores sob o enfoque econômico e também porque existem situações nas quais não é possível evitar a operação em um ponto instável.

Se, além das variáveis contínuas também existirem variáveis discretas, tem-se um problema de otimização dinâmica misto-inteiro (MIDO). Através desse tipo de modelagem é possível realizar simultaneamente o planejamento (*scheduling*) e controle do processo.

Chatzidoukas et al. (2003a) e Chatzidoukas et al. (2003b) utilizaram técnicas de decomposição para resolver o problema MIDO. O problema foi decomposto em dois subproblemas, chamados de *Primal* e *Master*.

O problema *Master* é resolvido utilizando a programação mista inteira linear (MILP), provendo um limite inferior para a solução final; e o *Primal* fornece o limite superior. O problema é então resolvido de forma iterativa até que haja convergência entre os limites inferior e superior. Essa técnica é válida apenas para problemas convexos.

Flores-Tlacuahuac e Grossmann (2006) também propuseram a resolução de um problema dinâmico com variáveis discretas (MIDO) transformando-o em um problema de otimização mista inteira não linear (MINLP) utilizando a programação simultânea e este problema foi resolvido aplicando um algoritmo que utilizava técnicas *branch and bound*.

2.3 Produção Industrial

A produção de poliolefinas é considerada uma das mais sofisticadas, versáteis e únicas dentre os processos de produção de polímeros (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007; TOULOUPIDIS et al., 2011).

Um dos principais motivos para isso é que as poliolefinas podem ser produzidas tanto em autoclaves agitadas, reatores tubulares, leitos fluidizados, entre outras configurações, sendo que as polimerizações podem ocorrer em solução, em massa, em lama (*slurry*) com um diluente inerte ou em fase gasosa.

Touloupidis (2014) apresenta uma esquematização dos processos de produção de poliolefinas de uma forma geral, resumida na Figura 4.

De maneira geral os processos são divididos em alta e baixa pressão dependendo do mecanismo que a polimerização segue. No mecanismo de radicais livres utiliza-se alta pressão e nos catalíticos utiliza-se baixa pressão.

De acordo com McAuley (1991), até 1950 o polietileno era produzido exclusivamente via radicais livres, sob alta pressão e temperatura, porém o desenvolvimento de novos catalisadores tornou possível operar o processo em condições moderadas.

Figura 4 – Processos de produção de poliolefinas.

Fonte: Touloupidis (2014) (tradução nossa)

Durante a década de 50, houve a descoberta de três diferentes catalisadores que permitiam a produção de polietileno com estrutura linear sob condições operacionais mais brandas (TOULOUPIDIS, 2010).

No entanto, para o caso do LDPE, que possui a estrutura das ramificações diferente dos produzidos através da via catalítica, ainda é necessário utilizar alta pressão e temperatura.

Os processos sob baixa pressão envolvendo catalisadores podem ser feitos tanto em solução, em lama ou em fase gasosa.

2.3.1 Solução

Os processos catalíticos em solução podem envolver reatores tubulares, autoclaves e tanques agitados (podendo, nos dois últimos casos utilizar mais de um reator em série). Tais processos envolvem altas temperaturas e pressões, $>250^{\circ}\text{C}$ e > 100 bar, respectivamente (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Neste processo o polímero formado é solúvel no diluente do processo, tornando o meio homogêneo e mais fácil de ser monitorado (TOULOUPIDIS, 2010). Os tempos de residência dessa configuração da ordem de 5-10 minutos, permitindo transições de *grades* relativamente rápidas (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

No entanto, as principais desvantagens da polimerização em solução são a baixa conversão de monômero no reator, já que a conversão é limitada pela solubilidade do polímero no meio reacional (teor de polímero no reator varia de 20-35% em massa); o gasto com utilidades para recuperação do solvente no processo; e os resíduos de catalisador no polímero (TOULOUPIDIS, 2010).

2.3.2 Slurry (lama)

A polimerização feita em lama, ou *slurry*, pode ser feita tanto em reatores do tipo *loop* (cíclicos), quanto em reatores de tanque agitado. No início, o projeto do processo estava limitado pela eficiência dos catalisadores disponíveis na época e, como a atividade dos primeiros catalisadores era baixa, era preciso utilizar vários reatores em série para atingir a conversão desejada no processo (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Com a evolução dos catalisadores, os processos em lama passaram a contar com apenas um ou dois reatores em série. Neste processo, utiliza-se um diluente

inerte, geralmente um hidrocarboneto leve ou pesado, como o n-hexano. O catalisador e as partículas de polímero ficam suspensos no meio e, para isso, o regime de escoamento deve ser turbulento (ZACCA; RAY, 1993).

Os reatores do tipo *loop* respondem por cerca de 50% da produção mundial de poliolefinas (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007) e por 57% da produção total de polietileno (TOULOUPIDIS et al., 2010). Esse reator consiste em um sistema tubular fechado em um reciclo, através do qual o meio reacional escoar. Como o polímero é continuamente circulado no reator com uma elevada razão de reciclo, a distribuição dos tempos de residência (DTR) pode ser aproximada pela de um reator CSTR (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Já o reator de tanque agitado propriamente dito é uma configuração mais simples e suas principais vantagens são a facilidade de operação e construção; e a desvantagem é a limitada capacidade de remoção de calor, dada a baixa relação área/volume (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007). Para contornar a baixa capacidade de remoção de calor podem ser adicionados trocadores de calor externos.

Os reatores podem operar em série ou em paralelo: quando operado em paralelo aumentam a produção da planta e em série podem produzir polímeros com diferentes propriedades, como por exemplo, com distribuições de massas molares bimodais.

2.3.3 Bulk (massa)

No caso do processo *bulk*, a produção é feita em lama sem o uso de um diluente inerte, sendo este substituído pelo próprio monômero, removendo a necessidade da recuperação do diluente no processo.

O processo dominante na indústria para produção de polipropileno é o *Spheripol* e aproximadamente um terço da produção deste polímero é feita através desse processo (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

O processo ocorre em reatores tipo *loop* e pode ser usado para produzir o homopolímero e o copolímero randômico. Para produção do copolímero de alto impacto um reator em fase gasosa precisa ser inserido o final do processo devido à

baixa solubilidade do etileno no propileno líquido e, com isso, um copolímero com maior teor de etileno pode ser produzido.

2.3.4 Fase gasosa

Os processos catalíticos em fase gasosa podem ser feitos em reatores de leito fluidizado, leito vertical e horizontal. Nos processos gasosos, não há fase líquida envolvida na polimerização, não havendo limitações causadas pela solubilidade do polímero no meio.

A polimerização ocorre na interface entre o catalisador sólido e o polímero, o qual está inchado de monômero durante a polimerização (TOULOUPIDIS, 2010). O meio gasoso serve para fornecer os reagentes e também auxiliar na remoção do calor da reação.

As desvantagens desse processo são a faixa de temperatura de operação limitada e a capacidade de troca de calor da fase gasosa geralmente baixa, tendo-se que adicionar um inerte como agente de troca de calor (TOULOUPIDIS, 2010).

2.3.5 Exemplos de processos otimizados

Na literatura envolvendo as transições de *grades*, diversos processos foram otimizados. Em McAuley e MacGregor (1992), o processo consistia na copolimerização de polietileno a partir de etileno e de α -olefinas em um reator de leito fluidizado utilizando um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo. Na Figura 5 tem-se o esquema simplificado.

A corrente de alimentação do reator é constituída pelos gases etileno, buteno, nitrogênio e hidrogênio. Tal corrente fornece o meio de fluidização, de transferência de calor e os reagentes para a reação.

O diâmetro do reator é maior em sua parte mais alta e assim cria-se uma região de separação entre as partículas fluidizadas e o gás reagente. A seção expandida do reator diminui o movimento de ascensão das partículas de polímero, minimizando o arraste desse material.

Figura 5 – Produção de polietileno em fase gasosa em um reator de leito fluidizado.

Fonte: McAuley e MacGregor (1992) (tradução nossa)

Os gases não reagidos são combinados com a corrente de alimentação e reciclados no reator. O reciclo é resfriado em um trocador de calor antes de ser enviado novamente ao reator, tendo em vista que a reação é altamente exotérmica (MCAULEY; MACGREGOR, 1992).

A quantidade de polímero no reator é regulada por uma válvula de descarga que fica na base do reator e se abre periodicamente. Para evitar o acúmulo de impurezas e inertes na fase gasosa, há uma corrente de sangria no topo do reator.

Chatzidoukas et al. (2003a) e Chatzidoukas et al. (2003b) trabalharam com a copolimerização de etileno com 1-buteno utilizando um catalisador Ziegler Natta heterogêneo utilizando, assim como McAuley e MacGregor (1992), um reator de leito fluidizado.

Takeda e Ray (1999) estudaram a copolimerização de etileno com hexeno utilizando também um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo. O polímero produzido era o HDPE com uma distribuição bimodal de pesos molares e, para isso, o reator utilizado foi o *slurry-phase loop reactor* (Figura 6). Para a produção da distribuição de massas molares bimodal, dois reatores em *loop* são conectados em série e cada um deles opera em diferentes condições. No caso do trabalho de Takeda e Ray (1999), no primeiro reator são alimentados etileno e hexeno, resultando em um polietileno de alta massa molar; no segundo reator, apenas o etileno é alimentado.

Figura 6 – Produção de polietileno em fase *slurry* em reatores em série do tipo *loop*.

Fonte: Takeda e Ray (1999) (tradução nossa)

Além do monômero e comonômero, também se adiciona diluente líquido e hidrogênio em ambos os reatores, sendo este último utilizado como agente de transferência de cadeia.

Cada reator em *loop* é encamisado e resfriado com água de resfriamento. Uma das principais vantagens dessa configuração tubular em *loop* é a alta relação entre a área superficial e o volume do reator, permitindo uma troca térmica mais eficiente.

Alguns modelos disponíveis na literatura modelam processos de produção de poliolefinas, porém não chegaram a realizar o estudo da transição de *grades* e possuem espaço para serem otimizados. Alguns exemplos podem ser citados como Neto et al. (2005), Reginato (2001), Touloupidis et al. (2011), entre outros.

Neto et al. (2005) apresentaram um processo industrial para copolimerizar etileno com 1-butenos utilizando um catalisador pré-polimerizado do tipo Phillips. O polímero produzido era o LLDPE utilizando um reator de tanque agitado (CSTR) encamisado.

O modelo apresentado por Reginato (2001) utilizou reatores do tipo *loop* e catalisador pré-polimerizado do tipo Ziegler-Natta para homopolimerização de propileno e copolimerização de propileno com eteno em lama.

Touloupidis et al. (2011) utilizaram os reatores em *loop* em lama para copolimerizar etileno e 1-hexeno com um catalisador Ziegler-Natta, com o mesmo sistema de dois reatores em série utilizado por Takeda e Ray (1999).

2.4 Variáveis de Qualidade

Conforme McAuley (1991) observa, a exigência por polímeros com propriedades bem definidas, seja para uma aplicação de alto desempenho ou para uso comum, vem aumentando constantemente. Com isso, também cresceu o interesse pelo monitoramento *on-line* dos processos de polimerização, para melhor controle das variáveis de qualidade.

Ainda de acordo com McAuley (1991), existem muitas barreiras no acompanhamento dessas variáveis, como por exemplo, o próprio conceito de qualidade de um produto polimérico. Muitas das relações entre propriedades estruturais (como a distribuição de massas molares) e características do produto final (dureza, elasticidade, propriedades ópticas, entre outras) não eram bem compreendidas segundo McAuley (1991) e mesmo hoje esse problema permanece complexo.

Além disso, há carência de tecnologia que permita medir em tempo real variáveis de qualidade importantes, tais como composição de copolímero e massas molares médias.

Alguns dos fatores que explicam a falta de tecnologia de medição *on-line* são que os sensores sofrem rapidamente incrustações pelos produtos da reação, longos tempos de medição e também porque o desenvolvimento de sensores requer conhecimento em variadas áreas, desde estatística até projeto de reatores (HAMIELEC; TOBITA, 1992).

No que diz respeito à transição de *grades* poliméricos, as variáveis de interesse para monitoramento são a fração de comonômero e a massa molar média. Devido à dificuldade de obtenção desses valores, o *Melt Index (MI)* e a densidade (ρ) do polímero podem ser utilizados em correlações para prever, respectivamente, a massa molar e a composição de copolímero.

McAuley; MacGregor e Hamielec (1990) desenvolveram um modelo para o processo de copolimerização de etileno em fase gasosa que previa as massas molares e a composição de copolímero. Para comparar o modelo teórico com os dados operacionais aferidos no laboratório foi necessário correlacionar as massas molares e a composição com os valores de *MI* e densidade.

Chatzidoukas et al. (2003a) e Chatzidoukas et al. (2003b) utilizaram correlações semi-empíricas para as variáveis de qualidade. O ajuste dos parâmetros foi feito com base em dados obtidos industrialmente e relacionava a densidade com a fração de copolímero e o *MI* com a massa molar.

Wang e Yang (2003) utilizaram correlações para *MI* e densidade e também adicionaram uma terceira variável para ser observada no controle de qualidade, o MFR – *Melt Flow Ratio*. De acordo com esse trabalho, o MFR reflete diretamente a distribuição de massas molares do polímero.

O uso de modelos de predição empíricos e semi-empíricos é uma forma de acompanhar os valores das propriedades que não se podem medir e por isso são muito utilizados.

Existem também modelos de inferência (que podem ser empíricos) ou de estimação das propriedades *on-line*. McAuley e MacGregor (1991), por exemplo, desenvolveram uma técnica recursiva para atualizar os parâmetros do modelo através de medidas *off-line* de *MI* e densidade.

No sistema de inferência de propriedades, um modelo de qualidade é acoplado a um sistema de filtro para estimar as propriedades *on-line*. O modelo de qualidade fornece propriedades do polímero, tais como massa molar, conversão, densidade, a partir de medidas como temperaturas, pressões e concentrações no reator.

Quando uma nova medida de alguma variável de qualidade era obtida no laboratório - ordem de grandeza de horas, segundo McAuley (1991) -, o modelo era atualizado com base na diferença entre o valor medido e o valor predito pelo modelo. Até que seja feita a próxima medição, o modelo previa os valores das propriedades de interesse com base nas medidas das variáveis do processo que podiam ser obtidas *on-line* (OHSHIMA; TANIGAKI, 2000).

No entanto, as técnicas de inferência são extremamente dependentes dos modelos de qualidade. De acordo com Ohshima e Tanigaki (2000), os modelos de inferência podem ser divididos em três grupos: modelos fenomenológicos; empíricos ou modelos caixa preta; e híbridos. Podem ser acoplados mais de um tipo de modelo para realizar as inferências. No caso das propriedades de polímeros, geralmente o modelo mecanístico é acoplado com os outros dois modelos para prever as propriedades (OHSHIMA; TANIGAKI, 2000).

2.4.1 Propriedades cumulativas e instantâneas

A dinâmica das reações de polimerização envolvendo catalisadores Ziegler Natta é mais rápida que a do reator (MCAULEY; MACGREGOR, 1991).

Para um reator contínuo de mistura perfeita operando no estado estacionário, as propriedades do polímero produzido num curto intervalo de tempo nos sítios do catalisador (instantâneas) são iguais às do polímero acumulado no reator (cumulativas). No entanto, fora do estado estacionário essas variáveis podem diferir significativamente (MCAULEY; MACGREGOR, 1991) acarretando em perda de qualidade do polímero produzido.

Na modelagem de McAuley e MacGregor (1992), por exemplo, o modelo não previa que as propriedades de um polímero produzido durante uma transição podiam diferir de um polímero produzido no estado estacionário porque eles utilizavam apenas correlações empíricas para determinar as propriedades.

Embora as correlações para as propriedades tornem a otimização mais simples, elas não representam outras propriedades do polímero, como o índice de polidispersidade e distribuições de tamanho de cadeias (TAKEDA; RAY, 1999), que auxiliariam em uma melhor caracterização do produto final.

3 MODELAGEM DE PROCESSOS POLIMÉRICOS

A modelagem de um processo de polimerização envolve diferentes níveis, de acordo com a divisão proposta por Ray (1986). Tal divisão consiste em modelar o fenômeno em micro, meso e macroescala e acoplar os modelos para obter uma descrição completa do processo (Figura 7).

Figura 7 – Níveis de modelagem de um processo polimérico: (1) microescala; (2) mesoescala; (3) macroescala.

Fonte: Touloupidis (2014) (tradução nossa)

No nível microscópico (escala molecular) tem-se como base a cinética da polimerização, que envolve as reações de iniciação, propagação, transferência de cadeia, entre outras reações presentes no mecanismo de polimerização estudado.

Na mesoescala (escala da partícula) estão envolvidos principalmente os fenômenos de transporte de calor e de massa e o equilíbrio entre as fases.

Na macroescala (escala do reator) têm-se os gradientes de temperatura e de concentração, distribuições de tempo de residência e de tamanho de partículas como os eventos mais relevantes na modelagem.

Considerando a grande importância dos processos catalíticos na produção de poliolefinas e os objetivos desse trabalho, foi apresentado um detalhamento da modelagem desse tipo de processo feito em lama, sob o enfoque das diferentes escalas proposta por Ray (1986).

3.1 Microescala

3.1.1 Catalisadores e estereoquímica

Os catalisadores usados nas polimerizações via coordenação oferecem a possibilidade de produzir cadeias poliméricas com estruturas bem controladas. O catalisador é um dos principais determinantes de como os monômeros se ligam na cadeia polimérica.

Os principais tipos de catalisadores de coordenação utilizados para produção de poliolefinas são: Ziegler-Natta, Phillips e metallocenos. A estrutura química dos catalisadores mais utilizados pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Catalisadores de coordenação: (a) Ziegler-Natta, (b) Phillips, (c) metallocenos.

Fonte: Soares; McKenna e Cheng (2007)

Os catalisadores Ziegler-Natta e Phillips foram os primeiros utilizados para a produção de poliolefinas e são, até os dias de hoje, os principais catalisadores para esse processo (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Os catalisadores Ziegler-Natta e metallocenos podem ser homogêneos, ou seja, solúveis no meio reacional também podem ser heterogêneos. Já os catalisadores Phillips são sempre heterogêneos, envolvendo tipicamente um catalisador disperso sob uma fase sólida (suporte catalítico) e os regentes líquidos ou gasosos.

Os catalisadores podem ter apenas um ou múltiplos tipos de sítio ativo. No caso de múltiplos sítios, os diferentes sítios ativos possuem suas próprias taxas de reações de propagação, transferência de cadeia e desativações acarretando assim em não uniformidades nas propriedades do polímero produzido (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007; DE CARVALHO, GLOOR; HAMIELEC, 1989).

Cada sítio produz diferentes populações de polímeros gerando amplas distribuições de massas molares, explicando assim a não homogeneidade na composição do polímero.

Um sítio é ativado quando ocorre a reação entre o catalisador e o cocatalisador. Dos catalisadores citados, os da família Ziegler-Natta e Phillips podem apresentar múltiplos sítios ativos, já os metallocenos possuem apenas um tipo de sítio, sendo responsáveis pela produção de polímeros com propriedades bem uniformes (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Na Figura 9 é possível ver a polimerização ocorrendo em três diferentes sítios ativos de um fragmento de um catalisador. Cada sítio produz uma determinada distribuição de massas molares e a distribuição total é dada pela sobreposição das distribuições de cada sítio. O mesmo vale para a distribuição da composição química.

Para a modelagem matemática do caso de múltiplos sítios supõe-se que cada sítio possui seu próprio valor para as constantes cinéticas das reações e aplica-se o balanço populacional e o método dos momentos considerando a diferença de reatividade dos sítios.

Figura 9 – Representação de múltiplos sítios ativos na superfície de um fragmento de catalisador. Cada sítio ativo (1, 2 e 3) produz uma determinada distribuição de massas molares $w(\ln r)$ e composição, descrita por $f(F1)$.

Fonte: Soares (2001)

3.1.1.1 Ziegler-Natta

O sistema catalítico Ziegler-Natta é um complexo formado pela reação entre um sal de metal de transição do grupo IV a VIII (catalisador) com um haleto de alquila metálico do grupo I a III (cocatalisador), alquilalumínios são majoritariamente utilizados, como mostra a Figura 10 (TOULOUPIDIS et al., 2010).

Figura 10 – Sistema catalítico Ziegler-Natta.

Fonte: Touloupidis et al. (2010)

O exemplo mais comum desse sistema é o tetracloreto de titânio, TiCl_4 com trietilalumínio, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ suportado em MgCl_2 e é usado na produção de polietileno (TOULOUPIDIS et al., 2010). A função do suporte é aumentar a área específica do catalisador para a polimerização.

Esses catalisadores operam sob baixa pressão (até 30 atm) e temperatura (até 120°C) (TOULOUPIDIS et al., 2010). Os catalisadores Ziegler-Natta mais importantes são sólidos, usados em suspensão em líquidos ou gases.

O polímero produzido é caracterizado por amplas distribuições de massas molares com alta polidispersidade (TOULOUPIDIS et al., 2010). A principal teoria aceita para explicar a elevada polidispersidade do polímero é a existência de múltiplos sítios ativos, cada um com uma reatividade.

Segundo Touloupidis et al. (2010), esse catalisador permitiu pela primeira vez o controle estereoquímico da polimerização. Através da seleção adequada do par catalisador/cocatalisador é possível produzir polímeros com determinada disposição espacial. Os catalisadores Ziegler-Natta são utilizados, por exemplo, na produção de polipropileno isotático.

O mecanismo proposto por Cossee (COSSEE, 1964) é um dos mais aceitos para representar a polimerização com catalisadores de coordenação (Figura 11). No mecanismo X são os ligantes, geralmente átomos de cloro; M é um metal de transição, geralmente o titânio; R é um grupo alquil. O sítio ativo é retratado inicialmente com uma vacância de coordenação que atrai os elétrons da ligação π da olefina. O mecanismo envolve a coordenação π entre o monômero e o átomo do metal de transição M no seu sítio vazio, seguida pela inserção desse monômero na cadeia polimérica passando por um estado de transição. Após a inserção ocorre o reestabelecimento da vacância para a próxima inserção de monômero (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007; TOULOUPIDIS et al., 2010).

Com esse mecanismo pode-se entender a principal diferença entre a polimerização via radicais livres e a polimerização de coordenação. Nesta última, o monômero é inserido entre a ligação do carbono com o metal de transição, fazendo com que a cinética dessa polimerização seja influenciada tanto pelas características eletrônicas quanto estéricas que envolvem o metal de transição (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Assim, ao mudar a configuração do catalisador tem-se um impacto tanto na taxa de polimerização quanto na estrutura da cadeia polimérica, concluindo assim que a natureza do sítio ativo regula a cinética da reação (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Figura 11 – Mecanismo de Cossee, X são os ligantes, geralmente átomos de cloro; M é um metal de transição, geralmente o titânio; R é um grupo alquil.

Fonte: Touloupidis et al. (2010)

Esse controle não pode ser feito em uma polimerização radicalar, na qual o sítio ativo se move em relação ao fragmento de iniciador que o gerou e não é influenciado pela sua estrutura química (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

O mesmo mecanismo é válido para homopolimerizações e copolimerizações, neste último caso, as taxas da reação também são influenciadas pelo último monômero adicionado na cadeia de polímero vivo (modelo terminal de copolimerização) (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

3.1.1.2 Phillips

Os catalisadores do tipo Phillips são baseados em Cr(VI) suportado em SiO₂. As principais diferenças entre esse tipo de catalisador e o Ziegler-Natta é que o catalisador precisa ser tratado em altas temperaturas para ser ativado; longos tempos de indução são muito comuns; baixa reatividade em relação à α -olefinas (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

O mecanismo da polimerização com esse tipo de catalisador é apresentado na Figura 12. Primeiramente, quando o catalisador entra em contato com o monômero, no caso o etileno, ele sofre uma redução, passando do estado oxidado Cr(VI) para Cr(II), (III) ou (V), produzindo formaldeído, como pode ser visto na parte (a) da Figura 12.

Logo em seguida, ocorre a reação de alquilação, na qual a cadeia polimérica começa a crescer (b). Após a cadeia inicial estar formada, podem ocorrer ou o crescimento da cadeia por propagação, na qual o monômero é inserido entre o grupo alquil da cadeia polimérica e o metal de transição; ou a eliminação β , na qual se cessa o crescimento da cadeia polimérica, como mostrado em (c) na Figura 12.

3.1.1.3 Metallocenos

De acordo com Soares; McKenna e Cheng (2007), os metallocenos são chamados de “compostos sanduíche”, porque eles se caracterizam por apresentar um átomo de metal de transição entre dois anéis do grupo indenil (Figura 8 c). Os anéis podem estar conectados através de diferentes ligantes, como o Me₂Si, trazendo variabilidade ao ângulo entre os anéis.

Ao modificar o ligante, o ângulo entre os grupos muda e assim, modifica-se eletronicamente e estericamente o ambiente ao redor do sítio ativo sendo possível controlar as propriedades das poliolefinas que são produzidas.

Conforme Soares; McKenna e Cheng (2007), a habilidade que o metallocenos tem de produzir variados complexos e, conseqüentemente, produzir polímeros com diferentes propriedades é a razão pela qual tais compostos possuem seu espaço na indústria.

Figura 12 – Mecanismo para polimerização de etileno em catalisadores tipo Phillips.

Fonte: Touloupidis et al. (2010)

Os metallocenos possuem apenas um tipo de sítio ativo e isso faz com que eles sejam capazes de produzir polímeros com propriedades uniformes e distribuições estreitas, com polidispersidade variando de 2-4 (TOULOUPIDIS et al., 2010).

Existem dois mecanismos sugeridos para explicar a polimerização por coordenação que ocorre com os metallocenos, o modelo de Kaminsky e o de Corradini (TOULOUPIDIS et al., 2010). Ambos os mecanismos seguem a ideia da coordenação da olefina com o sítio ativo e inserção do monômero entre o metal de transição e o carbono da cadeia polimérica.

3.1.2 Cinética da polimerização

O modelo cinético geralmente utilizado para descrever a polimerização utilizando catalisadores é composto pelas reações de ativação de sítios, iniciação, propagação, transferência de cadeia e desativação.

3.1.2.1 *Ativação de sítios*

A ativação de sítios consiste na reação que transforma um sítio potencial em um sítio ativo. Pode-se ativar um sítio catalítico através da reação com hidrogênio, com cocatalisador, com monômero, com um doador de elétrons ou mesmo de forma espontânea.

3.1.2.2 *Iniciação*

O sítio ativo vazio formado na etapa de ativação reage com o monômero, começando a formar a cadeia polimérica.

3.1.2.3 *Propagação*

A propagação se dá pela adição do monômero na cadeia polimérica, pelo mecanismo de inserção que foi visto no tópico sobre catalisadores (item 3.1.1). O monômero é inserido onde a cadeia é ligada ao sítio catalítico.

3.1.2.4 *Transferência de cadeia*

A reação de transferência de cadeia se dá pela reação entre o polímero vivo e uma espécie que pode ser hidrogênio, cocatalisador, solvente, doador de elétrons, monômero ou também pode ocorrer de forma espontânea.

Através dessa reação é gerado um polímero morto e um sítio vazio no qual o agente de transferência de cadeia permanece ligado (TOULOUPIDIS et al., 2010).

O polímero morto formado não participa mais da reação e o sítio vazio pode sofrer reações de propagação ou iniciação e produzir novas cadeias poliméricas.

Os agentes de transferência de cadeia são interessantes para controle de massa molar, sendo o hidrogênio a espécie mais comum utilizada para esta finalidade (TOULOUPIDIS et al., 2010).

3.1.2.5 Desativação

A reação de desativação forma uma cadeia de polímero morto e um sítio catalítico desativado. Tanto os sítios vazios quanto os ocupados são suscetíveis à desativação, podendo ocorrer pela reação com hidrogênio, cocatalisador, subprodutos da reação, venenos, doadores de elétrons, monômeros ou também espontaneamente.

3.1.2.6 Transformação de sítios

A reação de transformação de sítios catalíticos faz com que um sítio com determinadas características seja transformado em outro. Esse processo pode se dar espontaneamente ou pela ação de um doador de elétrons que pode estar presente no meio para controlar a isotaticidade do polímero formado.

3.1.2.7 Reativação de sítios

É a reação na qual um sítio desativado é reativado pelo hidrogênio presente no meio, produzindo um sítio vago.

Na literatura, têm-se diferentes aplicações da modelagem da copolimerização de olefinas utilizando diferentes catalisadores em fase *slurry*.

Um dos modelos mais completos do ponto de vista cinético, englobando todas as possíveis reações citadas acima, inclusive reações de transformação de sítios, é o proposto por Zacca e Ray (1993). O modelo pode ser aplicado para até quatro sítios ativos, três diferentes monômeros e foi aplicado a um reator do tipo *loop*.

de Carvalho; Gloor e Hamielec (1989) desenvolveram um modelo cinético para a copolimerização de olefinas utilizando um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo, considerando múltiplos sítios catalíticos. No mecanismo proposto, considera-se a ativação dos sítios ocorrendo por reação com cocatalisador, hidrogênio, organometálicos e espontaneamente. A iniciação se dá pela reação do sítio com o monômero ou comonômero.

A propagação foi descrita através de quatro reações, dadas pela combinação de dois monômeros reagindo com cadeias poliméricas que podiam ter duas terminações diferentes. As transferências de cadeia foram para monômero, hidrogênio, organometálicos e espontâneas. A desativação considerada foi apenas a espontânea. Neste modelo de de Carvalho; Gloor e Hamielec (1989), não são consideradas as reações de transformação de sítios nem as desativações envolvendo qualquer tipo de espécie presentes no meio.

Takeda e Ray (1999) consideram para seu modelo cinético da produção de polietileno em fase lama em reatores do tipo *loop* as reações de ativação dos sítios por comonômero e cocatalisador, a iniciação e propagação por monômero e comonômero, as transferências de cadeia para monômero, comonômero, hidrogênio, cocatalisador e espontâneas.

Touloupidis et al. (2010) e Touloupidis et al. (2011) consideram um subconjunto menor de reações em seu mecanismo cinético. A ativação somente ocorria com cocatalisador, a iniciação e propagação com monômero e comonômeros, a transferência de cadeia era apenas para hidrogênio ou de forma espontânea e desativação espontânea.

Neto et al. (2005) propuseram um modelo cinético para a copolimerização propondo as reações de iniciação, propagação, transferência de cadeia espontânea, para monômero, hidrogênio e cocatalisador, e desativação espontânea. O modelo cinético não considerou a ativação do catalisador, pois este já era inserido pré-polimerizado no reator.

Reginato; Zacca e Secchi (2003) apresentam um modelo cinético que englobava além das reações de ativação de sítios, iniciação, propagação, transferência de cadeias, desativação, transformação de sítios e a reação de equilíbrio de sítios.

A reação de reativação de sítios foi inserida para modelar o efeito do hidrogênio na polimerização de polipropileno em fase líquida. Essa reação ajuda a explicar o efeito do aumento da taxa de polimerização da reação quando a concentração de hidrogênio no meio é aumentada (REGINATO; ZACCA; SECCHI, 2003).

Pelo que pode ser observado em geral nos modelos, com ressalva para a reação de transformação de sítios e ativação de catalisador, que não são utilizadas em todos os casos, a maioria dos trabalhos da literatura engloba a cinética geral da polimerização observada em reatores catalíticos.

Para a modelagem das propriedades da distribuição do polímero formado a partir dos modelos cinéticos, é utilizado o método dos momentos, tanto para homo quanto para a copolimerização.

Com o método dos momentos é possível obter informações da distribuição de massas molares, como a massa molar média numérica, mássica e a polidispersidade sem precisar resolver infinitas equações diferenciais para cada espécie do mecanismo cinético.

3.2 Mesoescala

A polimerização de olefinas tem como *loci* os sítios ativos do catalisador. Dessa forma, a concentração das espécies químicas que sofrem as reações deve ser descrita em termos da concentração na superfície do catalisador.

No entanto, essas concentrações são difíceis de serem obtidas em um reator industrial (MCAULEY; MACGREGOR; HAMIELEC, 1990), sendo mais simples trabalhar em termos das concentrações na fase gasosa (pressões parciais) ou das concentrações no *bulk*.

Para tratar esse problema, podem ser utilizadas expressões baseadas na termodinâmica que relacionam o equilíbrio entre as fases presentes no reator para determinar as concentrações das espécies na superfície do catalisador.

Segundo de Carvalho, Gloor e Hamielec (1989), qualquer componente no reator, com exceção das cadeias poliméricas em crescimento, pode estar em 4 fases distintas:

- No vapor no topo do reator;

- Dissolvida no diluente;
- Dissolvida na fase polimérica ao redor da partícula do catalisador;
- Na superfície do catalisador.

3.2.1 Equilíbrio gás-líquido

Os reatores utilizados para produzir poliolefinas em lama são geralmente reatores do tipo *loop* ou tanques agitados. Nos reatores *loop*, a fase gasosa pode ser negligenciada, pois se trata de uma fase indesejada no reator devido a problemas operacionais que podem ocorrer caso esteja presente, como por exemplo, a cavitação (TOULOUPIIDIS, 2010). Já nos tanques a fase gasosa geralmente está presente no topo do reator.

Para correlacionar as concentrações de equilíbrio entre a fase gasosa do reator e o diluente em fase líquida, podem-se utilizar equações de estado ou constantes de equilíbrio de fases, relacionando assim a pressão do reator com as concentrações na fase líquida (DE CARVALHO; GLOOR; HAMIELEC, 1989).

Neto et al. (2005) modelaram o equilíbrio entre os componentes na fase gasosa e na fase líquida de um reator CSTR através da constante de Henry. Com isso, através de um sistema não linear de equações era possível determinar a distribuição dos componentes nas fases gasosa e líquida.

Jesus et al. (2011) também modelaram a polimerização em fase *slurry* de etileno, utilizando um reator CSTR. Para simplificar o modelo, eles assumiram que a fase gasosa estava em equilíbrio termodinâmico com a fase líquida presente.

Para modelar o equilíbrio líquido-gasoso, Jesus et al. (2011) utilizaram a lei de Henry para o etileno e hidrogênio, assim como Neto et al. (2005). No caso de Neto et al. (2005), também foi aplicada essa lei para o comonômero e para o diluente.

Em ambos os trabalhos de Neto et al. (2005) e Jesus et al. (2011), supõe-se que a concentração das espécies gasosas é muito pequena na fase líquida, podendo assumir que a constante que relaciona a concentração do componente na fase líquida com a gasosa é igual a constante de Henry para o par diluente/componente gasoso.

3.2.2 Equilíbrio gás-sólido

Ao longo da polimerização, as cadeias formadas são inicialmente amorfas e, conforme a cadeia vai se formando ela se distancia do sítio ativo que a gerou, devido à propagação, e assim as cadeias se cristalizam (TOULOUPIDIS, 2010; MCAULEY; MACGREGOR, 1992).

Dessa forma, pode-se assumir que a poliolefina produzida possui duas fases, uma amorfa, na qual estão presentes os componentes da reação e uma fase cristalina que age como uma barreira entre para as espécies químicas encontrarem o sítio ativo (TOULOUPIDIS, 2010)

Para correlacionar as concentrações das espécies na fase sólida no reator Neto et al. (2005) também se valem da lei de Henry, que é válida quando o inchamento do polímero não é alto (NETO et al., 2005). Assim o equilíbrio gás-sólido é descrito de forma imediata relacionando a pressão parcial do componente gasoso com sua fração mássica na fase sólida.

Da mesma forma que no equilíbrio gás-líquido, supõe-se que a concentração das espécies gasosas é muito pequena na fase sólida, podendo assumir que a constante que relaciona a concentração do componente na fase sólida com a gasosa é igual a constante de Henry para o par polímero/componente gasoso (NETO et al. 2005).

Jesus et al. (2011) se utilizam de outra técnica para modelar a concentração das espécies na superfície do catalisador. Em vez de trabalhar diretamente com essas concentrações na fase amorfa polimérica, eles transferem o efeito da fase na qual o reagente estaria solubilizado para uma pseudoconstante cinética que permite o uso imediato das concentrações dos componentes no diluente, que são mais simples de serem obtidas.

A maioria dos trabalhos que tratam da produção de poliolefinas em fase gasosa, como em reatores de leito fluidizado, se utilizam dessa técnica matemática utilizando uma pseudoconstante para considerar o efeito de não utilizar diretamente a concentração das espécies na fase amorfa do polímero.

McAuley; MacGregor e Hamielec (1990) fazem algumas hipóteses para desenvolver um modelo que utiliza apenas as concentrações na fase gasosa no modelo de um reator de leito fluidizado:

- A fase amorfa de polímero está em equilíbrio com a fase gasosa;
- Não são considerados efeitos difusionais na fase amorfa;

Assim, pode-se dizer que existem coeficientes de partição para os componentes individuais entre as fases gasosa e polimérica, definindo uma relação entre a concentração da espécie na fase polimérica, $[M_i]_{pol}$, e na fase gasosa, $[M_i]_{gas}$, a menos de uma constante de partição, K_p .

As taxas das reações, R , são escritas em um primeiro momento em termos da concentração na fase sólida, porém essa mesma concentração pode ser escrita em termos de um coeficiente de partição e da concentração na fase gasosa.

Com isso, tem-se a pseudoconstante cinética, k^* , que é o produto entre a constante de partição e a constante cinética original, k , da reação.

$$[M_i]_{pol} = K_p [M_i]_{gas}$$

$$R \propto k [M_i]_{pol}$$

$$R \propto k K_p [M_i]_{gas}$$

$$R \propto k^* [M_i]_{gas}$$

3.2.3 Equilíbrio sólido-líquido

Touloupidis (2010) modelou o equilíbrio entre a fase líquida e sólida no reator *loop* em lama. Ele considerou que apenas essas duas fases coexistiam no reator e, considerando que na fase sólida o polímero formado poderia ser decomposto em fase cristalina e amorfa (Figura 13), determinou as concentrações das espécies presentes na fase amorfa polimérica através de uma equação de estado.

A equação de estado utilizada foi a Sanchez-Lacombe, empregada para determinar a solubilidade das espécies em poliolefinas semicristalinas em amplas faixas de pressão e temperatura. Para obter apenas a concentração na fase amorfa, ele fez uma correção utilizando uma constante de grau de cristalinidade e assim a partir da concentração no polímero semicristalino determinou a concentração dos componentes na fase amorfa.

Figura 13 – Partícula de polímero com regiões amorfas e cristalinas.

Fonte: Reginato, Zacca e Secchi (2003)

Reginato; Zacca e Secchi (2003) também modelam o equilíbrio entre as concentrações dos componentes na fase líquida e sólida em um reator *loop*. A modelagem foi feita através de uma constante de partição que relacionava a concentração na fase amorfa com a concentração com relação ao volume total do reator. É uma modelagem que permite obter com relativa facilidade as concentrações das espécies na fase amorfa.

3.2.4 Modelo multigranular

O modelo multigranular é um modelo sofisticado para representar o crescimento das partículas tanto em processos em fase gasosa quanto em lama de poliolefinas (FONTES, 2001). Utilizando esse modelo, é possível levar em conta na modelagem da polidispersidade os perfis de concentração e temperatura nas partículas poliméricas, que afetam a distribuição de massas molares e contribuem para alargar as distribuições.

Para isso utiliza o enfoque da macro e micropartícula. A macropartícula é a partícula polimérica e a micropartícula é o cristal de catalisador envolvido por uma camada de polímero.

Considera-se que no instante inicial o catalisador se fragmenta em micropartículas (Figura 14) de formato esférico em cuja superfície se processa a

reação. Para o monômero atingir a superfície do catalisador ele precisa se difundir na fase líquida e dentro da fase sólida que envolve a micropartícula.

Na modelagem matemática balanços de massa e de energia são escritos tanto para a macropartícula quanto para a micropartícula. Fontes (2001) aplica o modelo multigranular para a copolimerização de etileno e 1-buteno e assim consegue obter os perfis de concentração nas macro e micropartículas e, conseqüentemente, as concentrações das espécies no *locus* da polimerização.

Figura 14 – Fragmentação do catalisador no modelo multigranular.

Fonte: Fontes (2001)

No entanto, somente esse modelo não é suficiente para representar a elevada polidispersidade dos processos catalíticos, ainda é necessário considerar a multiplicidade dos sítios para o modelo ser representativo.

3.3 Macroescala

Para a modelagem na escala do reator, têm-se os dois principais casos, que são o reator do tipo *loop* e o reator CSTR.

O modelo do reator de Neto et al. (2005) foi feito para um CSTR contemplando os balanços de massa para os componentes, considerando as taxas de entrada, saída e de reação (esta última escrita em termos do volume da fase

sólida); e o balanço de energia do sistema considerando também entradas e saídas, o calor dos trocadores externos e da camisa e o calor da reação de polimerização, que é exotérmica.

Jesus et al. (2011) se baseiam no modelo de Neto et al. (2005), fazendo simplificações para obter um modelo menos complexo do processo. Os balanços de massa para as espécies foram feitos para cada fase em separado, desconsiderando a fase gasosa.

Com relação ao balanço de energia, tanto Neto et al. (2005) quanto Jesus et al. (2011) assumem que a temperatura do *slurry* é uniforme dentro do reator. Essa hipótese foi apresentada por Freitas⁴ apud Jesus et al. (2011), que determinou que o tempo característico para as transferências de fases que ocorrem na reação são da ordem de 1 minuto, enquanto os tempos de reação e de mistura estavam na ordem de horas, podendo assim assumir uniformidade das propriedades.

No caso dos reatores tipo *loop*, há uma regra heurística proposta por Zacca e Ray (1993) que diz que se a razão de reciclo dentro do *loop* for maior que 30, o reator pode ser modelado como um CSTR. No entanto, os autores deixam claro que esta regra não deve ser seguida rigorosamente, e que esse valor de razão está estreitamente ligado à cinética da polimerização.

Teoricamente, esta aproximação poderia ser feita somente quando a razão de reciclo tendesse ao infinito, porém é utilizada para facilitar a modelagem dos reatores cíclicos, significando que não existem gradientes de temperatura e concentração representativos ao longo do eixo axial do tubo.

Takeda e Ray (1999), Touloupidis (2010) e Touloupidis et al. (2011) se valem da heurística de Zacca e Ray (1993) para modelar dois reatores *loop* em série, aproximando cada reator *loop* por um CSTR e assim os balanços de massa e energia foram feitos seguindo essa hipótese.

Como já dito, a distribuição dos tempos de residência (DTR) de um reator cíclico pode ser aproximada pela de um reator contínuo de tanque agitado, CSTR (SOARES; MCKENNA; CHENG, 2007).

Uma peculiaridade dos reatores *loop* é que na prática eles apresentam concentrações de polímero na saída do reator que diferem da concentração de dentro do reator (Figura 15).

⁴ FREITAS, M. F. **Polimerização de Etileno em Reatores Leito Lama: Experimentos, Modelagem e Simulação**. 1998. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

Figura 15 – Diferenças de concentração de polímero entre o *bulk* e a saída do reator loop.

Fonte: Reginato, Zacca e Secchi (2003)

Isso ocorre porque as partículas de polímero podem se depositar na saída do reator devido às forças centrífuga e gravitacional, aumentando a concentração da corrente de saída (REGINATO; ZACCA; SECCHI, 2003).

Uma forma de descrever matematicamente esse fenômeno é proposta por Reginato; Zacca e Secchi (2003) através da modelagem desse reator como um reator de tanque não ideal. A não idealidade é traduzida por um fator, chamado de Fator de Descarga, definido como a razão entre a fração mássica de polímero na saída e dentro do reator que afeta os balanços de massa e energia do sistema.

Combinando as modelagens nas diferentes escalas espaciais e temporais tem-se o modelo completo para o processo.

4 MODELO

4.1 Descrição do Processo

O processo escolhido para ser modelado é a polimerização de polipropileno e copolímeros em reatores *loop*, através do processo *Spheripol*. O modelo foi apresentado por Reginato (2001), utilizando reatores do tipo *loop* e catalisador pré-polimerizado do tipo Ziegler-Natta tratado com um doador de elétrons.

Este processo é constituído de três etapas principais: o pré-contato; a pré-polimerização e a polimerização propriamente dita.

No pré-contato catalisador, donor e o cocatalisador (alquil-alumínio) reagem entre si. O cocatalisador tem a função de ativar os sítios catalíticos tornando-os susceptíveis à polimerização. Os doadores de elétrons (donor) são geralmente bases de Lewis (podendo ser silanos ou ésteres) e possuem as funções de envenenar seletivamente sítios não esteroespecíficos; transformar sítios atáticos em sítios isotáticos; e aumentar a taxa de propagação dos sítios (REGINATO, 2001).

A pré-polimerização é feita em um pequeno reator *loop* e ocorre a uma temperatura menor que a das polimerizações. Ela serve para a encapsulação do catalisador com uma camada fina de polímero, evitando sua fragmentação. Isso garante a formação de partículas de polímero esféricas, evitando a presença de partículas muito pequenas e disformes, que seriam ocasionadas da quebra das partículas de catalisador (REGINATO, 2001).

Na etapa de polimerização têm-se dois reatores tipo *loop* em série para produzir homo e copolímero randômico com baixa incorporação de comonômero e, para produzir copolímero de alto impacto, é necessário um reator de leito fluidizado ao final do processo, para maior incorporação de comonômero.

Os monômeros são propeno e eteno, o agente de transferência de cadeia é o hidrogênio e o diluente inerte é o propano. A presença do propano é explicada por razões econômicas, já que o monômero propeno de menor custo possui uma fração desse diluente inerte; e por questões de segurança, já que o diluente limita a conversão e minimiza os perigos de instabilidade na temperatura (DEBLING; ZACCA; RAY, 1997).

O meio reacional é composto por uma fase sólida, contendo catalisador e polímero; e uma fase líquida, composta pelo monômero, diluente e demais componentes. Os reatores *loop* operam cheios de líquido, não apresentando fase gasosa (REGINATO, 2001).

As condições de operação são 75°C e 35 bar. Na Figura 16 é apresentado um esquema. O reator é encamisado e resfriado com água de resfriamento.

Figura 16 – Representação do processo *Spheripol* e suas principais etapas: pré-contato; pré-polymerização e polimerização propriamente dita.

Fonte: Reginato (2001)

Após os reagentes serem inseridos ocorre transferência de massa entre as fases e a fase sólida passa a ser composta pelas partículas de polímero formadas e pelos reagentes sorvidos na fase polimérica.

A reação ocorre na fase sólida, mais especificamente, na superfície do catalisador e, por isso, para determinar as taxas das reações das espécies, a concentração dos componentes na fase polimérica precisa ser conhecida (TOULOUPIDIS, 2010).

Uma descrição dos passos para que ocorra a reação de polimerização é fornecida por Touloupidis (2014):

- Os monômeros que são introduzidos em fase gasosa e se diluem no meio, ou já estão em fase líquida;
- Os monômeros são sorvidos na partícula de catalisador e se difundem nesta última através da fase amorfa polimérica formada;
- Os monômeros encontram o sítio ativo e reagem, formando a cadeia polimérica.

Assim, as taxas de reações são controladas pelas concentrações dos reagentes nos sítios catalíticos e não pelas pressões parciais na fase gasosa ou pela concentração no *bulk*.

4.2 Microescala: Modelo Cinético

O mecanismo cinético genérico proposto para a copolimerização de propileno (M_1) e eteno (M_2) é apresentado na Tabela 2.

As principais hipóteses para essa escala são as seguintes:

- O mecanismo considera o fato que o catalisador possui k diferentes sítios ativos; essa hipótese é importante pois é a principal teoria aceita para explicar as altas polidispersidades obtidas nesse processo.
- As principais reações são ativação, iniciação, propagação, transferência de cadeia, desativação, transformação de sítios, reativação de sítios mortos e envenenamento.
- As reações são de primeira ordem com relação a cada um dos reagentes.

Tabela 2 – Mecanismo cinético da copolimerização. (continua)

Mecanismo Cinético	
Ativação	
M_1	$C_p + M_1 \xrightarrow{k_{aM_1}^k} P_0^k + M_1$
M_2	$C_p + M_2 \xrightarrow{k_{aM_2}^k} P_0^k + M_2$
H_2	$C_p + H_2 \xrightarrow{k_{aH}^k} P_0^k$
<i>Alquil</i>	$C_p + A \xrightarrow{k_{aA}^k} P_0^k + B$
<i>Esponânea</i>	$C_p \xrightarrow{k_{asp}^k} P_0^k$

(continuação)

Mecanismo Cinético		
Iniciação		
M_1	$P_0^k + M_1 \xrightarrow{k_{P_0M_1}^k} P_{1,0}^k$	
M_2	$P_0^k + M_2 \xrightarrow{k_{P_0M_2}^k} Q_{0,1}^k$	
Propagação		
M_1	$P_{n,m}^k + M_1 \xrightarrow{k_{p11}^k} P_{n+1,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + M_1 \xrightarrow{k_{p12}^k} P_{n+1,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
M_2	$P_{n,m}^k + M_2 \xrightarrow{k_{p21}^k} Q_{n,m+1}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + M_2 \xrightarrow{k_{p22}^k} Q_{n,m+1}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
Transferência de cadeia		
H_2	$P_{n,m}^k + H_2 \xrightarrow{k_{cHM_1}^k} P_0^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + H_2 \xrightarrow{k_{cHM_2}^k} P_0^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
M_1	$P_{n,m}^k + M_1 \xrightarrow{k_{cM11}^k} P_{1,0}^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + M_1 \xrightarrow{k_{cM12}^k} P_{1,0}^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
M_2	$P_{n,m}^k + M_2 \xrightarrow{k_{cM21}^k} Q_{1,0}^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + M_2 \xrightarrow{k_{cM22}^k} Q_{1,0}^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
<i>Espontânea</i>	$P_{n,m}^k \xrightarrow{k_{cSpM_1}^k} P_0^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k \xrightarrow{k_{cSpM_2}^k} P_0^k + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
Desativação		
H_2	$P_{n,m}^k + H_2 \xrightarrow{k_{dH}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + H_2 \xrightarrow{k_{dH}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
	$P_0^k + H_2 \xrightarrow{k_{dH}^k} C_D$	
<i>Donor</i>	$P_{n,m}^k + E \xrightarrow{k_{dE}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + E \xrightarrow{k_{dE}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
	$P_0^k + E \xrightarrow{k_{dE}^k} C_D$	

(conclusão)

Mecanismo Cinético		
<i>Alquil</i>	$P_{n,m}^k + A \xrightarrow{k_{dA}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + A \xrightarrow{k_{dA}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
	$P_0^k + A \xrightarrow{k_{dA}^k} C_D$	
<i>Veneno</i>	$P_{n,m}^k + X \xrightarrow{k_{dX}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k + X \xrightarrow{k_{dX}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
	$P_0^k + X \xrightarrow{k_{dX}^k} C_D$	
<i>Espontânea</i>	$P_{n,m}^k \xrightarrow{k_{dsp}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0$
	$Q_{n,m}^k \xrightarrow{k_{dsp}^k} C_D + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1$
	$P_0^k \xrightarrow{k_{dsp}^k} C_D$	
Transformação de Sítios		
<i>Donor</i>	$P_{n,m}^k + E \xrightarrow{k_{tE}^{kl}} P_0^l + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0; k \neq l$
	$Q_{n,m}^k + E \xrightarrow{k_{tE}^{kl}} P_0^l + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1; k \neq l$
	$P_0^k + E \xrightarrow{k_{tE}^{kl}} P_0^l$	$k \neq l$
<i>Espontânea</i>	$P_{n,m}^k \xrightarrow{k_{tSp}^{kl}} P_0^l + D_{n,m}^k$	$n \geq 1; m \geq 0; k \neq l$
	$Q_{n,m}^k \xrightarrow{k_{tSp}^{kl}} P_0^l + D_{n,m}^k$	$n \geq 0; m \geq 1; k \neq l$
	$P_0^k \xrightarrow{k_{tSp}^{kl}} P_0^l$	$k \neq l$
Reativação de Sítio morto		
<i>H₂</i>	$C_D + H_2 \xrightarrow{k_{rH}^k} P_0^k$	
Desativação de Veneno		
<i>Veneno</i>	$A + X \xrightarrow{k_{eA}} B$	
Desativação de Donor		
<i>Donor</i>	$E + X \xrightarrow{k_{eE}} B$	

A ativação de um sítio potencial C_p pode se dar pela reação com monômero, hidrogênio, alquil ou espontaneamente, formando um sítio vazio P_0^k .

A iniciação de um sítio vazio P_0^k pode se dar tanto pela reação com M_1 ou M_2 , formando, respectivamente, uma cadeia de polímero vivo no sítio catalítico k com uma unidade de M_1 , $P_{1,0}^k$ ou com uma unidade monomérica de M_2 , $Q_{0,1}^k$.

As reações de propagação possuem quatro possibilidades de ocorrer em cada sítio ativo. Cada cadeia de polímero vivo (terminadas em M_1 ou em M_2) pode reagir com qualquer um dos dois monômeros presentes.

As reações de transferência limitam o crescimento das cadeias e, no caso dessas reações, a transferência pode ser para hidrogênio, monômeros, e espontânea.

As desativações são reações de primeira ordem, considerando-se as desativações por hidrogênio, donor, alquil (cocatalisador), veneno e espontâneas.

A reação de transformação de sítios catalíticos faz com que um sítio com determinadas características seja transformado em outro. Esse processo pode se dar espontaneamente ou pela ação de um doador de elétrons que pode estar presente no meio para controlar a isotaticidade do polímero formado. Tais reações podem ser espontâneas ou causadas pela reação com donor.

As três últimas reações compreendem reativação de sítios mortos, desativação do veneno pela reação com o alquil e desativação do donor pela reação com o veneno.

As taxas de reações das espécies obtidas através desse modelo cinético são apresentadas no Apêndice A e foram acopladas aos balanços de massa para cada componente.

O método dos momentos, que auxilia na determinação das propriedades do polímero formado, também é realizado e seu desenvolvimento em detalhes é apresentado no Apêndice B.

4.3 Mesoescala: Modelo de Equilíbrio

A concentração das espécies nos sítios catalíticos é necessária para calcular as taxas das reações. Para determiná-las, assumem-se as seguintes hipóteses:

- As partículas poliméricas são compostas por duas fases, uma cristalina e uma amorfa, sendo que somente a fase amorfa é capaz de sorver os componentes (HUTCHINSON; RAY, 1990).

- A concentração dos reagentes nos sítios catalíticos pode ser aproximada pela concentração das espécies na fase polimérica amorfa; com isso, os gradientes de concentração ao longo da fase polimérica que se forma ao redor do catalisador são desprezados, deixando o modelo menos complexo.

- A distribuição das espécies químicas entre as fases líquida e polimérica amorfa pode ser descrita por uma constante de partição γ_j ; essa hipótese determina a forma como o equilíbrio de cada componente entre as fases polimérica e líquida é modelado. A abordagem da constante de partição facilita a modelagem evitando a necessidade de equações de estado.

Assim, a distribuição das espécies químicas entre as fases líquida e polimérica amorfa pode ser descrita pela seguinte relação de equilíbrio:

$$\gamma_j = \frac{C_{ja}}{C_{jl}} \quad (1)$$

em que,

γ_j : constante de partição entre fase líquida e fase polimérica amorfa;

C_{ja} : concentração da espécie j na fase amorfa (kgmol/m³);

C_{jl} : concentração da espécie j na fase líquida (kgmol/m³);

4.3.1 Concentração na fase amorfa

A concentração na fase amorfa pode ser descrita em função da concentração da espécie em relação ao volume total do reator, que é conhecida ao longo do tempo. A expressão que relaciona essas concentrações é apresentada a seguir e seu desenvolvimento consta no Apêndice C.

$$\frac{C_{ja}}{C_{jR}} = \left(\frac{V_l}{V_a} + \frac{(1 - \chi)}{(1 - f_c)} + \chi \right) \frac{\gamma_j \frac{V_a}{V_l}}{1 + \gamma_j \frac{V_a}{V_l}} \quad (2)$$

em que,

C_{jR} : concentração da espécie j no reator (kgmol/m³);

f_c : fração de polímero cristalino;

V_a : volume da fase amorfa com monômeros sorvidos (m³);

V_l : volume da fase líquida (m^3);

χ : fator de inchamento;

E $\frac{V_l}{V_a}$ é:

$$\frac{V_l}{V_a} = \frac{(1 - \chi)}{(1 - f_c)} \left(\frac{1}{\Phi_p} - 1 \right) - \chi \quad (3)$$

em que,

Φ_p : fração volumétrica de polímero;

Assim pode-se determinar a concentração na fase amorfa das espécies em função da concentração em relação ao volume total através das equações (2) e (3) em termos de γ_j , f_c e χ , que são dados que podem ser obtidos na literatura e de Φ_p , que pode ser calculado ao longo da reação.

4.4 Macroescala: Modelo do Processo

Na macroescala, foi modelado apenas o reator *loop*. As equações para o balanço de massa das espécies levam em consideração as seguintes hipóteses (Reginato, Modelagem e simulação dos reatores de polimerização em fase líquida do processo Spheripol, 2001):

- O reator *loop* não apresenta gradientes de concentração e de temperatura ao longo de seus eixos radial e axial; essa é uma hipótese importante na modelagem, pois implica na aproximação do reator *loop* por um reator CSTR. Essa aproximação vale para razões de reciclo maiores que 30 (ZACCA; RAY, 1993).

- Existem apenas a fase líquida e a sólida no reator; essa consideração foi aplicada, pois os componentes gasosos (hidrogênio) estão completamente solubilizados na fase líquida.

- Apenas monômero, solvente e polímero possuem volume significativo; essa é uma hipótese facilitadora e foi utilizada porque o volume dos demais componentes do meio, por exemplo o hidrogênio, eram desprezíveis quando comparados aos volumes dos principais componentes em volume.

- A concentração na fase amorfa do polímero se relaciona à fase líquida através de uma constante de equilíbrio; essa hipótese permite o uso do modelo de equilíbrio proposto para a mesoescala.

4.4.1 Reator não ideal

O reator *loop* do processo é aproximado por um CSTR, porém devido às forças centrífuga e gravitacional, há uma heterogeneidade entre as concentrações de polímero dentro do reator e na corrente de saída (sendo esta última mais concentrada que a primeira), deixando o sistema fora da idealidade de um CSTR propriamente dito.

Para quantificar a diferença entre as concentrações de polímero no reator e na saída, Reginato (2001) utiliza o Fator de Descarga, definido como a razão entre a fração mássica de polímero na saída, w_{Po} , e dentro do reator, w_{PR} :

$$D_f = \frac{w_{Po}}{w_{PR}} \quad (4)$$

O reator não ideal é equivalente ao apresentado na Figura 17. Um *splitter* que recicla uma determinada quantidade de sólido ou líquido é responsável pela diferença de concentrações entre o reator e a corrente de saída.

Se o Fator de Descarga for maior que 1, ou seja, a concentração de sólidos da saída é maior que a do interior do reator, a corrente de reciclo é composta apenas da fase líquida. Caso contrário, se o Fator de Descarga for menor que 1, o reciclo é apenas sólido. Se o Fator de Descarga for igual a 1, o reator comporta-se como um CSTR.

Figura 17 – Representação reator não ideal.

Fonte: Reginato; Zacca e Secchi (2003)

4.4.2 Balanço para cada espécie j

O balanço de massa para cada componente, incluindo os momentos, é escrito da seguinte maneira:

$$\frac{dC_{jR}}{dt} = \frac{Q_f C_{jf}}{V_R} - (\eta|\xi) \frac{Q_0 C_{jR}}{V_R} + R_j \quad (5)$$

em que,

C_{jf} : concentração da espécie j na alimentação (kgmol/m³);

Q_f : vazão de alimentação (m³/s);

Q_0 : vazão de saída (m³/s);

R_j : taxa volumétrica da reação para espécie j (kgmol/s/m³);

Para considerar a não idealidade do reator, que possui as concentrações da saída diferentes da do interior do reator, utiliza-se o η e o ξ :

$$(\eta|\xi) = \begin{cases} \eta & \text{para componentes na fase líquida} \\ \xi & \text{para componentes na fase sólida} \end{cases}$$

Assim, o Fator de Descarga pode ser relacionado aos balanços de massa das espécies na fase líquida e sólida.

Para a fase líquida:

$$\eta = \frac{C_{jo}}{C_{jR}} = \frac{\rho_o}{\rho_R} \frac{1 - D_f w_{PR}}{1 - w_{PR}} \quad (6)$$

Para a fase sólida:

$$\xi = \frac{C_{jo}}{C_{jR}} = \frac{\rho_o}{\rho_R} D_f \quad (7)$$

em que,

C_{jo} : concentração da espécie j na saída (kgmol/m³);

ρ_o : densidade da saída do reator (kg/m³);

ρ_R : densidade do reator (kg/m³);

As densidades da saída e dentro do reator são calculadas através da ponderação pelas frações mássicas e do Fator de Descarga:

$$\frac{1}{\rho_o} = \frac{1 - D_f w_{PR}}{\rho_l} + \frac{D_f w_{PR}}{\rho_p} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\rho_R} = \frac{1 - w_{PR}}{\rho_l} + \frac{w_{PR}}{\rho_p} \quad (9)$$

em que,

ρ_l : densidade do líquido no reator (kg/m³);

w_{PR} : fração mássica do polímero no reator;

4.4.3 Vazão volumétrica da saída

O reator opera durante todo o tempo da reação preenchido pelo *slurry*, assim o volume total do reator é considerado constante. No entanto, a densidade vai mudando conforme o monômero é convertido em polímero, assim, a massa total dentro do reator aumenta ao longo do tempo.

O balanço de massa global pode ser escrito como:

$$V_R \frac{d\rho_R}{dt} = Q_f \rho_f - Q_o \rho_o \quad (10)$$

em que,

Q_f : vazão de alimentação do reator (m³/s);

ρ_f : densidade da alimentação (kg/m³);

Escrevendo ρ_R como a soma das densidades dos componentes ponderada pelas frações volumétricas e substituindo sua derivada no tempo, tem-se a expressão analítica para a vazão de saída do reator:

$$Q_o = Q_f \frac{\frac{\rho_f}{\rho_o} - \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\rho_j - \rho_P}{\rho_P} \frac{\overline{M}_j}{\rho_o} \left(C_{jf} + \frac{V_R R_j}{Q_f} \right)}{1 - \eta \sum_{j=1}^{N_c} \frac{\rho_j - \rho_P}{\rho_P} \frac{\overline{M}_j}{\rho_o} C_{jR}} \quad (11)$$

em que,

N_c : número de espécies;

R_j : taxa de reação da espécie j (kgmol/m³/s);

$\overline{M}_j$: massa molar da espécie j (kg/kgmol);

4.4.4 Balanco de energia

O balanço de energia desconsidera o calor de mistura e de agitação e também despreza perdas de calor para o ambiente.

O reator é encamisado, e assim considera-se o efeito da troca térmica com a água de resfriamento no balanço.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho_R V_R c_{pm}} \left(Q_f \rho_f \sum_{j=1}^{N_c} w_{jf} \int_T^{T_f} c_{pj} dT + R_{pol} (-\Delta H_{pol}) V_R + U A_t (T_w - T) \right) \quad (12)$$

em que,

c_{pm} : calor específico da mistura (kJ/kg/K);

c_{pj} : calor específico da espécie j (kJ/kgK);

w_{jf} : fração mássica da espécie j na alimentação;

T_f : temperatura de alimentação da espécie j (K);

T_w : temperatura da água de resfriamento (K);

N_m : número de monômeros;

ΔH_{pol} : entalpia de polimerização (kJ/kgmol);

R_{pol} : taxa de polimerização (kgmol/m³/s);

U : coeficiente global de troca térmica (kJ/m²/s/K);

A_t : área de troca térmica (m²);

O balanço para a camisa é o seguinte:

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{Q_w}{V_w} (T_{wf} - T_w) + \frac{UA_t(T - T_w)}{\rho_w V_w c_{pw}} \quad (13)$$

em que,

c_{pw} : calor específico da água (kJ/kg/K);

T_{wf} : temperatura de alimentação da água de resfriamento (K);

Q_w : vazão da água de resfriamento (m³/s);

ρ_w : densidade da água de resfriamento (kg/m³);

Os coeficientes globais de troca térmica e área de troca podem ser encontrados em Reginato; Zacca e Secchi (2003).

4.5 Propriedades

As propriedades da poliolefina tais como massas molares e polidispersidade foram determinadas através do método dos momentos e constam no Apêndice E. Já propriedades como o MI e densidade, tanto os valores cumulativos quanto instantâneos, foram estimados com correlações empíricas obtidas na literatura.

Para expressar o *Melt Index* (MI) foi utilizada uma correlação apresentada por Reginato; Zacca e Secchi (2003).

$$MI = a \times M_w^b \quad (14)$$

em que,

MI: *Melt Index* (g/10 min);

a: $3,39 \times 10^{22}$;

b: -3,92;

A densidade, propriedade que está relacionada à composição do copolímero também foi calculada de maneira empírica, de acordo com dados experimentais de Nitta et al. (2005) para o copolímero de propeno com eteno, mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice D.

$$\rho_{PP} = 0,900 - A \times Fp_{M_2} \quad (15)$$

em que,

ρ_{PP} : densidade do copolímero (g/cm³);

Fp_{M_2} : Fração molar do monômero M_2 no copolímero;

A: 0,14;

5 SIMULAÇÃO

5.1 Metodologia

Para simular o processo foi utilizado o modelo desenvolvido por Reginato (2001), representativo para o escopo do trabalho. O modelo foi apresentado no capítulo anterior e maiores detalhes podem ser encontrados em Reginato (2001) e em Reginato; Zacca e Secchi (2003).

Em linhas gerais, o modelo consiste em um sistema de equações diferenciais, dentre elas equações de balanço de massa, de energia e dos momentos dos polímeros vivos e do polímero *bulk*. Esse sistema é composto por equações de dinâmicas variadas, tanto rápidas, quanto lentas, caracterizando um sistema *stiff*, ou rígido.

As equações diferenciais são ordinárias e foram resolvidas utilizando a *ode15s*, através do *software* MATLAB®. A *ode15s* é indicada para resolver sistemas rígidos e se baseia num método de diferenciação numérica implícito (NDF, *Numerical Differentiation Formulas*), mantendo a estabilidade numérica ao longo da integração e utiliza um passo quase constante (REGINATO, 2001) em termos de diferenças *backward*.

O modelo analisa os três diferentes enfoques de escala proposto por Ray (1986) para representar todos os fenômenos que ocorrem durante o processo. Foram analisados três casos de simulação, assim como fez Reginato (2001):

- Homopolimerização de propeno com um tipo de sítio;
- Homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio;
- Copolimerização de propeno (M_1) com eteno (M_2) com dois tipos de sítio;

As reações incluídas no mecanismo foram: iniciação, homopropagação e propagações cruzadas, transferência de cadeia para hidrogênio, desativação espontânea e transformação de sítios.

Foi implementado um controlador do tipo PI (proporcional e integral) para que a temperatura do reator pudesse ser controlada e mantida próximo ao ponto de operação do processo.

A equação do controlador utilizada foi a seguinte:

$$p(t) = \bar{p} + K_c \left(e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* \right) \quad (16)$$

Com,

$$e(t) = y_{sp}(t) - y_m(t) \quad (17)$$

em que,

$p(t)$: valor da variável manipulada;

$\bar{p}$: valor da variável manipulada no estado estacionário;

$e(t)$: erro;

K_c, τ_I : parâmetros de sintonia;

$y_{sp}(t)$: *set-point*;

$y_m(t)$: valor medido da variável cotrolada;

Os dados utilizados para obtenção dos resultados são apresentados no Apêndice D. Foi considerado apenas um reator em todas as simulações apresentadas.

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Homopolimerização de propeno com um tipo de sítio

Segundo Reginato (2001), os homopolímeros de propeno correspondem à maior parte dos produtos comerciais produzidos nas plantas.

Para simular a homopolimerização de propeno, parte-se de um reator completamente preenchido com o monômero e após o início da operação adiciona-se uma alimentação com propeno, hidrogênio e catalisador Ziegler-Natta. Nesta configuração só um reator é utilizado.

Os modelos cinéticos podem ser formulados com apenas um sítio ou com múltiplos sítios catalíticos. Esse primeiro caso foi feito para uma cinética que contemplava apenas um sítio.

No entanto, sabe-se que em um sistema catalítico Ziegler-Natta o polímero produzido é caracterizado por amplas distribuições de massas molares, com polidispersidade Z_p na ordem de 5-20 (TOULOUPIDIS et al., 2010) e que a principal

teoria aceita para explicar isso é a existência de múltiplos sítios ativos no catalisador, cada um com uma reatividade diferente.

Por isso, ao modelar esse sistema com apenas um sítio a polidispersidade obtida é a teórica, característica de um mecanismo de polimerização linear no qual não ocorre terminação por combinação, cujo valor é igual a 2 no estado estacionário.

Na Figura 18 é possível observar o perfil de valores de Z_p em função do tempo. No início da operação o reator está fora do estado estacionário e assim a polidispersidade começa com valores menores que 2, em seguida atinge um valor um pouco maior que o teórico e após isso chega a seu valor estacionário previsto para a condição de apenas um sítio.

Figura 18 – Polidispersidade (Z_p) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.

A polidispersidade é uma medida do espalhamento da distribuição de massas molares, quanto maior o Z_p , mais larga é a distribuição. Como o cálculo da polidispersidade é função das constantes cinéticas (consequentemente da temperatura) e das concentrações de monômeros e agentes de transferência de cadeia, enquanto essas variáveis não atingirem a condição estacionária o Z_p também não atingirá.

Um modelo com mais de um sítio é mais fiel ao representar a polidispersidade de sistemas catalíticos, pois cada sítio produz diferentes populações de polímeros

gerando amplas distribuições de pesos. Isso é modelado matematicamente através da atribuição de diferentes valores para as constantes cinéticas em função dos sítios.

Outra variável que pode ser observada fora do estado estacionário é a temperatura do reator. Foi observado que esse sistema pode apresentar múltiplos estados estacionários ou até mesmo um comportamento oscilatório (ZACCA; RAY, 1993) e esses comportamentos estão relacionados com as condições iniciais fornecidas para o reator; com o valor da temperatura de alimentação dos reagentes e da água de resfriamento; e com o valor da constante global de troca térmica.

Para as condições iniciais utilizadas foi verificado que o reator possui apenas um estado estacionário estável previsto pela construção das curvas de calor retirado e calor gerado pela reação em função da temperatura (Apêndice F).

A Figura 19 mostra a variação da temperatura do reator ao longo do tempo. Observa-se logo no início uma queda na temperatura do sistema, devido à carga térmica retirada do processo ser maior do que a gerada pela reação, como pode ser visto na mesma figura no gráfico comparando o calor gerado pela reação e retirado pelo sistema de resfriamento.

Nota-se que o sistema converge para o estado estacionário associado à temperatura de operação de 348K (75°C), porém o que ocorre antes disso não pode ser controlado sem algum sistema de monitoramento e controle.

Figura 19 – Temperatura do reator T (K) em função do tempo (h) e Calor gerado e retirado do sistema (kJ) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.

Primeiramente, buscou-se controlar a temperatura do reator manipulando a vazão de água de resfriamento da camisa, porém manipulando apenas essa variável a queda inicial na temperatura persistia, como mostra a Figura 20.

Além disso, a vazão calculada de água de resfriamento ficava negativa em alguns momentos, indicando que apenas com a manipulação da vazão não era possível controlar a temperatura do reator na faixa de operação desejada.

Observa-se que a resposta em malha fechada na Figura 20 é mais lenta e apresenta maior *overshoot* que na malha aberta na Figura 19.

Figura 20 – Comportamento da temperatura do reator (K) em função do tempo (h) para um controlador do tipo PI manipulando a vazão da água de resfriamento.

Assim, fez-se o controle da temperatura através da manipulação da temperatura da alimentação da água de resfriamento camisa, tal como fez Touloupidis (2010). O autor controlava a temperatura da camisa de seu reator *loop* através de uma malha de controle em cascata (Figura 21). O controlador mestre comparava a temperatura do reator com seu *set-point* (T_{sp}) e enviava o sinal para o controlador escravo, que então comparava esse sinal com a temperatura de entrada da camisa e assim determinava a vazão de refluxo da água de resfriamento que não passaria pelo trocador de calor.

Com base nessa configuração de Touloupidis (2010), buscou-se manipular a temperatura da água de resfriamento admitindo que esta última possa ser alterada com um sistema de reciclo, sem entrar na formulação matemática de uma malha em cascata, que não é o objetivo deste trabalho.

Figura 21 – Trecho da malha de controle em cascata de Touloupidis (2010) para controle da temperatura do reator *loop*.

Fonte: Touloupidis (2010) adaptado

Desta forma é possível obter perfis de temperatura mais suaves, que praticamente não oscilam em relação ao *set-point* e uma resposta mais rápida como mostra a Figura 22, através da manipulação da temperatura da água de resfriamento, T_w , na Figura 23. Os parâmetros utilizados foram $K_c = 10$ e $\tau_I = 120$ s.

Figura 22 – Comportamento da temperatura do reator (K) em função do tempo (h) para um controlador do tipo PI manipulando a temperatura da água de resfriamento.

Figura 23 – Comportamento da variável manipulada, a temperatura água de resfriamento (K) em função do tempo (h) para um controlador do tipo PI.

A dinâmica da concentração de monômero no reator é ilustrada na Figura 24. Junto com o perfil de concentração, tem-se o perfil da densidade do meio reacional, que acompanha de modo inverso a taxa de variação da concentração de propeno.

Conforme o monômero é consumido, o polímero é formado e a densidade do meio varia de acordo com essa taxa de consumo de monômero e formação de polímero. Como a densidade do polímero é maior que a dos outros componentes, a densidade do meio como um todo aumenta. A densidade foi obtida pela ponderação das densidades dos componentes em função de sua fração mássica no reator.

Com relação à modelagem da não idealidade do reator, utilizou-se o fator de descarga maior que 1 ($D_f = 1,25$) determinado com dados operacionais de uma planta industrial por Reginato; Zacca e Secchi (2003). Com isso, a densidade do meio reacional e da corrente de saída são afetadas, como mostra a Figura 25.

A densidade da saída é maior que a do reator, devido ao maior teor de sólidos na corrente de retirada de produto. Caso o reator fosse modelado como um CSTR, com $D_f = 1$, as densidades seriam as mesmas.

Figura 24 – Dinâmica da concentração de monômero no reator C_{M1R} (kgmol/m³) e da densidade do meio reacional ρ_R (kg/m³) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.

Figura 25 – Densidade do reator ρ_R (kg/m³) e da corrente de saída ρ_o em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com um tipo de sítio.

Outra variável afetada pelo fator de descarga é o tempo de residência da poliolefina no reator. Ao alterar a concentração de saída de sólidos, altera-se o tempo de residência do *loop*. No caso em estudo, ao aumentar o teor de sólidos da

saída (aumentar D_f), diminui-se o tempo de residência e também a produtividade (Figura 26).

Figura 26 – Efeito do fator de Descarga D_f na produtividade (kg/h) e no tempo de residência (h) do reator.

5.2.2 Homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio

Como já dito, o modelo multisítio é mais efetivo para explicar as elevadas polidispersidades observadas na polimerização pela via catalítica. Assim, utilizou-se o número de sítios catalíticos igual a 2 neste caso da simulação. Tal número, apesar de pequeno, consegue representar valores de Z_p próximos aos reais para o polipropileno, entre 4 e 6 (REGINATO, 2001). O gráfico na Figura 27 apresenta o perfil de Z_p .

Figura 27 – Polidispersidade (Z_p) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio.

As massas molares médias numérica M_n e mássica M_w são apresentadas na Figura 28. Ambas seguem o comportamento de serem muito elevadas no início e estabilizarem no estado estacionário.

Figura 28 – Massa molar média numérica M_n e mássica M_w em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio.

Esse comportamento inicial pode ser explicado porque no começo a concentração de monômero é alta (reator parte com monômero puro) e a concentração de polímeros vivos é baixa (Figura 29), assim há maior disponibilidade de monômero para essas cadeias crescerem e com isso altas massas molares são geradas. Além disso, conforme o hidrogênio vai sendo adicionado, ele age como agente de transferência de cadeia, diminuindo a massa molar.

A Figura 29 mostra que há maior concentração de polímeros vivos ligados ao sítio 1 do que ao sítio 2. Isso pode ser explicado pelo fato do sítio 1 ser mais reativo para o propeno do que o sítio 2, observando os valores das constantes cinéticas de propagação do propeno no sítio 1 ($220,477 \text{ kgmol/s/m}^3$) e no sítio 2 ($22,047 \text{ kgmol/s/m}^3$). Além disso, a maior concentração de sítios do tipo 1 no início da reação, como mostra a Figura 30, também influencia nesse resultado.

A Figura 30 a mostra dinâmica da composição de sítios de tipo 1, tipo 2 e sítios mortos (desativados). No início, cerca de 80% dos sítios correspondem ao sítio 1 e 20% ao sítio 2, não havendo sítios desativados.

Conforme o decorrer da polimerização, os sítios 1 se transformam em sítios tipo 2 e os sítios tipo 2 sofrem desativação e morrem (tornam-se inativos), como pode ser observado nos perfis das frações apresentados.

Figura 29 – Concentração total de polímeros vivos (kgmol/m^3) em função do tempo (h) para a homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio. Total (-); Terminado em M_1 no sítio 1 (---); Terminado em M_1 no sítio 2 (.....).

Figura 30 – Fração dos sítios de tipo 1, tipo 2 e sítios mortos (desativados) durante a polimerização em função do tempo (h). Tipo 1 (-); Tipo 2 (- -); Sítios Mortos (-.).

5.2.3 Copolimerização de propeno (M_1) com eteno (M_2) com dois tipos de sítio

Para simular a copolimerização de propeno com eteno, considera-se que o reator está completamente preenchido com propeno e que o propeno, eteno e o catalisador fazem parte da alimentação. Nesta copolimerização, o polímero formado é randômico e amorfo (REGINATO, 2001).

Os sítios catalíticos possuem diferentes reatividades, pois esta última depende da unidade monomérica que está ligada ao sítio catalítico no ponto de inserção do monômero e do monômero que será inserido na cadeia. Assim, para cada sítio catalítico, existem 4 constantes cinéticas.

Com isso, existem cadeias que são mais propensas a sofrer propagação com um monômero ou outro. Isso pode ser visto na Figura 31 que mostra a fração molar de cada monômero no polímero formado Fp^k para cada sítio k .

Figura 31 – Fração molar de monômero no polímero formado Fp_i^* no sítio 1 e no sítio 2 em função do tempo (h) para a copolimerização entre propeno (M_1) e eteno (M_2) com dois sítios.

Pode-se constatar que o sítio 1 é mais reativo para o propeno e o sítio 2 para o eteno. Isso também pode ser confirmado através dos valores das constantes cinéticas apresentadas na Tabela 6 do Apêndice D. No início, como há só propeno no reator, as frações molares instantâneas em ambos os sítios para M_1 são iguais a 1 e para M_2 valem zero, já que não há eteno no reator.

A fração molar de eteno no polímero *bulk*, Fp_{M_2} , e instantânea, LFp_{M_2} , é apresentada na Figura 32. O teor de comonômero incorporado no polímero tem influência na densidade do produto final, alterando suas propriedades e aplicações.

Figura 32 – Fração molar de eteno no polímero *bulk*, F_{pM_2} , e instantânea, LF_{pM_2} , em função do tempo (h) para a copolimerização entre propeno (M_1) e eteno (M_2) com dois sítios.

5.3 Influência das Entradas do Processo

Foram determinadas como as entradas do processo interferem nas variáveis de qualidade do polímero e nas de interesse para as transições de *grades*. Os estudos foram feitos para o caso da copolimerização com eteno, com dois tipos de sítio. Tal estudo foi feito para auxílio na seleção das entradas do processo que podem ser manipuladas para realizar a transição de *grades* e que trazem maior impacto nas propriedades do polímero.

As entradas analisadas foram: vazão de alimentação de monômero, de comonômero, de catalisador e concentração de hidrogênio na alimentação. As propriedades de interesse observadas foram o *Melt Index* (*MI*) e a densidade do polímero (ρ_{pp}); também se observou a produtividade do reator.

A estratégia utilizada foi realizar um degrau nos valores das entradas, estando o sistema em um estado estacionário definido, e observar o efeito disso nas variáveis de interesse.

5.3.1 Vazão de propileno e de catalisador

Para analisar a influência da vazão de monômero (Figura 33) e de catalisador (Figura 34) no sistema, foi dado um degrau positivo no valor de 10% da vazão inicial da variável analisada em $t=10\text{h}$ e um degrau negativo no valor de 10% em $t=20\text{h}$.

Observa-se que em ambos os casos, alterando-se a vazão do processo, seja do catalisador ou do monômero, tem-se impacto na produtividade do reator e nas variáveis de qualidade, que sofrem pequenas oscilações quando o degrau é realizado.

Um aumento na vazão de monômero tem como consequência uma pequena redução na produtividade do reator, pois diminui o tempo de residência dos reagentes e catalisador no reator.

Figura 33 – Influência da vazão de monômero na concentração total de M_1 (C_{M1R}) (kgmol/m^3) na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm^3), no *Melt Index* (MI) (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).

Já quando é realizado o degrau positivo na vazão de catalisador no reator aumenta-se a concentração de sítios ativos e assim aumenta-se a produtividade no reator. O volume do catalisador não é considerado no cálculo das vazões e do tempo de residência, assim essa variável não é afetada.

Figura 34 – Influência da vazão de catalisador na concentração total de catalisador (C_{catR}) (kgmol/m³), na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm³), no *Melt Index* (MI) (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).

Deste modo, esses parâmetros (vazão de propileno e de catalisador) podem ser usados para manipular a produtividade do reator e pouco afetariam o processo caso fosse manipuladas objetivando a transição de *grades*.

5.3.2 Concentração hidrogênio

Alterando-se a concentração de hidrogênio na alimentação do reator observa-se que a variável mais afetada é o *Melt Index (MI)*, utilizado como medida da massa molar do polipropileno.

O *MI* varia bem definidamente conforme a concentração de hidrogênio aumenta no meio, por conta do aumento da concentração de hidrogênio na alimentação. A concentração de hidrogênio apresentada na Figura 35 é a total.

Quanto maior a concentração de hidrogênio no reator, maior é sua concentração na fase amorfa polimérica, e assim, maiores são as taxas de transferência de cadeia para hidrogênio, reduzindo a massa molar das cadeias e aumentando o *MI* (inversamente proporcional à *Mw*). Foi dado um degrau positivo no valor de 20% da concentração inicial de hidrogênio na alimentação em $t=10h$ e em $t=20h$ foi dado um degrau de 40% da concentração inicial.

Figura 35 – Influência da concentração total de hidrogênio C_{H_2R} (kgmol/m³) na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm³), no *Melt Index (MI)* (g/10 min) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).

Assim, tem-se a confirmação de que a concentração de hidrogênio na alimentação pode ser manipulada para realizar as transições de *MI*.

5.3.3 Vazão de comonomero

Alterando-se a vazão de comonomero (etileno) na alimentação do reator observa-se que a produção sofre pequenas oscilações e que a variável mais afetada é a densidade, utilizada como medida da composição do copolímero, e o *MI*.

Isso ocorre porque conforme vazão de comonomero aumenta na alimentação, sua concentração aumenta no meio, aumentando a taxa de copolimerização. Quanto maior o teor de etileno adicionado no copolímero, menor a densidade do polímero final (Figura 36). Foi dado um degrau positivo no valor de 20% da vazão inicial de comonomero na alimentação em $t=10h$ e em $t=20h$ foi dado um degrau de 40%.

Figura 36 – Influência da vazão de comonomero na concentração total de M_2 (C_{M2R}) ($kgmol/m^3$) na densidade do polímero (ρ_{PP}) (g/cm^3), no *Melt Index* (*MI*) ($g/10\ min$) e na Produção (kg/h) em função do tempo (h).

Dessa forma, a vazão de comonômero na alimentação também pode ser manipulada para realizar as transições na produção do polipropileno, influenciando principalmente na densidade do copolímero.

Observa-se que o MI sofre alterações também. Isso ocorre porque ao adicionar o comonômero etileno nas cadeias, a massa molar média diminui (massa molar do etileno é menor que a do propileno) e assim o MI aumenta.

6 OTIMIZAÇÃO

6.1 Metodologia

Com a simulação concluída, com resultados coerentes com os esperados pela literatura, pode-se considerar que o modelo é representativo para o estudo de transição de *grades*.

Como o mecanismo cinético contempla as reações de transferência de cadeia, principal mecanismo de controle de tamanho das moléculas, e as propagações cruzadas, ele pode ser usado para controlar as massas molares e a fração de comonômero adicionado.

As entradas do processo que influenciam nas propriedades da poliolefina foram selecionadas como variáveis de decisão do problema de otimização e são a concentração de hidrogênio na alimentação e a vazão de comonômero alimentada, utilizadas para controlar o *MI* e a densidade (ρ_{pp}), respectivamente.

Foram analisados dois casos:

- Homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio;
- Copolimerização de propeno (M_1) com eteno (M_2) com dois tipos de sítio;

O problema foi estruturado como um problema de otimização. A função objetivo integral quadrática buscou traduzir o compromisso entre o tempo para realizar a transição de *grade* e a quantidade de polímero fora da especificação. Além disso, foram utilizadas equações de restrições para os limites das variáveis de decisão.

Tal problema de otimização dinâmica foi resolvido através de técnicas sequenciais baseadas na parametrização das variáveis manipuladas, que foram expressas como constantes e rampas. Daí, o problema foi resolvido como um NLP utilizando o *software* MATLAB®.

A função utilizada para busca da solução foi a *fmincon*, indicada para encontrar mínimos locais de problemas de otimização não-lineares multivariáveis sujeito a restrições. O método de busca utilizado por essa função é o SQP (*Sequential Quadratic Programming*).

O computador utilizado possui como especificações Memória RAM de 8,00 GB e Processador Intel Core i5 3,10 GHz.

6.2 Formulação do problema

A formulação típica de um problema de otimização dinâmica é apresentada abaixo:

$$\text{Min}_{\underline{u}(t)} F(\underline{u}(t), \underline{x}(t)) \quad t \in [t_0, t] \quad (18)$$

$$\text{s. a: } \underline{c}(\underline{u}(t), \underline{x}(t)) = \underline{0} \quad (19)$$

$$\dot{\underline{x}}(t) = \underline{f}[\underline{u}(t), \underline{x}(t)] \quad (20)$$

$$\underline{x}(t_0) = \underline{x}_0 \quad (21)$$

$$\underline{u}_{min} \leq \underline{u}(t) \leq \underline{u}_{max} \quad (22)$$

$$\underline{x}_{min} \leq \underline{x}(t) \leq \underline{x}_{max} \quad (23)$$

em que,

F : função objetivo;

$\underline{u}(t)$: vetor das variáveis manipuladas;

$\underline{x}(t)$: vetor das variáveis de estado;

$\underline{c}$: vetor de restrições algébricas de igualdade;

$\dot{\underline{x}}(t)$: conjunto de equações diferenciais do modelo;

$\underline{f}$: vetor das derivadas;

$\underline{x}(t_0)$: vetor de valores iniciais;

$\underline{u}_{min}, \underline{u}_{max}$: valor mínimo e máximo das variáveis manipuladas;

$\underline{x}_{min}, \underline{x}_{max}$: valor mínimo e máximo das variáveis de estado.

A solução desse problema é a trajetória $\underline{u}(t)$ que minimiza a função objetivo escalar F , respeitando as restrições impostas. Dessa forma, as variáveis de decisão do problema são as entradas, $\underline{u}(t)$.

As restrições, além das referentes aos limites máximos e mínimos das variáveis, incluem também as equações diferenciais do modelo do processo. Essa última característica torna a otimização diferente dos problemas clássicos NLP, sendo necessário utilizar outras técnicas de resolução.

Para tanto, foi utilizado um método sequencial baseado na parametrização das variáveis manipuladas, conforme a equação abaixo, fazendo com que o problema se transformasse em um caso de otimização de dimensão finita.

$$u_i(t) = \sum_{j=1}^N a_{ij} \Phi_{ij}(t) \quad (24)$$

em que,

$u_i(t)$: i-ésimo elemento do vetor $\underline{u}(t)$;

a_{ij} : variáveis de decisão;

$\Phi_{ij}(t)$: função de parametrização (degrau, rampa, polinômio);

j : j-ésima função de parametrização;

N : número de intervalos de controle;

Assim, a formulação passa a ser a seguinte:

$$\text{Min}_{a_{ij}} F(a_{ij}) \quad (25)$$

$$s. a \quad \underline{g}(a_{ij}) \leq \underline{0} \quad (26)$$

$$\underline{h}(a_{ij}) = \underline{0} \quad (27)$$

$$\dot{\underline{x}}(t) = \underline{f}[\underline{a}_{ij}] \quad (28)$$

Dessa forma a função objetivo e as restrições ficam em função de a_{ij} , podendo-se aplicar os algoritmos NLP para resolução. As equações diferenciais ainda continuam presentes e precisam ser resolvidas a cada iteração da otimização. Um esquema da resolução apresentado por McAuley e MacGregor (1992) e Takeda e Ray (1999) está na Figura 37.

O procedimento consiste em quatro etapas: Calcular $\underline{u}(t)$; *Simulação do processo*; Calcular F , $\underline{g}$, $\underline{h}$ e gradientes; *Otimização*. Tais etapas estão conectadas e são realizadas sequencialmente.

A partir de um chute inicial para os valores de a_{ij} , a trajetória de $\underline{u}(t)$ é determinada e segue como entrada na simulação do modelo do processo. O modelo simulado é um problema de valor inicial e é resolvido através de técnicas de integração numérica.

A saída do modelo são os vetores de estado a cada tempo e permite determinar o valor da função objetivo e dos gradientes necessários para a otimização. Os gradientes da função objetivo com relação às variáveis parametrizadas podem ser determinados através de equações de sensibilidade, por

exemplo, que consistem na diferenciação do sistema de equações diferenciais com relação aos parâmetros da variável manipulada.

No entanto, dado o complexo modelo do processo disponível, determinar uma expressão analítica para o gradiente seria complicado; assim, optou-se por avaliar o gradiente numericamente nesta otimização.

Em cada iteração, novos valores dos parâmetros são gerados e inicia-se novamente o ciclo até que os critérios de convergência estipulados para a minimização sejam atingidos.

Dessa forma, o sistema de equações diferenciais é solucionado a cada iteração do problema de otimização, fazendo com que esse método seja bastante custoso computacionalmente.

Figura 37 – Resolução do problema de otimização dinâmica via método sequencial.

Fonte: McAuley e MacGregor (1992) e Takeda e Ray (1999) (tradução nossa)

Outra desvantagem dessa técnica é que a solução ótima depende da parametrização adequada de $\underline{u}(t)$ e que as restrições de desigualdade e condições de contorno nas variáveis de estado $\underline{x}(t)$ são de difícil manipulação ao utilizar o modelo de simulação embutido (MCAULEY; MACGREGOR, 1992), pois as variáveis de estado não estão diretamente incluídas no problema NLP (FEEHERRY; BARTON; 1998).

No entanto, é possível contornar esse último problema de maneira simples através da adição de funções que penalizam desvios nas variáveis de estado dentro da própria função objetivo.

6.2.1 Função objetivo

Uma maneira interessante de escrever a função objetivo para problemas de otimização dinâmica é descrevê-la como uma função integral e quadrática, a qual permite, de maneira simples e efetiva, penalizar desvios nas variáveis de estado em relação ao *set-point* ao longo do tempo (MCAULEY; MACGREGOR, 1992), contornando a dificuldade de incluir as restrições nas variáveis de estado, citada anteriormente.

A função objetivo mais simples para esse problema foi proposta por McAuley e MacGregor (1992):

$$F = \int_{t_0}^{t_f} \left[w_1 (\ln MI - \ln MI_{sp})^2 + w_2 (\rho_{PP} - \rho_{PPsp})^2 \right] dt \quad (29)$$

em que,

t_0 : tempo de início da transição;

t_f : tempo no futuro além da transição, em um novo estado estacionário;

w_1, w_2 : pesos;

Tal função penaliza desvios nos valores cumulativos das propriedades com relação aos respectivos *set-points* (*sp*). Foi utilizado o logaritmo neperiano do *MI* para que o erro no *MI* seja penalizado igualmente ao da densidade, pois ambos possuem ordens de grandeza diferentes.

Essa função objetivo resulta numa transição que leva as variáveis de qualidade para seu valor *set-point* e as mantém nele no estado estacionário, com t_f suficientemente grande. No entanto, ela não garante que a distribuição de massas molares e de composição não sejam muito largas e nem evita *overshoots* nas variáveis do processo (MCAULEY; MACGREGOR, 1992). Para isso, pode ser

adicionado na função objetivo outro termo, que penaliza desvios nos valores instantâneos das propriedades:

$$F = \int_{t_0}^{t_f} \left[w_1 (\ln MI - \ln MI_{sp})^2 + w_2 (\rho_{PP} - \rho_{PPsp})^2 + w_3 (\ln MI_i - \ln MI_{sp})^2 + w_4 (\rho_{PPI} - \rho_{PPsp})^2 \right] dt \quad (30)$$

Dessa maneira, basta selecionar adequadamente os pesos para se obter uma função objetivo que representa adequadamente o *trade-off* entre transições rápidas e qualidade do polímero, penalizando seletivamente tanto grandes desvios pontuais (instantâneos) quanto longos desvios em relação ao tempo.

Outro fator a se considerar na formulação da função objetivo é que na prática é comum o *set-point* ser definido como uma faixa, ou seja, cada propriedade possui um limite superior e inferior (TAKEDA; RAY, 1999) ao invés de ser definido como um único valor.

Associando a função objetivo proposta por McAuley e MacGregor (1992) com a de Takeda e Ray (1999) que inclui as bandas, tem-se a seguinte equação:

$$F = \int_{t_0}^{t_f} [P_1 + P_2 + P_3 + P_4] dt \quad (31)$$

em que:

$$\begin{cases} P_1 = w_1 (\ln MI - \ln MI_{sp})^2 \text{ se } MI_c \text{ está dentro da banda} \\ P_1 = w_{11} (\ln MI - \ln MI_B)^2 \text{ se } MI_c \text{ está fora da banda} \end{cases} \quad (32)$$

$$\begin{cases} P_2 = w_2 (\rho_{PP} - \rho_{PPsp})^2 \text{ se } \rho_c \text{ está dentro da banda} \\ P_2 = w_{21} (\rho_{PP} - \rho_{PPB})^2 \text{ se } \rho_c \text{ está fora da banda} \end{cases} \quad (33)$$

$$\begin{cases} P_3 = w_3 (\ln MI_i - \ln MI_{sp})^2 \text{ se } MI_i \text{ está dentro da banda} \\ P_3 = w_{31} (\ln MI_i - \ln MI_B)^2 \text{ se } MI_i \text{ está fora da banda} \end{cases} \quad (34)$$

$$\begin{cases} P_4 = w_4 (\rho_{PPI} - \rho_{PPsp})^2 \text{ se } \rho_i \text{ está dentro da banda} \\ P_4 = w_{41} (\rho_{PPI} - \rho_{PPB})^2 \text{ se } \rho_i \text{ está fora da banda} \end{cases} \quad (35)$$

O índice B representa o limite superior se a trajetória está acima da banda superior; ou o limite inferior, caso a trajetória esteja abaixo da banda inferior. Desta forma a função objetivo opera diferentemente caso a propriedade esteja dentro ou fora da banda, podendo-se aplicar penalidades maiores para as propriedades fora da banda (w_{11} a w_{41}).

6.2.2 Variáveis de decisão

As variáveis de decisão do problema podem ser vistas como os valores desconhecidos antes da otimização. Tais variáveis foram manipuladas a fim de se obter a melhor trajetória para a transição de *grades*, sendo no caso desse estudo as concentrações de hidrogênio na alimentação e a vazão de comonomero alimentado, que influenciam nas propriedades finais da poliolefina.

6.2.3 Restrições

As restrições impostas no problema foram operacionais e dizem respeito às quantidades mínimas e máximas disponíveis para as concentrações de hidrogênio e vazão de comonomero na alimentação, de acordo com a Equação (22).

6.3 Resultados e Discussão

A transição estudada foi a de um *grade* “1” com determinados MI e ρ_{PP} para um *grade* “2”, com outro par de MI e ρ_{PP} , a partir do tempo t_i , partindo de um estado estacionário bem definido, como ilustra simbolicamente a Figura 38.

Tal figura exemplifica a transição do *grade* 1 para o *grade* 2 controlando tanto a massa molar média (Mw) (ou a propriedade associada MI) quanto a fração molar do monômero M_2 no copolímero (ou a propriedade associada ρ_{PP}) manipulando $u_1(t)$ (concentração de hidrogênio na corrente de alimentação, C_{H2f}) e $u_2(t)$ (vazão mássica de alimentação de M_2 , F_{M2}).

As entradas manipuladas foram parametrizadas com um conjunto de funções constantes $\Phi_{ij}(t)$ em N intervalos, ou seja:

$$\Phi_{ij}(t) = 1 \quad \forall t_j \leq t \leq t_{j+1} \quad (36)$$

Na Figura 38 as variáveis controladas $u_1(t)$ e $u_2(t)$ são apresentadas com o mesmo número de intervalos equiespaçados ($N = 6$), porém é possível fazer a parametrização para cada variável de maneira independente, podendo uma ter mais intervalos que a outra; além disso, os intervalos não precisam necessariamente ter o mesmo espaçamento.

Figura 38 – Transição do *grade 1* para o *grade 2* controlando a massa molar média (Mw) (ou a propriedade associada MI) e a fração molar do monômero M_2 no copolímero (ou a propriedade associada ρ_{PP}) manipulando $u_1(t)$ (concentração de hidrogênio na corrente de alimentação, C_{H2f}) e $u_2(t)$ (vazão mássica de alimentação de M_2 , F_{M2}).

Definida a parametrização com funções constantes, os valores iniciais de a_{ij} são os próprios degraus da trajetória de $u_i(t)$ para cada intervalo j no qual a variável foi parametrizada.

As regiões hachuradas dos gráficos das propriedades de qualidade da Figura 38 representam o polímero que é produzido dentro da especificação, considerando as faixas aceitáveis de qualidade do produto.

6.3.1 Homopolimerização de propeno com dois tipos de sítio

No estudo de caso da homopolimerização apenas o MI foi considerado na formulação da função objetivo, manipulando a concentração de hidrogênio na alimentação.

O caso mais simples que é possível imaginar para padrão de comparação com as otimizações é a aplicação de um degrau na concentração de hidrogênio do estado estacionário inicial produzindo o *grade* 1, com $MI = 2$, para o estado estacionário final, produzindo o *grade* 2, com $MI = 5$.

O horizonte de tempo estudado foi de $t_0 = 0$ a $t_f = 8h$, aplicando apenas um degrau na concentração via simulação. A transição é feita no tempo $t_t = 2,5h$. O resultado é mostrado na Figura 39.

A transição leva cerca de 5,5h para se completar, produzindo uma massa de $2,09 \times 10^5$ kg de polímero fora da especificação.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação (m_{off}), considerada como o polímero que possui MI cumulativo cujo valor está fora da faixa de $\pm 5\%$ em relação à especificação, foi calculada da seguinte maneira:

$$m_{off} = \int_{t_0}^{t_f} Q_f \rho_f D_f w_{PR} dt \quad (37)$$

Tal expressão é aproximada e foi obtida através do balanço de massa para o polímero no estado estacionário. A expressão consiste na integral da massa de polímero produzida fora da especificação durante toda a transição e só é contabilizada nos intervalos de tempo nos quais o polímero está fora da faixa de 5% em relação à especificação definida.

Figura 39 – Transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$ apenas com a aplicação de um degrau via simulação.

6.3.1.1 Estudo 1: caso base

O caso base que foi primeiramente analisado foi a transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, partindo de um estado estacionário bem definido.

O horizonte de tempo estudado foi de $t_0 = 0$ a $t_f = 5h$, aplicando um total de $N = 10$ ações de controle, ou seja, a trajetória da variável manipulada foi parametrizada numa sequência de 10 degraus. A transição é feita no tempo $t_i = 2,5h$ e é mostrada na Figura 40.

Figura 40 – Estudo 1: transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $N = 10$; $t_t = 2,5h$; $t_f = 5h$.

A Figura 40 mostra a trajetória ótima da variável manipulada $C_{H_2,feed}$ que minimiza a função objetivo que penaliza desvios nos valores cumulativos (MI) e instantâneos (MI_i) das propriedades, mostrada na equação (30), utilizando os pesos $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 1$, $w_4 = 0$ (apenas pesos para o MI e o MI_i).

No mecanismo reacional o hidrogênio atua como agente de transferência de cadeia, assim quando sua concentração no meio aumenta, a massa molar do polímero reduz e há um aumento no MI .

Ou seja:

$$\uparrow C_{H_2,feed} \Rightarrow \downarrow Mw \Rightarrow \uparrow MI \quad (38)$$

A trajetória da propriedade de qualidade MI corresponde à resultante da aplicação da política de controle prevista para a variável manipulada. Assim para aumentar o MI é preciso elevar a concentração de hidrogênio na alimentação, como mostrou a figura.

Observa-se que a propriedade instantânea tem dinâmica mais rápida e agressiva que a cumulativa, mostrando a importância de se considerar na função objetivo ambas as propriedades.

A curva da propriedade instantânea fica acima da cumulativa porque as massas molares instantâneas começam a diminuir primeiro (aumentando o MI_i) e só depois de um tempo afetam as propriedades do *bulk*.

A transição ocorre na faixa de $t = 2$ a $t = 4$ h mostrando que, nesse caso o ideal é antecipar a transição de *grade*, modificando a variável manipulada antes mesmo da mudança de *grade* de fato ocorrer ($t_t = 2,5$ h). Isso ocorre porque a técnica de otimização escolhida, a otimização sequencial dinâmica, resolve a otimização para todos os intervalos de uma só vez e assim possui características preditivas.

A massa determinada de polímero fora da especificação para esse caso foi de $1,67 \times 10^5$ kg.

6.3.1.2 Estudo 2: efeito do tamanho do intervalo de controle

Para analisar o efeito do tamanho do intervalo de controle foi feita a variação do número de intervalos de controle testando $N = 5$, $N = 10$ e $N = 20$ para a transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, como apresentado na Figura 41.

Como se pode observar, os perfis de $C_{H2,feed}$ ficam mais agressivos quanto maior o número de intervalos de controle (e consequente menor tamanho do intervalo de controle). Como decorrência disso, o perfil do MI_i atinge o valor do novo *grade* num espaço de tempo menor para $N = 20$, porém o MI acumulado atinge a transição praticamente no mesmo tempo para os três casos. Isso indica que a dinâmica do *bulk* é que determina a duração da transição para essa formulação de função objetivo.

Figura 41 – Estudo 2: transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_f = 5h$; para $N = 5$ (azul); $N = 10$ (vermelho); $N = 20$ (preto).

Esse caso com diferentes tamanhos para os intervalos de controle ilustra a limitação de se utilizar a parametrização para as variáveis manipuladas. Se a parametrização escolhida não permite variação adequada da variável ao longo da transição, a solução se afasta do ótimo. Observa-se assim que para $N = 5$, por exemplo, a escolha da parametrização limitou o comportamento de $C_{H2,feed}$.

A transição continua na faixa de $t = 2$ a $t = 4h$ com a antecipação da ação de controle, começando antes da transição de fato ocorrer (em $t_i = 2,5h$) e deteriorando a qualidade do *grade* 1 em favor do *grade* 2.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação para $N=5$ foi $1,67 \times 10^5$ kg; $N=10$ foi $1,67 \times 10^5$ kg; $N=20$ foi $1,85 \times 10^5$ kg. A quantidade maior de produto fora de especificação no caso com 20 intervalos de ação pode ser explicada pela maior oscilação que o perfil de MI exibe comparado aos outros casos, o que faz com que o polímero saia da especificação por mais vezes.

Pode-se observar tanto nesse estudo como no anterior que as ações de controle se concentram apenas numa faixa de tempo, sendo que antes e após essa

faixa a variável manipulada fica praticamente constante. Isso sugere a ideia de intervir no sistema apenas durante a transição e, conforme o reator atinge o novo estado estacionário, tornar as intervenções menos frequentes.

6.3.1.3 Estudo 3: restringindo o tempo de ação

Partindo o reator do estado estacionário e realizando a mesma transição de *grades* dos estudos anteriores, as ações de controle foram restritas ao intervalo de $t_0 = 2$ a $t_f = 4$ h.

Figura 42 – Estudo 3: transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_t = 2,5$ h; $t_0 = 2$ h; $t_f = 4$ h; para $N = 10$.

Nesse caso reduziu-se o tempo de atuação e manteve-se o mesmo número de ações de controle, fazendo com que o perfil da variável manipulada fosse mais agressivo, como ocorre no caso anterior quando se aumenta o número de ações de controle, N .

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação foi de $1,65 \times 10^5$ kg.

Uma análise interessante a se fazer nesse caso é trabalhar em termos do tempo de residência do reator, contabilizado como a razão entre o volume do reator e a vazão de saída. A análise feita foi a seguinte: restringiu-se o tempo de ação de controle começando em $t_0 = 2$ h a $t_f = t_0 + 1\tau$, $t_f = t_0 + 2\tau$ e $t_f = t_0 + 3\tau$, para a mesma transição, com $t_0 = 2$ h; $t_f = 2,5$ h; $N = 10$ e $\tau = 1$ h.

As trajetórias são apresentadas na Figura 43, em vermelho $t_f = t_0 + 1\tau$, ou seja, atuando apenas um tempo de residência após a mudança de *grade*, em preto $t_f = t_0 + 2\tau$ e em azul $t_f = t_0 + 3\tau$.

Após os intervalos de atuação, o valor da variável manipulada foi definido como o último valor de degrau gerado pela otimização, constituindo assim seu valor no novo estado estacionário após a transição de *grade*.

Figura 43 – Estudo 3: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5$ h; $t_0 = 2$ h a $t_f = t_0 + 1\tau$ (vermelho), $t_f = t_0 + 2\tau$ (preto), $t_f = t_0 + 3\tau$ (azul); para $N = 10$.

Pode-se demonstrar através da equação geral do balanço molar que um reator CSTR, isotérmico e de volume fixo atinge 99% da concentração do estado estacionário entre 3 e 4 tempos de residência.

Pelos resultados é possível ver que o sistema entra em regime e atinge o valor do novo *grade* para os casos nos quais o tempo final da ação de controle ocorre após pelo menos 2 tempos de residência, indicando que atuar apenas nessa região já traz uma redução significativa do tempo para o término da transição.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação para $t_f = t_0 + 1\tau$ foi de $1,82 \times 10^5$ kg, para $t_f = t_0 + 2\tau$, $1,65 \times 10^5$ kg, e para $t_f = t_0 + 3\tau$, $1,63 \times 10^5$ kg, ou seja, quanto maior o tempo de atuação, menos polímero fora da especificação foi produzido.

No entanto, para $t_f = t_0 + 1\tau$ o polímero não atinge a especificação final, sendo assim, a massa de polímero fora da especificação nesse caso acaba sendo maior, porque haverá sempre um *offset* na propriedade.

Isso ocorre porque o tempo de atuação não foi suficiente para a propriedade atingir sua especificação. Além disso, a formulação da otimização não impõe que a restrição da especificação do *MI* seja uma restrição forte, tal restrição foi apenas adicionada na função objetivo como uma penalidade, dessa forma pode ocorrer do polímero não atingir a transição após o tempo de atuação da otimização.

6.3.1.4 Estudo 4: ação de controle antes e depois da transição

Nesse caso foi analisado o efeito de se antecipar a ação de controle, fazendo com que ela se iniciasse antes da transição propriamente dita ocorrer.

Comparou-se duas situações distintas, a primeira delas foi atuar apenas após a transição, com $t_i = 2,5h$, $N = 10$, durante dois tempos de residência, iniciando com $t_0 = 2,5h$ a $t_f = 4,5h$; a segunda foi atuar antes da transição, durante o mesmo intervalo, iniciando com $t_0 = 2h$ e $t_f = 4h$.

O que muda de um caso para o outro é o perfil da variável manipulada, que é mais agressivo para o caso no qual a política de intervenção começa após a transição (em preto) e mais conservador para o caso em que as ações podiam ser feitas antes da transição começar (vermelho).

Isso impactou no perfil do MII , que apresentou um *overshoot* maior para o caso mais agressivo e com isso tem efeito negativo sobre a qualidade do polímero produzido. Ambos os casos atingem o valor do MI praticamente ao mesmo tempo.

Figura 44 – Estudo 4: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_f = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$ (vermelho) e $t_0 = 2,5h$ a $t_f = 4,5h$ (preto); $N = 10$.

Com isso, pode-se concluir que há uma vantagem de antecipar a ação de controle com relação ao início da transição, resultando numa política de transição mais moderada e evitando *overshoots* na propriedade da poliolefina.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação para $t_f = 2 + 2\tau$ foi de $1,65 \times 10^5$ kg, e para $t_f = 2,5 + 2\tau$ foi de $1,61 \times 10^5$ kg.

Atuar apenas após a transição gerou menor massa de produto fora de especificação, porém, como já dito, em troca de uma política mais agressiva. Como a formulação da função objetivo penaliza tanto o desvio na propriedade cumulativa quanto instantânea, pode, dessa forma, ocorrer maior massa de polímero fora da especificação em troca de uma transição mais conservadora.

6.3.1.5 Estudo 5: alterando os pesos da função objetivo

Até então todos os pesos foram iguais para a propriedade cumulativa e a instantânea. Pode-se observar que a propriedade instantânea se comporta de forma bem mais sensível que a cumulativa, então foi dado um peso maior para a propriedade cumulativa para analisar se é possível atingir o novo *grade* mais rápido.

Os pesos utilizados foram $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 0,25$, $w_4 = 0$ e o resultado é apresentado na Figura 45.

Figura 45 – Estudo 5: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_t = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$ para pesos $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 1$, $w_4 = 0$ (vermelho) e $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 0,25$, $w_4 = 0$ (preto); $N = 10$.

A adição de peso maior para a propriedade cumulativa faz com que esta variável atinja a especificação num tempo aproximadamente de meia hora antes da transição com pesos iguais para a propriedade cumulativa e instantânea. A custa disso foi dada menos prioridade ao valor da propriedade instantânea.

Pode-se concluir que quanto menor o peso para o Mli , mais rápida a transição, mas em compensação, mais abrupta será a variação em seu perfil.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação para os pesos $w_1 = 1, w_2 = 0, w_3 = 1, w_4 = 0$ foi de $1,65 \times 10^5$ kg, e para $w_1 = 1, w_2 = 0, w_3 = 0,25, w_4 = 0$ foi de $1,58 \times 10^5$ kg. Novamente, a política mais agressiva resultou numa massa menor de polímero fora da especificação.

6.3.1.6 Estudo 6: parametrização da variável manipulada com um conjunto de rampas

A parametrização da variável como um conjunto de rampas foi feita de maneira que não houvesse um grande aumento nas variáveis de decisão do problema, porque ao se adicionar uma parametrização com retas, o número de graus de liberdade do problema, a princípio, duplica.

Para evitar que isso ocorresse, foi feita a seguinte adaptação: ao invés de se determinar os coeficientes linear e angular de cada reta a cada intervalo, resultando em $2 \cdot N$ variáveis de decisão, se determinou os valores inicial e final da variável manipulada a cada intervalo, resultando em $N+1$ variáveis de decisão. Cada dois pontos consecutivos (o inicial e o final de cada intervalo) geraram uma reta, que foi interpolada dentro do código reduzindo a dimensão do problema (Figura 46).

Figura 46 – Representação simbólica da parametrização da variável manipulada, $u_1(t)$ (concentração de hidrogênio na corrente de alimentação C_{H2i}) como rampas, $N = 6$.

A primeira análise feita foi a seguinte: o tempo de ação de controle começou em $t_0 = 2h$ a $t_f = t_0 + 1\tau$, com $N = 10$ e $\tau = 1h$. O resultado é apresentado na Figura 47, comparando o resultado com as rampas e com os degraus.

O perfil da variável manipulada para a parametrização com rampas e a parametrização com degraus se comportaram de forma bem parecida ao longo do tempo de transição, com o degrau acompanhando a tendência que as rampas apresentavam, porém de maneira mais conservadora.

Pode-se observar que o perfil da concentração de hidrogênio na alimentação chega muito próximo do limite superior da operação de $1,0 \times 10^{-2}$ kgmol/m³ para as rampas, ao passo que o degrau atingiu nesse mesmo instante o valor de $0,6 \times 10^{-2}$ kgmol/m³.

Os perfis da propriedade foram bem parecidos, tanto para a propriedade cumulativa quanto para a instantânea.

Figura 47 – Estudo 6: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_o = 2h$ a $t_f = 3h$; $N = 10$; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho).

No entanto, após o período da transição ($t = 4h$) a parametrização com rampas leva o produto para fora da especificação. Isso ocorre porque é admitido que

depois da transição o valor da variável manipulada é mantido constante e igual ao último valor gerado na otimização.

No caso da parametrização com rampas, esse valor apresentava uma tendência decrescente e, o mantendo constante após a transição fez com que o M/I atingisse um valor menor do que a especificação. Dessa forma, não se mostra interessante a metodologia adotada para o valor da variável manipulada no estado estacionário para o caso das rampas.

Observando o perfil do valor acumulado da função objetivo F ao longo do tempo na Figura 48, observa-se que a parametrização com rampas resulta em valores menores para F até pouco tempo depois da transição, mas depois, devido ao *offset* gerado pelo último valor adotado para a variável manipulada, o valor de F das rampas tende a alcançar o valor de F dos degraus e, depois, a ultrapassar.

Figura 48 – Estudo 6: valor acumulado da função objetivo F ao longo do tempo; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho).

A parametrização com degraus também não foi suficiente também para levar a propriedade dentro da especificação, como foi discutido anteriormente no *Estudo 3*.

Neste estudo 6, a massa total de polímero fora da especificação para os degraus foi de $1,82 \times 10^5$ kg, e para as rampas foi de $1,81 \times 10^5$ kg. Os valores foram

mais elevados porque nesta transição, em ambos os casos, o polímero não atingiu a especificação.

Nesse tipo de situação é interessante incluir no modelo de otimização uma restrição na variável manipulada que faça com que seu valor no ponto $(N+1)$ seja igual ao valor do estado estacionário para a especificação de *grade* com $MI = 5$.

Figura 49 – Estudo 6: transição do *grade* 1, com $MI = 2$, para o *grade* 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_f = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 3h$; $N = 10$; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho) com restrição na variável manipulada.

Neste novo caso, o polímero atinge a sua especificação e a massa total de polímero fora da especificação para os degraus foi de $1,66 \times 10^5$ kg, e para as rampas foi de $1,60 \times 10^5$ kg.

Fazendo a análise para o tempo de ação de controle começando em $t_0 = 2h$ a $t_f = t_0 + 2\tau$, com $N = 10$ e $\tau = 1h$, tem-se o resultado na Figura 50.

Nesse caso, ambas as parametrizações atingem a especificação, sendo que a parametrização com rampas, além de ser mais rápida, tanto para a propriedade

instantânea quanto para a cumulativa, é também menos agressiva para a variável manipulada.

Figura 50 – Estudo 6: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_o = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 10$; parametrização com rampas (preto) e degraus (vermelho).

O perfil das rampas se mostra quase horizontal ao final do tempo da otimização e por isso o polímero atinge a especificação.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação para os degraus foi de $1,65 \times 10^5$ kg, e para as rampas foi de $1,57 \times 10^5$ kg. Isso mostra que as rampas conseguiram manter o polímero dentro da especificação de maneira mais eficiente que os degraus.

6.3.1.7 Estudo 7: bandas na função objetivo

Na equação (30) foi apresentada a formulação da função objetivo incluindo bandas de operação. O limite superior e o limite inferior foram fixados em 5% a mais

e a menos, respectivamente, do valor do *set-point*. Desta forma, foi possível aplicar penalidades maiores para as propriedades fora da banda.

Os pesos utilizados para as propriedades dentro da banda foram $w_1 = 1$, $w_2 = 0$, $w_3 = 1$, $w_4 = 0$; e fora da banda $w_{11} = 2$, $w_{21} = 0$, $w_{31} = 2$, $w_{41} = 0$.

A análise feita foi a seguinte: o tempo de ação de controle começou em $t_0 = 2h$ a $t_f = t_0 + 2\tau$, com $N = 10$ e $\tau = 1h$. O resultado é apresentado na Figura 51, comparando o resultado com as bandas (preto) e sem (vermelho).

Figura 51 – Estudo 7: transição do grade 1, com $MI = 2$, para o grade 2, com $MI = 5$, partindo do estado estacionário, com $t_f = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 10$; com bandas (preto) e sem (vermelho) na função objetivo.

Observa-se que a adição das bandas de operação tanto para a propriedade cumulativa quanto para a instantânea faz com que haja alteração no perfil da variável manipulada. A banda de 5% de aceitação do polímero dentro da especificação acarreta no atraso da ação de controle que busca o aumento da concentração de hidrogênio na alimentação.

A transição se dá em $t_i = 2,5h$, mas só depois desse tempo a ação para a transição de *grade* ocorrer é tomada (elevação da concentração de hidrogênio), causando um grande *overshoot* na propriedade instantânea.

Com as bandas pode-se ver que o resultado buscou minimizar o tempo da transição a custo de um grande aumento na propriedade instantânea. Uma situação que não seria ideal em termos de segurança da operação e qualidade do polímero final.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação para o caso sem banda foi de $1,65 \times 10^5$ kg, e com as bandas foi de $1,72 \times 10^5$ kg.

Isso mostra que a formulação da função objetivo levando em consideração bandas na propriedade cumulativa e instantânea pode não ser a melhor ao se observar o *trade-off* massa de polímero fora de especificação *versus* tempo de transição. A banda não trouxe ganhos significativos no tempo de transição e ainda levou à formação de maior massa de polímero sem especificação.

6.3.2 Copolimerização de propeno (M_1) com eteno (M_2) com dois tipos de sítio

No estudo de caso da copolimerização, tanto o *MI* quanto a densidade foram considerados na formulação da função objetivo, manipulando a concentração de hidrogênio e a vazão de comonômero na alimentação do reator.

O caso mais simples que é possível imaginar para padrão de comparação com as otimizações é a aplicação de um degrau na concentração de hidrogênio e na vazão de comonômero na alimentação do reator do estado estacionário inicial produzindo o *grade* 1, com $MI = 2$ e $\rho_{PP}=0,889$ (teor de 8% de comonômero), para estado estacionário final, produzindo o *grade* 2, com $MI = 5$ e $\rho_{PP}=0,877$ (teor de 16% de comonômero)

O horizonte de tempo estudado foi de $t_0 = 0$ a $t_f = 8h$, aplicando apenas um degrau nas variáveis via simulação. A transição é feita no tempo $t_i = 2,5h$. O resultado é mostrado nas Figura 52 e Figura 53.

A transição leva cerca de 1,5h para se completar, produzindo uma massa de $9,96 \times 10^3$ kg de polímero fora da especificação.

Figura 52 – Transição do *grade* 1 para o *grade* 2 para o *MI*, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5$ h apenas com a aplicação de um degrau via simulação.

Figura 53 – Transição do *grade* 1 para o *grade* 2 para a densidade, partindo do estado estacionário, com $t_t = 2,5h$ apenas com a aplicação de um degrau via simulação.

6.3.2.1 Estudo 1: caso base

O caso base que foi primeiramente analisado foi a transição do *grade* 1, com $MI = 2$ e $\rho_{PP} = 0,889$ (teor de 8% de comonômero), para o *grade* 2, com $MI = 5$ e $\rho_{PP} = 0,877$ (teor de 16% de comonômero), partindo de um estado estacionário bem definido.

O horizonte de tempo estudado foi de $t_0 = 2$ a $t_f = 4$ h, aplicando um total de $N = 6$ ações de controle. A transição é feita no tempo $t_t = 2,5$ h e é mostrada na Figura 54 para o MI e na Figura 55 para a densidade.

Figura 54 – Estudo 1: transição do grade 1 para o grade 2 para o *MI*, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5\text{h}$; $t_0 = 2\text{h}$ a $t_f = 4\text{h}$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.

Figura 55 – Estudo 1: transição do grade 1 para o grade 2 para a densidade, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.

A Figura 54 mostra a trajetória ótima da variável manipulada $C_{H_2,feed}$, seu efeito na concentração total de hidrogênio C_{H_2R} ($kgmol/m^3$) e no MI , já a Figura 55 mostra a trajetória ótima da variável manipulada F_{M_2} , seu efeito na concentração total de monômero M_2 $CM2R$ ($kgmol/m^3$) e em ρ_{PP} .

Tais trajetórias minimizam a função objetivo que penaliza desvios nos valores cumulativos (MI e ρ_{PP}) e instantâneos (MI_i e ρ_{PPi}) das propriedades, mostrada na equação (30), utilizando os pesos $w_1 = 1$, $w_2 = 1$, $w_3 = 1$, $w_4 = 1$.

O efeito da concentração de hidrogênio no MI foi apresentado na equação (38) para a homopolimerização ($\uparrow C_{H_2,feed} \downarrow Mw \uparrow MI$), porém na copolimerização o resultado da trajetória dessa concentração se comporta de forma diferente. Está havendo o comportamento oposto: a concentração de hidrogênio está diminuindo ao passo que o MI aumenta.

A explicação para isso está na equação (39), na qual é apresentado o efeito do aumento da vazão de comonômero, o qual também está colaborando para o aumento no MI .

$$\uparrow F_{M2} \Rightarrow \begin{cases} \downarrow M_w \Rightarrow \uparrow MI \\ \uparrow Fp_{M2} \Rightarrow \downarrow \rho_{PP} \end{cases} \quad (39)$$

Ou seja, aumentando a vazão de comonômero, tem-se uma redução na massa molar média, o que aumenta o MI ; tem-se também um aumento na fração de comonômero no copolímero, Fp_{M2} , o que faz a densidade diminuir.

Isso mostra o caráter multivariável desse problema, trazendo resultados que a princípio não seriam previstos de maneira intuitiva.

A curva da densidade instantânea fica abaixo da cumulativa porque conforme o comonômero é adicionado, a fração de comonômero instantânea aumenta mais rapidamente que a cumulativa, fazendo com que a densidade instantânea diminua primeiro e só depois de um tempo afete a propriedade do *bulk*.

As figuras também ilustram a dinâmica das concentrações de hidrogênio e de comonômero no reator. Pode-se observar que ambas as variáveis não respondem de maneira instantânea ao degrau, levando um tempo para a resposta ocorrer.

Além disso, também é possível notar que é necessário um tempo menor para controlar o MI (cerca de 1h) do que ρ_{PP} (cerca de 1,5h). Isso mostra que as variáveis possuem dinâmicas diferentes.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação, determinada como o polímero que possui MI ou densidade cujo valor está fora da faixa de $\pm 5\%$ em relação à especificação foi de $4,64 \times 10^3$ kg.

6.3.2.2 Estudo 2: invertendo a direção da transição

Como apontado por Chatzidoukas et al. (2003a) o perfil de uma transição depende fortemente da direção da mudança nas propriedades. Desta forma, o comportamento obtido numa transição que visa à diminuição do valor de uma propriedade, tanto MI quanto ρ_{PP} , pode ser diferente do apresentado para o aumento dessa propriedade.

Para fazer essa análise, a transição apresentada no Estudo 1 foi invertida, sendo agora do *grade 2*, com $MI = 5$ e $\rho_{PP} = 0,877$, para o *grade 1*, com $MI = 2$ e $\rho_{PP} = 0,889$. Os resultados são apresentados na Figura 56 e Figura 57.

Figura 56 – Estudo 2: transição do grade 2 para o grade 1 para o *MI*, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.

Na Figura 56 pode-se observar que o perfil da diminuição do *MI* possui uma curvatura diferente quando comparado ao do correspondente aumento, mostrado na Figura 54. O mesmo ocorre comparando o perfil de ρ_{PP} da Figura 57 com o mostrado na Figura 55.

O valor do *MI* é controlado pela dinâmica da concentração de hidrogênio e de comonômero no reator. Tais dinâmicas afetam o perfil e o tempo da transição, o que pode fazer com que um aumento no *MI* seja mais rápido do que uma diminuição, ou vice versa. O mesmo vale para a densidade, ela é afetada principalmente pela dinâmica da concentração de comonômero.

O tempo de transição para o *MI* na transição 1-2 e 2-1 fica muito parecido, levando cerca de 1h. Já para a densidade, ela leva mais tempo para a transição 2-1 (cerca de 3h) do que 1-2 (cerca de 1,5h).

No caso da densidade, outro ponto a ser considerado é que quando ela diminui significa que há uma maior concentração de eteno no reator, o que pode

levar a um aumento no tempo de transição, devido à menor taxa de polimerização do eteno comparada ao propeno.

No entanto, esse fato não foi muito representativo, haja vista os tempos para as transições da densidade, os quais foram maiores para seu aumento do que para sua diminuição. Isso indica que a dinâmica da concentração de comonômero é mais importante na definição do tempo de troca do que as taxas de polimerização.

Figura 57 – Estudo 2: transição do grade 2 para o grade 1 para a densidade, partindo do estado estacionário, com $t_i = 2,5h$; $t_0 = 2h$ a $t_f = 4h$; $N = 6$, para a copolimerização propeno com eteno.

Pode-se observar na Figura 57 que para controlar a densidade é preciso remover a vazão de comonômero no início da transição para que haja o aumento da densidade correspondente.

Pode-se ver ainda na figura que a concentração do comonômero reage muito lentamente a esse corte na vazão, tornando a transição para a densidade mais lenta.

Quando se observa a transição para o *MI* na Figura 56 vê-se que a resposta da concentração do hidrogênio às mudanças na concentração da alimentação são muito mais rápidas que as do comonomero.

Neste estudo, a massa total de polímero fora da especificação foi de $3,98 \times 10^4$ kg. Essa massa foi maior que na transição 1-2, porque nesse caso o tempo para a transição da densidade foi praticamente o dobro, gerando mais produtos fora da faixa de qualidade.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

7.1 Conclusões

A otimização da transição de *grades* foi realizada tanto para a homopolimerização de propeno quanto para a copolimerização de propeno com eteno. Em ambos os casos a propriedade de interesse foi controlada a partir da manipulação de variáveis de entrada do processo.

As transições de *grades* foram feitas baseadas no comportamento das propriedades, previstas por um modelo matemático fenomenológico, que do ponto de vista micro englobou as principais reações para controle de tamanho de cadeia e inserção de comonômero (e consequentemente controle de MI e ρ_{PP} , respectivamente); do ponto de vista meso, relacionou as concentrações entre as fases líquida e sólida (superfície do catalisador); e do ponto de vista macro representou a não idealidade do reator.

Sendo o modelo representativo para os estudos que foram feitos, foi possível avaliar os perfis das variáveis manipuladas e controladas ao longo da transição e analisar o efeito de alguns dos parâmetros definidos à priori na otimização, como número de ações de controle, duração de cada ação, tipos de parametrização, entre outros.

No caso da homopolimerização, por exemplo, foi observado que para aumentar o MI é preciso aumentar a concentração de hidrogênio na alimentação.

Nos estudos dos parâmetros com o homopolímero, observou-se também que a propriedade instantânea tem dinâmica mais rápida e agressiva que a cumulativa, mostrando a importância de se considerar na função objetivo ambas as propriedades.

Ao variar o número de intervalos de controle, N , os perfis da variável manipulada ficaram mais agressivos, o mesmo ocorre ao restringir-se o tempo da ação apenas para a faixa na qual a transição ocorre.

Nos dois casos (aumentar N ou restringir a faixa de atuação) o que ocorre é a redução do tempo da ação, o que torna a estimativa do valor da variável manipulada mais próximo do ótimo para aquele intervalo. Isso mostrou o efeito da parametrização das variáveis manipuladas, quando a parametrização escolhida não

permitia a variação adequada da variável ao longo da transição, a solução se afastava ainda mais do ótimo.

Correlacionando o tempo de atuação no controle da manipulação da variável de entrada com o tempo de residência do reator, foi possível mostrar que atuar durante pelo menos 2 tempos de residência já traz uma redução significativa do tempo para o término da transição e da massa de produto fora da especificação.

Uma penalidade maior para a propriedade cumulativa fez com que houvesse redução no tempo da transição e na massa de polímero fora da especificação, com maiores *overshoots* na propriedade instantânea, o que não é o ideal, tanto por questões de segurança quanto qualidade do polímero final.

A comparação da parametrização com rampas e degraus mostrou que ambas seguem a mesma tendência de variação ao longo do tempo, porém com as rampas é possível obter um perfil com valor do erro integral menor e menor massa de polímero fora da especificação.

Por fim, as bandas fizeram com que penalidades maiores pudessem ser aplicadas para as propriedades fora da especificação, dessa forma a trajetória da propriedade buscou respeitar o *grade* anterior que vinha sendo prejudicado em favor do novo *grade*, porém produziu maiores quantidades de polímero sem especificação.

Já as otimizações feitas para a copolimerização mostraram que para aumentar o *MI* é preciso diminuir a concentração de hidrogênio na alimentação e aumentar a vazão de comonômero; e para diminuir a densidade é preciso aumentar a vazão de comonômero.

As otimizações foram realizadas da mesma forma que para a homopolimerização e foi possível realizar as transições de maneira satisfatória.

O perfil das propriedades da transição no sentido *grade 1 – grade 2* se mostrou diferente do *grade 2 – grade 1*, confirmando o que Chatzidoukas et al. (2003a) mostraram, o perfil de uma transição depende fortemente da direção da mudança nas propriedades.

Isso ocorre principalmente por conta das dinâmicas das concentrações de hidrogênio e comonômero no meio, que podem ser mais rápidas ou mais lentas, dependendo se elas aumentam ou diminuem no meio.

A função objetivo integral quadrática utilizada conseguiu representar adequadamente o *trade-off* tempo da transição *versus* massa de polímero fora da especificação e da forma como foi empregada contornou a dificuldade de se inserir restrições nas variáveis de estado.

7.2 Recomendações

As seguintes sugestões e recomendações são feitas para a continuidade deste trabalho. Os próximos passos foram divididos para o modelo de simulação, que pode ser melhorado e para a otimização.

Em relação à melhoria e aperfeiçoamento do modelo do processo, sugere-se:

- Incluir mais sítios catalíticos, para melhor representar a alta polidispersidade do sistema;
- Incluir nova abordagem para a modelagem do equilíbrio entre a concentração total e da superfície do catalisador, utilizando equações de estado;
- Obter dados de uma planta industrial para estimar os parâmetros do modelo e fazer sua validação;
- Incluir reator de leito fluidizado no final do processo para produção de copolímero de alto impacto;

Em relação à melhoria e aperfeiçoamento do procedimento de otimização, sugere-se:

- Incluir na função objetivo a produtividade do reator, manipulando também as entradas que influenciam na taxa de reação, como a alimentação de catalisador e concentração inicial de monômero, para que durante a transição não haja grandes variações no conteúdo produzido no reator;
- Incluir na função objetivo os custos financeiros relacionados à produção de polímero fora de especificação;
- Testar a utilização de outras técnicas de otimização, como por exemplo, otimização simultânea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFARES, H. K. Optimum multi-plant, multi-supplier production planning for multi-grade petrochemicals. **Engineering Optimization**, v. 41, n. 5, p. 495-504, 2009.

ASUA, J. M. Challenges and Opportunities in Continuous Production of Emulsion Polymers: a Review. **Macromol. React. Eng**, 2015. No prelo.

CHATZIDOUKAS, C.; PERKINS, J. D.; PISTIKOPOULOS, E. N.; KIPARISSIDES, C. Optimal grade transition and selection of closed-loop controllers in a gas-phase olefin polymerization fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 16, p. 3643-3658, 2003a.

CHATZIDOUKAS, C.; KIPARISSIDES, C.; PERKINS, J. D.; PISTIKOPOULOS, E. N. Optimal Grade Transition Campaign Scheduling in a Gas-Phase Polyolefin FBR using Mixed Integer Dynamic Optimization. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING, 8., 2003b, China. **Anais**. Elsevier Science, 2003b. p. 744-747.

COSSEE, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 80-88, 1964.

COZEWITH, C. Transient response of continuous-flow stirred-tank polymerization reactors. **AIChE Journal**, v. 34, n. 2, p. 272-282, 1988.

DE CARVALHO, A. B.; GLOOR, P. E.; HAMIELEC, A. E. A kinetic mathematical model for heterogeneous Ziegler-Natta copolymerization. **POLYMER**, v. 30, n. 2, p. 280-296, 1989.

DEBLING, J. A.; HAN, G.; KUJIPERS, F.; VERBURY, J.; ZACCA, J. J.; RAY, W. H. Dynamic Modeling of Product Grade Transitions for Olefin Polymerization Processes. **AIChE Journal**, v. 40, n. 3, p. 506-520, 1994.

DEBLING, J. A.; ZACCA, J. J.; RAY, W. H. Reactor residence-time distribution effects on the multistage polymerization of olefins - III. Multi-layered products: impact polypropylene. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 12, p. 1969-2001, 1997.

DUCHESNE, C.; KOURTIT, T.; MACCREGOR, J. E. Multivariate Monitoring of Startups, Restarts and Grade Transitions using Projection Methods. In: PROCEEDINGS OF THE AMERICAN CONTROL CONFERENCE, 2003, Denver, Colorado. **Anais. IEEE**, 2003. p. 5423-5426.

FEEHERY, W. F.; BARTON, P. I. Dynamic optimization with state variable path constraints. **Computers and Chemical Engineering**, v. 22, n. 9, p. 1241-1256, 1998.

FLORES-TLACUAHUAC, A.; BIEGLER, L. T. Integrated control and process design during optimal polymer grade transition operations. **Computers and Chemical Engineering**, v. 32, n. 11, p. 2823-2837, 2008.

FLORES-TLACUAHUAC, A.; BIEGLER, L. T.; SALDÍVAR-GUERRA, E. Dynamic Optimization of HIPS Open-Loop Unstable Polymerization Reactors. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, n. 8, p. 2659-2674, 2005.

FLORES-TLACUAHUAC, A.; GROSSMANN, I. E. An effective MIDO approach for the simultaneous cyclic scheduling and control of polymer grade transition operations. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING, 16., 2006, Garmisch-Partenkirchen, Alemanha. **Anais. Elsevier**, 2006. p. 1221-1226.

FONTES, C. H. D. O. **Análise e Controle de um Reator de Copolimerização**. 2001. 271 p. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FREITAS, M. F. **Polimerização de Etileno em Reatores Leito Lama: Experimentos, Modelagem e Simulação**. 1998. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

HAMIELEC, A. E.; TOBITA, H. Polymerization Processes. In **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**: VCH Publishers, 1992. v. A21, p. 305-428.

HUTCHINSON, R. A.; RAY, W. H. Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis. VIII. Monomer Sorption Effects. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, n. 1-2, p. 51-81, 1990.

JESUS, N. J.; MELO, P. A.; NELE, M.; PINTO, J. C. Oscillatory behavior of an industrial slurry polyethylene reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 3, p. 582-592, 2011.

LEE, M. H.; HANT, C.; CHANG, S. C. Hierarchical time-optimal control of a continuous copolymerization reactor during start-up or grade change operation using genetic algorithms. **Computers & Chemical Engineering**, v. 21, n. 20, p. 1037-1042, 1997.

LO, D. P.; RAY, W. H. Dynamic Modeling of Polyethylene Grade Transitions in Fluidized Bed Reactors Employing Nickel-Diimine Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n.3, p. 993-1008, 2006.

MCAULEY, K. B. **Modelling, Estimation and Control of Product Properties in a Gas Phase Polyethylene Reactor**. 1991. 345 p. Tese - McMaster University, Hamilton – Ontario, 1991.

MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F. On-Line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor. **AIChE Journal**, v. 37, n. 6, p. 825-835, 1991.

MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F. Optimal grade transitions in a gas phase polyethylene reactor. **AIChE Journal**, v. 38, n. 10, p. 1564-1576, 1992.

MCAULEY, K. B.; MACGREGOR, J. F.; HAMIELEC, A. E. A Kinect Model for Industrial Gas-Phase Ethylene Copolymerization. **AIChE Journal**, v. 36, n. 6, p. 837-850, 1990.

NETO, A. G.; FREITAS, M. F.; NELE, M.; PINTO, J. C. Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerizations in Industrial Slurry Reactors. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, n. 8, p. 2697-2715, 2005.

NITTA, K. H.; SHIN, Y. W.; HASHIGUCHI, H.; TANIMOTO, S.; TERANO, M. Morphology and mechanical properties in the binary blends of isotactic polypropylene and novel propylene-co-olefin random copolymers with isotactic propylene sequence 1. Ethylene-propylene copolymers. **Polymer**, v. 46, n. 3, p. 965–975, 2005.

NYSTROM, R. H.; FRANKE, R.; HARJUNKOSKI, I.; KROLL, A. Production campaign planning including grade transition sequencing and dynamic optimization. **Computers and Chemical Engineering**, v. 29, n. 10, p. 2163-2179, 2005.

OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M. Quality control of polymer production processes. **Journal of Process Control**, v. 10, n. 2-3, p. 135-148, 2000.

PLATTS MCGRAW HILL FINANCIAL. India to outweigh Chinese polyolefin demand growth over the next ten years. Special Report: Petrochemicals 2014. Disponível em: <http://www.platts.com/>. Acesso em: 05 fev. 2016.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. Nova Iorque: McGRAW-HILL, 2001. 803 p.

RAMANATHAN, S.; RAY, W. R. The dynamic behavior of polymerization process flowsheets. In: ENG. FOUNDATION CONF. ON POLYMER REACTION ENGINEERING, 1991, Santa Barbara, CA. **Anais**. 1991.

RAY, W. H. Modelling of Polymerization Phenomena. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 90, n. 11, p. 947-955, 1986.

REGINATO, A. S. **Modelagem e simulação dos reatores de polimerização em fase líquida do processo Spheripol**. 2001. 163 p. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

REGINATO, A. S.; OLIVEIRA, A. T. M.; ZACCA, J. J.; SECCHI, A. R. Controle de qualidade melhorado de resinas de polipropileno bimodal. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 2002, Natal, RN. **Anais**. 2002.

REGINATO, A. S.; ZACCA, J. J.; SECCHI, A. R. Modeling and Simulation of Propylene Polymerization in Nonideal Loop Reactors. **AIChE Journal**, v. 49, n. 10, p. 2642-2654, 2003.

SINCLAIR, K. B. Grade Change Flexibility - Defined, Determined, Compared. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYOLEFINS, 5., 1987, Houston, Texas. **Anais**. 1987.

SOARES, J. B. P. Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 13, p. 4131–4153, 2001.

SOARES, J. B. P.; MCKENNA, T.; CHENG, C. P. Coordination Polymerization. In ASUA, J. M. **Polymer Reaction Engineering**: Blackwell Publishing Ltd, 2007. Capítulo 2, p. 30-117.

TAKEDA, M.; RAY, W. H. Optimal-Grade transition strategies for multistage polyolefin reactors. **AIChE Journal**, v. 45, n. 8, p. 1776-1793, 1999.

TOULOUPIDIS, V. **Mathematical Modelling and Simulation of an Industrial alpha-olefins Catalytic Slurry Phase Loop-Reactor Series**. 2010. 322 p. Tese - Aristotle University of Thessalonik, Thessalonik, 2010.

TOULOUPIDIS, V. Catalytic Olefin Polymerization Process Modeling: Multi-Scale Approach and Modeling Guidelines for Micro-Scale/Kinetic Modeling. **Macromol. React. Eng.**, v. 8, n. 7, p. 508-527, 2014.

TOULOUPIDIS, V.; KANELLOPOULOS, V.; PLADIS, P.; KIPARISSIDES, C.; MIGNON, D.; VAN-GRAMBEZEN, P. Modeling and simulation of an industrial slurry-phase catalytic olefin polymerization reactor series. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. , p. 3208-3222, 2010.

TOULOUPIDIS, V.; KANELLOPOULOS, V.; CHATZIDOUKAS, C.; KIPARISSIDES, C. Optimal grade transitions in an industrial slurry phase catalytic olefin polymerization loop-reactor series. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER

AIDED PROCESS ENGINEERING, 21., 2011, Chalkidiki, Grécia. **Anais.** 2011. p. 587-591.

TOUSAIN, R.; BOSGRA, O. A successive mixed integer linear programming approach to the grade change optimization problem for continuous chemical processes. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING, 12., 2002, The Hague, Holanda. **Anais.** Elsevier Science, 2002. p. 811-816.

WANG, J.; YANG, Y. Study on optimal strategy of grade transition in industrial fluidized bed gas-phase polyethylene production process. **Chinese J. Chem. Eng.**, v. 11, n. 1, p. 1-8, 2003.

YI, H.; KIM, J.; HAN, C.; LEE, J.; NA, S. Plantwide Optimal Grade Transition for an Industrial High-Density Polyethylene Plant. **Ind. Eng. Chem.**, v. 42, n. 1, p. 91-98, 2003.

ZACCA, J. J.; RAY, W. H. Modelling of the liquid phase polymerization of olefins in loop reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 22, p. 3743-3765, 1993.

APÊNDICE A - Taxas das reações

As taxas de reações das espécies obtidas através do modelo cinético são apresentadas a seguir em função das constantes cinéticas em função de cada sítio, das concentrações das espécies na fase polimérica amorfa e dos momentos dos polímeros. São essas taxas de reações quem entram no balanço de massa para cada componente, sendo a taxa dada em termos do volume do reator, em kgmol/s/m³ e foram desenvolvidas com base no mecanismo proposto.

Hidrogênio

$$R_H = - \sum_{k=1}^{N_s} \left[k_{aH}^k C_p C_{Ha} + k_{cHM_1}^k C_{Ha} \lambda_{M_1}^{00k} + k_{cHM_2}^k C_{Ha} \lambda_{M_2}^{00k} + k_{dH}^k C_{Ha} \left([P_0^k] + \lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k} \right) + k_{rH}^k C_D C_{Ha} \right] \quad (40)$$

Donor

$$R_E = - \sum_{k=1}^{N_s} k_{dE}^k C_{Ea} \left([P_0^k] + \lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k} \right) + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} k_{tE}^{kl} C_{Ea} \left([P_0^k] + \lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k} \right) - k_{eE} C_{Ea} C_{Xa} \quad (41)$$

Cocatalisador

$$R_A = - \sum_{k=1}^{N_s} \left[k_{aA}^k C_p C_{Aa} + k_{dA}^k C_{Aa} \left([P_0^k] + \lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k} \right) \right] - k_{eA} C_{Aa} C_{Xa} \quad (42)$$

Veneno

$$R_X = - \sum_{k=1}^{N_s} \left[k_{dX}^k C_{Xa} \left([P_0^k] + \lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k} \right) \right] - k_{eE} C_{Ea} C_{Xa} - k_{eE} C_{Ea} C_{Xa} \quad (43)$$

Sítios Vazios

$$\begin{aligned}
 R_{P_0^k} = & +k_{aH}^k C_p C_{Ha} + k_{aA}^k C_p C_{Aa} + k_{aM_1}^k C_p C_{M_1a} + k_{aM_2}^k C_p C_{M_2a} + k_{aSp}^k C_p \\
 & - k_{P_0M_1}^k C_{M_1a} [P_0^k] - k_{P_0M_2}^k C_{M_2a} [P_0^k] + k_{cHM_1}^k C_{Ha} \lambda_{M_1}^{00k} \\
 & + k_{cHM_2}^k C_{Ha} \lambda_{M_2}^{00k} + k_{cSpM_1}^k \lambda_{M_1}^{00k} + k_{cSpM_2}^k \lambda_{M_2}^{00k} \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [P_0^k] + k_{rH}^k C_D C_{Ha} \\
 & + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{lk} C_{Ea} + k_{tSp}^{lk}) (\lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k}) \\
 & + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{lk} C_{Ea} [P_0^l] - k_{tE}^{kl} C_{Ea} [P_0^k] + k_{tSp}^{lk} [P_0^l] - k_{tSp}^{kl} [P_0^k])
 \end{aligned} \tag{44}$$

Sítios Potenciais

$$R_{C_p} = - \sum_{k=1}^{N_s} [k_{aH}^k C_p C_{Ha} + k_{aA}^k C_p C_{Aa} + k_{aM_1}^k C_p C_{M_1a} + k_{aM_2}^k C_p C_{M_2a} + k_{aSp}^k C_p] \tag{45}$$

Sítios Mortos

$$\begin{aligned}
 R_{C_D} = & + \sum_{k=1}^{N_s} [(k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) ([P_0^k] + \lambda_{M_1}^{00k} \\
 & + \lambda_{M_2}^{00k})]
 \end{aligned} \tag{46}$$

Monômero M₁

$$\begin{aligned}
 R_{M_1} = & - \sum_{k=1}^{N_s} [k_{aM_1}^k C_p C_{M_1a} + k_{P_0M_1}^k C_{M_1a} [P_0^k] + (k_{p11}^k + k_{cM11}^k) C_{M_1a} \lambda_{M_1}^{00k} \\
 & + (k_{p12}^k + k_{cM12}^k) C_{M_1a} \lambda_{M_2}^{00k}]
 \end{aligned} \tag{47}$$

Monômero M_2

$$R_{M_2} = - \sum_{k=1}^{N_s} \left[k_{aM_2}^k C_p C_{M_2a} + k_{p_0M_2}^k C_{M_2a} [P_0^k] + (k_{p21}^k + k_{cM21}^k) C_{M_2a} \lambda_{M_1}^{00k} \right. \\ \left. + (k_{p22}^k + k_{cM22}^k) C_{M_2a} \lambda_{M_2}^{00k} \right] \quad (48)$$

Polímero vivo terminado em M_1

$$R_{P_{1,0}^k} = +k_{p_0M_1}^k C_{M_1a} [P_0^k] - k_{p11}^k C_{M_1a} [P_{1,0}^k] - k_{p21}^k C_{M_2a} [P_{1,0}^k] \\ - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) [P_{1,0}^k] \\ + k_{cM11}^k C_{M_1a} \lambda_{M_1}^{00k} + k_{cM12}^k C_{M_1a} \lambda_{M_2}^{00k} \\ - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [P_{1,0}^k] \\ - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [P_{1,0}^k] \quad (49)$$

$$R_{P_{n,0}^k} = -k_{p11}^k C_{M_1a} [P_{n,0}^k] + k_{p11}^k C_{M_1a} [P_{n-1,0}^k] - k_{p21}^k C_{M_2a} [P_{n,0}^k] \\ - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) [P_{n,0}^k] \\ - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [P_{n,0}^k] \\ - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [P_{n,0}^k] \quad (50)$$

$$R_{P_{n,m}^k} = -k_{p11}^k C_{M_1a} [P_{n,m}^k] + k_{p11}^k C_{M_1a} [P_{n-1,m}^k] - k_{p21}^k C_{M_2a} [P_{n,m}^k] \\ + k_{p12}^k C_{M_1a} [Q_{n-1,m}^k] \\ - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) [P_{n,m}^k] \\ - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [P_{n,m}^k] \\ - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [P_{n,m}^k] \quad (51)$$

Polímero vivo terminado em M₂

$$\begin{aligned}
 R_{Q_{0,1}^k} = & +k_{P_0M_2}^k C_{M_2a} [P_0^k] - k_{p12}^k C_{M_1a} [Q_{0,1}^k] - k_{p22}^k C_{M_2a} [Q_{0,1}^k] \\
 & - (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) [Q_{0,1}^k] \\
 & + k_{cM21}^k C_{M_2a} \lambda_{M_1}^{00k} + k_{cM22}^k C_{M_2a} \lambda_{M_2}^{00k} \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [Q_{0,1}^k] \\
 & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [Q_{0,1}^k]
 \end{aligned} \tag{52}$$

$$\begin{aligned}
 R_{Q_{0,m}^k} = & -k_{p12}^k C_{M_1a} [Q_{0,m}^k] + k_{p22}^k C_{M_2a} [Q_{0,m-1}^k] - k_{p22}^k C_{M_2a} [Q_{0,m}^k] \\
 & - (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) [Q_{0,m}^k] \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [Q_{0,m}^k] \\
 & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [Q_{0,m}^k]
 \end{aligned} \tag{53}$$

$$\begin{aligned}
 R_{Q_{n,m}^k} = & -k_{p12}^k C_{M_1a} [Q_{n,m}^k] + k_{p21}^k C_{M_2a} [P_{n,m-1}^k] - k_{p22}^k C_{M_2a} [Q_{n,m}^k] \\
 & + k_{p22}^k C_{M_2a} [Q_{n,m-1}^k] \\
 & - (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) [Q_{n,m}^k] \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [Q_{n,m}^k] \\
 & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [Q_{n,m}^k]
 \end{aligned} \tag{54}$$

Polímero muerto

$$\begin{aligned}
 R_{D_n^k} = & + (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) [P_{n,m}^k] \\
 & + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [P_{n,m}^k] \\
 & + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [P_{n,m}^k] \\
 & + (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) [Q_{n,m}^k] \\
 & + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) [Q_{n,m}^k] \\
 & + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) [Q_{n,m}^k]
 \end{aligned} \tag{55}$$

APÊNDICE B - Momento do polímero vivo e *bulk*

A definição dos momentos do polímero vivo e *bulk* e suas taxas nas reações obtidas através do modelo cinético são apresentados a seguir. As taxas foram escritas em função das constantes cinéticas em função de cada sítio, das concentrações das espécies na fase polimérica amorfa e dos momentos dos polímeros. São essas taxas de reações quem entram no balanço de massa para cada momento, sendo a taxa dada em termos do volume do reator, em kgmol/s/m³.

Momento do Polímero Vivo Terminado em M₁

$$\lambda_{M_1}^{ij\ k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^i m^j [P_{n,m}^k] \quad (56)$$

Ordem zero

$$\lambda_{M_1}^{00\ k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] \quad (57)$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_{M_1}^{00\ k}} = & +k_{p_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] + k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n-1,m}^k] \\ & - k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] + k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n-1,m}^k] \\ & - (k_{c_{HM_1}}^k C_{Ha} + k_{c_{M11}}^k C_{M_1 a} + k_{c_{M21}}^k C_{M_2 a} + k_{c_{SpM_1}}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] \\ & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] \\ & + k_{c_{M11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{c_{M12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} \\ & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] \end{aligned} \quad (58)$$

em que,

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n-1,m}^k] = \sum_{m=0}^{\infty} ([P_{1,m}^k] + [P_{2,m}^k] + [P_{3,m}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k]$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n-1,m}^k] = \sum_{m=1}^{\infty} ([Q_{0,m}^k] + [Q_{1,m}^k] + [Q_{2,m}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k]$$

Assim,

$$\begin{aligned} R_{\lambda_{M_1}^{00} k} = & +k_{p_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} - k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00 k} \\ & + k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\ & - (k_{c H M_1}^k C_{H a} + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_1}^k) \lambda_{M_1}^{00 k} \\ & - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \lambda_{M_1}^{00 k} \\ & + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \lambda_{M_1}^{00 k} \end{aligned} \quad (59)$$

Ordem um

$$\lambda_{M_1}^{10 k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k] \quad (60)$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_1}^{10} k} = & +k_{p_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k] \\
& + k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n-1,m}^k] - k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k] \\
& + k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n-1,m}^k] \\
& - (k_{c H M_1}^k C_{H a} + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_1}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k] \quad (61) \\
& - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k] \\
& + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

em que,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n-1,m}^k] \\
& = \sum_{m=0}^{\infty} (2[P_{1,m}^k] + 3[P_{2,m}^k] + 4[P_{3,m}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n-1,m}^k] \\
& = \sum_{m=1}^{\infty} (1[Q_{0,m}^k] + 2[Q_{1,m}^k] + 3[Q_{2,m}^k] + \dots) \\
& = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_1}^{10} k} = & +k_{p_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{10 k} + k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} (\lambda_{M_1}^{10 k} + \lambda_{M_1}^{00 k}) \\
& - k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{10 k} + k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} (\lambda_{M_2}^{10 k} + \lambda_{M_2}^{00 k}) \\
& - (k_{c H M_1}^k C_{H a} + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_1}^k) \lambda_{M_1}^{10 k} \\
& - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \lambda_{M_1}^{10 k} \\
& + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \lambda_{M_1}^{10 k}
\end{aligned} \tag{62}$$

$$\lambda_{M_1}^{01 k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k] \tag{63}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_1}^{01} k} = & +k_{p_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k] \\
& + k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n-1,m}^k] - k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k] \\
& + k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m [Q_{n-1,m}^k] \\
& - (k_{c H M_1}^k C_{H a} + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_1}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k] \\
& - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k] \\
& + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k]
\end{aligned} \tag{64}$$

em que,

$$\begin{aligned}
\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n-1,m}^k] &= \sum_{m=0}^{\infty} m ([P_{1,m}^k] + [P_{2,m}^k] + [P_{3,m}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m [P_{n,m}^k] \\
\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m [Q_{n-1,m}^k] &= \sum_{m=1}^{\infty} m ([Q_{0,m}^k] + [Q_{1,m}^k] + [Q_{2,m}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m [Q_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda_{M_1}^{01}k} = & +k_{p_0M_1}^k C_{M_1a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_1}^{01} + k_{p_{11}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_1}^{01} - k_{p_{21}}^k C_{M_2a} \lambda_{M_1}^{01} \\
 & + k_{p_{12}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_2}^{01} \\
 & - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM_{11}}^k C_{M_1a} + k_{cM_{21}}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{01} \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{01} \\
 & + k_{cM_{11}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_1}^{00k} + k_{cM_{12}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_2}^{00k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{01}
 \end{aligned} \tag{65}$$

Ordem dois

$$\lambda_{M_1}^{20k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] \tag{66}$$

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda_{M_1}^{20}k} = & +k_{p_0M_1}^k C_{M_1a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] \\
 & + k_{p_{11}}^k C_{M_1a} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n-1,m}^k] - k_{p_{21}}^k C_{M_2a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] \\
 & + k_{p_{12}}^k C_{M_1a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n-1,m}^k] \\
 & - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM_{11}}^k C_{M_1a} + k_{cM_{21}}^k C_{M_2a} \\
 & + k_{cSpM_1}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] \\
 & + k_{cM_{11}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_1}^{00k} + k_{cM_{12}}^k C_{M_1a} \lambda_{M_2}^{00k} \\
 & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k]
 \end{aligned} \tag{67}$$

em que,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n-1,m}^k] \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} (4[P_{1,m}^k] + 9[P_{2,m}^k] + 16[P_{3,m}^k] + \dots) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} 2n [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n-1,m}^k] \\
&= \sum_{m=1}^{\infty} (1[Q_{0,m}^k] + 4[Q_{1,m}^k] + 9[Q_{2,m}^k] + \dots) \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} 2n [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_1}^{20\ k}} &= +k_{p_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{20\ k} + k_{p_{11}}^k C_{M_1 a} (\lambda_{M_1}^{20\ k} + 2\lambda_{M_1}^{10\ k} + \lambda_{M_1}^{00\ k}) \\
&\quad - k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{20\ k} + k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} (\lambda_{M_2}^{20\ k} + 2\lambda_{M_2}^{10\ k} + \lambda_{M_2}^{00\ k}) \\
&\quad - (k_{c H M_1}^k C_{H a} + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_1}^k) \lambda_{M_1}^{20\ k} \\
&\quad - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \lambda_{M_1}^{20\ k} \\
&\quad + k_{c M_{11}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \lambda_{M_1}^{20\ k}
\end{aligned} \tag{68}$$

$$\lambda_{M_1}^{02\ k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] \tag{69}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_1}^{02} k} = & +k_{P_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p11}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] \\
& + k_{p11}^k C_{M_1 a} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n-1,m}^k] - k_{p21}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] \\
& + k_{p12}^k C_{M_1 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n-1,m}^k] \\
& - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1 a} + k_{cM21}^k C_{M_2 a} \\
& + k_{cSpM_1}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] \\
& - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} \\
& + k_{dSp}^k) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] + k_{cM11}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{cM12}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k]
\end{aligned} \tag{70}$$

em que,

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n-1,m}^k] = \sum_{m=0}^{\infty} m^2 ([P_{1,m}^k] + [P_{2,m}^k] + [P_{3,m}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k]$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n-1,m}^k] = \sum_{m=1}^{\infty} m^2 ([Q_{0,m}^k] + [Q_{1,m}^k] + [Q_{2,m}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k]$$

Assim,

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_1}^{02} k} = & +k_{P_0 M_1}^k C_{M_1 a} [P_0^k] - k_{p11}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{02 k} + k_{p11}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{02 k} - k_{p21}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{02 k} \\
& + k_{p12}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{02 k} \\
& - (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1 a} + k_{cM21}^k C_{M_2 a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{02 k} \\
& - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{02 k} \\
& + k_{cM11}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{cM12}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{02 k}
\end{aligned} \tag{71}$$

Momento do Polímero Vivo Terminado em M_2

$$\lambda_{M_2}^{ij\ k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^i m^j [Q_{n,m}^k]$$

Ordem zero

$$\lambda_{M_2}^{00\ k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k] \quad (72)$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_{M_2}^{00\ k}} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k] + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [P_{n,m-1}^k] \\ & - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k] + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} [Q_{n,m-1}^k] \\ & - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_2}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k] \\ & - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k] \\ & + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} \\ & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k] \end{aligned} \quad (73)$$

em que,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [P_{n,m-1}^k] = \sum_{n=1}^{\infty} ([P_{n,0}^k] + [P_{n,1}^k] + [P_{n,2}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [P_{n,m}^k]$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} [Q_{n,m-1}^k] = \sum_{n=0}^{\infty} ([Q_{n,1}^k] + [Q_{n,2}^k] + [Q_{n,3}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Q_{n,m}^k]$$

Assim,

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_2}^{00} k} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00 k} + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00 k} - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_2}^k) \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00 k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \lambda_{M_2}^{00 k}
\end{aligned} \tag{74}$$

Ordem um

$$\lambda_{M_2}^{10 k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k] \tag{75}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_2}^{10} k} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k] \\
& + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [P_{n,m-1}^k] - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k] \\
& + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} n [Q_{n,m-1}^k] \\
& - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_2}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k] \\
& - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k] \\
& + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\
& - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [Q_{n,m}^k]
\end{aligned} \tag{76}$$

em que,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n [P_{n,m-1}^k] = \sum_{m=0}^{\infty} n ([P_{1,m}^k] + [P_{2,m}^k] + [P_{3,m}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n [P_{n,m}^k]$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} n[Q_{n,m-1}^k] = \sum_{n=0}^{\infty} n([Q_{n,1}^k] + [Q_{n,2}^k] + [Q_{n,3}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n[Q_{n,m}^k]$$

Assim,

$$\begin{aligned} R_{\lambda_{M_2}^{10} k} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{10 k} + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{10 k} - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{10 k} \\ & + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{10 k} \\ & - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_2}^k) \lambda_{M_2}^{10 k} \\ & - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \lambda_{M_2}^{10 k} \\ & + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00 k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \lambda_{M_2}^{10 k} \end{aligned} \quad (77)$$

$$\lambda_{M_2}^{01 k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] \quad (78)$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_{M_2}^{01} k} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] \\ & + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[P_{n,m-1}^k] - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] \\ & + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} m[Q_{n,m-1}^k] \\ & - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \\ & + k_{c S p M_2}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] \\ & - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] \\ & + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00 k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00 k} \\ & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] \end{aligned} \quad (79)$$

em que,

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[P_{n,m-1}^k] \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} (1[P_{n,0}^k] + 2[P_{n,1}^k] + 3[P_{n,2}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m[P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} m[Q_{n,m-1}^k] \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} (1[Q_{n,0}^k] + 2[Q_{n,1}^k] + 3[Q_{n,2}^k] + \dots) \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [Q_{n,m}^k]
\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_2}^{01k}} &= +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{01k} + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} (\lambda_{M_1}^{01k} + \lambda_{M_1}^{00k}) \\
&\quad - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{01k} + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} (\lambda_{M_2}^{01k} + \lambda_{M_2}^{00k}) \\
&\quad - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{c S p M_2}^k) \lambda_{M_2}^{01k} \\
&\quad - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} + k_{d S p}^k) \lambda_{M_2}^{01k} \\
&\quad + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \lambda_{M_2}^{01k}
\end{aligned} \tag{80}$$

Ordem dois

$$\lambda_{M_2}^{20k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] \tag{81}$$

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_2}^{20\ k}} = & +k_{P_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p22}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] \\
& + k_{p21}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [P_{n,m-1}^k] - k_{p12}^k C_{M_1 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] \\
& + k_{p22}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} n^2 [Q_{n,m-1}^k] \\
& - (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1 a} + k_{cM22}^k C_{M_2 a} \\
& + k_{cSpM_2}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] \\
& - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] \\
& + k_{cM21}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{cM22}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} \\
& - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k]
\end{aligned} \tag{82}$$

em que,

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [P_{n,m-1}^k] = \sum_{m=0}^{\infty} n^2 ([P_{1,m}^k] + [P_{2,m}^k] + [P_{3,m}^k] + \dots) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k]$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} n^2 [Q_{n,m-1}^k] = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 ([Q_{n,1}^k] + [Q_{n,2}^k] + [Q_{n,3}^k] + \dots) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k]$$

Assim,

$$\begin{aligned}
R_{\lambda_{M_2}^{20\ k}} = & +k_{P_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p22}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{20\ k} + k_{p21}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{20\ k} - k_{p12}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{20\ k} \\
& + k_{p22}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{20\ k} \\
& - (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1 a} + k_{cM22}^k C_{M_2 a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{20\ k} \\
& - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{20\ k} \\
& + k_{cM21}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{cM22}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{20\ k}
\end{aligned} \tag{83}$$

$$\lambda_{M_2}^{02\ k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] \quad (84)$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_{M_2}^{02\ k}} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] \\ & + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [P_{n,m-1}^k] - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] \\ & + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} m^2 [Q_{n,m-1}^k] \\ & - (k_{c H M_2}^k C_{H a} + k_{c M_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \\ & + k_{c S p M_2}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] \\ & - (k_{d H}^k C_{H a} + k_{d E}^k C_{E a} + k_{d A}^k C_{A a} + k_{d X}^k C_{X a} \\ & + k_{d S p}^k) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] + k_{c M_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{c M_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} \\ & - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{t E}^{kl} C_{E a} + k_{t S p}^{kl}) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] \end{aligned} \quad (85)$$

em que,

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [P_{n,m-1}^k] \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} (1[P_{n,0}^k] + 4[P_{n,1}^k] + 9[P_{n,2}^k] + \dots) \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} 2m [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [P_{n,m}^k] \\ & \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} m^2 [Q_{n,m-1}^k] \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} (1[Q_{n,0}^k] + 4[Q_{n,1}^k] + 9[Q_{n,2}^k] + \dots) \\ & = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} 2m [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [Q_{n,m}^k] \end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda_{M_2}^{02\ k}} = & +k_{p_0 M_2}^k C_{M_2 a} [P_0^k] - k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{02\ k} + k_{p_{21}}^k C_{M_2 a} (\lambda_{M_1}^{02\ k} + 2\lambda_{M_1}^{01\ k} + \lambda_{M_1}^{00\ k}) \\
 & - k_{p_{12}}^k C_{M_1 a} \lambda_{M_2}^{02\ k} + k_{p_{22}}^k C_{M_2 a} (\lambda_{M_2}^{02\ k} + 2\lambda_{M_2}^{01\ k} + \lambda_{M_2}^{00\ k}) \\
 & - (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{cM_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{02\ k} \\
 & - (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{02\ k} \\
 & + k_{cM_{21}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_1}^{00\ k} + k_{cM_{22}}^k C_{M_2 a} \lambda_{M_2}^{00\ k} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{02\ k}
 \end{aligned} \tag{86}$$

Momento do Polímero Bulk

$$\mu^{ij\ k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^i m^j [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^i m^j [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^i m^j [D_{n,m}^k]$$

Ordem zero

$$\mu^{00\ k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [D_{n,m}^k] \tag{87}$$

$$\begin{aligned}
 R_{\mu^{00\ k}} = & \lambda_{M_1}^{00\ k} + \lambda_{M_2}^{00\ k} + (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM_{11}}^k C_{M_1 a} + k_{cM_{21}}^k C_{M_2 a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{00\ k} \\
 & + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{00\ k} \\
 & + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{00\ k} \\
 & + (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM_{12}}^k C_{M_1 a} + k_{cM_{22}}^k C_{M_2 a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{00\ k} \\
 & + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{00\ k} \\
 & + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{00\ k}
 \end{aligned} \tag{88}$$

Ordem um

$$\mu^{10k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n[P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n[Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n[D_{n,m}^k] \quad (89)$$

$$\begin{aligned} R_{\mu^{10k}} &= \lambda_{M_1}^{10k} + \lambda_{M_2}^{10k} + (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{10k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{10k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{10k} \\ &\quad + (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{10k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{10k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{10k} \end{aligned} \quad (90)$$

$$\mu^{01k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m[Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m[D_{n,m}^k] \quad (91)$$

$$\begin{aligned} R_{\mu^{01k}} &= \lambda_{M_1}^{01k} + \lambda_{M_2}^{01k} + (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{01k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{01k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{01k} \\ &\quad + (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{01k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{01k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{01k} \end{aligned} \quad (92)$$

Ordem dois

$$\mu^{20k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^2 [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^2 [D_{n,m}^k] \quad (93)$$

$$\begin{aligned} R_{\mu^{20k}} &= \lambda_{M_1}^{20k} + \lambda_{M_2}^{20k} + (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{20k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{20k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{20k} \\ &\quad + (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{20k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{20k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{20k} \end{aligned} \quad (94)$$

$$\mu^{01k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^2 [P_{n,m}^k] + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [Q_{n,m}^k] + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} m^2 [D_{n,m}^k] \quad (95)$$

$$\begin{aligned} R_{\mu^{02k}} &= \lambda_{M_1}^{02k} + \lambda_{M_2}^{02k} + (k_{cHM_1}^k C_{Ha} + k_{cM11}^k C_{M_1a} + k_{cM21}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_1}^k) \lambda_{M_1}^{02k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_1}^{02k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_1}^{02k} \\ &\quad + (k_{cHM_2}^k C_{Ha} + k_{cM12}^k C_{M_1a} + k_{cM22}^k C_{M_2a} + k_{cSpM_2}^k) \lambda_{M_2}^{02k} \\ &\quad + (k_{dH}^k C_{Ha} + k_{dE}^k C_{Ea} + k_{dA}^k C_{Aa} + k_{dX}^k C_{Xa} + k_{dSp}^k) \lambda_{M_2}^{02k} \\ &\quad + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{N_s} (k_{tE}^{kl} C_{Ea} + k_{tSp}^{kl}) \lambda_{M_2}^{02k} \end{aligned} \quad (96)$$

APÊNDICE C – Concentração das espécies na fase amorfa

A concentração das espécies na fase polimérica amorfa pode ser descrita em função da concentração das espécies no volume total do reator, que é conhecida. Parte-se do seguinte balanço para o componente j :

$$n_{jR} = n_{jl} + n_{ja} \quad (97)$$

em que,

n_{jR} : número de mols da espécie j no reator (kgmol);

n_{ja} : número de mols da espécie j na fase amorfa (kgmol);

n_{jl} : número de mols da espécie j na fase líquida (kgmol);

Sabendo que:

$$n_{jR} = C_{jR}V_R \quad (98)$$

$$n_{ja} = C_{ja}V_a \quad (99)$$

$$C_{ja} = \gamma_j C_{jl} \quad (100)$$

em que,

C_{jR} : concentração da espécie j no reator (kgmol/m³);

V_R : volume do reator (m³);

V_a : volume da fase amorfa com monômeros sorvidos (m³);

Assumindo-se que a distribuição das espécies químicas entre as fases líquida e polimérica amorfa pode ser descrita pela seguinte relação de equilíbrio:

$$\gamma_j = \frac{C_{ja}}{C_{jl}} \quad (101)$$

onde,

γ_j : constante de partição entre fase líquida e fase polimérica amorfa;

C_{ja} : concentração da espécie j na fase amorfa (kgmol/m³);

C_{jl} : concentração da espécie j na fase líquida (kgmol/m³);

Pode-se obter a seguinte relação entre a concentração total da espécie no reator e na fase amorfa:

$$\frac{C_{ja}}{C_{jR}} = \frac{V_R}{V_a} \frac{\gamma_j \frac{V_a}{V_l}}{1 + \gamma_j \frac{V_a}{V_l}} \quad (102)$$

em que,

V_l : volume da fase líquida (m^3);

O volume total do reator é dado por:

$$V_R = V_l + V_{l,a} + V_{ps} \quad (103)$$

em que,

$V_{l,a}$: volume da fase líquida na fase polimérica amorfa (m^3);

V_{ps} : volume de polímero seco (m^3);

Para um polímero semicristalino, o fator de inchamento χ é definido como:

$$\chi = \frac{V_{l,a}}{V_a} \quad (104)$$

A fração de polímero cristalino f_c é definida como:

$$f_c = \frac{V_c}{V_{ps}} \quad (105)$$

em que,

V_c : volume de polímero cristalino (m^3);

Sabendo que:

$$V_{ps}(1 - f_c) = V_a(1 - \chi) \quad (106)$$

O volume do reator pode ser escrito como:

$$V_R = V_l + \frac{V_a(1 - \chi)}{(1 - f_c)} + \chi V_a \quad (107)$$

E a equação (102) fica:

$$\frac{C_{ja}}{C_{jR}} = \left(\frac{V_l}{V_a} + \frac{(1 - \chi)}{(1 - f_c)} + \chi \right) \frac{\gamma_j \frac{V_a}{V_l}}{1 + \gamma_j \frac{V_a}{V_l}} \quad (108)$$

A fração volumétrica Φ_p de polímero é definida como:

$$\Phi_p = \frac{V_{ps}}{V_R} \quad (109)$$

E com as equações (105), (106) e (107) pode-se relacionar $\frac{V_l}{V_a}$:

$$\frac{V_l}{V_a} = \frac{(1 - \chi)}{(1 - f_c)} \left(\frac{1}{\Phi_p} - 1 \right) - \chi \quad (110)$$

Assim pode-se determinar a concentração na fase amorfa das espécies em função da concentração total da espécie através das equações (108), (109) e (110) em termos de γ_j , f_c e χ , que são dados que podem ser obtidos na literatura e de Φ_p , que pode ser calculado ao longo da reação.

APÊNDICE D - Dados da simulação

Os dados de entrada, parâmetros cinéticos e os métodos de determinação de propriedades (densidade, calor específico) dos componentes utilizados no modelo são apresentados nesse apêndice.

Densidade dos componentes

A densidade dos componentes (Tabela 3) foi estimada utilizando um método de grupos, comumente aplicado para compostos orgânicos, chamado Método de Elbro. Com isso, pode-se obter a expressão para a densidade dos componentes e inclusive do polímero em função da temperatura. A explicação detalhada pode ser encontrada em Poling; Prausnitz e O'Connell (2001). As densidades foram linearizadas para a faixa de operação do reator.

Somente a densidade do eteno, que estava fora da faixa permitida para ser determinada pelo Método de Elbro não pôde ser calculada e foi obtida em Neto et al., (2005).

Tabela 3 – Densidade dos componentes puros.

Componente	Densidade (kg/m ³)
Eteno	$\rho_{M_2}(T) = 680,0635 - 0,7343T$
Propano	$\rho_{sol}(T) = 721,97 - 0,6157T$
Propeno	$\rho_{M_1}(T) = 739,86 - 0,645T$
Polipropileno	$\rho_{PP}(T) = 1191,2 - 0,6925T$
Água	$\rho_w = 1000$

Densidade copolímero propeno-eteno

Para determinar a densidade do copolímero propeno com eteno, foram utilizados dados experimentais de Nitta et al. (2005) para o copolímero randômico. Foi proposta uma aproximação linear para o trecho até 40% de incorporação de eteno.

O teor de comonômero adicionado ao copolímero chega ao máximo 8% na simulação (Figura 32), por isso foi feita a aproximação no intervalo reduzido, admitindo que a incorporação do etileno não ultrapassa 40% em fração molar.

Figura 58 – Densidade do copolímero de polipropileno com eteno ρ_{PP} (g/cm³) em função da fração de eteno incorporada.

A expressão obtida foi a seguinte:

$$\rho_{PP} = 0,900 - A \times Fp_{M_2} \quad (111)$$

em que,

ρ_{PP} : densidade (g/cm³);

Fp_{M_2} : Fração molar do monômero M_2 no copolímero;

A : 0,14;

Calor específico dos componentes

O calor específico dos componentes (Tabela 4) em função da temperatura para os componentes líquidos também foi determinado com um método de grupos apresentado em Poling; Prausnitz e O'Connell (2001). As equações foram linearizadas para a faixa de temperatura de operação do reator.

Tabela 4 – Calor específico dos componentes puros.

Componente	Calor específico (kJ/kg/K)
Eteno	$c_{pM_1} = 0,0099T + 0,9135$
Propano	$c_{psol} = 0,0078T + 0,8715$
Propeno	$c_{pM_2} = 0,0069T + 1,7781$
Polipropileno	$c_{pPP} = 0,0068T + 0,6863$
Água	$c_{pw} = 4,2$

Parâmetros cinéticos

Os dados cinéticos são apresentados por Reginato; Zacca e Secchi (2003) para o caso de um sítio (Tabela 5) e por Reginato (2001) para o caso de dois sítios (Tabela 6).

Tabela 5 – Dados cinéticos da reação com um sítio.

Parâmetro Cinético	Símbolo	Valor @70°C	Energia de ativação (MJ/kgmol)
Fração mássica de Ti no catalisador	w_{Ti}	0,02	
Fração molar Ti ativo	x_{Ti}	0,4	
Fração inicial de sítios ativos			
<i>Sítio 1</i>	f_{ca1}	1,00	
Sítio 1: desativação (s ⁻¹)	k_{dSp}^1	$3,2 \times 10^{-4}$	4,186
Sítio 1: propagação de C3			
<i>cadeia terminada em C3 (m³/kgmol/s)</i>	k_{p11}^1	463	41,86
Transf. cadeia para H (m ³ /kgmol/s)	$k_{CHM_1}^1$	22,7	41,86

Tabela 6 – Dados cinéticos da reação com dois sítios.

Parâmetro Cinético	Símbolo	Valor @ 60°C	Energia de ativação (MJ/kgmol)
Fração mássica de Ti no catalisador	w_{Ti}	0,02	
Fração molar Ti ativo	x_{Ti}	0,4	
Fração inicial de sítios ativos			
Sítio 1	f_{ca1}	0,8064	
Sítio 2	f_{ca2}	0,1936	
Transformação de sítios			
Sítio 1 => Sítio 2 (s ⁻¹)	k_{tSp}^{12}	2,282×10 ⁻⁴	
Sítio 1: desativação (s ⁻¹)	k_{dSp}^1	0	
Sítio 2: desativação (s ⁻¹)	k_{dSp}^2	7,608×10 ⁻⁵	4,186
Sítio 1: propagação de C3			
cadeia terminada em C3 (m ³ /kgmol/s)	k_{p11}^1	220,477	41,86
cadeia terminada em C2 (m ³ /kgmol/s)	k_{p12}^1	591,1098	41,86
Sítio 1: propagação de C2			
cadeia terminada em C3 (m ³ /kgmol/s)	k_{p21}^1	1,701	41,86
cadeia terminada em C2 (m ³ /kgmol/s)	k_{p22}^1	4,561	41,86
Sítio 2: propagação de C3			
cadeia terminada em C3 (m ³ /kgmol/s)	k_{p11}^2	22,047	41,86
cadeia terminada em C2 (m ³ /kgmol/s)	k_{p12}^2	130,783	41,86
Sítio 2: propagação de C2			
cadeia terminada em C3 (m ³ /kgmol/s)	k_{p21}^2	376,396	41,86
cadeia terminada em C2 (m ³ /kgmol/s)	k_{p22}^2	6,698	41,86
Transf. cadeia para H (m ³ /kgmol/s)	$k_{CHM_i}^k$	166	41,86

Os parâmetros de troca térmica estão apresentados na Tabela 7, os dados são de Reginato; Zacca e Secchi (2003). Os coeficientes globais de troca térmica foram estimados fixando a temperatura da água de resfriamento e verificando o valor de U que levava o sistema ao estado estacionário na temperatura desejada do processo.

Tabela 7 – Parâmetros de troca térmica.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Entalpia (kJ/kgmol)	ΔH_{pol}	$8,8 \times 10^4$
Coeficiente global troca térmica 1 sítio (kJ/m ² /K/s)	U	39
Coeficiente global troca térmica 2 sítios (kJ/m ² /K/s)	U	30
Temperatura alimentação água (°C)	T_w	60
Volume da camisa (m ³)	V_w	10

Dados operacionais

Os demais dados operacionais são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados operacionais do processo.

Especificação	Símbolo	Valor
Vazão monômero M ₁ (kg/s)	F_{M1}	8,33
Vazão monômero M ₂ (kg/s)	F_{M2}	3,33
Vazão catalisador (kg/s)	F_{cat}	$2,08 \times 10^{-4}$
Concentração de hidrogênio alimentação (kgmol/m ³)	C_{jf}	8×10^{-4}
Concentração de propano alimentação (kgmol/m ³)	C_{jf}	0,05
Temperatura (°C)	T	75
Temperatura alimentação (°C)	T_f	30
Sítios ativos/massa catalisador (kgmol/kg)	E_{cat}	$1,67 \times 10^{-4}$
Fator de inchamento	χ	0,5
Fração de polímero cristalino	f_c	0,6
Constante de equilíbrio fase líquida e fase polimérica*	γ_j	0,5

*Igual para todos os componentes j

APÊNDICE E – Propriedades do polímero

A partir do método dos momentos é possível determinar as propriedades do polímero *bulk* e do polímero que é formado instantaneamente. As propriedades foram determinadas segundo Reginato (2001) e são as seguintes:

- Grau de polimerização médio numérico *bulk* (DPn) e instantâneo ($LDPn$);
- Grau de polimerização médio mássico *bulk* (DPw);
- Polidispersidade (Zp);
- Composição média do polímero *bulk* (Fpi) e instantânea ($LFpi$);
- Massa molar média numérica *bulk* (Mn) e instantânea (LMn);
- Massa molar média mássica *bulk* (Mw) e instantânea (LMw).

Grau de polimerização médio numérico *bulk* (DPM) e instantâneo ($LDPN$);

O grau de polimerização médio numérico representa o número médio de unidades monoméricas adicionadas às cadeias (REGINATO, 2001). Essa propriedade pode ser definida em termos do número médio de unidades adicionadas de cada monômero, como segue abaixo, e em termos do número total de monômeros, tanto para o polímero *bulk*, quanto para as cadeias formadas instantaneamente.

Polímero *bulk*

$$DPn_{M_1} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mu^{10k}}{\mu^{00k}} \quad (112)$$

$$DPn_{M_2} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mu^{01k}}{\mu^{00k}} \quad (113)$$

$$DPn = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mu^{10k} + \mu^{01k}}{\mu^{00k}} \quad (114)$$

Instantâneo

$$LDPn_{M_1} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\lambda_{M_1}^{10k}}{\lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k}} \quad (115)$$

$$LDPn_{M_2} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\lambda_{M_2}^{01k}}{\lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k}} \quad (116)$$

$$LDPn = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\lambda_{M_1}^{10k} + \lambda_{M_2}^{01k}}{\lambda_{M_1}^{00k} + \lambda_{M_2}^{00k}} \quad (117)$$

Grau de polimerização médio mássico *bulk* (DPW)

O grau de polimerização médio mássico representa o número médio de unidades monoméricas adicionadas às cadeias ponderado pela fração mássica.

Polímero *bulk*

$$DPW = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mu^{20k} + \mu^{02k}}{\mu^{10k} + \mu^{01k}} \quad (118)$$

Polidispersidade (Zp)

A polidispersidade é a relação entre o grau de polimerização médio mássico e o grau de polimerização médio numérico.

$$Zp = \frac{DPW}{DPn} \quad (119)$$

Composição média do polímero *bulk* (FPI) e instantânea (LFPi);

Esta propriedade descreve a fração molar de um monômero *i* no polímero.

Polímero bulk

$$Fp_{M_1} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mu^{10k}}{\mu^{10k} + \mu^{01k}} \quad (120)$$

$$Fp_{M_2} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\mu^{01k}}{\mu^{10k} + \mu^{01k}} \quad (121)$$

Instantânea

$$LFp_{M_1} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\lambda_{M_1}^{10k}}{\lambda_{M_1}^{10k} + \lambda_{M_2}^{01k}} \quad (122)$$

$$LFp_{M_2} = \sum_{k=1}^{N_s} \frac{\lambda^{01k}}{\lambda^{10k} + \lambda^{01k}} \quad (123)$$

Massa molar média numérica *bulk* (MN) e instantânea (LMN)

As massas molares numéricas do polímero *bulk* e instantânea podem ser obtidas através da multiplicação entre o grau médio de polimerização de cada monômero e sua massa molar.

Polímero bulk

$$Mn = \sum_{i=1}^{N_m} DPn_{M_i} M_i \quad (124)$$

Instantânea

$$LMn = \sum_{i=1}^{N_m} LDPn_{M_i} M_i \quad (125)$$

Massa molar média mássica *bulk* (MW) e instantânea (LMw);

A massa molar média mássica do polímero *bulk* pode ser obtida pela multiplicação entre a massa molar média numérica e a polidispersidade.

Polímero *bulk*

$$Mw = Zp Mn \quad (126)$$

Instantânea

$$LMw = Zp LMn \quad (127)$$

APÊNDICE F – Curva de calor gerado e calor retirado

Para determinar a estabilidade do sistema no estado estacionário foi construída a curva de calor gerado pela reação (QG) e do calor retirado pelo sistema (QR) de resfriamento em função da temperatura, zerando a equação do balanço de energia.

$$QG = R_{pol}(\Delta H_{pol})V_R \quad (128)$$

$$QR = Q_f \rho_f \sum_{j=1}^{N_c} w_{jf} \int_T^{T_f} c_{pj} dT + UA_t(T_{wf} - T) \quad (129)$$

As condições foram as seguintes (Tabela 9):

Tabela 9 – Dados operacionais condições iniciais curvas QG e QR.

Especificação	Símbolo	Valor
Temperatura alimentação (°C)	T_f	30
Temperatura de alimentação da água de resfriamento (°C)	T_{wf}	60

Com isso, variou-se a temperatura de operação do processo e as curvas foram construídas (Figura 59).

Figura 59 – Curva de calor gerado (QG) em kJ/s e calor retirado (QR) em kJ/s em função da temperatura T (K).

Pode-se observar que para as condições iniciais dadas o sistema possui apenas um estado estacionário para operar à 348K (75°C).