MAURI SERGIO ALVES PALMA

**POLIMERIZAÇÃO DE ACETATO DE VINILA EM EMULSÃO DE MODO
CONTÍNUO EM COLUNA PULSADA DE PRATOS PERFURADOS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Engenharia.

São Paulo
2002

MAURI SERGIO ALVES PALMA

**POLIMERIZAÇÃO DE ACETATO DE VINILA EM EMULSÃO DE MODO
CONTÍNUO EM COLUNA PULSADA DE PRATOS PERFURADOS**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Titular
Reinaldo Giudici

São Paulo
2002

Palma, Mauri Sérgio Alves

Polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em coluna pulsada de pratos perfurados. São Paulo, 2002. 167 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Polímeros 2. Reator contínuo 3. Acetato de vinila
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t

**Aos meus pais,
pelos seus cinquenta anos de casamento.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, pela orientação, apoio e sua grande amizade em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Giovanni Brunello, pela oportunidade única de me receber de volta ao convívio acadêmico e por sua confiança em meu trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, pelo uso de suas instalações.

Ao Laboratório de Simulação e Controle de Processos – LSCP, pelo suporte material e computacional, além do convívio agradável e descontraído com alunos e professores.

À Rhodia S.A., pelo fornecimento do acetato de vinila, autorização de uso dos laboratórios de Paulínia, gentilmente acompanhado pelo Dr. Odair Araújo, sempre amigo, prestativo, solidário e atencioso.

Ao Prof. Dr. José Luis de Paiva, sempre disposto a esclarecer dúvidas e, principalmente, pela amizade.

Ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini, sempre compartilhando e esclarecendo dúvidas e dando sugestões proveitosas e, principalmente, pela amizade.

Ao Prof. Dr. André Gonçalves Antunha, pelos esclarecimentos sempre didáticos, profundos e instigantes.

À Dra. Claudia Sayer, profunda conhecedora do tema polimerização em emulsão e com capacidade de trabalho invejável, pela ajuda na realização dos ensaios e pelas discussões sempre produtivas.

Ao Prof. Dr. Bronislaw Polakiewicz da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, pela ajuda na realização das análises de Espectrometria de Infravermelho e, principalmente, pelo convívio, amizade e estímulo.

Ao Prof. Dr. Luis Henrique Catalani do Departamento de Química Fundamental – Laboratório de Fotoquímica do Instituto de Química da USP, por ceder seu laboratório para a realização das análises de cromatografia de permeação de gel e de exclusão de tamanhos (CPG-CET).

À Dra. Patrícia Ponce pela realização das análises cromatográficas.

Ao Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho do Laboratório de Físico-Química de Interfaces do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, por ceder seu laboratório para a realização das análises de diâmetro médio de partículas por Espectrometria de Correlação de Fótons (ECF).

Ao Prof. Dr. Waldemar Monteiro do Departamento de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por viabilizar as análises de distribuição de tamanhos de partículas por microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Aos técnicos Srs. Nildemar Aparecido Messias Ferreira e Glauson Aparecido Ferreira Machado, pela realização das análises de distribuição de tamanhos de partículas e, principalmente, pela cordialidade e atenção que me dispensaram.

Ao Mestre Silas Derenzo do Laboratório de Tecnologia de Partículas, DQ-APQ, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, por ceder seus laboratórios para a realização de análises de diâmetro médio de partículas por Espectrometria de Correlação de Fótons (ECF) e, principalmente, pela atenção que me dispensou.

Ao Doutorando Celso Ricardo Denser Pamboukian da Área de Engenharia Bioquímica do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, pela ajuda na realização das análises de viscosidade.

Aos alunos Alexandre Yoshikazu Yokote e Giovane Marinangelo, pelo auxílio na realização dos ensaios em reator de batelada.

A todos os amigos do Laboratório de Simulação e Controle de Processos – LSCP e do Departamento de Engenharia Química da USP que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho e, principalmente, pela amizade demonstrada ao longo desses anos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pela bolsa de doutoramento e pelos recursos da reserva técnica que tornaram possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Processos industriais de polimerização em emulsão são usualmente realizados em reatores tipo tanque agitado em batelada (ou semi-batelada) ou em contínuo (CSTR). Reatores contínuos tem a vantagem de serem comparativamente de menor porte, e propiciarem melhor controle da qualidade do produto pela redução de variações de batelada a batelada. Reatores tipo CSTR podem exibir oscilações periódicas e autosustentadas de conversão, de tamanho e concentração de partículas. Estas oscilações podem ser minimizadas nos reatores tubulares pulsados devido à diminuição da dispersão axial em relação aos reatores do tipo CSTR.

Na presente tese, desenvolveu-se um novo tipo de reator tubular, a Coluna Pulsada de Pratos Perfurados, CPPP, para uso no processo de polimerização contínua do acetato de vinila em emulsão. O reator é operado com escoamento pulsado e contém pratos perfurados como dispositivos internos.

Inicialmente foram realizados ensaios de distribuição de tempos de residência, em um reator montado em vidro, com o objetivo de caracterizar o escoamento no reator CPPP quanto ao grau de mistura axial. Os dados foram interpretados usando o modelo de escoamento pistonado com dispersão axial. Valores do coeficiente de dispersão axial foram medidos e correlacionados para diferentes condições de frequência e amplitude de pulsação, vazão, espaçamento entre pratos, e viscosidade do fluido. Verificou-se que o grau de mistura axial pode ser variado em faixas relativamente amplas pela manipulação da frequência e amplitude de pulsação.

Foi também montado um reator em aço inox e encamisado, com as mesmas dimensões, onde foram realizados ensaios de polimerização em emulsão de acetato de vinila, medindo-se a conversão e a distribuição de tamanhos de partículas (DTP), na saída do reator em regime transiente e permanente, e também ao longo do reator em regime permanente. Verificou-se que as condições operacionais (tempo médio de residência e grau de dispersão axial) influenciam várias características do produto, como, a conversão, tamanho médio e concentração de partículas, porém, não influencia, significativamente, a viscosidade da emulsão produzida, para a receita da reação de polimerização e as condições operacionais estudadas.

Os resultados experimentais foram interpretados usando um modelo matemático do reator, o qual foi estabelecido com base em um modelo cinético publicado na literatura para o processo de polimerização em emulsão de acetato de vinila em batelada. Tal modelo foi adaptado incluindo-se os termos convectivos e dispersivos nas equações de balanço de massa, e resolvido numericamente. Foram ajustados apenas dois parâmetros neste modelo, para todas as condições operacionais estudadas e os resultados simulados reproduziram adequadamente o comportamento das principais variáveis de processo para a condição de regime permanente.

O novo tipo de reator contínuo apresentado neste trabalho mostrou-se ser possível obter altas conversões em tempos médios de residência da ordem ou mesmo inferiores aos do processo em batelada e atingir regime permanente de operação em um a dois tempos médios de residência. O reator é eficiente, robusto, construtivamente simples, de fácil limpeza e manutenção, e mostrou-se promissor para utilização industrial em processo de polimerização em emulsão de acetato de vinila.

ABSTRACT

Industrial emulsion polymerization processes are usually carried out in stirred tanks operated in batch/semibatch or in continuous mode (CSTR). In comparison to batch processes, continuous reactors present several advantages such as lower volumes and better quality control by reducing batch-to-batch variations. Continuous emulsion polymerization in CSTR may exhibit sustained oscillations in conversion, particle size and particle concentration. Such oscillations may be reduced in pulsed tubular reactors due to less axial mixing.

In this thesis a new type of tubular reactor, called Pulsed Sieve Plate Column, PSPC, was developed for the continuous process of vinyl acetate emulsion polymerization. This reactor is operated using oscillatory pulsed flow and uses perforated plates as internals.

Residence time distribution runs were carried out in a glass reactor in order to characterize the axial mixing and flow patterns in the PSPC. The data were treated using the axially dispersed plug flow model. Axial dispersion coefficient was measured for different conditions of pulse frequency and amplitude, flow rate, plate spacing and viscosity. It was found that the degree of axial mixing can be varied in wide ranges by manipulating pulsation frequency and/or amplitude.

Vinyl acetate continuous emulsion polymerization runs were carried out in a jacketed stainless steel reactor (with the same size of the glass reactor). Monomer conversion and particle size distribution was measured both at the reactor exit in transient state and along the reactor length at steady-state. It was found that average residence time and degree of axial mixing affect process and product quality variables, such as monomer conversion, mean particle size and concentration, but did not affect the viscosity of the emulsion produced, for the recipe and conditions used.

A mathematical model for the reactor was developed. The model used, based on a well-known kinetic model previously developed in the literature for batch emulsion polymerization, was adapted to the continuous tubular reactor by adding the dispersion and convective terms to the balance equations. The model was numerically solved. Only two parameters were adjusted in this model and the simulated results showed excellent agreement with the experimental results, for steady state conditions.

The proposed tubular reactor allows to reach high monomer conversion with similar or even lower residence time than those in batch processes and reaches steady state operation in just one to two mean residence times. The reactor is efficient, easy-to-built, easy-to-clean, robust and promising for use in industrial continuous emulsion polymerization of vinyl acetate.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Introdução.....	5
2.2 Polimerização em Emulsão.....	5
2.2.1 Generalidades.....	5
2.2.2 Reações Químicas.....	6
2.2.3 Mecanismos Cinéticos.....	9
2.2.4 Mecanismos de Nucleação.....	12
2.3 Polimerização do Acetato de Vinila.....	13
2.4 Inibição da Polimerização em Emulsão.....	14
2.5 Estabilidade Coloidal do Poli (acetato de vinila).....	15
2.6 Colunas Pulsadas.....	17
2.6.1 Introdução.....	17
2.6.2 Trabalho Realizado em Coluna Recheada Pulsada (CRP).....	18
2.6.3 Colunas Pulsadas de Pratos Perfurados (CPPP).....	19
2.7 Dispersão Axial.....	20
2.7.1 Introdução.....	20
2.7.2 Modelos.....	22
2.7.3 Modelo de Dispersão Axial.....	23
2.7.4 Modelo de Tanques Agitados em Série.....	25
2.7.5 Dispersão Axial em CPPP.....	26
2.8 Polimerização em Emulsão de Modo Contínuo em Colunas.....	29
2.8.1 Introdução.....	29
2.8.2 Coluna Recheada.Pulsada.....	31

2.8.3 Coluna Pulsada de Pratos Perfurados.....	32
2.9 Modelagem Matemática.....	33
2.10 Métodos Analíticos.....	35
2.10.1 Introdução.....	35
2.10.2 Conversão de Monômero.....	35
2.10.3 Viscosidade.....	37
2.10.4 Distribuição e Tamanho Médio de Partículas.....	37
2.10.5 Concentração de Partículas.....	39
2.10.6 Pesos Moleculares.....	40
2.10.7 Caracterização Química com Espectrometria de Infravermelho (FTIR)...	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 Introdução.....	43
3.2 Matérias Primas Utilizadas.....	43
3.3 Equipamento experimental.....	43
3.3.1 Introdução.....	43
3.3.2 Determinação da Dispersão Axial.....	44
3.3.3 Polimerização do Acetato de Vinila.....	45
3.4 Procedimento Experimental.....	48
3.4.1 Ensaios para Determinação da Dispersão Axial.....	48
3.4.2 Ensaios com Polimerização.....	51
3.4.2.1 Preparação da Solução Aquosa.....	51
3.4.2.2 Degaseificação do Acetato de Vinila.....	52
3.4.2.3 Partida da Operação do reator.....	52
3.4.2.4 Verificação do Regime Permanente de Operação.....	53
3.5 Métodos Analíticos.....	54
3.5.1 Determinação da DTR com Espectrofotometria.....	54
3.5.2 Determinação da Conversão por Gravimetria.....	54
3.5.3 Caracterização Reológica das Emulsões PVAc.....	54
3.5.4 Determinação do Tamanho Médio das Partículas com Espectrometria de Correlação de Fótons (PCS).....	55
3.5.5 Determinação da Distribuição de Tamanhos de Partículas com Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	57

3.5.6 Medidas Adicionais.....	57
3.6 Tratamento dos Dados.....	58
3.6.1 Determinação do Coeficiente de Dispersão Axial.....	58
3.6.2 Determinação da Conversão por Gravimetria.....	60
3.6.3 Viscosidade Aparente das Emulsões Aquosas de PVAc.....	61
3.6.4 Determinação do Tamanho Médio das Partículas com Espectrometria de Correlação de Fótons (PCS).....	62
3.6.5 Determinação da Distribuição de Tamanhos de Partículas com Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	63
3.6.6 Concentração de Partículas.....	64
4 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	65
4.1 Introdução.....	65
4.2 Reator Tubular Contínuo com Dispersão Axial.....	65
4.3 Solução Numérica do Modelo.....	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1 Introdução.....	77
5.2 Dispersão Axial.....	77
5.2.1 Ensaios com Água.....	77
5.2.2 Ensaios com Soluções Aquosas de Poli (álcool vinílico).....	86
5.3 Polimerização do Acetato de Vinila na CPPP.....	88
5.3.1 Verificação do Regime Permanente de Operação.....	90
5.3.2 Verificação da Reprodutibilidade.....	92
5.3.3 Verificação da Influência da Amplitude de Pulsação.....	99
5.3.4 Verificação da Influência do Tempo Médio de Residência.....	107
5.3.5 Comparação entre os Resultados de Polimerização na CPPP com os Obtidos em Batelada.....	116
5.3.6 Viscosidade Aparente das Emulsões de PVAc.....	118
5.3.7 Distribuição e Tamanho Médio de Partículas.....	121
5.3.8 Comparação Geral dos Resultados.....	128
5.4 Modelagem Matemática.....	131
5.4.1 Validação do Modelo.....	131

5.4.2 Processo de Polimerização na CPPP.....	131
6 CONCLUSÕES.....	151
6.1 Introdução.....	151
6.2 Conclusões dos Ensaios de Determinação da Dispersão Axial.....	151
6.3 Conclusões dos Ensaios de Polimerização na CPPP.....	152
6.4 Conclusões da Modelagem Matemática.....	153
6.6 Sugestões para Continuidade.....	153
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155
APÊNDICE A	i
APÊNDICE B	iv
APÊNDICE C	ix
APÊNDICE D	xiii
APÊNDICE E	xvi
APÊNDICE F	xxx
APÊNDICE G	xxxix
APÊNDICE H	xxxiii
APÊNDICE I	xxxv
APÊNDICE J	xli

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Intervalos da polimerização em emulsão (HARKINS, 1947)	10
Figura 2.2 - Velocidade da polimerização em emulsão ao longo da reação	11
Figura 2.3 - Mecanismo da nucleação homogênea (PRIEST, 1952)	12
Figura 3.1 - Equipamento experimental para a determinação da dispersão axial	45
Figura 3.2 - Equipamento experimental para polimerização do acetato de vinila	46
Figura 5.1 – Ajuste do modelo de dispersão axial aos dados de DTR	78
Figura 5.2 - Influência da frequência de pulsação, f_{pu} , e da amplitude de pulsação, A , sobre o coeficiente de dispersão axial, D_{ea} ($Q = 11,8$ L/h)	81
Figura 5.3 – Influência da vazão, Q , sobre o coeficiente de dispersão axial	83
Figura 5.4 – Influência da velocidade média do escoamento, u , e espaçamento entre pratos, h , sobre os coeficientes de dispersão axial, D_{ea} , para o escoamento sem pulsação ($f_{pu} = 0$)	84
Figura 5.5 – Verificação da influência do diâmetro interno do tubo sobre o coeficiente de dispersão axial	85
Figura 5.6 – Correlação dos dados experimentais (água a 20°C, $\mu_m = 1$ cP)	86

Figura 5.7 – Influência da viscosidade do fluido sobre o coeficiente de dispersão axial para escoamento com pulsação ($A = 25 \text{ mm}$, $f_{pu} = 3,5 \text{ s}^{-1}$, $Q = 11,8 \text{ L/h}$)	87
Figura 5.8 – Verificação do regime permanente de operação. Conversão de monômero na saída do reator em regime dinâmico e permanente	91
Figura 5.9 – Verificação da reprodutibilidade do processo. Resultados de X , D_p e N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente	95
Figura 5.10 - Verificação da reprodutibilidade do processo. Resultados de X , D_p e N_p ao longo do reator em regime permanente	99
Figura 5.11 – Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($\tau = 30 \text{ minutos}$)	100
Figura 5.12 - Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($\tau = 60 \text{ minutos}$)	101
Figura 5.13 – Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($\tau = 30 \text{ minutos}$)	104
Figura 5.14 - Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($\tau = 60 \text{ minutos}$)	105
Figura 5.15 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($A = 5 \text{ mm}$)	108

Figura 5.16 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($A = 15$ mm)	109
Figura 5.17 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($A = 25$ mm)	110
Figura 5.18 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($A = 5$ mm)	112
Figura 5.19 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($A = 15$ mm)	113
Figura 5.20 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($A = 25$ mm)	114
Figura 5.21 - Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente em função do tempo médio de permanência (H/u)	115
Figura 5.22 - Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p nos ensaios em batelada e na CPPP	117
Figura 5.23 – Viscosidades aparentes das emulsões aquosas de poli (acetato de vinila) ($T = 25^\circ\text{C}$)	119
Figura 5.24 – Viscosidades aparentes das emulsões aquosas de poli (acetato de vinila) ($T = 55^\circ\text{C}$)	119

Figura 5.25 – Fotografia típica da emulsão aquosa de PAV obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Ensaio 13)	122
Figura 5.26 – Distribuição de tamanhos de partículas. a) Ensaio 5. b) Ensaio 6. c) Ensaio 7. d) Ensaio 8	123
Figura 5.27 – Distribuição de tamanhos de partículas. a) Ensaio 9. b) Ensaio 10. c) Ensaio 12. d) Ensaio 13	124
Figura 5.28 – Comparação dos diâmetros médios obtidos por MET e por espalhamento dinâmico de luz	126
Figura 5.29 – Validação do modelo. Resultados experimentais e calculados de a) X , b) D_p e c) N_p para o ensaio em batelada ($T = 55^{\circ}\text{C}$, $\varepsilon_{ótimo} = 6326$, $D_{w,ótimo} = 1,555 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$)	132
Figura 5.30 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 7)	136
Figura 5.31 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 7)	137
Figura 5.32 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 8)	138
Figura 5.33 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 8)	139

Figura 5.34 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 9)	140
Figura 5.35 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 9)	141
Figura 5.36 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 10)	142
Figura 5.37 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 10)	143
Figura 5.38 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 12)	144
Figura 5.39 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 12)	145
Figura 5.40 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 13)	146
Figura 5.41 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 13)	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Receita das Reações de Polimerização	51
Tabela 4.1 - Valores Numéricos das Constantes do Modelo (PENLIDIS, 1986)	73
Tabela 5.1 – Ensaio para Verificação do Ajuste do Modelo	78
Tabela 5.2 – Reprodutibilidade dos Resultados de Coeficientes de Dispersão Axial na CPPP ($h = 50$ mm, $A = 25$ mm)	79
Tabela 5.3 – Condições Operacionais dos Ensaio de Polimerização	89
Tabela 5.4 – Coeficientes de Dispersão Axial, D_{ea} , para o Escoamento de Água Destilada na Coluna a 20°C ($f_{pu} = 3,5$ s ⁻¹ , $\mu_m = 1,0$ cP)	89
Tabela 5.5 – Tempo para Regime Permanente, t_{RP} , dos Ensaio Realizados	90
Tabela 5.6 – Temperaturas Médias ($^{\circ}\text{C}$) em cada Seção do Reator para os Ensaio Realizados	93
Tabela 5.7 – Temperaturas Médias, Vazões Médias de Solução Aquosa e de Monômero para os Ensaio de Verificação da Reprodutibilidade ($A = 5$ mm; $f_{pu} = 3,5$ s ⁻¹ ; $\tau = 30$ minutos)	93
Tabela 5.8 – Temperaturas Médias, Vazões Médias de Solução Aquosa e de Monômero para os Ensaio 7, 8, 9, 10 e 12	94

Tabela 5.9 – Viscosidade Aparente das Emulsões para Taxa de Cisalhamento $du/dy = 122,3 \text{ s}^{-1}$	120
Tabela 5.10 – Diâmetros Médios Calculados a Partir da Distribuição de Tamanhos de Partículas	125
Tabela 5.11 – Resultados das Análises das Emulsões e do PAV Produzido	128
Tabela 5.12 – Influência da Dispersão Axial (A , D_{ea} e Pe): Análise de Tendências	129
Tabela 5.13 – Influência do Tempo Médio de Residência (τ): Análise de Tendências	130
Tabela 5.14 – Parâmetros Otimizados pelo Método de Marquardt (GIUDICI, 1997)	134
Tabela 5.15 – Valores Finais (Regime Permanente na Saída do Reator) de Conversão, X , Tamanho Médio de Partículas, D_p , e de Concentração de Partículas, N_p	135

LISTA DE ABREVIATURAS

APV	-Álcool Polivinílico
CDDFS	-Centrífuga de Disco com Detector de Fotosedimentação
CFD	-Computational Fluid Dynamics
CH	-Cromatografia Hidrodinâmica
CMC	-Concentração Micelar Crítica
CPG	-Cromatografia de Permeação de Gel
CPPP	-Coluna Pulsada de Pratos Perfurados
CRP	-Coluna Recheada Pulsada
CSTR	-Continuous Stirred Tank Reactor
DPM	-Distribuição de Pesos Moleculares
DTP	-Distribuição de Tamanhos de Partículas
DTR	-Distribuição de Tempos de Residência
ECF	-Espectrometria de Correlação de Fótons
EIV	-Espectrometria de Infravermelho
EIVTF	-Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
ELPA	-Espalhamento de luz de Pequeno Ângulo
EMDILAM	-Espectrometria de Massa com Dessorção e Ionização com Laser Assistida com Matriz
EN	-Espalhamento de Nêutrons
ENPA	-Espalhamento de Nêutrons com Pequeno ângulo
FCV	-Fracionamento de Campo de Velocidades
FHC	-Fracionamento Hidrodinâmico Capilar
FTIR	-Fourier Transform Infra Red Spectrometry
MET	-Microscopia Eletrônica de Transmissão
P.A.	-Pró Análise
PAV	-Poli (acetato de vinila)
PCS	-Photon Correlation Spectrometry
pH	-Potencial Hidrogeniônico
PVA	-Poly (vinyl Alcohol)
PVAc	-Poly (vinyl acetate)
RMN	-Ressonância Magnética Nuclear

THF -Tetrahidrofurano

UV -Ultra Violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

a, b	constantes da equação (2.8)
a_{pt}	área superficial inicial total da partícula, (dm ²)
a_s	área de cobertura de uma molécula de emulsificante, (dm ² /molécula)
A	amplitude de pulsação, (mm)
$A_m(t,z)$	área superficial total das micelas, (dm ² /L látex)
A_p	área projetada da partícula, equação (3.16), (nm ²)
$A_{pt}, A_p(t,z)$	área superficial total das partículas de polímero, (dm ² /L látex)
A_1, A_2, A_3	variáveis, equações (4.40), (4.41), (4.42)
B_N	número médio de ramificações de cadeia longa por molécula de polímero
c	concentração de traçador
C_D	coeficiente de atrito nos furos dos pratos, equação (2.9)
C_m	razão k_{fm}/k_p
C_p	razão k_{fp}/k_p
CV	coeficiente de variação
d_0	diâmetro dos furos dos pratos, (m)
d_i	diâmetro da partícula de polímero da classe i
d_M	densidade do monômero, (g/L)
d_{po}	densidade do polímero, (g/L)
d_{pt}	diâmetro inicial da partícula de polímero, (dm)
D	diâmetro da coluna, (m)
D_a	diâmetro numérico médio de área projetada, (nm ²)
D_{ea}^0	coeficiente de dispersão axial para condição de vazão nula, (cm ² /s)
$D_{ea,calc}$	coeficiente de dispersão axial calculado pela equação (2.10), (m ² /s)
D_{ea}	coeficiente de dispersão axial, (cm ² /s)
D_{int}	diâmetro médio em intensidade, equação (3.13)
D_p	diâmetro de partícula, (nm)
$D_{pt}, D_{pt}(t,z)$	diâmetro total das partículas de polímero, (dm/L látex)
D_{qr}	diâmetro numérico médio $q r$, equação (3.17)
D_s	diâmetro médio de área projetada, equação (3.16), (nm)

D_w	coeficiente de difusão dos radicais monoméricos na água, (dm ² /s)
D_{pz}	diâmetro médio determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (nm)
e	área livre relativa dos pratos
$E(\theta)$	concentração normalizada adimensional
f	fator de eficiência de decomposição do iniciador
f_{pu}	frequência de pulsação, (s ⁻¹)
$f(t,z)$	taxa líquida de geração de partículas, (partículas/s L látex)
F	fração do número total de partículas dividido pelo intervalo de diâmetros de cada classe
F_M	fração mássica de monômero, (g/gtotal)
F_S	fração mássica de sólidos, (g/gtotal)
F_t	fração mássica de sais, (g/gtotal)
G	variável genérica, equação (4.1)
h	espaçamento entre pratos, (m)
H	altura ou comprimento do reator, (m)
I_i	intensidade de luz espalhada, equação (3.13)
$I_w, I_w(t,z)$	concentração do iniciador na fase aquosa, (gmol/L látex)
k_{ab}	constante da taxa de captura de radicais, (dm/s)
k_d	constante da taxa de decomposição do iniciador, (s ⁻¹)
k_{fm}	constante da taxa de transferência para o monômero, (L/gmol s)
k_{fp}	constante da taxa de transferência para o polímero, (L/gmol s)
k_{ho}	constante da taxa de nucleação homogênea, (s ⁻¹)
k_h	constante específica da taxa de nucleação homogênea, (s ⁻¹)
k_m	constante da taxa de nucleação micelar, (dm/s)
k_p	constante da taxa de propagação, (L/gmol s)
k_p^*	constante da taxa de propagação com dupla ligação, (L/gmol s)
$(k_p^*)_0$	termo pré-exponencial da constante da taxa de propagação com dupla ligação, (L/gmol s)
k_v	razão entre o volume da fase de emulsão pela fase aquosa, (L látex/L água)
K	razão k_p^* / k_p

L	comprimento crítico de difusão, (dm)
L_m	comprimento de mistura de Prandtl, (m)
m	índice de consistência, equação (3.11), (kg/ms ^{$n+1$})
m_0	coeficiente de partição dos radicais monoméricos entre as fases aquosa e partícula
m_{as}	massa antes da secagem, (g)
m_{carb}	massa de carbonato de sódio, (g)
m_{ds}	massa depois da secagem, (g)
m_e	massa de emulsificante, (g)
m_A	massa de água, (g)
m_{phid}	massa da placa com solução de hidroquinona, (g)
m_i	massa de iniciador, (g)
m_M	massa de monômero, (g)
m_{pv}	massa da placa vazia, (g)
m_t	massa total, (g)
M_F	concentração de monômero na alimentação, (gmol/L água)
$M_n, M_n(t,z)$	peso molecular numérico médio, (g/gmol)
M_p	concentração de monômero nas partículas de polímero, (gmol/L)
M_t	quantidade total de traçador
MW	peso molecular do monômero, (g/gmol)
MWI	peso molecular do iniciador, (g/gmol)
MWS	peso molecular do emulsificante, (g/gmol)
n	índice de comportamento do escoamento, equação (3.11)
n_i	número de mols da espécie i
$\overline{n_i}$	número médio de cadeias em crescimento por partícula da classe de tamanho i
n_w	número de onda, (cm ⁻¹)
N	número de pontos internos de discretização
N_i	número de partículas da classe de tamanho i
N_A	número de Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ partículas/kmol)
$N_p, N_p(t,z)$	concentração total de partículas (partículas/L látex)
N_t	número de tanques agitados ideais, equação (4)

P	termo genérico de produção
P_{atm}	pressão atmosférica, (atm)
Pe	número de Peclet para o reator
Q	vazão, (L/h)
Q_A	vazão de solução aquosa, (L/h)
Q_M	vazão de monômero, (L/h)
Q_{Im}	variável auxiliar, equação (4.24)
$Q_n(t,z)$	enésimo momento da distribuição de pesos moleculares
$Q_n^I(t,z)$	momento modificado, equações (4.18), (4.19), (4.20) e (4.21)
R	constante universal dos gases, 1,987 cal/gmol K
R^2	coeficiente de correlação linear
$RATIO$	variável auxiliar, equação (4.23)
R_i	taxa de iniciação, (gmol/ L látex)
$R_p, R_p(t,z)$	taxa de polimerização global, (gmol monômero/ L látex s)
S	área da seção reta da coluna (m ²)
S_{CMC}	concentração micelar crítica, (gmol/L água)
$S_T, S_T(t,z)$	concentração total de emulsificante no reator, (gmol/L látex)
t	tempo, (s)
t_{RP}	tempo para atingir regime permanente de operação, (s)
T	temperatura (°C)
T_r	transmitância, (%)
T_g	temperatura de transição vítrea, (°C)
u	velocidade superficial, (m/s)
V	volume da coluna (m ³)
$\%V$	porcentagem volumétrica de monômero na alimentação
$V_{pt}, V_p(t,z)$	volume total das partículas de polímero, (L/ L látex)
v_{pt}	volume inicial das partículas de polímero, (dm ³)
W	peso
$X, X(t,z)$	conversão de monômero
X_c	conversão crítica de monômero na qual as gotículas de monômero desaparecem (0,2)

Y_{AVE}	número médio de radicais por volume de partícula, equação (4.22), (radicais/L)
Y_{0TOT}	concentração total de radicais, equação (4.25), (gmol/L látex)
z, y	direções

Índices Inferiores

1	entrada
2	saída
A	água, fase aquosa
c	fase contínua
$calc$	calculado
cm	com monômero, inchado
$e4med$	valor médio da entrada à seção 4
exp	experimental
F	final
g	global
i	classe de tamanho i , índice
in	inicial
L	em comprimento
m, med	médio
max	máximo
min	mínimo
M	monômero, fase monomérica
p	partícula
po	polímero
pu	pulsção
q, r	variáveis da equação (3.17)
rel	relativo
RP	regime permanente
S	em superfície
sm	sem monômero, não inchado

T	temperatura
V	em volume
w	fase aquosa

Letras gregas

γ_p	índice de polidispersão da distribuição de tamanho de partículas
δ	coeficiente instantâneo agrupado de difusão dos radicais monoméricos
$\delta(t)$	função delta de Dirac, (s^{-1})
ε	razão da constante de captura de radicais pela constante de nucleação micelar
ε_m	dissipação de energia devido à agitação mecânica, (W/kg)
$\delta(t,z)$	função de tempo, equação (4.31), (s^{-1})
η	viscosidade aparente, (cP)
θ	tempo adimensional
λ	comprimento de onda
λ'	constante, equação (4.28), ($dm^2/gmol^{1/2}s$)
μ	razão da constante de nucleação homogênea pela constante de nucleação micelar, (dm^{-1})
μ_c	viscosidade da fase contínua, (kg/ms)
μ_m	viscosidade média, (cP)
$\xi(t,z)$	função de tempo, equação (4.29), ($gmol^{1/2}/dm$)
π	3,1415
$\rho(t,z)$	taxa de produção de radicais pela decomposição de iniciador e pela dessorção das partículas, (radicais/s L látex)
ρ_c	densidade da fase contínua, (kg/m^3)
σ	desvio padrão
σ_A	desvio padrão da vazão de solução aquosa, (L/h)
σ_{Dea}	desvio padrão do coeficiente de dispersão axial, (m^2/s)
σ_{fpu}	desvio padrão da frequência de pulsação, (s^{-1})
σ_M	desvio padrão da vazão de monômero, (L/h)
σ_Q	desvio padrão da vazão, (L/h)
σ_T	desvio padrão da temperatura, ($^{\circ}C$)
τ	tempo médio de residência, (s)
τ_c	tensão de cisalhamento, (Pa)

$\phi(t,z)$	fração volumétrica de monômero na partícula de polímero, equação (4.30)
ψ	resíduo

Operadores

∂	operador de derivada parcial
Δ	diferença
Σ	somatória
F	função

Função Especial

Γ	função Gama
----------	-------------

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A polimerização em emulsão é utilizada industrialmente na produção de látex para tintas, borrachas e adesivos. A produção mundial de polímeros, baseada neste tipo de processo, é estimada em cerca de 10^7 toneladas/ano (GILBERT, 1995). Em relação aos outros processos de polimerização com radicais livres, massa, solução e suspensão, a polimerização em emulsão tem vantagens evidentes, que são a taxa de reação e peso molecular simultaneamente elevados, o moderado aumento da viscosidade para polimerizações com alto teor de sólidos e o bom controle da remoção de calor de reação. Industrialmente a polimerização em emulsão é normalmente realizada em processos de batelada e, continuamente, em reatores de tanque agitado, CSTR. Para possibilitar a produção de emulsões com especificações mais rígidas, menor geração de poluentes, reduzir os custos de produção e reduzir variações de características do produto de batelada para batelada, o uso de pequenos reatores contínuos pode ser uma alternativa em potencial aos processos semibatelada. Os reatores contínuos tipo tanque agitado (CSTR) frequentemente apresentam oscilações periódicas na conversão e na concentração de partículas devido à larga distribuição dos tempos de residência do escoamento, especialmente para monômeros parcialmente solúveis em água como o acetato de vinila. Recentemente estão sendo estudados os reatores tubulares que não apresentam este comportamento oscilatório das propriedades do polímero e promovem intensa mistura radial e boa dissipação do calor de reação, pois têm uma elevada área de troca de calor por unidade de volume.

Uma das alternativas é o uso de reator tipo “loop”, que consiste de um reator tubular operado com altas razões de reciclo, o que melhora a transferência de calor e reduz a ocorrência de depósitos nas paredes do reator. Por outro lado as altas taxas de reciclo provocam nestes reatores um comportamento similar ao de um reator em mistura, redundando na possibilidade de ocorrência das oscilações autosustentadas observadas em CSTR's.

Outra alternativa é o uso de reatores tubulares sem reciclo, com apenas uma passagem do fluido. Nestes casos, é comum o emprego de pulsações impostas ao

fluxo, bem como o uso de dispositivos internos, de modo a evitar depósitos e promover adequado grau de mistura radial.

A polimerização em emulsão em reatores tubulares com escoamento pulsado dispondo de elementos internos é muito promissora devido à sua grande flexibilidade operacional e de parâmetros geométricos, de modo que, o grau de mistura axial pode ser controlado e as oscilações podem ser reduzidas.

Como exemplos de dispositivos internos reportados na literatura (**HOEDEMAKERS, 1990**) pode-se citar o uso de recheios não-estruturados (como anéis de Raschig) e recheios estruturados; o reator neste caso é chamado de coluna recheada pulsada, CRP.

Este trabalho trata do desenvolvimento de um novo tipo de reator tubular para uso no processo de polimerização em emulsão de acetato de vinila, a Coluna Pulsada de Pratos Perfurados (CPPP), no qual os dispositivos internos são pratos perfurados. O equipamento foi montado com base em experiência anterior do autor e em recomendações da literatura.

O desenvolvimento incluiu a montagem e testes de um protótipo em escala piloto, os testes operacionais, a caracterização do padrão de mistura axial, e a realização de ensaios de polimerização. Foram analisadas as influências das condições operacionais sobre o processo e as características do produto, de modo a se contextualizar a utilização deste novo equipamento. Além disso, como parte deste desenvolvimento, foi estabelecido um modelo matemático, útil para prever o comportamento das principais variáveis do processo.

O trabalho foi dividido em etapas:

- Adaptar o equipamento existente para a realização dos ensaios de determinação da dispersão axial.
- Realizar ensaios para o estudo da dispersão axial no equipamento (ensaios de distribuição de tempos de residência). Foram variadas as principais grandezas geométricas e operacionais que influenciam a dispersão axial do escoamento no reator. Estas grandezas são: espaçamento entre pratos, amplitude de pulsação, frequência de pulsação e vazão. Este estudo preliminar é de fundamental importância para o processo de polimerização em emulsão de modo

contínuo, pois, o controle adequado da dispersão axial permite minimizar, ou, em alguns casos, eliminar as oscilações periódicas de conversão, tamanho e concentração de partículas, permitindo um controle mais rígido das características do produto.

- Adaptar o equipamento existente para a realização dos ensaios de polimerização em emulsão.
- Realizar ensaios de polimerização de acetato de vinila em emulsão e verificar a influência da dispersão axial e do tempo médio de residência sobre a conversão, tamanho médio e concentração de partículas na saída do reator em regime transiente e permanente e ao longo do reator em regime permanente.
- Adaptar e validar um modelo matemático para uso no processo contínuo, a partir de um modelo desenvolvido para a polimerização de acetato de vinila em emulsão em reator de batelada.

Os capítulos seguintes estão distribuídos da seguinte forma.

O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura sobre a polimerização em emulsão com enfoque na polimerização do acetato de vinila em emulsão. É feita uma apresentação das colunas pulsadas, CPPP e CRP. A dispersão axial nas CPPPs é discutida e são apresentados os modelos tradicionais para determinação da dispersão axial: o modelo de escoamento pistonado com dispersão axial e o modelo de tanques agitados em série. É então discutida a polimerização em emulsão de modo contínuo em colunas CRP e CPPP. Finalmente são abordados os métodos analíticos usuais, e necessários, para este trabalho e a modelagem matemática.

O Capítulo 3 apresenta os materiais, metodologia experimental e de tratamento dos dados, utilizados na parte experimental deste trabalho. São detalhadas as características das matérias primas utilizadas, o equipamento experimental e os procedimentos experimentais para a realização dos ensaios. São apresentados e discutidos os métodos analíticos e de tratamento dos dados para a determinação da dispersão axial, conversão, viscosidade, distribuição de tamanhos de partículas, tamanho médio e concentração de partículas.

O Capítulo 4 aborda a modelagem matemática do processo. É apresentado o modelo e sua solução numérica. O modelo utilizado é o de escoamento pistonado com dispersão axial aplicado à polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões da dispersão axial, da polimerização de acetato de vinila e da modelagem matemática. Neste capítulo, procurou-se relacionar as condições operacionais do reator, em termos de dispersão axial e tempo médio de residência, com as características do produto, em termos de viscosidade, distribuição de tamanhos de partículas, tamanho médio e concentração de partículas. Sempre que possível, os resultados calculados pelo modelo foram comparados com os experimentais.

Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

O presente trabalho de Doutorado possibilitou a publicação de um conjunto de trabalhos em revista e congressos. Uma relação destes trabalhos encontra-se no Apêndice A.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os fenômenos envolvidos na polimerização em emulsão, a cinética de polimerização e os aspectos químicos e físico-químicos, como a inibição, coagulação e estabilidade coloidal.

Em particular tratar-se-á da polimerização do acetato de vinila e da dispersão axial em CRPs e CPPPs. A dispersão axial é o fator mais importante na utilização da CPPP como reator de polimerização contínua de acetato de vinila em emulsão.

Será apresentado o uso da CRP na polimerização do acetato de vinila e, quando possível, será feita sua comparação com a CPPP.

Quanto aos métodos analíticos, serão apresentados aqueles utilizados neste trabalho, bem como os métodos mais recentes citados na literatura.

Finalmente, serão discutidos os modelos matemáticos dos processos de polimerização em emulsão em reatores do tipo batelada, CSTR e tubulares contínuos.

2.2 Polimerização em Emulsão

2.2.1 Generalidades

A polimerização em emulsão é um processo de natureza heterogênea que envolve uma série de reações químicas e fenômenos de transferência de massa ocorrendo simultaneamente entre as fases presentes. Neste tipo de sistema, a água constitui a fase contínua e as partículas coloidais a fase dispersa. Os constituintes básicos são o monômero, emulsificante, iniciador e água. A fase dispersa é formada por partículas de polímero, gotas de monômero e micelas. A dispersão aquosa de polímero resultante é chamada de látex.

A formulação típica utilizada neste processo consiste, basicamente, de monômero, emulsificante, iniciador e aditivos.

O monômero é a espécie química polimerizável e podem estar presentes mais de um tipo de monômero. O monômero está normalmente presente dentro das partículas de polímero e de gotas de monômero, dependendo da sua solubilidade em água, pode ter concentração significativa na fase aquosa. As gotas de monômero no meio são estabilizadas pela ação do emulsificante.

A distribuição do monômero entre as fases presentes (gotas, partículas de polímero e fase aquosa) dependerá de sua solubilidade em água, da temperatura, que interfere no grau de solubilidade do monômero e da sua concentração.

O emulsificante proporciona a emulsão das partículas em água, agindo como estabilizante. Assim, pode estar presente estabilizando as gotas de monômero e as partículas de polímero, e também como emulsificante livre na fase aquosa. Quando a sua concentração excede um determinado limite, chamada de concentração micelar crítica, CMC, as moléculas de emulsificante formam agregados chamados micelas. As micelas contêm centenas de moléculas de emulsificante com suas cadeias carbônicas hidrofóbicas voltadas para o seu interior, e suas extremidades polares hidrofílicas direcionadas para a fase aquosa.

O iniciador solúvel na fase aquosa se decompõe formando radicais livres. Normalmente a eficiência desta reação de decomposição não é de 100%, e com isso é comum utilizar um fator de eficiência, f , que representa a fração de radicais produzidos pela decomposição do iniciador e que reagem com o monômero para formar radicais poliméricos. A principal causa de baixa eficiência do iniciador é a ocorrência de reações secundárias que geram compostos não ativos.

Os aditivos comumente utilizados na polimerização em emulsão são entre outros: agentes de transferência de cadeia, regulador de pH, inibidores e plastificantes.

2.2.2 Reações Químicas

Durante a polimerização em emulsão por radicais livres, as reações químicas que podem ocorrer dentro das partículas coloidais ou na fase aquosa, dependendo das características dos reagentes, são:

1) Reação de iniciação

2) Reação de propagação

3) Reação de terminação

combinação

desproporcionamento

Os radicais poliméricos podem transferir sua atividade ao monômero, solvente, um polímero inativo ou impureza, como esquematizado a seguir:

4) Transferência ao monômero

5) Transferência a moléculas pequenas (agentes de transferência de cadeia, solvente ou mesmo impurezas)

6) Transferência ao polímero inativo

Para iniciadores solúveis em água, a reação 1 ocorre apenas na fase aquosa onde o iniciador se decompõe formando radicais livres. O radical livre formado pode reagir com impurezas ou com inibidores e formar um composto não ativo, ou ainda reagir com monômero dissolvido na fase aquosa e formar um radical polimérico. O radical polimérico formado pode entrar nas micelas, formando então uma partícula de polímero, ou entrar em partículas de polímero existentes na emulsão.

A etapa de propagação, reação 2, pode ocorrer dentro das partículas de polímero ou na fase aquosa. Pode ainda ocorrer a reação de transferência de cadeia do radical polimérico para o monômero ou para o agente de transferência de cadeia, reações 4 e 5. A transferência de cadeia também poderia ocorrer para uma molécula de iniciador (Persulfato de Sódio). O encontro de dois radicais poliméricos também pode terminar a reação, formando uma ou duas cadeias de polímeros inativos, reação 3.

A reação 6 representa a transferência de cadeia do radical polimérico para um polímero inativo.

A ocorrência de cada uma dessas reações químicas nas fases presentes na emulsão depende das características do sistema em estudo. Para monômeros insolúveis em água a etapa de propagação ocorre preferencialmente nas partículas de polímero, enquanto que para monômeros moderadamente solúveis em água pode ocorrer tanto na fase aquosa como dentro das partículas de polímero.

2.2.3 Mecanismos Cinéticos

HARKINS (1947) foi o primeiro a descrever qualitativamente a polimerização em emulsão com base em dados experimentais. Sua teoria se aplica a monômeros pouco solúveis em água como o estireno e em casos onde a concentração de emulsificante está acima da CMC.

Com base nesta teoria, a polimerização ocorre preferencialmente nas partículas de polímero. Para processo em batelada a evolução da polimerização com o tempo é descrita em três intervalos:

Intervalo I: O iniciador se decompõe formando radicais livres na fase aquosa, conforme mostra a Figura 1. Estes radicais livres crescem, reagindo com o monômero, até adquirir uma certa propriedade tensoativa que lhes permita entrar nas micelas com monômero, formando partículas de polímero. A entrada do radical na micela contendo monômero propicia uma reação de propagação, e representa a etapa de nucleação de partícula, chamada de nucleação micelar.

No intervalo I estão presentes gotas de monômero de tamanho entre 1-10 μm , micelas contendo monômero solubilizado de tamanho aproximado de 0,01 μm e partículas de polímero em crescimento de tamanho entre 0,05-0,1 μm .

Depois de formada, a partícula cresce até que outro radical livre entre na mesma e termine o radical polimérico. A partícula volta a crescer com a entrada de um novo radical.

Com o curso da polimerização, mais emulsificante é requerido para estabilizar as partículas de polímero em crescimento até que todo o emulsificante é consumido e as micelas desaparecem, marcando o fim do intervalo I. A partir deste ponto o número de partículas permanece constante, uma vez que não são mais geradas partículas por nucleação micelar. A velocidade de polimerização é crescente no intervalo I, conforme mostra a Figura 2.

Intervalo II: As partículas continuam crescendo e consumindo o monômero, através de reações de propagação. A concentração de monômero nas partículas é constante e está em equilíbrio termodinâmico com a fase aquosa, a transferência de monômero das gotas para a fase aquosa é feita para manter esta condição de equilíbrio.

Figura 2.1 - Intervalos da polimerização em emulsão (HARKINS, 1947).

Figura 2.2 – Velocidade da polimerização em emulsão ao longo da reação.

Como as gotas de monômero são muito maiores do que as partículas de polímero e estão presentes em número muito menor, a área superficial das partículas é muito maior do que a das gotas de monômero. Assim, a probabilidade de nucleação nas gotas é muito pequena. O fim deste intervalo é marcado pelo desaparecimento das gotas de monômero. A velocidade de polimerização é constante no intervalo II, conforme mostra a Figura 2.

Intervalo III: Nesta etapa o monômero restante na fase aquosa e dentro das partículas é consumido. O interior das partículas torna-se mais viscoso e, eventualmente, as reações podem vir a ser controladas pela difusão dos radicais poliméricos. A concentração de monômero na fase aquosa e dentro das partículas decresce com o tempo ao invés de permanecer aproximadamente constante como no intervalo II. O tamanho das partículas inchadas, contendo monômero, pode sofrer redução de tamanho pois a densidade do polímero formado é maior do que a do

monômero consumido. A velocidade de polimerização no intervalo III é decrescente, conforme mostra a Figura 2.

2.2.4 Mecanismos de Nucleação

Há dois mecanismos de nucleação tradicionalmente aceitos, o de nucleação micelar (**HARKINS, 1947**), já descrito anteriormente e o de nucleação homogênea (**PRIEST, 1952**).

A nucleação homogênea aplica-se principalmente a monômeros parcialmente solúveis em água, como o acetato de vinila, ou para reações sem emulsificante ou abaixo da CMC. Segundo este mecanismo o radical livre formado pode propagar-se na fase aquosa até atingir um comprimento crítico, tornando-se insolúvel em água e precipitando-se para formar uma partícula primária de látex estabilizada por emulsificante. O crescimento das partículas de polímero dá-se por absorção do monômero e reação, além de coagulação. Na etapa final a taxa da reação também é decrescente como no mecanismo de nucleação micelar. A nucleação homogênea está representada esquematicamente na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Mecanismo de nucleação homogênea (PRIEST, 1952).

2.3 Polimerização do Acetato de Vinila

Na polimerização em emulsão do acetato de vinila, monômero moderadamente solúvel em água, a nucleação homogênea compete com a nucleação micelar (**HANSNS e UGELSTAD, 1978**). De acordo com este mecanismo os oligômeros crescem na fase aquosa e, atingindo o limite de solubilidade do polímero, este precipita e formam-se partículas primárias parcialmente estabilizadas.

A taxa de polimerização para os dois mecanismos é dada pela seguinte expressão (**MEULDIJK et al., 1992, BOOMNS et al., 1996 e MAYER et al., 1996**):

$$R_p = \frac{k_p M_p \sum_{i=1}^k N_i \bar{n}_i}{N_A} \quad (2.1)$$

onde R_p é a taxa global de polimerização de um látex com distribuição discreta de tamanhos de partículas divididas em k classes de tamanhos, k_p é a constante da taxa de propagação, M_p é a concentração de monômero nas partículas, N_i é o número de partículas por unidade de volume da fase contínua na classe de tamanho i , $\bar{n}_i$ é o número médio de radicais por partícula na classe de tamanho i e N_A é o número de Avogadro.

Para as polimerizações que seguem o mecanismo de nucleação homogênea não há etapas distintas, porque a dessorção do radical é rápida, as partículas pequenas têm pequena probabilidade de reter os radicais e assim $\bar{n}_i \ll 0,5$ (**CHERN e POEHLEIN, 1987**). À medida que as partículas crescem a probabilidade cresce, bem como $\bar{n}_i$, o que deveria aumentar a taxa da reação, mas isto não é observado. Verificou-se que com o aumento do tamanho das partículas há um aumento da sua taxa de coagulação, resultando no decréscimo do número das partículas. Assim há uma compensação dos dois efeitos e a taxa da reação é constante por um longo período (**MEULDIJK et al., 1992**).

A explicação para este fenômeno foi dada por **MEULDIJK et al. (1992)**. Segundo estes autores a etapa de transferência de cadeia para o monômero é mais

lenta do que a desorção do radical. A terminação é bimolecular e ocorre predominantemente na fase aquosa. Com base nestas suposições o número de radicais no polímero deverá ser independente do número e tamanho médio de partículas, e, conseqüentemente a taxa da reação não varia com a conversão, dentro de certos limites, sendo dada pela seguinte relação:

$$R_p \approx I_w^{0,5} \quad (2.2)$$

onde I_w é a concentração de iniciador na fase aquosa.

A relação 2 foi comprovada experimentalmente por **MEULDIJK et al. (1992)** em reator de batelada para o acetato de vinila.

Outros autores também estudaram a polimerização em emulsão do acetato de vinila em reatores de batelada, dentre os quais citam-se (**PENLIDIS et al., 1985, PENLIDIS, 1986, CHERN e POEHLEIN, 1987 E KEMMERE, 1999a**), em reatores contínuos de tanque agitado (**KIPARISSIDES et al., 1980, PENLIDIS et al., 1989 e MEULDIJK et al., 1992**), coluna recheada pulsada (**MEULDIJK et al., 1992**) e reator tipo “loop” (**ABAD et al., 1994**).

A polimerização em emulsão de acetato de vinila em pequenas quantidades é usualmente realizada em reatores de batelada devido às altas conversões, porém, para grandes quantidades, os reatores tubulares contínuos oferecem vantagem na remoção do calor de reação. Assim, também, é possível intensificar o processo sem variações da qualidade do produto, em termos de tamanho médio de partículas e peso molecular médio.

2.4 Inibição da Polimerização em Emulsão

Na polimerização em emulsão observa-se um período de inibição, ou indução, durante o qual praticamente não ocorre polimerização. **ARBINA et al. (1998)** estudaram o efeito do oxigênio na cinética de polimerização em emulsão e constataram que o oxigênio inibe a reação e provoca a queda da velocidade de polimerização. A purga do sistema com nitrogênio provoca a queda do período de inibição e aumento da velocidade de polimerização.

O oxigênio dissolvido reage com os radicais livres para formar outros radicais estáveis, os quais têm maior probabilidade de reagir com outros radicais formando produtos inertes (**BRUYN et al. 2000**).

Após o período de inibição normalmente há um período de retardamento, no qual, a taxa de polimerização aumenta de um valor praticamente nulo até um valor constante. Quanto mais solúvel o monômero, como é o caso do acetato de vinila, mais longo será o período de retardamento.

Do exposto acima se verifica que a importância da degaseificação adequada com nitrogênio da solução aquosa e do acetato de vinila, de modo a se ter reprodutibilidade dos resultados de polimerização, tanto em batelada como no reator contínuo, em termos de conversão de monômero, tamanho médio de partículas e concentração de partículas ao longo do tempo.

KEMMERE et al. (1999b) estudaram a influência do 4-t-butilcatecol na polimerização em emulsão de estireno. O 4-t-butilcatecol é o inibidor adicionado ao estireno comercial e a sua presença na polimerização influencia a conversão e o tamanho das partículas de polímero, e assim, a qualidade e aplicabilidade do produto final. Analogamente, é possível que a hidroquinona, inibidor contido no acetato de vinila comercial, também influencie o processo de polimerização do acetato de vinila e as características da emulsão do poli (acetato de vinila) produzida.

2.5 Estabilidade Coloidal do Poli (acetato de vinila)

A emulsão do poli (acetato de vinila) pode ser desestabilizada mecânica ou quimicamente e conduzir à ocorrência de dois fenômenos adversos: a desemulsificação das gotículas de monômero ou a coagulação das partículas de polímero.

KEMMERE et al. (1999a) estudaram a desemulsificação na polimerização em emulsão de estireno em reator de batelada e determinaram, através de um critério visual, a menor velocidade de rotação da pá do agitador para que não haja desemulsificação. Constataram que a velocidade tangencial da pá é o parâmetro mais adequado para scale-up; estas considerações poderão ser importantes na determinação da menor velocidade de pulsação na CPPP, para a qual poderá haver

desemulsificação. Isto seria interessante porque a CPPP montada é de aço e não de vidro, não permitindo uma verificação visual do escoamento com desemulsificação.

A coagulação é um importante aspecto a ser considerado na polimerização, tanto no processo em batelada quanto, e principalmente, no processo contínuo, visto que o período de operação estável do reator está intimamente relacionado com a incrustação provocada pela coagulação do polímero sobre as paredes e internos do reator.

A deposição de coágulos nas paredes de um reator encamisado reduzirá a remoção do calor de reação, enquanto a deposição de coágulos nos internos, como os pratos perfurados e termopares, provocarão o aumento da perda de carga do escoamento, alteração dos padrões de escoamento e mistura dentro da coluna, com conseqüente alteração do coeficiente de dispersão axial e do tempo de residência, queda da conversão de monômero, alteração do tamanho médio e da distribuição do tamanho de partículas e alteração do comportamento reológico do produto; a deposição de coágulos nos termopares provocará indicação de temperatura menor do que a real, perturbando também as condições do processo.

Com base na argumentação anterior faz-se necessário estudar as causas da coagulação durante a polimerização do acetato de vinila.

A coagulação é causada pela perda da estabilidade coloidal das partículas de látex (**KEMMERE, 1999**). A estabilidade coloidal das partículas de polímero é, quando são usados emulsificantes iônicos, governada principalmente pela repulsão eletrostática. A coagulação ocorrerá se a energia cinética das partículas for suficientemente alta para superar a barreira de energia potencial, que é a soma da energia de atração de Van der Waals e da energia de repulsão eletrostática.

A desestabilização coloidal pode ser acelerada pela redução da barreira de energia potencial (influências físico-químicas determinadas pela receita do polímero) bem como pelo aumento da energia cinética média das partículas (influências relacionadas com o processo).

KEMMERE et al. (1998b) estudando a coagulação durante a polimerização em emulsão de acetato de vinila em reator de batelada constatou que a concentração de eletrólitos tem influência significativa na coagulação. A mesma comprovação foi

feita por **YOKOTE (2000)** trabalhando com a polimerização de acetato de vinila em reator de batelada.

KEMMERE et al. (1998b) também constataram que, dentro dos erros experimentais, a coagulação não é influenciada pelas condições do processo, em termos de dissipação de energia, tamanho do reator, tipo e diâmetro do agitador.

KEMMERE et al. (1999c) estudando a estabilidade coloidal durante a polimerização de acetato de vinila em reator de batelada com média concentração de sólidos (de cerca de 50%), constataram que o teor de sólidos não influencia a coagulação nas condições estudadas e para as receitas de polimerização testadas; concluíram no seu estudo que a receita tem maior influência do que as condições de operação. Estes autores verificaram ainda que a coagulação provocada pelo movimento browniano das partículas de polímero é o fator mais importante de coagulação para sistemas com baixo teor de sólidos.

O aumento da viscosidade também provoca a coagulação e a incrustação do polímero, como verificado por **KEMMERE et al. (1998a)**. Estes autores estudaram a viscosidade da emulsão durante a homopolimerização de estireno com médio teor de sólidos, de cerca de 50%, e constataram que o aumento da viscosidade durante o processo dificulta a mistura axial e radial, aumenta a incrustação e, com isto, reduz a dissipação de calor.

2.6 Colunas Pulsadas

2.6.1 Introdução

A técnica de polimerização em emulsão do acetato de vinila em colunas pulsadas parece muito promissora devido à sua grande flexibilidade operacional e de parâmetros geométricos, de modo que, a dispersão axial e as oscilações da taxa da reação e do número de partículas, características dos reatores contínuos de polimerização em emulsão (**KIPARISSIDES et al., 1980, RAWLINGS e RAY, 1987 e PENLIDIS et al., 1989**), devem ser satisfatoriamente reduzidas.

2.6.2 Trabalho Realizado em Coluna Recheada Pulsada (CRP)

A polimerização em emulsão do acetato de vinila em CRP foi realizada de modo estável devido à limitação da dispersão axial (MEULDIJK et al., 1992).

A CRP é um equipamento amplamente utilizado em laboratórios e industrialmente em operações de extração líquido-líquido, tem alta eficiência devido à pulsação da fase contínua, porém apresenta dificuldades operacionais para fluidos muito viscosos ou que apresentam sólidos suspensos, que podem se acumular nos interstícios do recheio, com o surgimento de pontos estagnados (SIMONS, 1978 e 1983).

A CRP utilizada por MEULDIJK et al. (1992) tinha altura de 5,1 m e diâmetro de 0,05 m, estava recheada com anéis de Raschig com diâmetro de 0,01 m, porosidade do leito de 0,73; era equipada com jaqueta para água de resfriamento e seis pontos de amostragem. O pulsador estava montado na base da coluna. A frequência de pulsação foi variada de 0,87 a 3,5 Hz e a amplitude de pulsação foi mantida constante em 0,014 m. O sistema dispunha ainda de um tanque para pré-mistura da fase aquosa com emulsificante, iniciador e solução tampão de PH, recipiente para retirada de oxigênio com argônio, tanque de monômero, bombas dosadoras, tanque agitado para emulsificação das fases e trocador de calor. A emulsão era alimentada na base da coluna e retirada pelo topo.

Estes autores obtiveram dados, em regime permanente, de conversão de monômero e número de partículas ao longo da coluna e em função da frequência de pulsação. Determinaram ainda os coeficientes de dispersão axial.

Obtiveram também valores de conversões de monômero de cerca de 50% e de 90% para tempos de residência médios de 30 e 90 minutos, respectivamente; as oscilações de conversão foram eliminadas, embora tenham observado que a concentração de partículas oscilava entre $1,2 \cdot 10^{20}$ e $1,8 \cdot 10^{20}$ partículas/m³ de látex para um tempo de residência médio de 30 minutos.

A influência da dispersão axial sobre a conversão e a concentração de partículas foi medida para um tempo de residência médio de 30 minutos e obtiveram conversão variando de cerca de 58% a 50% para coeficientes de dispersão axial de 0,84 e 3,0 cm²/s, respectivamente. A influência da dispersão axial foi maior sobre a

concentração de partículas, que variaram de $3 \cdot 10^{20}$ a $2 \cdot 10^{20}$ partículas/m³, para coeficientes de dispersão axial variando de 0,80 a 3,0 cm²/s, respectivamente.

2.6.3 Colunas Pulsadas de Pratos Perfurados (CPPP)

A CPPP é uma patente antiga (**VAN DIJK, 1935**), cuja tecnologia teve grande avanço na década de 1940 com o desenvolvimento da tecnologia de processos nucleares, sendo utilizada no refino de combustível e tratamento de rejeitos nucleares (**GODFREY et al., 1988**). Provavelmente a sua melhor aplicação ocorra na indústria nuclear e na produção de substâncias corrosivas, pois a unidade de pulsação desses equipamentos não mantém contato com as fases (**LOGSDAIL e SLATER, 1983**).

Devido à sua alta eficiência, flexibilidade operacional e de características geométricas, simplicidade construtiva e de facilidade de limpeza, as CPPPs têm encontrado aplicação também nas indústrias petroquímica, farmacêutica, hidrometalúrgica, alimentos e no tratamento de efluentes (**ROUYER et al., 1974, LOGSDAIL e SLATER, 1983 e PALMA, 1991**).

A CPPP tem vantagens sobre a CRP no processamento de fluidos contendo sólidos suspensos e na facilidade de limpeza (**PRATT e HANSON, 1983**). A dispersão axial é o fator mais importante da operação estável da CRP. Para valores de coeficientes de dispersão axial de até 3 cm²/s a oscilação da conversão e do número de partículas em função do tempo foi totalmente suprimida (**MEULDIJK et al., 1992**).

A polimerização em emulsão do acetato de vinila em CRP foi possível devido à baixa dispersão axial e poderá ser realizada também com sucesso em CPPP, pois a dispersão axial poderá ser controlada a níveis equivalentes à da CRP ajustando-se adequadamente os parâmetros operacionais (frequência e amplitude de pulsação) e parâmetros geométricos (diâmetro dos furos, área livre dos pratos e espaçamento entre pratos). **BAUCKHAGE et al. (1975), NIEBUHR (1982), PRATT e BAIRD (1983), PIETZSCH (1984), AUFDERHEIDE (1985), GODFREY et al. (1988), RAUSCHER (1992) e INGHAM et al. (1995)** discutiram a dispersão axial tanto em CRP quanto em CPPP.

Por outro lado valores usuais dos coeficientes de dispersão axial de CRPs, 0,15 a 6,5 cm²/s (**GÖEBEL et al., 1986**) são próximos aos da CPPP, 0,5 a 5,0 cm²/s (**PIETZSCH, 1984 e TRIBESS, 1995**) e aos da CRP operando como reator contínuo de polimerização em emulsão do acetato de vinila, 0,84 a 3,0 cm²/s (**MEULDIJK et al., 1992**), mostrando que a CPPP, pode operar dentro das condições de operação estável da CRP.

Na polimerização em emulsão a CPPP tem importantes vantagens sobre a CRP. O escoamento na CPPP é mais uniforme e possui maior mistura axial do que na CRP, favorecendo a melhor remoção do calor de reação. A CRP possui regiões estagnadas que favorecem a coagulação do polímero. A remoção e a limpeza do feixe de pratos na CPPP é muito mais simples do que a remoção e a limpeza do recheio na CRP. (**MEULDIJK, 2001, e SCHOLTENS, 2002**).

2.7 Dispersão Axial

2.7.1 Introdução

Em processos químicos, como por exemplo a extração líquido-líquido e reatores químicos operando de modo contínuo, a velocidade de transferência de massa, no primeiro, e a taxa de reação, no segundo, podem ser reduzidas substancialmente pelos efeitos adversos da dispersão axial das espécies químicas contidas no escoamento (**PRATT e BAIRD, 1983 e GODFREY et al., 1988**).

Como consequência da dispersão axial haverá um espalhamento da distribuição dos tempos de residência (DTR) do fluido escoando pelo reator.

A determinação da DTR é importante na prática industrial em reatores químicos, pois permite diagnosticar problemas de escoamento no reator (**NASCIMENTO e GIUDICI, 1989**). Tais defeitos de escoamento podem ser devidos a duas razões principais:

- Existência de regiões onde não ocorre escoamento, denominadas espaços mortos ou zonas mortas.
- Existência de canais preferenciais por onde porções do fluido saem do reator sem ter sido devidamente processadas, por permanecerem um

tempo menor que o previsto pelo projeto; este problema de escoamento é denominado curto-circuito.

Há também razões secundárias (**PRATT e BAIRD, 1983 e QADER et al. 1998**):

- Difusão molecular e turbulenta nas direções radial e axial;
- Perfil de velocidades não plano devido a atrito do fluido com superfícies sólidas;
- Dispersão das partículas presentes no escoamento devido a diferenças de velocidades de sedimentação;
- Má distribuição do escoamento na alimentação dentro do reator.

A DTR é usualmente determinada experimentalmente através da técnica de injeção de um traçador (colorido, eletrólito ou radioativo) na entrada do reator seguida de amostragem e análise da sua concentração na saída na saída.

Com os dados da DTR é possível obter parâmetros que caracterizam a dispersão do escoamento. Para isto são necessários modelos semi-empíricos que sejam ajustados aos dados experimentais através de parâmetros destes modelos, por um critério matemático, como o dos mínimos quadrados. Estes parâmetros são funções de propriedades do fluido, do escoamento e da configuração do reator (**NASCIMENTO e GIUDICI, 1989**)

O coeficiente de dispersão axial, D_{ea} , é o parâmetro mais importante do escoamento na CPPP, pois para baixos valores do coeficiente de dispersão axial é possível aproximar o comportamento do escoamento ao de um reator tubular ideal, e como consequência, realizar a polimerização do acetato de vinila com alta conversão de monômero, eliminando as oscilações de conversão observadas em CSTRs.

Em um reator tubular, PFR, ou de batelada, a distribuição de tamanhos de partículas é estreita, enquanto em um CSTR ela é larga.

A dispersão axial é usualmente descrita pelo número de Peclet:

$$Pe = \frac{uH}{D_{ea}} \quad (2.3)$$

onde u é a velocidade característica do escoamento e H o comprimento da coluna.

Em um PFR ideal o coeficiente de dispersão axial é nulo, ou $Pe = \infty$; em um CSTR ideal, o coeficiente de dispersão axial é infinito, ou $Pe = 0$.

A CPPP permite, para as condições estudadas, ajustar o coeficiente de dispersão axial de 0,111 a 5,16 cm²/s, correspondendo a valores de Pe de 13 a 391. Assim, a CPPP pode ter comportamento próximo ao de um CSTR ou ao de um PFR, dependendo da dispersão axial do escoamento (**PALMA e GIUDICI, 2001**).

O coeficiente de dispersão axial é obtido a partir do ajuste do modelo de dispersão axial aos dados de Distribuição de Tempos de Residência (DTR) do escoamento no reator.

2.7.2 Modelos

Os dois modelos mais simples e, portanto, os mais utilizados na determinação da dispersão axial em CRPs são (**HOEDEMAKERS, 1990**):

- Modelo de tanques agitados em série.
- Modelo de dispersão axial.

O primeiro admite que a mistura na coluna é representada por uma série de tanques agitados ideais, sendo, o número de tanques, o parâmetro que descreve a mistura no escoamento.

O segundo modelo supõe que a mistura ocorre pela superposição de dispersão axial com um escoamento pistonado, sendo a dispersão considerada um processo análogo à difusão e caracterizada por um coeficiente de dispersão, D_{ea} , análogo, porém distinto, do coeficiente de difusão molecular.

Na literatura encontram-se várias relações entre o Pe e o número de tanques agitados ideais, N_t (**LEVENSPIEL e BISCHOFF, 1963**).

Para $Pe > 10$, ou seja, para pequena mistura axial, os dois modelos são praticamente equivalentes, de modo que a mistura axial pode ser descrita com uma série de tanques agitados ideais (**LEVENSPIEL, 1999**), e, nesta condição há uma equivalência entre os dois modelos através da seguinte expressão:

$$N_t = \frac{Pe}{2} \quad (2.4)$$

Embora para o caso de pequena mistura axial os dois modelos sejam matematicamente equivalentes, o modelo de escoamento pistonado com dispersão axial dá algum significado físico ao processo de dispersão dentro da coluna.

SCHOLTENS (2002) utilizou um outro modelo além dos dois citados anteriormente, o de tanques agitados com retromistura, o qual possui dois parâmetros ajustáveis: o número de tanques, ou compartimentos, e a fração de retromistura do escoamento. Este autor salienta que a fração de retromistura é um parâmetro ajustáveis e não tem, necessariamente, significado físico.

MECKLENBURGH e HARTLAND (1975) demonstraram a equivalência entre o modelo de tanques agitados com retromistura com o modelo de dispersão axial. A diferença entre estes dois modelos diminui com a razão do inverso do quadrado do número de compartimentos. A diferença entre os modelos não é grande mesmo para um pequeno número de compartimentos devido à diminuição do gradiente de concentração axial com o aumento da mistura axial.

Um tratamento teórico mais minucioso sobre mistura axial é dado por **MECKLENBURGH e HARTLAND (1975)**.

2.7.3 Modelo de Dispersão Axial

O modelo de dispersão axial tem sua representação matemática dada por **(LEVENSPIEL e BISCHOFF, 1963)**:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + R \quad (2.5)$$

Na equação (2.5), c é a concentração de traçador, t é o tempo, u é a velocidade média do escoamento e z a distância axial. O termo que representa a dispersão é matematicamente análogo a um termo de difusão, ou seja, um fluxo proporcional a um gradiente de concentração. A constante de proporcionalidade, D_{ea} , é um parâmetro “efetivo” que representa os diversos fatores de dispersão axial: perfis

radiais de velocidade, turbulência, presença e tipo de enchimento ou de dispositivos internos, etc. Para o caso de ensaio de DTR, sem reação química, a taxa de reação química $R = 0$.

Na solução da equação (2.5) é fundamental definir as condições de contorno e o modo de injeção e de detecção do traçador (**KREFT e ZUBER, 1978 e 1979**).

Aqueles autores aumentaram o número de soluções possíveis do modelo de dispersão axial, equação (2.5), introduzindo, além das condições de contorno de vaso aberto-aberto (reator infinito), de vaso fechado-fechado (reator finito) e de vaso aberto-fechado (ou fechado-aberto) os conceitos de “fluido parado” (resident fluid) e “fluido em escoamento” (fluid flux), aplicados aos modos de injeção do traçador, na entrada, e de detecção do traçador, na saída do reator. Assim, a injeção e detecção de traçador pode ser “no fluido parado” ou “proporcional ao fluxo”.

Considerando que há 3 condições de contorno possíveis e 4 modos de injeção e de detecção possíveis, segundo (**KREFT e ZUBER, 1978 e 1979**), há 12 soluções possíveis do modelo de dispersão axial para injeção de traçador tipo pulso. Dependendo do modo como é feita a alimentação, na entrada, e da amostragem, na saída, do reator uma das soluções será mais adequada.

As soluções analíticas possíveis do modelo de dispersão para as diferentes condições de contorno são encontradas na literatura (**LEVENSPIEL e BISCHOFF, 1963, HIMMELBLAU e BISCHOFF, 1968 e WNS e FAN, 1975**). É aconselhável não considerar estas soluções analíticas como representação fiel do fenômeno físico porque as condições de contorno precisas dos equipamentos, na prática, não podem ser determinadas exatamente durante o processo. Se a mudança das condições de contorno dá soluções analíticas do modelo de dispersão com resultados com diferenças significativas, isto pode significar que o modelo de dispersão não representa bem o escoamento no reator, pois estas diferenças são perceptíveis apenas para grandes valores de coeficiente de dispersão axial, D_{ea} (ou pequenos valores de Pe), e, nesta condição é questionável a validade do modelo de dispersão, que pressupõe um escoamento pistonado com relativamente pequena mistura axial (**FROMENT e BISCHOFF, 1979**).

Outros autores estudaram as soluções do modelo de dispersão axial. **PALLASKE (1984)** mostra a importância de se definir adequadamente o modo de

injeção e de detecção do traçador. Este autor compara soluções obtidas, para reator infinito, para injeção e detecção no fluido parado com aquela para injeção e detecção proporcional ao fluxo.

SALINAS e FAIR (1999) baseando-se no trabalho de **KREFT e ZUBER (1978)** utilizaram a solução para reator infinito com injeção e detecção proporcional ao fluxo. Estes autores utilizaram a técnica de injeção de pulso imperfeito e a detecção em dois pontos à jusante do escoamento. O ajuste do modelo aos dados de DTR do segundo ponto de detecção foi feito pelo critério dos mínimos quadrados, sendo o Pe , o único parâmetro ajustável do modelo. A vantagem desta técnica reside na eliminação completa do erro causado pelo pulso imperfeito introduzido na entrada do reator.

NI e PEREIRA (2000) também utilizaram a mesma solução na caracterização do escoamento monofásico em uma coluna pulsada com chicanas.

MARTIN (2000) analisa algumas soluções do modelo e sugere um novo método de interpretação dos resultados de DTR, baseado em uma combinação de CSTRs, onde cada reator é representado pelo modelo de tanques agitados em série.

2.7.4 Modelo de Tanques Agitados em Série

Este modelo pode ser utilizado nas mesmas situações nas quais utilizam-se o modelo de dispersão axial, ou seja, para pequenas dispersões axiais, ou $Pe > 10$, pois, nesta situação, os dois modelos dão resultados de DTR calculados praticamente idênticos.

Embora o modelo de dispersão tenha a vantagem de ser mais utilizado e de que o parâmetro deste modelo, o coeficiente de dispersão axial, D_{ea} , ser mais utilizado em correlações, o modelo de tanques agitados em série tem a vantagem de ser simples, poder ser utilizado com reações de qualquer cinética e de ser estendido para a utilização em reatores compartimentados com ou sem reciclo (**LEVENSPIEL, 1999**).

A expressão matemática para a DTR segundo este modelo é dada por:

$$E(\theta) = N_t \frac{(N_t \theta)^{N_t-1}}{(N_t - 1)!} e^{-N_t \theta} \quad (2.6)$$

Na equação (2.6) N_t é o número de tanques, um valor inteiro, o qual pode ser estendido para um valor fracionário substituindo o termo fatorial pela Função Gama:

$$E(\theta) = N_t \frac{(N_t \theta)^{N_t-1}}{\Gamma(N_t)} e^{-N_t \theta} \quad (2.7)$$

2.7.5 Dispersão Axial em CPPP

A CPPP tem sido utilizada desde seu desenvolvimento em processos de extração líquido-líquido nas mais variadas áreas industriais e de pesquisa (**LOGSDAIL e SLATER, 1983**) e na maioria das vezes, para escoamentos bifásicos.

No presente trabalho estudou-se uma reação de polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em CPPP. Embora o meio contenha partículas de monômero, micelas e de polímero, o escoamento pode ser considerado monofásico devido às baixas velocidades de sedimentação das partículas: micelas de raio 2,5 nm, partículas de polímero de 50 nm e gotículas de monômero de 5000 nm, têm velocidades terminais de sedimentação de 2.10^{-12} , $3,7.10^{-9}$ e de $7,9.10^{-6}$ m/s, respectivamente (**PAQUET e RAY, 1994a e 1994b**).

A dispersão axial é o parâmetro operacional mais importante na utilização da CPPP como reator de polimerização em emulsão frente ao reator de batelada e ao CSTR, pois permite combinar, proveitosamente, o comportamento dos dois reatores, quanto à maior conversão de monômero, concentração e distribuição de tamanhos de partículas de polímero. Assim é muito importante que, juntamente com os dados experimentais de coeficiente de dispersão axial, possamos utilizar com segurança correlações da literatura para estimar os coeficientes de dispersão axial para aquelas condições experimentais nas quais não foram obtidos valores de coeficientes de

dispersão axial, bem como comparar os valores obtidos com os calculados, com a finalidade de se policiar os dados obtidos.

Poucos autores obtiveram dados de dispersão axial monofásica em CPPPs. **MIYAUCHI e OYA (1965)**, **NOVOTNY et al. (1970)**, **BAIRD (1974)** e **RAO et al. (1978)** determinaram a dispersão axial para escoamento monofásico, enquanto **GODFREY et al. (1988)** e **INGHAM et al. (1995)** trabalharam com fase estacionária, sem escoamento, visto que, para escoamentos bifásicos a influência da fase dispersa sobre a dispersão axial da fase contínua é desprezível para os valores usuais de fração volumétrica de fase dispersa, de 5 a 10%. Os dados de dispersão axial em sistema monofásico são úteis para o melhor entendimento do escoamento bifásico e desenvolvimento de melhores correlações.

Os dados de dispersão axial monofásica da literatura foram correlacionados em função do diâmetro da coluna, D ; das características geométricas do prato (diâmetro dos furos, d_0 , área livre relativa dos pratos, e) espaçamento entre pratos, h ; condições operacionais (frequência de pulsação, f_{pu} , amplitude de pulsação, A , velocidade superficial do escoamento, u) e propriedades do fluido (densidade, ρ_c , e viscosidade, μ_c).

INGHAM et al. (1995) obtiveram a seguinte correlação para o coeficiente de dispersão axial em CPPP com fase estacionária:

$$D_{ea}^0 = a \left(\frac{\rho_c d_0 f_{pu} A}{\mu_c} \right)^{-0.3} (f_{pu} A) (1 - e^2) \frac{D^{1.33}}{(h e^2 C_D^2)^{0.33}} + b \left(\frac{f_{pu} A^2}{e^2} \right) \left(\frac{h}{A} \right)^{0.45} \quad (2.8)$$

onde D_{ea}^0 é o coeficiente de dispersão axial para vazão nula, ou seja, somente devido à agitação, a e b são constantes que separam os efeitos da mistura axial próxima aos pratos e longe deles e são fornecidas pelo autor para várias geometrias, C_D é o coeficiente de atrito nos furos dos pratos e é função do número de Reynolds modificado baseado nos furos:

$$C_D = F \left(\frac{\rho_c d_0 f_{pu} A}{\mu_c} \right) \quad (2.9)$$

No entanto, os próprios autores sugerem o uso de C_D com valor igual a 0,6 na correlação dada pela equação (2.8).

O efeito da velocidade da fase contínua é dado, com alguma justificativa teórica, pela equação proposta por **MIYAUCHI e OYA (1965)**:

$$D_{ea} = D_{ea}^0 \left(1 + \frac{u}{2 f_{pu} A} \right) \quad (2.10)$$

INGHAM et al. (1995) realizaram experimentos em CPPPs com as seguintes geometrias: diâmetros de colunas, 40, 76, 101 e 152 mm; alturas de colunas, 0, 8, 1, 1,5, 2 e 3 m; área livre relativa de pratos, 17 a 22%; diâmetro de furos, 3 e 3,2 mm; espaçamento entre pratos, 23 a 192 mm. Trabalharam com amplitudes de 4 a 240 mm e frequência de pulsação de 0,3 a 3,2 s⁻¹.

Na determinação experimental da dispersão axial utilizaram a técnica da injeção tipo pulso na base da coluna, de solução 0,01 molar de KCl, seguida de medição, no topo, da condutividade elétrica do meio e trataram os dados usando o modelo de dispersão axial com condições de contorno para recipiente aberto, visto que, tanto a injeção do traçador, na base da coluna, quanto à leitura da condutividade no topo, foram feitas dentro da coluna.

Os resultados obtidos mostraram que, mantidas as características geométricas, operacionais e fluidos constantes, a amplitude de pulsação, A , frequência de pulsação, f_{pu} , e o espaçamento entre pratos, h , têm grande influência sobre a dispersão axial. Esta influência da distância entre os pratos também foi constatada por **NABLI et al. (1997)**; mostraram, através da simulação matemática de uma coluna pulsada de discos e coroas, semelhante a CPPP, que o principal fator a influenciar a dispersão é a distância entre os discos e coroas.

Para os ensaios realizados por **INGHAM et al. (1995)** foram obtidos valores de coeficientes de dispersão axial da ordem de $0,1 \cdot 10^{-4}$ a $18 \cdot 10^{-4}$ m²/s. Estes valores são próximos daqueles obtidos por **MEULDIJK et al. (1992)**, $0,84 \cdot 10^{-4}$ a $3 \cdot 10^{-4}$ m²/s, trabalhando com uma CRP. Estes autores utilizaram, na determinação da dispersão axial, a técnica de injeção de traçador, em forma de pulso, na entrada do reator, e detecção na saída. Esta técnica também foi utilizada neste trabalho. Segundo

MEULDIJK et al. (1992) o controle da dispersão axial nestes níveis permite a operação estável do reator eliminando oscilações da conversão e do número de partículas.

SCHOLTENS et al., (2001) e SCHOLTENS (2002) realizaram ensaios para estudo da mistura axial em uma CPPP de diâmetro 50 mm, altura da coluna 5m, diâmetro dos furos 3,5 mm, área livre relativa dos pratos 41%, espaçamento entre pratos 9 mm. Trabalharam com amplitudes de 0 a 25 mm e frequência de pulsação de 0 a $3,2 \text{ s}^{-1}$. Na determinação da mistura axial utilizaram a técnica de injeção tipo pulso na base da coluna, de solução de KCl, e medição no topo, da condutividade elétrica do meio e trataram os resultados usando o modelo de tanques agitados com retromistura. Por uma relação de equivalência entre o modelo usado por aquele autor com o modelo de dispersão axial fornecida por **MECKLENBURGH e HARTLAND (1975)**, obteve os valores de coeficientes de dispersão axial.

SCHOLTENS (2002) obteve valores de coeficientes de dispersão axial da ordem de 0,2 a $6 \text{ cm}^2/\text{s}$. Este mesmo equipamento foi posteriormente utilizado como um reator para polimerização.

2.8 Polimerização em Emulsão de Modo Contínuo em Colunas

2.8.1 Introdução

A polimerização em emulsão é usualmente realizada em reatores de batelada, porque têm operação mais simples do que em reatores contínuos e há, na literatura, grande quantidade de informações sobre estes tipos de reatores (**HOEDEMAKERS, 1990 e MAYER et al., 1994 e 1996**).

Mais recentemente tem havido considerável interesse na utilização de reatores contínuos para polimerização em emulsão devido, entre outros fatores, às melhores técnicas de controle da qualidade do produto obtido (nos reatores de batelada há flutuações da qualidade do produto de batelada para batelada). No entanto, há limitações na utilização industrial de reatores contínuos, dentre as quais citam-se: o retorno do investimento só é possível para grandes produções; não são apropriados

para mudança freqüente de tipos de produtos; polímeros que incrustam provocam paradas para limpeza.

A maioria dos processos comerciais contínuos de polimerização em emulsão consistem de tanques agitados em série, CSTRs (**PENLIDIS et al., 1989; MAYER et al., 1994 e VEGA et al., 1995**); apresentam o inconveniente de oscilações periódicas de conversão e de número de partículas de polímero, no processamento de monômeros razoavelmente solúveis em água, como o acetato de vinila. Por outro lado, recentemente, **OHMURA et al. (1998)**, trabalhando com a polimerização de acetato de vinila em CSTR, constataram que as oscilações sustentadas observadas neste sistema são proveitosas no controle da distribuição de tamanhos de partículas e no aumento da conversão de monômero. **KIM e NAUMAN (1997)**, trabalhando com a modelagem matemática de CSTRs confirmaram a impossibilidade de operação estável destes reatores na polimerização sem terminação.

Outros tipos de reatores contínuos já foram estudados, dentre estes se citam, os tubulares (**LEE e FORSYTH, 1981**); reatores tubulares pulsados (**PAQUET e RAY, 1994a e 1994b**) e o reator tubular tipo “loop” (**ABAD e ASUA, 1994**).

Nos reatores de tanque agitado há menor número de partículas por volume do que em um reator de batelada operando nas mesmas condições de tempo de residência, temperatura e agitação.

Outro aspecto muito importante a ser considerado nesta comparação é a receita do polímero, que deve ser a mesma em ambos os reatores. **KEMMERE et al. (1998)** constataram, em reatores de batelada, que a concentração de eletrólitos é o fator preponderante da coagulação durante a polimerização em emulsão de acetato de vinila e estireno. Por exemplo, na polimerização contínua do estireno o número máximo de partículas por volume é igual a 57% daquele em um reator de batelada (**NOMURA et al., 1971**).

Ainda segundo estes últimos autores a menor concentração de partículas e as oscilações são causadas pela distribuição larga de tempos de residência em reatores de tanque agitado e pode ser evitada quando é utilizado um reator de escoamento pistonado, porém com turbulência local. A turbulência é necessária para: a) evitar a desmulsificação do monômero; b) melhorar o transporte de calor de reação para as paredes do reator; c) evitar a formação de incrustações e d) permitir

um “scaling-up” mais seguro. Todas estas condições são conseguidas através da pulsação do escoamento em um reator com componentes internos, como, por exemplo, a CRP e a CPPP.

As pesquisas sobre a polimerização em emulsão de modo contínuo têm caminhado na direção da produção de copolímeros com a alimentação de monômeros ao longo da coluna recheada pulsada.

O trabalhos de **SHOLTNESS et al. (2001)** e **SCHOLTENS (2002)** tratam da produção de copolímeros de modo contínuo em coluna pulsada de pratos perfurados. Aqueles autores denominam o seu reator de coluna recheada equipada com pratos perfurados, cujas áreas livres relativas são de 41% e o espaçamento entre pratos é de 9 mm. Os resultados de coeficientes de dispersão axial, para água, apresentados por estes autores, de cerca de 0,2 a 6 cm²/s, têm valores próximos aos obtidos no trabalho ora em andamento.

2.8.2 Coluna Recheada Pulsada

Na CRP são combinadas baixas vazões, pequena dispersão axial e grande mistura radial (**MEULDIJK e GERMAN, 1999**). O ajuste adequado da vazão e da velocidade de pulsação permite obter na CRP distribuições de tempos de residência estreitas, correspondentes a 50 tanques agitados em série, assim, suprimem-se as oscilações observadas no processamento em um único CSTR e são possíveis de alcançar as conversões observadas em reatores de batelada.

Ainda segundo aqueles autores a concentração de partículas de polímero na CRP são muito sensíveis à velocidade de pulsação; por analogia o mesmo deve ocorrer na CPPP.

A grande mistura radial na CRP e na CPPP favorecem muito a remoção do calor de reação; nos reatores de batelada e CSTR esta remoção de calor é difícil. É possível operar uma CRP isotermicamente com diâmetro de até 250 mm.

A CRP, e por analogia também a CPPP, parecem muito promissoras também para a produção de copolímeros (**BOOMNS et al., 1999**). Estes autores estudaram a CRP na produção do copolímero de estireno com acrilato de metila e constataram

que é possível obter um copolímero com uma faixa estreita de distribuição de composição alimentando o monômero mais reativo, estireno, ao longo do reator.

A CRP também foi utilizada na síntese enzimática de peptídeos em meio bifásico, demonstrando ser mais adequada do que o CSTR, pois permite a remoção contínua do produto e de um inibidor, subproduto da reação (MURAKAMI et al., 1999).

2.8.3 Coluna Pulsada de Pratos Perfurados

A CPPP foi desenvolvida para a extração líquido-líquido (VAN DIJK, 1935) e teve muitas aplicações nas áreas de processos nucleares, produção de substâncias corrosivas, indústrias petroquímicas, farmacêuticas, hidrometalúrgicas e no tratamento de efluentes. Esta aplicação ampla deve-se à sua alta eficiência, flexibilidade operacional e de características geométricas, simplicidade construtiva, facilidade de limpeza e ausência de partes móveis em contato com o fluido (ROUYER et al. 1974, LOGSDAIL; SLATER, 1983 e PALMA, 1991).

Para aplicações industriais, em extração líquido-líquido, a CPPP apresenta vantagens sobre a CRP por permitir maiores vazões por unidade de área, também colunas de maior diâmetro e maior vazão máxima possível (BRANDT et al. 1978) além de poder processar melhor fluidos contendo sólidos suspensos (PRATT e HANSON, 1983).

O parâmetro mais importante a ser considerado na utilização de CPPPs como reatores de polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo é a dispersão axial. Valores de coeficientes de dispersão axial na faixa de 0,15 a 6,5 cm^2/s podem ser obtidas em CRPs e CPPPs (GOEBEL et al., 1986, e PIETZSCH, 1984). Porém, a dispersão axial na CPPP pode ser variada mais facilmente; para a CPPP, considerando um determinado fluido, diâmetro de coluna e geometria de prato, a dispersão axial é função do espaçamento entre pratos, h , amplitude de pulsação, A , e frequência de pulsação, f_{pu} . Para a CRP, considerando um determinado fluido, diâmetro de coluna e tipo de recheio, a dispersão axial é função apenas da amplitude e frequência de pulsação; a mudança do feixe de pratos na CPPP (para

mudança do espaçamento entre pratos, diâmetro dos furos e área livre relativa dos pratos) é muito mais facilmente substituído do que o recheio na CRP.

2.9 Modelagem Matemática

Segundo **KIPARISSIDES (1996)** e **DUBÉ et al. (1997)** que apresentam revisões sobre a modelagem matemática da polimerização em emulsão em vários tipos de reatores, a modelagem pode ser dividida em duas partes: a modelagem da cinética (escala microscópica) e a modelagem do reator (escala macroscópica). A primeira envolve a decomposição do iniciador, a iniciação da polimerização, propagação, transferência de cadeia e terminação. A segunda envolve os balanços mássicos das espécies e o balanço de energia.

Como na polimerização em emulsão estão presentes três fases (fase aquosa, partículas de polímero e gotas de monômero) é necessário considerar ainda o equilíbrio de fases e o transporte de massa entre fases.

A cinética de polimerização em emulsão do acetato de vinila é complexa e foi estudada nos trabalhos de **FRIIS et al. (1974)**, **FRIIS e HAMIELEC (1975)**, **PENLIDIS (1986)**, **CHERN e POEHLEIN (1987)** e **HAMIELEC (1991)**.

A sofisticação dos modelos pode ser muito variada dependendo dos fenômenos considerados.

Segundo **PENLIDIS (1986)** a sofisticação depende da finalidade pretendida para o modelo. Este autor distingue dois tipos de modelo: o primeiro envolve apenas os balanços materiais e de energia, e é utilizado para prever a temperatura, pressão e concentração de monômero (ou polímero) no reator; o segundo tipo pode, além das propriedades do modelo do primeiro tipo, prever propriedades como o tamanho de partícula, distribuição de peso molecular e frequência de ramificação.

Considerando que na polimerização em emulsão as partículas presentes exibem uma distribuição de tamanhos, pode-se discriminar mais dois níveis de modelos: no primeiro admite-se distribuição monodispersa de tamanhos, ou seja, supõe-se que todas as partículas tenham um tamanho médio único; no segundo nível emprega-se o balanço populacional e obtém-se a distribuição de tamanho de partículas. Com os momentos das equações de balanço populacional obtém-se as

propriedades totais e com as relações entre os momentos obtém-se os valores médios destas propriedades. Com o uso dos momentos diminui-se o número de equações a serem resolvidas.

A suposição de equilíbrio termodinâmico para as espécies envolvidas na polimerização em emulsão (monômero, polímero, iniciador, emulsificante, etc) é uma abordagem usual na literatura.

Um importante fenômeno físico envolvido na polimerização em emulsão é o efeito gel ou Trommsdorff, que provoca a autoaceleração da velocidade de polimerização para altas conversões de monômero. É um fenômeno resultante da terminação controlada por difusão para radicais poliméricos grandes em meios viscosos. O efeito Trommsdorff é freqüentemente responsável pelo regime oscilatório de conversão e demais propriedades observado na polimerização em emulsão de acetato de vinila em CSTR.

A modelagem do processo de polimerização em emulsão do acetato de vinila foi amplamente abordada na literatura. **PENLIDIS et al. (1985)** e **PENLIDIS (1986)** fizeram a modelagem matemática aplicada a reatores batelada, semibatelada e CSTR. O modelo desenvolvido por estes autores considera os momentos das distribuições do tamanho de partículas e de pesos moleculares.

Com base no modelo de **PENLIDIS et al. (1985)** outros autores o utilizaram para a otimização dos parâmetros obtidos e no desenvolvimento de estratégias de otimização de produção (**JANG e YANG, 1989, JANG e LIN, 1991 e TSEN et al., 1996**). **SOUZA (1999)** com base em modelos desenvolvidos anteriormente desenvolveu um modelo, com distribuição de tamanhos de partículas para a homopolimerização em emulsão de acetato de vinila em reator de batelada, que teve boa concordância com resultados experimentais publicados.

Com relação aos trabalhos sobre modelagem de reatores tubulares de polimerização em emulsão, **PAQUET et al. (1994a e 1994b)** desenvolveram um modelo dinâmico para a polimerização em emulsão em um reator tubular. O modelo usa um coeficiente de dispersão axial obtido a partir de ensaios de distribuição de tempos de residência (DTR), e obteve boa concordância na comparação dos resultados calculados com os experimentais para os dois monômeros testados (metacrilato de metila e estireno).

HOEDEMAKERS (1990) utilizou dois modelos para a polimerização em emulsão de estireno em uma CRP: o modelo de dispersão axial e o de tanques agitados em série, ambos para regime permanente. Este autor obteve melhores resultados para o modelo de tanques agitados em série. Trabalhou com a polimerização de estireno, pouco solúvel em água, que segue a cinética de Caso II, e cuja nucleação é predominantemente micelar (o acetato de vinila, que é parcialmente solúvel em água, segue a cinética de Caso I, e apresenta significativa nucleação homogênea).

MAYER et al. (1996) também utilizaram o modelo de dispersão axial aplicando uma equação cinética de nucleação de partículas obtida em ensaios de batelada para o estireno. Estes autores concluíram que o período de nucleação na CRP pode ser simulado pelo modelo de dispersão axial.

2.10 Métodos Analíticos

2.10.1 Introdução

Neste trabalho foram caracterizadas as emulsões aquosas de PVAc na saída do reator, em regime de operação dinâmico e permanente, e ao longo do reator, em regime permanente.

A caracterização das emulsões aquosas de PVAc produzidas é muito importante para possibilitar a verificação da influência das condições operacionais sobre o produto. Com este objetivo o produto final foi caracterizado em termos de conversão de monômero, viscosidade, diâmetro médio de partículas, DTP, concentração de partículas, DPM e caracterização química com espectrometria de infravermelho (FTIR).

A caracterização das emulsões aquosas ao longo do reator em regime permanente foi feita em termos de conversão de monômero, diâmetro médio e de concentração de partículas.

2.10.2 Conversão de monômero

A conversão é um dos parâmetros experimentais mais importantes na caracterização do produto, não só por quantificar a eficiência do processo, mas também por ser utilizada no cálculo da concentração de partículas, assumindo-se DTP monodispersa.

Um método de determinação da conversão, amplamente utilizado, é o de gravimetria, que é também utilizado neste trabalho. A gravimetria é uma medida off-line e consiste basicamente na pesagem e secagem das amostras. Esta técnica, apesar de relativamente trabalhosa, fornece resultados com desvios padrões relativos inferiores a 1% (**KEMMERE, 1999**) e é usualmente utilizada na calibração de outras técnicas.

A conversão também pode ser determinada, de modo on-line ou off-line, por outras técnicas, como a densimetria, cromatografia gasosa, microcalorimetria (**GILBERT, 1995**). A densimetria relaciona a densidade da emulsão, com precisão de até 6 algarismos significativos, com a conversão, após calibração por gravimetria. A cromatografia gasosa fornece a composição do meio, sendo assim, mais apropriada no estudo de copolimerizações. A microcalorimetria baseia-se na determinação do calor gerado na reação, o qual é relacionado com a conversão. Nesta técnica deve-se poder estabelecer com precisão o balanço de energia do sistema. Outras propriedades do meio podem ser relacionadas com a conversão, como, por exemplo, viscosidade, tensão superficial, índice de refração e constante dielétrica (**CHINS e PENLIDIS, 1990**).

Todas as técnicas citadas anteriormente têm resposta lenta, da ordem de minutos, e são mais apropriadas para fornecer o comportamento da conversão em função do tempo quando há grandes variações de conversão. Assim, elas não são apropriadas, por exemplo, no estudo dos mecanismos da polimerização, baseados no comportamento de pequenas variações de conversão (**GILBERT, 1995**).

A conversão também pode ser determinada, de modo on-line ou off-line, por técnicas espectrométricas de FTIR, UV e NMR que são técnicas não invasivas e que têm resposta rápida, permitindo o estudo da cinética das reações.

2.10.3 Viscosidade

A determinação da viscosidade das emulsões aquosas de polímeros é importante porque são fluidos não-newtonianos e a sua aplicação final, normalmente na formulação de tintas, é muito influenciada por seu comportamento reológico. Esta análise é normalmente realizada com viscosímetros de cilindros coaxiais ou de cone e placa e representada em termos de viscosidade aparente em função da velocidade de cisalhamento. A caracterização reológica é mais importante quanto maior a concentração de sólidos na emulsão polimérica, pois, para baixas concentrações, o comportamento é newtoniano e, para altas, é crescentemente não-newtoniano.

É de grande importância industrial a produção de látex com alta concentração de sólidos (acima de 50%), pois diminui o custo específico do produto. Porém há aumento da viscosidade e risco de coagulação com o aumento da concentração de sólidos. Combinando-se tamanho médio de partículas com a distribuição de tamanho de partículas (DTP), podem-se obter emulsões estáveis com alta concentração de sólidos e baixas viscosidades (MAYER et al., 1994). A viscosidade aparente da emulsão diminui com o aumento do tamanho das partículas e com o alargamento da DTP.

2.10.4 Distribuição e tamanho médio de partículas

A DTP e o tamanho médio de partículas são parâmetros importantes para caracterizar o látex e as suas aplicações (PENLIDIS, 1986).

Neste trabalho utilizaram-se as técnicas de Espectrometria de Correlação de Luz (PCS) e de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) na determinação dos tamanhos médios e da DTP das partículas de polímero, respectivamente. Estas duas técnicas fornecem o tamanho de partícula não inchada, ou seja, o tamanho de partícula sem monômero. Na técnica de TEM o monômero é removido da partícula quando a amostra é sujeita ao vácuo e à exposição ao feixe de elétrons. Na técnica de PCS o monômero difunde-se para fora da partícula por conta da dispersão de pequena quantidade de látex em água.

A técnica de ECF, também conhecida por Espalhamento Dinâmico de Luz de Pequeno Ângulo (LALS), é um método relativamente simples de determinação do tamanho de partículas. O princípio desta técnica baseia-se no movimento aleatório Browniano das partículas de polímero presentes no látex, devido às colisões destas partículas com as moléculas de água; quanto menores as partículas, maiores as suas velocidades. Esta técnica consiste em incidir luz monocromática sobre as partículas suspensas em um líquido e determinar a intensidade da luz espalhada (**KEMMERE, 1999**). Esta intensidade é função do comprimento de onda, ângulo (fixo) de incidência da luz, distância do detector de luz espalhada, propriedades do líquido (índice de refração e viscosidade), índice de refração das partículas e do movimento Browniano das partículas, o qual depende de seus tamanhos.

Pode-se determinar por PCS partículas maiores do que 30 nm. **GILBERT, 1995** salienta que esta técnica fornece valores confiáveis de tamanho médio de partícula, calculado em termos da intensidade da luz espalhada, como será visto em §3.6.4.

Para converter a distribuição de intensidade de luz espalhada em tamanho médio de partícula é necessária uma abordagem matemática do fenômeno de espalhamento de luz. Para partículas menores do que um décimo do comprimento de onda da luz utilizada, é válida a abordagem simplificada de Rayleigh; para partículas um pouco maiores vale a abordagem de Rayleigh-Gaus-Debye e, para partículas com tamanhos próximos ao comprimento de onda, é necessária a abordagem geral de Mie (**Manual do Aparelho Malvern Zetasizer 3000**).

Existem ainda outras técnicas que fornecem o diâmetro médio da distribuição, por ex., a titulação do emulsificante, turbidimetria e espalhamento angular de luz (**ALLNS, 1975**).

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é o método mais direto e realista de obtenção da DTP (**GILBERT, 1995**) e pode determinar partículas de no mínimo 1nm de diâmetro (**KEMMERE, 1999**). Nesta técnica um feixe de elétrons passa através de um filme da amostra, produzindo o negativo de uma fotografia.

Se o látex a ser analisado é instável ou o polímero pode fundir sob o feixe de elétrons, como é o caso do PVAc que tem temperatura de transição vítrea, $T_g = 29^\circ\text{C}$, é necessário o uso de refrigeração criogênica. Por outro lado, podem ser utilizadas

técnicas de endurecimento do látex, por ex., radiação UV para produzir ligações cruzadas, recobrimento com carbono, ouro, acetato de zinco e uranila ou ácido fosfotungstico (**GILBERT, 1995**).

O procedimento de análise das fotografias é trabalhoso, mesmo contando com um software de análise de imagens, pois consiste na contagem das partículas e medição dos diâmetros individuais. Para a obtenção de uma distribuição representativa da amostra é necessário que sejam contadas pelo menos algumas centenas de partículas.

Existem outras técnicas que fornecem a DTP das quais, citam-se: Cromatografia Hidrodinâmica (HDC), Fracionamento Hidrodinâmico Capilar (CHDF), Fracionamento de Campo de Velocidade (FFF), Centrífuga de Disco com Detector de Foto-Sedimentação (DCP), Contador Coulter, Turbidimetria com Inversão, Espalhamento de Neutrons (NS) e Eletroacústica.

2.10.5 Concentração de partículas

A concentração de partículas juntamente com a DTP e tamanho médio, são os parâmetros mais importantes na caracterização do processo de polimerização e das emulsões produzidas. Estes parâmetros influenciam tanto a taxa de polimerização, durante o processo, quanto às propriedades finais das emulsões, como, estabilidade coloidal, viscosidade, capacidade de formação de filmes, etc. (**HAMIELEC, 1991**).

O estudo experimental, neste trabalho, da concentração de partículas na saída e ao longo do reator permite, a) identificar os intervalos da polimerização e, b) o melhor entendimento da influência da dispersão axial no processo de polimerização.

A concentração de partículas pode ser estimada a partir de um diâmetro médio de partícula, assim admitindo distribuição monodispersa de partículas esféricas, da conversão de monômero e da concentração inicial de monômero. No entanto, as análises dos resultados de concentração de partículas, estimadas dessa forma, devem ser criteriosas, pois, quanto mais larga a distribuição de tamanhos de partículas menor importância física terá o diâmetro médio e a concentração de partículas decorrente.

2.10.6 Pesos moleculares

A distribuição de pesos moleculares é normalmente obtida através da Cromatografia de Permeação de Gel ou de Exclusão de Tamanho (GPC – SEC). Esta técnica também é recomendada nos estudos de determinação da cinética de propagação em polimerizações radicalares (**BEUERMANN et al., 2000**). Este método não é absoluto, pois, necessita de padrões com distribuição de pesos moleculares bem definidos, com baixa polidispersidade. Estes padrões são, usualmente, poliestirenos com peso molecular médio variando de cerca de 2.10^3 a 2.10^6 g/gmol (**GILBERT, 1995**).

Neste trabalho foi utilizada a técnica de GPC-SEC apenas na determinação do peso molecular médio do PVAc produzido, pois os pesos moleculares dos padrões disponíveis eram inferiores aos das amostras. Embora os resultados tenham alguma imprecisão em termos absolutos, é possível comparar os resultados entre si para as diversas amostras.

O princípio básico da técnica consiste no arraste da amostra dissolvida em um solvente adequado, usualmente o tetrahidrofurano (THF), que também é o eluente, por um leito com poros de tamanho próximo ao das moléculas de polímero. As moléculas menores percorrerão, estatisticamente, trechos maiores dentro dos poros do que as maiores. Ou seja, as moléculas menores demorarão mais para atravessar o leito poroso do que as moléculas maiores. As colunas cromatográficas de GPC–SEC são de poliestireno e divinilbenzeno altamente porosa devido ao grande número de ligações cruzadas. Outra técnica que fornece a distribuição de pesos moleculares é a Espectroscopia de Massa com Dessorção e Ionização com Laser Assistida com Matriz (MALDI), que é um método absoluto. Esta técnica é apropriada para polímeros com baixo peso molecular, de até 10^4 g/gmol. O princípio básico desta técnica consiste na formação de íons da amostra sem fragmentação e sua dissolução em um solvente juntamente com uma matriz, por ex., composta de ácido 2,5-dihidróxibenzóico e cloreto de sódio. Irradiando-se a amostra com radiação UV à vácuo, promove-se a remoção de moléculas isoladas de polímero presas a íons, que podem então ser analisadas por espectroscopia de massa. Esta técnica fornece picos individuais, o que permite identificar, com o auxílio de outras técnicas, o grupo funcional terminal da cada classe de tamanho de molécula (**GILBERT, 1995**).

Outras técnicas fornecem o peso molecular numérico médio como a de análise química dos grupos terminais, osmometria com membrana, crioscopia e ebulliometria, pressão de vapor osmótica e a de índice de refração.

Outras técnicas fornecem o peso molecular mássico médio como a de espalhamento dinâmico de luz (PCS), espalhamento de nêutrons (NS), ultracentrifugação e espectroscopia de massa.

Uma técnica de implementação simples é a de viscosimetria capilar que fornece o peso molecular viscosimétrico médio.

Todas as técnicas citadas de determinação dos pesos moleculares médios fornecem valores absolutos exceto a de análise química de grupos funcionais e a viscosimétrica.

Várias das técnicas citadas de determinação da distribuição de pesos moleculares e de pesos moleculares médios podem ser utilizadas conjuntamente, de forma complementar, na elucidação da estrutura molecular do polímero. Particularmente promissora é a utilização conjunta das técnicas de análise dos grupos terminais e a de GPC – SEC (**GILBERT, 1995**).

Estas técnicas podem fornecer diferentes resultados para a mesma amostra. **GOTZ et al. (2000)** compararam os resultados de peso molecular médio e de distribuição de pesos moleculares de Poli (etilmetilsilano) obtidos por SEC, Espectrometria de Massa com Tempo de Vôo e Ionização e Dessorção com Laser Assistida com Matriz (MALDI-TOF-MS), Espalhamento de Luz, Osmometria com Membrana, Pressão de vapor Osmótica, Viscosimetria e Espalhamento de Neutrons com Pequeno Ângulo (SANS). A polidispersidade determinada com a técnica MALDI-TOF-MS foi menor do que a obtida pela SEC. Os resultados obtidos com a técnica espalhamento de nêutrons (NS) foram idênticos aos obtidos pela SEC.

2.10.7 Caracterização química com espectrometria de infravermelho (FTIR)

A caracterização do produto químico formado também é muito importante, embora no nosso caso o único produto esperado é o PVAc, pois o único monômero alimentado é o acetato de vinila.

É interessante utilizar a técnica de caracterização química de Espectrometria de Infravermelho (FTIR), pois, fornece informações dos grupos funcionais existentes na macromolécula. Esta técnica poderá ser usada futuramente no acompanhamento da reação para a determinação da constante da taxa de propagação.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Neste capítulo serão descritos os equipamentos montados para a determinação da dispersão axial, polimerização em emulsão de acetato de vinila de modo contínuo, a metodologia usada nos ensaios e os métodos analíticos. A metodologia e os métodos analíticos seguem as recomendações básicas da literatura (**PENLIDIS, 1986, e NASCIMENTO e GIUDICI, 1989**).

3.2 Matérias Primas Utilizadas

Nos ensaios para determinação da dispersão axial, para o meio com viscosidade de 1 cP, foram utilizadas água destilada e traçador consistindo de solução aquosa de azul de metileno P.A. a 1%, à temperatura de 20°C.

Nos ensaios para determinação da dispersão axial para o meio com viscosidades de até 10 cP, foram utilizadas soluções de água destilada e PVA de grau industrial. O traçador utilizado era uma solução de azul de metileno (Pró-Análise) a 1% em solução de água destilada e PVA.

Nos ensaios de polimerização utilizou-se o monômero de acetato de vinila de grau industrial contendo cerca de 15 ppm de inibidor hidroquinona.

Os demais produtos químicos utilizados, lauril sulfato de sódio (emulsificante), carbonato de sódio (regulador de pH), persulfato de sódio (iniciador) e hidroquinona (inibidor para interromper a reação), eram todos P.A.

3.3 Equipamento Experimental

3.3.1 Introdução

O presente trabalho dá continuidade a um trabalho anterior realizado em CPPP para extração líquido-líquido (**PALMA, 1991**). A experiência adquirida

anteriormente na montagem e operação da CPPP foi um dos motivos da utilização deste mesmo equipamento como um reator para polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo. O trabalho de **MEULDIJK et al. (1992)** sobre a polimerização de acetato de vinila em emulsão em CRP, também motivou esta pesquisa. Com base no trabalho anterior em CPPP (**PALMA, 1991**) e com informações contidas na literatura (**MEULDIJK et al., 1992**) foram montados dois equipamentos experimentais: um, para a determinação da dispersão axial, com uma coluna de vidro e outro, para os ensaios de polimerização, com uma coluna de aço inoxidável. A descrição dos dois equipamentos é feita a seguir.

3.3.2 Determinação da Dispersão Axial

Nos ensaios preliminares destinados a verificar o bom funcionamento do equipamento e os métodos de medida da dispersão axial usou-se coluna de aço inoxidável.

Estes ensaios mostraram que é necessário visualizar os fenômenos que ocorrem dentro da coluna para entender os fatores que influenciam na dispersão axial. Por isto a coluna de aço inoxidável foi substituída por outra de vidro, com o mesmo diâmetro. O equipamento utilizado nos ensaios para determinação da dispersão axial está esquematizado na figura 3.1.

A coluna, A, consiste de três seções de tubo de vidro de 800 mm de comprimento e 39,6 mm de diâmetro interno. Entre a primeira e segunda seções, a 869,5 mm do ponto de alimentação, está instalada a sonda de amostragem, B.

As pulsações são fornecidas por um pulsador, C, constituído de uma junta de expansão de teflon ligada por uma biela a um excêntrico acionado por um motor elétrico de corrente contínua. Um variador de tensão elétrica permite variar a frequência de pulsação de 0,2 a 3,5 s⁻¹, a amplitude de pulsação pode ser variada de 5 a 25 mm; a vazão pode ser variada de 4 a 12 L/h; o espaçamento entre pratos pode ser ajustado em 25, 50 e 100 mm; a temperatura é mantida em 20 ± 1°C. O espectrofotômetro digital, F, da marca QUIMIS, modelo QI108DR, foi modificado para trabalhar em linha com a amostragem do processo. Os pratos são de aço

inoxidável com 39 furos de 3 mm de diâmetro em arranjo triangular resultando numa área livre de 22,3 %.

Figura 3.1 - Equipamento experimental para a determinação da dispersão axial.
A: CPPP, **B:** sonda de amostragem, **C:** pulsador, **D:** amortecedor de pulsações,
E: injeção de traçador, **F:** espectrofotômetro, **G:** computador para aquisição de
 dados, **H:** rotâmetros, **I:** válvula de regulagem de vazão, **J:** tanques de
 alimentação por gravidade.

3.3.3 Polimerização do Acetato de Vinila

O equipamento utilizado nos ensaios está esquematizado na figura 3.2, onde estão mostradas as últimas adaptações feitas.

A coluna A consiste de cinco seções de tubo de aço inoxidável de 1000 mm de comprimento e 40,2 mm de diâmetro interno, dotados de camisa de resfriamento. Da segunda à quinta seção da coluna estão instaladas quatro sondas de amostragem, I, nas flanges, equidistantes de 1000 mm; na primeira seção estão instaladas nove sondas de amostragem equidistantes de 125 mm, não mostradas na figura 3.2.

Figura 3.2 - Equipamento experimental para polimerização do acetato de vinila.

As pulsações são fornecidas por um pulsador, B, constituído de uma junta de expansão de teflon ligada por uma biela a um excêntrico acionado por um motor elétrico de corrente contínua. Um variador de tensão elétrica permite variar a frequência de pulsação de 0 a $3,5 \text{ s}^{-1}$; a amplitude de pulsação pode ser variada de 0 a 25 mm. Para evitar o efeito de retromistura foi instalado o vaso de separação K, no topo e a válvula de retenção J, na linha de alimentação na entrada da coluna.

Os pratos existentes são de aço inoxidável com 39 furos de 3 mm de diâmetro em arranjo triangular, resultando numa área livre relativa de 22,3%. Os tanques C e D são usados para a preparação de solução aquosa e de degaseificação de acetato de vinila, respectivamente, e dispõem de agitador, funil com válvula para carregamento, tubo pescador para injeção de nitrogênio, tubo de respiro, saída com válvula pelo fundo para transferência, dreno; o sistema de degaseificação com nitrogênio não está mostrado na figura 3.2.

O tanque C possui ainda um funil de separação de espuma N ligado ao respiro com mangueira flexível.

Estes tanques têm capacidade de 34 e 15 L, respectivamente, o que possibilita operar o reator por até 6 tempos de residência (para tempo de residência de 30 min isto corresponde a uma operação com duração de até 3 horas e para tempo de residência de 60 minutos, de até 6 horas de duração).

Os tanques E e F são de alimentação de solução aquosa e de acetato de vinila comercial, respectivamente, e dispõem de tubo pescador para injeção de nitrogênio, tubo de respiro, dreno e saída com válvula pelo fundo.

Para o bombeamento os tanques E e F são pressurizados com nitrogênio e as vazões são reguladas com os rotâmetros O, que dispõem de válvula de agulha. As linhas de solução aquosa e de acetato de vinila são ligadas, após os rotâmetros, a amortecedores de pulsação, M, independentes. Os amortecedores de pulsação dispõem de linha de nitrogênio, manômetro e de drenos.

Após a ligação das linhas, a alimentação vai para o pré-misturador G, que dispõe de agitador mecânico com motor de corrente contínua e regulador de velocidades com variador de tensão.

O banho termostatzado H, dispondo de agitador e de indicador de temperatura (termopar), pré-aquece a mistura antes da entrada do reator; o tanque L armazena o produto final.

As camisas de resfriamento da coluna são independentes e recebem água bombeada de um banho termostatzado, não mostrado na figura 3.2; há 6 termopares para medição de temperatura ao longo do reator e 7 termopares no circuito da água de resfriamento das camisas, não mostrados na figura 3.2, sendo 1 alocado na alimentação comum das camisas e 6 alocados um em cada saída de água da camisa (retorno para o banho).

Nos ensaios de polimerização utilizou-se apenas o espaçamento entre pratos de 50 mm, pois como verificado nos ensaios de dispersão axial com a coluna de vidro é possível, operar a coluna com ampla faixa de valores de coeficientes de dispersão axial, através da variação da amplitude de pulsação, que é o parâmetro operacional que mais influencia a dispersão axial na CPPP.

Poder-se-ia também alterar a dispersão axial na coluna através da variação da frequência de pulsação, prática operacional mais simples do que a variação da amplitude de pulsação. Porém, para garantir alta mistura radial e turbulência local no escoamento dentro da coluna, prevenindo, com isso, a desemulsificação, optamos por manter alta frequência de pulsação, de $3,5 \text{ s}^{-1}$ e variar a amplitude de pulsação de 5 a 25 mm.

3.4 Procedimento Experimental

3.4.1 Ensaios para Determinação da Dispersão Axial

Os ensaios definitivos, realizados na coluna de vidro foram realizados com água a 20°C , viscosidade 1 cP, e com soluções aquosas de PVA a 25°C , com viscosidades aparentes de 1,4; 2,3; 3,0; 4,0 e 9,0 cP, obtidas em viscosímetro Brookfield modelo LVDV-III (estes valores de viscosidade aparente foram determinados para velocidade de cisalhamento de 50 s^{-1} , pois, por terem estas soluções comportamento reológico de fluido não-Newtoniano, em que as viscosidades variam com a velocidade de cisalhamento).

Estes ensaios foram realizados com os seguintes objetivos:

- Verificar a influência da vazão, espaçamento entre pratos, viscosidade, frequência e amplitude de pulsação sobre a dispersão axial.
- Verificar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Foram realizados também 5 ensaios para verificar a influência das folgas entre os pratos e as paredes, utilizando, para tanto, um tubo de diâmetro interno 41,6 mm. Estes ensaios foram feitos nas seguintes condições: espaçamento entre pratos de 50 mm, vazão de 11,8 L/h, para amplitude de 25 mm e frequência de pulsação de 0; 0,2; 1,2; 2,3 e 3,5 s⁻¹,

Os valores dos coeficientes de dispersão axial obtidos podem ser considerados iguais ao do escoamento na coluna de aço, visto que são mantidas constantes as geometrias da coluna e dos pratos e a mesma temperatura, da qual é função a densidade e, principalmente, a viscosidade do fluido.

O procedimento experimental refere-se à figura 3.1 e consiste das seguintes etapas:

- A) Ligar o espectrofotômetro por 2 horas para estabilização térmica do fotosensor;
- B) Encher a coluna de água; ajustar a amplitude desejada; ajustar uma frequência de pulsação;
- C) Ajustar uma certa vazão de água através da válvula de agulha, I, e rotâmetro, H;
- D) Ajustar uma certa vazão de amostragem pela válvula da sonda de amostragem, B;
- E) Ajustar o comprimento de onda no espectrofotômetro, F, em 650 nm;
- F) Calibrar e ajustar o espectrofotômetro, segundo o manual do fabricante;
- G) Ligar o computador, G, e acessar o software para aquisição de dados; ajustar o intervalo de tempo de transmissão de dados do espectrofotômetro para o computador, de 5 a 10 s;
- H) Ligar o pulsador, C, e aguardar por alguns instantes para estabelecimento do regime;

- I) Injetar, tão rápido quanto possível, 0,05 mL de solução aquosa de Azul de Metileno, 0,3%, para os ensaios com água; para os ensaios com solução aquosa de PVA, utilizar solução aquosa de PVA na mesma concentração do fluido escoando na coluna;
- J) No mesmo instante da injeção, acionar o início do programa de aquisição de dados no computador, G.

O planejamento estatístico de experimentos dos ensaios com água seguiu o projeto fatorial de 3 variáveis (vazão total, Q , frequência de pulsação, f_{pu} , e amplitude de pulsação, A) em dois níveis, para cada um dos 3 espaçamentos entre pratos, h , utilizados. Foram mantidas constantes a temperatura e, assim, a viscosidade, além da geometria da coluna e dos pratos.

Para observar melhor o efeito das variáveis estudadas, resolveu-se adicionar mais 3 ensaios para cada uma das 12 arestas do cubo que representa os ensaios do projeto fatorial no espaço das variáveis independentes.

Para cada espaçamento entre pratos realizaram-se ainda dois ensaios adicionais para a condição de frequência e amplitude de pulsação nulas e duas vazões. Assim, realizaram-se 46 ensaios para cada espaçamento entre pratos. Além de replicações para verificação da reprodutibilidade.

Com o objetivo de se determinar a influência da viscosidade sobre a dispersão axial foram realizados ensaios com solução aquosa de PVA de 1%, 2,5%, 3,25%, 4% e 5,5.

O planejamento de experimentos, para verificar a influência da viscosidade sobre a dispersão axial, seguiu o projeto fatorial de 3 variáveis, vazão total, Q , frequência de pulsação, f_{pu} , e amplitude de pulsação, A , em dois níveis, para a solução a 4% (viscosidade 4,0 cP), para cada um dos 3 espaçamentos entre pratos, h , utilizados.

Para cada uma das soluções de PVA, foi realizado um ensaio com os valores máximos de vazão, frequência e amplitude de pulsação ($Q = 11,8$ L/h, $f_{pu} = 3,5$ s⁻¹ e $A = 25$ mm), para cada espaçamento entre pratos ($h = 25, 50$ e 100 mm), totalizando 36 ensaios. Para confirmar a reprodutibilidade do processo foram realizados 3 ensaios extras.

3.4.2 Ensaios com Polimerização

A receita da reação de polimerização utilizada nos ensaios de polimerização do acetato de vinila baseou-se em dados da literatura (MEULDIJK et al. 1992), e está especificada na tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Receita das Reações de Polimerização

Produto	Função	Quantidade (g)	Fração Mássica
Água	Dispersante	34.000	0,8061
Acetato de Vinila*	Monômero	7922	0,1878
Lauril Sulfato de Sódio	Emulsificante	122,56	0,0029
Carbonato de Sódio	Regulador de pH	29,75	0,0007
Persulfato de Sódio	Iniciador	101,19	0,0024

* $d_M = 0,932 \text{ g/cm}^3$; fração volumétrica de acetato de vinila na solução aquosa é de 20%.

O planejamento de experimentos seguiu o projeto fatorial de 2 variáveis, tempo médio de residência, τ , em dois níveis, e amplitude de pulsação, A , em 3 níveis. Mantiveram-se constantes a fração volumétrica de monômero, $\%V$, a temperatura, T , a frequência de pulsação, f_{pu} , o espaçamento entre pratos, h , e a geometria dos pratos. Assim, o projeto fatorial totalizou 6 ensaios. Além destes foram realizados mais 7 ensaios, dos quais 4 ensaios preliminares exploratórios e 3 réplicas.

3.4.2.1 Preparação da Solução Aquosa

A preparação e degaseificação da solução aquosa consistiam das seguintes etapas:

- Pesar o emulsificante, o carbonato de sódio e o iniciador.
- Adicionar a água destilada ao tanque C, e retirar desta, uma alíquota de 5 L para dissolver o emulsificante, carbonato de sódio, e iniciador.
- Dissolver os sais sob agitação.

- Inertizar a água destilada contida no tanque C, sob agitação de cerca de 50 rpm, através do borbulhamento de nitrogênio com vazão aproximada de 20,3 L/h ($P_{atm} = 700$ mmHg, $T = 22,5^{\circ}\text{C}$).
- Após a dissolução dos sais, introduzi-los no tanque C e prosseguir a degaseificação com nitrogênio por pelo menos 60 minutos¹.
- Terminada a degaseificação, desligar a agitação e transferir o conteúdo do tanque C, por ação da gravidade, para o tanque E, o qual já deverá estar degaseificado com nitrogênio.
- Concluída a transferência, fechar hermeticamente o tanque E e pressurizá-lo com nitrogênio a pressão manométrica de 2,0 kgf/cm².

3.4.2.2 Inertização do Acetato de Vinila

O acetato de vinila comercial sem purificação para remoção do inibidor, hidroquinona, era adicionado ao tanque D e promovia-se a sua degaseificação, sob agitação, através do borbulhamento de nitrogênio com vazão aproximada de 20,3 L/h ($P_{atm} = 700$ mmHg, $T = 22,5^{\circ}\text{C}$). A degaseificação prosseguia por pelo menos 60 minutos. Após este tempo desligava-se a agitação e transferia-se o conteúdo do tanque D para o tanque F, o qual já estava degaseificado com nitrogênio. Concluída a transferência, o tanque era hermeticamente fechado e pressurizado com nitrogênio a pressão manométrica de 2,0 kgf/cm².

3.4.2.3 Partida da Operação do Reator

A partida do reator foi iniciada com a coluna cheia de água destilada. A descrição a seguir baseia-se na figura 3.2.

Estando os tanques E e F carregados, e pressurizados, a coluna cheia de água destilada e a amplitude de pulsação ajustada, deve-se:

- A) Ligar o sistema de aquecimento da água das camisas, não mostrado na figura 3.2, ajustando-se o set-point do termostato para 55°C;

¹ O tempo mínimo de degaseificação foi estabelecido com base em resultados de polimerização em emulsão de acetato de vinila em reator de bancada de 600 mL de volume.

- B) Ligar a bomba de recirculação, não mostrada na figura 3.2, de água pelas camisas do reator;
- C) Ligar os indicadores de temperatura;
- D) Ligar o sistema de pré-aquecimento do banho termostatizado, H, e ajustar o set-point para 60°C;
- E) Ajustar a frequência de pulsação no pulsador, B;
- F) Ligar o pulsador, B;

Aguardar até que as temperaturas nas camisas e no reator atinjam 55°C e que a temperatura do banho de pré-aquecimento da alimentação atinja 60°C. Ocorrendo isto, deve-se:

- G) Ligar o agitador do pré-misturador, G, em cerca de 500 rpm;
- H) Abrir a válvula do respiro do amortecedor de pulsação, M, da linha de solução aquosa;
- I) Abrir a válvula do rotâmetro, O, da linha de solução aquosa e preencher o amortecedor de pulsação, M, com solução aquosa; a seguir, fechar a válvula do respiro e do rotâmetro;
- J) Pressurizar com nitrogênio o amortecedor de pulsação, M, da linha de solução aquosa e drenar o amortecedor de pulsação até que o nível do líquido seja intermediário e a pressão indicada no manômetro seja de cerca de 1 kgf/cm²;
- K) Repetir os passos I e J para a linha de acetato de vinila;
- L) Abrir simultaneamente as válvulas dos rotâmetros da linha de solução aquosa e de acetato de vinila, disparar o cronômetro para acompanhamento do tempo de operação do reator e ajustar as vazões desejadas.

3.4.2.4 Verificação do Regime Permanente de Operação

Uma vez que o reator tenha sido colocado em operação para uma determinada condição de vazão da solução aquosa, vazão de acetato de vinila, temperatura, frequência e amplitude de pulsação, é necessário saber qual o tempo

necessário para se atingir regime permanente de operação para posteriormente proceder-se à amostragem para determinações da conversão de monômero, tamanho médio de partículas e caracterização reológica do produto.

A determinação do regime permanente é feita com o acompanhamento periódico da conversão de monômero no topo da coluna.

Assim, uma vez colocado o reator em operação, como descrito anteriormente, deve-se coletar amostras na saída do reator a intervalos de tempos regulares até o final das cargas de solução aquosa e de acetato de vinila preparadas para o ensaio. Logo antes do término do ensaio (o que pode ser verificado pelos visores de nível ou pelo volume de produto coletado) e atingido o regime permanente, deve-se coletar amostras ao longo da coluna para a determinação da conversão de monômero e do tamanho médio das partículas; uma amostra extra deve ser coletada na saída do reator para a caracterização reológica do produto.

3.5 Métodos Analíticos

3.5.1 Determinação da DTR com Espectrofotometria

Seguindo-se as instruções descritas em §3.4.1 obtém-se curvas de Absorbância em função do tempo para cada ensaio.

3.5.2 Determinação da Conversão por Gravimetria

Para a determinação da conversão por gravimetria coletavam-se amostras com volume de 10 a 15 mL em recipientes de folha de alumínio previamente pesados com forma e tamanho de placas de Petri, as quais já continham algumas gotas de solução aquosa de hidroquinona à 2%, que inibe a reação de polimerização. As amostras eram então pesadas e colocadas em estufa a 90°C e eram lá mantidas até que as suas massas se tornassem constantes.

3.5.3 Caracterização Reológica das Emulsões de PAV

A caracterização reológica das emulsões de PAV foi realizada com um viscosímetro digital Brookfield LVDV-III com haste ULA.

Para a caracterização reológica do produto coletava-se uma amostra com volume de 30 a 50 mL na saída do reator em um frasco de vidro, dispondo de batoque e tampa, que já continha algumas gotas de solução aquosa de hidroquinona 2%. Após a coleta o frasco era tampado, agitado e armazenado em caixa de isopor contendo água fria.

O viscosímetro é acoplado a um computador e utiliza-se o programa para a aquisição de dados que acompanha o aparelho.

O procedimento de análise consiste de:

- A) Montagem e nivelção do viscosímetro;
- B) Acoplamento da jaqueta para controle da temperatura;
- C) Colocação da haste apropriada;
- D) Transferência de 8 mL da amostra para o viscosímetro;
- E) Início do programa de aquisição de dados.

O programa estabelece uma rotação à haste e, conseqüentemente, um gradiente de velocidade, e determina a tensão de cisalhamento provocada no fluido. Para cada rotação, o programa tem um período de estabilização de 5 segundos antes de começar a registrar os dados. Após este intervalo de tempo inicial, o programa registra durante 30 segundos a tensão de cisalhamento, com amostragem a cada 2 segundos. Após 30 segundos a rotação passa para um novo valor e o processo recomeça.

As rotações utilizadas foram: 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 e 240 rpm.

As amostras foram analisadas à temperatura ambiente, 25°C, e também à temperatura média de realização dos ensaios, 55°C. Desta forma procura-se verificar qual a viscosidade aparente real do produto na saída do reator.

Na entrada do reator há, predominantemente, emulsão aquosa de acetato de vinila a 55°C, cuja viscosidade estimada é de 0,48 cP.

3.5.4 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas com Espectrometria de Correlação de Fótons

Para a determinação do diâmetro médio das partículas coletavam-se amostras ao longo da coluna com volume de 10 a 15 mL em frascos de vidro, dispondo de batoque e tampa, que já continham 10 a 15 mL de solução aquosa de hidroquinona 2% e algumas gotas de emulsificante, solução aquosa de lauril sulfato de sódio 10%. Após a coleta os frascos eram tampados, agitados e armazenados em caixa de isopor contendo água fria.

A determinação do diâmetro médio das partículas foi feita em aparelho MALVERN modelo Zetasizer 3000 (potência do laser = 5 mW, lâmpada de He-Ne, $\lambda = 633$ nm, ângulo fixo do feixe de Luz = 90° , $T = 25^\circ\text{C}$) que tem princípio de funcionamento baseado na Espectroscopia de Correlação de Ftons (Photon Correlation Spectroscopy – PCS), correlacionando o movimento browniano das partículas com os seus diâmetros.

O procedimento geral de análise é o seguinte:

- Ligar o aparelho e o computador ligado a ele.
- Acessar o software de análise e seguir as instruções.
- Dissolver em cubeta de plástico translúcido uma gota pequena de emulsão com água destilada; a dispersão deve ficar ligeiramente turva.
- Verificar a faixa de concentração adequada indicada pelo aparelho.
- Colocar a cubeta no local apropriado do aparelho e fechá-lo.
- Iniciar a análise através do software.

Foram desprezados os diâmetros médios determinados para amostras cujas conversões de monômero foram inferiores a 20%. Adotou-se esta metodologia devido às dificuldades da determinação experimental dos diâmetros médios com a técnica de PCS para baixas conversões. Para baixas conversões os diâmetros médios determinados por PCS são usualmente maiores do que os esperados. Isto pode ocorrer devido ao fato de as partículas de polímero estarem inchadas com monômero, o que aumentaria a probabilidade de coalescência das partículas.

Considerando que a PCS fornece um diâmetro médio que valoriza os diâmetros maiores (§ 3.6.4), seriam obtidos valores de diâmetros médios maiores do que os efetivamente representativos da população de partículas de polímero.

3.5.5 Determinação da Distribuição de Tamanhos de Partículas com Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão consiste na passagem de um feixe de elétrons através de uma camada fina da amostra recoberta com carbono, produzindo um negativo da fotografia da amostra. Foi utilizado nesta determinação um aparelho JEOL JEM 200C, dispondo de resfriamento criogênico.

A preparação das amostras consistia na deposição do filme de látex sobre uma placa de vidro, que era então recoberta por uma fina camada de carbono e, em seguida, por uma micrograde de cobre. A amostra era então introduzida no aparelho, evacuada e bombardeada com o feixe de elétrons, produzindo o negativo.

Foram feitos 37 negativos com ampliação de 16.700 e 13.400 vezes totalizando 4828 partículas. Estes negativos foram então revelados gerando fotografias com ampliação total final de 46.760 e 37.520 vezes.

Embora o aparelho dispusesse de resfriamento criogênico, necessário para o PVAc, cuja temperatura de transição vítrea é baixa, $T_g = 29^\circ\text{C}$, observou-se em muitas fotografias alguma aglutinação das partículas. Observou-se também pouca nitidez das partículas em relação ao meio.

Estas características das fotografias tornaram necessário que fosse feita cópia manual das fotografias das partículas, com caneta para retroprojeção, sobre papel transparente. Estas transparências com os contornos das partículas foram então copiadas digitalmente e analisadas com o software LEICAQWIN e placa para aquisição de imagens QUANTITEM Q550. Esta análise digital forneceu os diâmetros médios de cada partícula com base na área projetada de cada uma. Como as projeções das partículas tinham forma predominantemente circulares, o diâmetro médio de área projetada é praticamente o diâmetro das partículas esféricas.

3.5.6 Medidas Adicionais

Foram tentadas análises exploratórias de caracterização química, com Espectrometria de Infravermelho (FTIR), e de determinação dos pesos moleculares médios do PVAc, com Cromatografia de Exclusão de Tamanhos (CPG-CET).

Ambas foram feitas com o intuito de se familiarizar com estas importantes técnicas de análise. A técnica de FTIR é uma análise química qualitativa amplamente utilizada em pesquisa e na indústria. Neste trabalho foram analisadas pela técnica de FTIR as emulsões de PVAc obtidas no final de cada ensaio e, assim, obtiveram-se informações qualitativas dos grupos funcionais presentes no produto. Esta técnica de análise poderá ser utilizada como sugestão de continuidade deste trabalho, por exemplo, no acompanhamento da reação de polimerização e relacionar a análise de infravermelho com a conversão. Mais pormenores desta técnica e os resultados das análises estão no Apêndice B.

Determinaram-se também os pesos moleculares médios do PVAc, pela técnica de GPC-SEC, obtido no final de cada ensaio. Os resultados desta análise estão no Apêndice C.

3.6 Tratamento do Dados

3.6.1 Determinação do Coeficiente de Dispersão Axial

O coeficiente de dispersão axial, D_{ea} , do escoamento na coluna de vidro é obtido a partir da solução rigorosa do modelo de dispersão axial, equação (2.5), frente a um estímulo tipo pulso, para as condições de contorno que melhor descrevam a realidade física nos pontos de entrada e de saída do escoamento.

A solução que melhor representa o escoamento na CPPP ora em estudo é aquela para condição de contorno de vaso aberto-aberto, ou reator infinito, com injeção e detecção de traçador proporcional ao fluxo.

Deve-se salientar que segundo **LEVENSPIEL e TURNER (1970)** e **KREFT e ZUBER (1978 e 1979)** a solução do modelo de dispersão axial para injeção e detecção de traçador proporcional ao fluxo é a mais importante para aplicação na determinação da DTR, porque, só neste caso, a DTR do traçador é igual a DTR do escoamento.

Matematicamente, as condições de contorno para vaso aberto-aberto e injeção e detecção proporcionais ao fluxo são dadas por **(KREFT e ZUBER, 1978)**:

$$c(0,t) = \frac{M_t}{S_z} \delta(t) \quad (3.1)$$

$$c(z,0) = 0 \quad (3.2)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} c(z,t) = 0 \quad (3.3)$$

Nas equações (3.1), (3.2) e (3.3), c é a concentração de traçador, M_t é a quantidade total de traçador injetado, $\delta(t)$ é a função delta de Dirac para a variável tempo e S é a área da seção reta da coluna.

A solução da equação (2.5) para a concentração de traçador na saída é dada pela equação:

$$c = \frac{M_t}{V} \frac{1}{\left(\frac{4\pi D_{ea}}{H^4} u^2 t^3 \right)^{1/2}} \exp\left(\frac{-(1 - ut/H)^2}{4D_{ea}t/H^2} \right) \quad (3.4)$$

onde V é o volume e H o comprimento da coluna.

A solução do modelo dada pela equação (3.4) é ajustada aos dados de DTR através do parâmetro D_{ea} . Neste trabalho usando a solução dimensional do modelo possibilita-nos considerar a velocidade axial, u , e a concentração média de traçador na coluna, M_t/V , como pseudoparâmetros, para melhorar o ajuste do modelo aos dados de DTR. O ajuste do modelo é feito através da regressão não-linear no domínio do tempo desenvolvido por **MARQUARDT (1963)**.

Como a amostragem é feita por uma mangueira longa permitindo que haja uma DTR adicional do escoamento até o aparelho de análise de concentração do traçador, é necessário descontar este efeito.

Este aprimoramento dos resultados pode ser feito através da propriedade aditiva dos tempos médios de residência e das variâncias para vasos em série. A expressão matemática desta propriedade é dada por **LEVENSPIEL (1999)**:

$$\frac{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}{(\tau_2 - \tau_1)^2} = \frac{\Delta\sigma^2}{(\Delta\tau)^2} = \Delta\sigma_\theta^2 \quad (3.5)$$

onde σ_θ^2 é a variância adimensional e os índices 1 e 2 referem-se às condições de entrada e de saída do vaso.

Neste trabalho não será apresentada a comparação dos resultados do modelo de tanques agitados ideais em série com os obtidos pelo modelo de dispersão axial. É mais conveniente a obtenção dos dados de dispersão em termos do coeficiente de dispersão axial, D_{ea} , do que em termos do número de tanques agitados ideais, N_t , embora para determinadas condições estes dois parâmetros podem ser relacionados, como mostra a equação (2.4).

Como será visto na Modelagem Matemática, capítulo 5, o modelo a ser utilizado no estudo da polimerização de modo contínuo em reator tubular, é o modelo de dispersão axial.

3.6.2 Determinação da Conversão por Gravimetria

A conversão é calculada pela seguinte expressão:

$$X = \left(\frac{F_s - F_t}{F_M} \right) 100 \quad (3.6)$$

$$F_s = \frac{m_{ds} - m_{pv}}{m_{as} - m_{phid}} \quad (3.7)$$

$$F_t = \frac{m_i + m_e + m_{carb}}{m_i} \quad (3.8)$$

$$F_M = \frac{m_M}{m_i} \quad (3.9)$$

$$m_i = m_{H_2O} + m_m + m_i + m_e + m_{carb} \quad (3.10)$$

Nas equações (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) e (3.10), X é a conversão de monômero, F_s , fração mássica de sólidos, F_m , fração mássica de monômero na alimentação, F_t , fração mássica de sais, m_{ds} , massa do recipiente de alumínio após a secagem, m_v , massa do recipiente de alumínio vazia, m_{as} , massa antes da secagem, m_{phid} , massa com solução de hidroquinona, m_i , massa de iniciador, m_e , massa de emulsificante, m_{carb} , massa de carbonato de sódio, m_M , massa de monômero e m_{H_2O} a massa de água.

3.6.3 Viscosidade Aparente das Emulsões Aquosas de PVAc

As emulsões de PVAc têm comportamento não-Newtoniano e a viscosidade deste tipo de fluido é função da velocidade de cisalhamento, du/dy .

Vários modelos foram propostos na literatura para representar o comportamento reológico de fluidos não-Newtonianos. O modelo mais simples é o de Ostwald-de Waele, ou modelo de potência, que tem 2 parâmetros a serem determinados por ajuste dos dados experimentais. Este modelo é dado pela seguinte expressão (BIRD et al., 2002):

$$\tau_c = m \left| \frac{du}{dy} \right|^{n-1} \frac{du}{dy} \quad (3.11)$$

onde τ_c é a tensão de cisalhamento, m é o índice de consistência e n é o índice de comportamento do escoamento. Para um fluido newtoniano $n = 1$ e $m =$ viscosidade.

A equação (3.11) se aplica usualmente para faixas relativamente estreitas de valores de velocidades de cisalhamento, no entanto, é suficientemente precisa para diversas aplicações em processos (BENNETT e MYERS, 1982).

O termo $m \left| du/dy \right|^{n-1}$ é chamado de viscosidade aparente, η . Assim, a equação (3.11) pode ser escrita como:

$$\tau_c = \eta \frac{du}{dy} \quad (3.12)$$

A viscosidade aparente decresce com o aumento de du/dy para fluidos pseudoplásticos, para os quais $n < 1$. Para fluidos dilatantes, $n > 1$, a viscosidade aparente cresce com du/dy .

Soluções de polímeros, moléculas alongadas, e suspensões coloidais de partículas assimétricas, têm comportamento pseudoplástico para velocidades de cisalhamento muito baixas ou muito elevadas. Isto ocorre porque as moléculas ou partículas alongadas entrelaçam-se. Para baixos valores de du/dy , o efeito do entrelaçamento é desprezível, enquanto que para altos valores de du/dy ocorre o alinhamento das moléculas ou partículas.

Um fluido com comportamento dilatante, $n > 1$, contém líquido suficiente apenas para preencher os vazios entre as partículas, quando em repouso ou baixas velocidades de cisalhamento. Nesta situação o seu comportamento é newtoniano. Com o aumento da velocidade de cisalhamento, as partículas necessitam de mais espaço e o fluido dilata-se. Como não há mais líquido para preencher os vazios, a viscosidade aparente aumenta devido ao aumento do atrito entre as partículas. Em geral são dilatantes as suspensões de partículas simétricas.

3.6.4 Determinação do Tamanho Médio das Partículas por Espectrometria de Correlação de Ftons (PCS)

A técnica de PCS fornece o diâmetro médio em intensidade da Luz espalhada, calculado pela seguinte expressão:

$$D_{\text{int}} = \frac{\sum N_i I_i d_i}{\sum N_i I_i} \quad (3.13)$$

Para partículas com diâmetro $d_i < \lambda/10$, a intensidade da Luz espalhada $I_i \propto d_i^6$ e, assim, D_{int} será fornecido pela expressão (**MANUAL DO APARELHO MALVERN ZETASIZER 3000**):

$$D_{\text{int}} = \frac{\sum N_i d_i^7}{\sum N_i d_i^6} \quad (3.14)$$

Para partículas com diâmetro $d_i > \lambda/10$, a intensidade da Luz espalhada é uma função de d_i elevado a uma potência menor que 6 e, assim, D_{int} será menor que o fornecido pela equação (3.14).

Segundo **GILBERT (1995)** o tamanho médio determinado por técnicas de espalhamento dinâmico de Luz é um tamanho médio numérico dado por uma expressão do seguinte tipo:

$$D_{pz} = \frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2} \quad (3.15)$$

D_{pz} é igual ao diâmetro médio em superfície ou diâmetro de Sauter, que pode ser obtido a partir da expressão geral para cálculo de diâmetros numéricos médios dada pela equação (3.17). Como será visto no capítulo 5, os diâmetros médios fornecidos pela técnica de PCS têm valores mais próximos aos obtidos com a equação (3.15) do que com a equação (3.14), considerando nestas equações a distribuição de tamanhos de partículas obtidas por TEM.

3.6.5 Determinação da Distribuição de Tamanhos das Partículas com Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Os tamanhos de cada partícula são calculados pelo software de aquisição de imagens a partir da área projetada de cada partícula, A_p . No cálculo deste tamanho médio, o diâmetro de cada partícula é igual ao diâmetro do círculo que tem a mesma área projetada, dado pela seguinte expressão (**ALLEN, 1975**):

$$D_s = \sqrt{\frac{4A_p}{\pi}} \quad (3.16)$$

A partir dos diâmetros individuais podem ser calculados diferentes diâmetros médios a partir do conjunto total de partículas para cada ensaio. Estes diâmetros médios podem ser calculados com a seguinte expressão geral:

$$D_{qr} = \left(\frac{\sum N_i d_i^r}{\sum N_i d_i^q} \right)^{\frac{1}{(r-q)}} \quad (3.17)$$

Na equação (3.17), q e r são números inteiros e $r > q$. Quanto maiores os valores de r e de q , maior será a importância relativa das partículas de diâmetros maiores no cálculo do diâmetro médio.

3.6.6 Concentração de Partículas

A concentração de partículas, N_p , pode ser calculada a partir dos valores de conversão do monômero, X , e do diâmetro médio das partículas, admitindo-se distribuição monodispersa de partículas esféricas, pela seguinte expressão:

$$N_p = \frac{\frac{M_F}{k_v} MW \cdot X}{\frac{\pi}{6} D_{pz}^3 d_{po}} 10^{24} \quad (3.18)$$

onde N_p é dado em partículas/L látex, M_F é a concentração de monômero na alimentação (gmol/L água), MW , o peso molecular do monômero (g/gmol), X , a conversão, D_{pz} , o diâmetro médio determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de Luz (nm) e d_{po} a densidade do polímero, (g/L). O fator 10^{24} faz a transformação de unidades.

CAPÍTULO 4

MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 Introdução

O modelo matemático dinâmico para a polimerização em emulsão de acetato de vinila utilizado baseou-se no modelo, para reator de batelada, desenvolvido por **PENLIDIS (1986)**, que utiliza balanços mássico e populacionais das partículas e de suas propriedades (diâmetro, área superficial e volume totais). Este modelo foi utilizado posteriormente por outros autores, por ex., **JANG e YANG (1989)** o utilizaram na otimização dinâmica do processo.

O mecanismo cinético do modelo de **PENLIDIS (1986)** considera as seguintes reações: iniciação, propagação, transferência para o monômero, transferência para o polímero e terminação. Foram consideradas a nucleação homogênea e a micelar. Não é considerada a coagulação.

O modelo é válido para as seguintes condições:

- O monômero presente nas três fases (partícula de polímero, gotas de monômero e na água) está em equilíbrio dinâmico,
- Há uma distribuição de tamanho de partículas,
- As constantes cinéticas não dependem do tamanho da cadeia.

O modelo cinético foi desenvolvido para monômeros parcialmente solúveis em água e que seguem a cinética do Caso I, como o acetato de vinila, usado neste trabalho. Para adaptá-lo ao processo na CPPP foram introduzidos os termos de convecção e de dispersão axial às equações diferenciais dos balanços.

As equações diferenciais resultantes são do tipo dinâmico, com uma variável espacial (posição axial), e foram resolvidas numericamente.

4.2 Reator Tubular Contínuo com Dispersão Axial

O modelo desenvolvido por **PENLIDIS (1986)** consiste de 11 equações diferenciais (ou balanços) para o reator de batelada e tem a seguinte forma genérica:

$$\frac{dG}{dt} = P \quad (4.1)$$

onde G é uma variável de estado e P é a taxa de produção da variável G .

A adaptação deste modelo para o reator tubular contínuo, consistiu na introdução dos termos convectivos e dispersivos a cada uma das equações diferenciais.

A forma genérica do modelo para o reator tubular contínuo é dada por:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = P - u \frac{\partial G}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

onde u é a velocidade média do escoamento e D_{ea} o coeficiente de dispersão axial.

A seguir são apresentadas as equações diferenciais do modelo dinâmico para o reator tubular contínuo.

A conversão é obtida a partir do balanço mássico para o polímero é dada por:

$$\frac{\partial X(t, z)}{\partial t} = \frac{k_p R_p(t, z)}{M_F} - u \frac{\partial X(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 X(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.3)$$

onde $R_p(t, z)$ é a velocidade de polimerização dada por:

$$R_p(t, z) = (1 - \phi(t, z)) \frac{d_p}{MW} \lambda' \xi(t, z) A_p(t, z) \quad (4.4)$$

Na equação (4.3) o segundo e o terceiro termos do lado direito correspondem a convecção e a dispersão axial do escoamento no reator contínuo.

O balanço para o número total de partículas $N_p(t, z)$ é dado por:

$$\frac{\partial N_P(t, z)}{\partial t} = f(t, z) - u \frac{\partial N_P(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 N_P(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.5)$$

onde $f(t, z)$ é a taxa de nucleação de partículas, dada por:

$$f(t, z) = \rho(t, z) \frac{A_m(t, z)k_v + \mu(1 - LA_p(t, z)k_v / 4)}{A_m(t, z)k_v + \mu(1 - LA_p(t, z)k_v / 4) + \varepsilon A_p(t, z)k_v} \quad (4.6)$$

O segundo fator na equação (4.6) representa a fração dos radicais na fase aquosa que geram novas partículas por nucleação micelar e nucleação homogênea.

O primeiro fator na equação (4.6) representa a taxa de geração de radicais na fase aquosa, a qual pode se dar pela decomposição do iniciador e pela dessorção de radicais das partículas como mostra a equação (4.7)

$$\rho(t, z) = 2fk_d I_w(t, z) + \left(\frac{12\pi f k_d N_A D_w \delta k_{fm}}{m_0 k_p} \right)^{1/2} \frac{I_w(t, z)^{1/2}}{A_p(t, z)^{1/2}} N_P(t, z) \quad (4.7)$$

Na equação (4.6), $A_m(t, z)$ é a área superficial total das micelas é calculada como:

$$A_m(t, z) = (S_T(t, z) - S_{CMC})a_s N_A - A_p(t, z) \quad (4.8)$$

O primeiro termo da equação (4.8) é calculado pela diferença entre a concentração total de emulsificante no reator, $S_T(t, z)$, e a concentração de saturação do emulsificante dissolvido, S_{CMC} , multiplicada pela área de recobrimento de uma molécula de emulsificante e pelo número de Avogadro. $A_p(t, z)$ é a área superficial total das partículas de polímero estabilizada e recoberta com emulsificante.

Os termos do segundo fator da equação (4.6) podem ser interpretados da seguinte forma. Quanto maior o termo $A_m(t, z)$, maior será a taxa de nucleação micelar. O aumento do termo $\mu(1 - LA_p(t, z)k_v / 4)$, corresponde ao aumento da taxa de nucleação homogênea. Com o aumento do termo $\varepsilon A_p(t, z)k_v$, que corresponde à taxa de entrada de radicais nas partículas e que não saem delas, há redução da taxa de nucleação global.

Embora não haja consumo e nem produção de emulsificante no reator, é necessário introduzir o seu balanço mássico, visto que ele sofre dispersão no escoamento.

O balanço mássico do emulsificante é dado por:

$$\frac{\partial S_T(t, z)}{\partial t} = -u \frac{\partial S_T(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 S_T(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.9)$$

Os momentos da distribuição dos tamanhos de partículas fornecem o diâmetro total de partículas, $D_{pt}(t, z)$, a área superficial total, $A_p(t, z)$ e o volume total de partículas, $V_p(t, z)$.

O balanço do diâmetro total das partículas é dado por:

$$\frac{\partial D_{pt}(t, z)}{\partial t} = 2\lambda' \xi(t, z) N_p(t, z) + d_{pt} f(t, z) + \varepsilon(t, z) \frac{D_{pt}(t, z)}{3} - u \frac{\partial D_{pt}(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 D_{pt}(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.10)$$

Na equação (4.10) o primeiro termo do lado direito corresponde ao efeito da taxa de crescimento, o segundo termo é a contribuição da taxa de nucleação e o terceiro termo é o efeito da taxa de encolhimento das partículas.

O balanço da área superficial total das partículas é dado por:

$$\frac{\partial A_p(t, z)}{\partial t} = 4\pi\lambda' \xi(t, z) D_{pt}(t, z) + a_{pt} f(t, z) + \varepsilon(t, z) \frac{2A_p(t, z)}{3} - u \frac{\partial A_p(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 A_p(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.11)$$

Na equação (4.11) o primeiro termo do lado direito corresponde ao efeito da taxa de crescimento, o segundo termo é a contribuição da taxa de nucleação e o terceiro termo é o efeito da taxa de encolhimento das partículas.

O balanço do volume total das partículas é dado por:

$$\frac{\partial V_p(t, z)}{\partial t} = \lambda' \xi(t, z) A_p(t, z) + v_{pt} f(t, z) + \varepsilon(t, z) V_p(t, z) - u \frac{\partial V_p(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 V_p(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.12)$$

Na equação (4.12) o primeiro termo do lado direito corresponde ao efeito da taxa de crescimento, o segundo termo é a contribuição da taxa de nucleação e o terceiro termo é o efeito da taxa de contração volumétrica das partículas. O balanço de massa para o iniciador é dado por:

$$\frac{\partial I_w(t, z)}{\partial t} = -k_d I_w(t, z) - u \frac{\partial I_w(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 I_w(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.13)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a taxa de decomposição do iniciador.

Os balanços dos momentos da distribuição dos pesos moleculares serão apresentados a seguir, mas não serão discutidos porque este trabalho não teve como objetivo modelar os pesos moleculares.

As expressões para os balanços dos momentos da distribuição de peso molecular são dadas por:

$$\frac{\partial Q_0^1(t, z)}{\partial t} = k_p M_p Y_{AVE} \left(C_m V_p(t, z) - \frac{K Q_0^1(t, z)}{M_p} \right) - u \frac{\partial Q_0^1(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 Q_0^1(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial Q_1^1(t, z)}{\partial t} = k_p M_p Y_{AVE} V_p(t, z) (1 + C_m) - u \frac{\partial Q_1^1(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 Q_1^1(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial (Q_0 B_N)^1(t, z)}{\partial t} = k_p Y_{AVE} (C_p Q_1^1(t, z) + K Q_0^1(t, z)) - u \frac{\partial (Q_0 B_N)^1(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 (Q_0 B_N)^1(t, z)}{\partial z^2} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_2^1(t, z)}{\partial t} = k_p M_p Y_{AVE} & \left[V_p(t, z) (1 + C_m) + 2RATIO \left(V_p(t, z) (1 + C_m) + \frac{C_p Q_2^1(t, z)}{M_p} + K \frac{Q_1^1(t, z)}{M_p} \right) \right] \\ & - u \frac{\partial Q_2^1(t, z)}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 Q_2^1(t, z)}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (4.17)$$

As variáveis de estado das equações (4.14), (4.15), (4.16) e (4.17) são os momentos modificados das distribuições dos pesos moleculares, fornecidos pelas seguintes expressões:

$$Q_0^1(t, z) = Q_0(t, z) V_p(t, z) \quad (4.18)$$

$$(Q_0 B_N)^1(t, z) = (Q_0 B_N)(t, z) V_p(t, z) \quad (4.19)$$

$$Q_1^1(t, z) = Q_1(t, z) V_p(t, z) \quad (4.20)$$

$$Q_2^1(t, z) = Q_2(t, z)V_p(t, z) \quad (4.21)$$

onde Q_0 , Q_1 e Q_2 são os momentos de ordem zero, um e dois da distribuição de comprimentos de cadeia, e B_N é o número médio de ramificações de cadeia longa por molécula de polímero.

$$Y_{AVE} = \frac{Y_{OTOT}(t, z)}{V_p(t, z)} \quad (4.22)$$

$$RATIO = \frac{(1 + KQ_{1m}(t, z)/M_p)}{C_m + C_p Q_{1m}(t, z)/M_p} \quad (4.23)$$

$$Q_{1m}(t, z) = \frac{Q_1^1(t, z)}{V_p(t, z)} \quad (4.24)$$

$$Y_{OTOT} = \lambda' \xi(t, z) A_p(t, z) \left(\frac{d_{po}}{k_p d_M} \right) \left(\frac{1 - \phi(t, z)}{\phi(t, z)} \right) \quad (4.25)$$

O peso molecular numérico médio é calculado a partir dos momentos da distribuição dos pesos moleculares, fornecido pela seguinte expressão:

$$M_n(t, z) = \frac{Q_1^1(t, z)}{Q_0^1(t, z)} MW \quad (4.26)$$

O diâmetro médio das partículas é fornecido pela seguinte expressão:

$$D_{p,m} = \sqrt[3]{\frac{6 V_{pt}(t, z)(1 - \phi(t, z))}{\pi N_{pt}(t, z)}} \quad (4.27)$$

As demais expressões são dadas por:

$$\lambda' = \left(\frac{k_p d_M}{N_A d_{po}} \right) \left(\frac{f k_d m_0 k_p N_A}{12 \pi D_W \delta k_{fm}} \right)^{1/2} \quad (4.28)$$

$$\xi(t, z) = \frac{\phi(t, z)}{1 - \phi(t, z)} \frac{I_W(t, z)^{1/2}}{A_p(t, z)^{1/2}} \quad (4.29)$$

$$\phi(t, z) = \frac{1 - X(t, z)}{1 - X(t, z) \left(1 - \frac{d_M}{d_{po}} \right)} \quad X(t, z) = X_c \text{ para } X(t, z) \leq X_c \quad (4.30)$$

$$\varepsilon(t, z) = \frac{1}{1 - \phi(t, z)} \frac{\left(1 - \frac{d_M}{d_{po}} \right) - 1}{\left(1 - \left(1 - \frac{d_M}{d_{po}} \right) X(t, z) \right)^2} \frac{k_v R_p(t, z)}{M_F} \quad (4.31)$$

onde $\varepsilon(t, z) = 0$ para $X(t, z) \leq X_c$

$$K = \frac{k_p^*}{k_p} \quad (4.32)$$

$$C_m = \frac{k_{fm}}{k_p} \quad (4.33)$$

As constantes das reações são dadas por:

$$k_d = 2,54 \cdot 10^{17} \exp(-33320 / R(T + 273)) \quad (4.34)$$

onde k_d é a constante da taxa de decomposição do iniciador.

$$k_p = 1,8669 \cdot 10^7 \exp(-5606 / R(T + 273)) \quad (4.35)$$

onde k_p é a constante da taxa de propagação.

$$k_{fp} = 1,4183 \cdot 10^6 \exp(-8947 / R(T + 273)) \quad (4.36)$$

onde k_{fp} é a constante da taxa de transferência para o polímero.

$$k_{fm} = 3,7237 \cdot 10^6 \exp(-9895 / R(T + 273)) \quad (4.37)$$

onde k_{fm} é a constante da taxa de transferência para o monômero.

$$k_p^* = (k_p^*)_0 \exp(-(A_1 X(t, z) + A_2 X(t, z)^2 + \left(\frac{A_3}{2} X(t, z)^3\right)) \quad (4.38)$$

onde k_p^* é a constante da taxa de propagação com dupla ligação terminal. O termo pré exponencial é dado por:

$$(k_p^*)_0 = 9,0963 \cdot 10^6 \exp(-5510 / R(T + 273)) \quad (4.39)$$

As constantes A_1 , A_2 e A_3 da equação (4.39) são funções da temperatura e são dadas por:

$$A_1 = -6,8782 + 0,0196(T + 273) \quad (4.40)$$

$$A_2 = 64,733 - 0,185(T + 273) \quad (4.41)$$

$$A_3 = -149,099 + 0,43044(T + 273) \quad (4.42)$$

As definições das funções e variáveis do modelo são dadas com mais detalhes no Apêndice I.

Os valores numéricos das constantes do modelo estão discriminados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores Numéricos das Constantes do Modelo (PENLIDIS, 1986).

Constante	Valor	Unidades
a_{pt}	πd_{pt}^2	dm^2
a_S	5.10^{-17}	$\text{dm}^2/\text{molécula}$
d_M	930	g/L
d_{po}	1150	g/L
d_{pt}	50.10^{-9}	dm
f	0,7	—
L	8.10^{-5}	dm
m_0	27,1	—
S_{CMC}	$3,2.10^{-3}$	$\text{gmol/L H}_2\text{O}$
v_{pt}	$\pi d_{pt}^3/6$	dm^3
X_c	0,2	—
δ	0,5	—
μ	0,55	dm^{-1}
MW	86	g/gmol
MWI	238	g/gmol
MWS	288	g/gmol

O modelo desenvolvido por **PENLIDIS (1986)** e adaptado para utilização neste trabalho foi otimizado para os ensaios de polimerização na CPPP. A escolha dos parâmetros para otimização baseou-se em análise paramétrica detalhada no Apêndice E.

Com base nesta análise verificou-se que vários parâmetros eram sensíveis à variações. Assim, optou-se, dentre estes parâmetros, por otimizar ε e D_w , que também foram otimizados por **PENLIDIS (1986)**, para o processo em batelada. Segundo este autor, ε e D_w são parâmetros de difícil determinação experimental, o que implica dizer que seus valores estão sujeitos a maiores imprecisões.

A otimização foi feita com base no método de **MARQUARDT (1963)** com subrotina implementada em FORTRAN (**GIUDICI, 1997**).

4.3 Solução Numérica do Modelo

As equações diferenciais do modelo podem ser escritas de forma genérica como:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = P - u \frac{\partial G}{\partial z} + D_{ea} \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

As condições de contorno da equação (4.2) são as de vaso aberto por melhor representarem as condições físicas na entrada e na saída do reator.

As condições de contorno de vaso aberto são dadas por (**LEVENSPIEL e SMITH, 1957**):

$$z = 0 \quad G = G_0 \quad (4.43)$$

$$z = H \quad \frac{\partial G}{\partial z} = 0 \quad (4.44)$$

A condição inicial é dada por:

$$t = 0 \quad G = 0 \quad (4.45)$$

A condição inicial estabelece que o reator, na partida do processo, está cheio de água.

As equações diferenciais foram discretizadas no espaço, por diferenças finitas do tipo “upstream” para as derivadas de primeira ordem dos termos convectivos e do tipo diferença central para as derivadas de segunda ordem dos termos de dispersão. A integração no tempo das equações diferenciais ordinárias resultantes foi feita pelo método de Euler. Representando as equações diferenciais do modelo em termos de uma equação para a grandeza genérica G , de forma discretizada, podemos escrever, a partir da equação (4.2):

$$\frac{dG_i}{dt} = P - u \frac{G_i - G_{i-1}}{\Delta z} + D_{ea} \left(\frac{G_{i+1} - 2G_i + G_{i-1}}{(\Delta z)^2} \right) \quad (4.46)$$

As condições de contorno de vaso aberto, em forma discretizada, são dadas pelas equações (4.48) e (4.49):

$$z = 0 \ (i = 1) \quad G_1 = G_0 \quad (4.47)$$

$$z = H \ (i = N+1) \quad \frac{G_{N+1} - G_N}{\Delta z} = 0 \quad (4.48)$$

A condição inicial é dada por:

$$t = 0 \ \text{e} \ z > 0 \ (i > 1) \quad G_2 = G_3 = \dots = G_N = 0 \quad (4.49)$$

Nas equações (4.47) e (4.49), Δz é a distância entre dois pontos de discretização:

$$\Delta z = \frac{H}{N} \quad (4.50)$$

onde N é o número interno de pontos de discretização.

O modelo foi implementado em FORTRAN, sendo utilizados passos de integração no tempo, $\Delta t = 0,1$ s, e na distância axial, $\Delta z = 0,1$ dm. Considerando que o reator tem comprimento $H = 5$ m, o número interno de pontos de discretização, utilizado na solução numérica do modelo foi $N = 500$, suficiente para gerar resultados com imprecisão numérica desprezível.

Uma análise da influência dos valores de Δz e de Δt sobre os resultados está mostrado no Apêndice D. Há uma limitação prática na utilização do método de integração de Euler para o par de valores Δz e Δt . Nas simulações realizadas verificou-se que o método numérico é factível para valores de $\Delta t/(\Delta z)^2 < 4$. Esta relação mostra que a diminuição de Δz deve ser acompanhada pela redução em Δt ;

valores muito pequenos de Δz implicarão em valores muito baixos de Δt e tempos computacionais muito longos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos de dispersão axial em termos de coeficientes de dispersão axial, D_{ea} , e do número de PECLET, Pe , obtidos em ensaios com escoamento de água e de soluções aquosas de PVA. Estes resultados são utilizados na modelagem matemática do processo.

Também são apresentados os resultados da polimerização do acetato de vinila em emulsão na CPPP, em termos de conversão, tamanho médio, distribuição e concentração das partículas na saída do reator em regime dinâmico e permanente e ao longo do reator em regime permanente. São variados a dispersão axial, através da amplitude de pulsação, e o tempo médio de residência no reator.

Finalmente são apresentados os resultados das análises do PVAc produzido e de suas emulsões aquosas.

5.2 Dispersão Axial

5.2.1 Ensaios com Água

Foram realizados 213 ensaios com amplitude de 5 a 25 mm; frequência de 0 a $3,5 \text{ s}^{-1}$; espaçamento entre pratos de 25 a 100 mm e vazão de 3,8 a 11,8 L/h, e são mostrados a seguir.

Os valores de coeficiente de dispersão axial, D_{ea} , foram obtidos pelo ajuste do modelo de dispersão, equação (2.5), através da equação (2.9), aos dados de DTR, para condições de contorno de vaso aberto, pelo método de regressão não linear no domínio do tempo.

O ajuste do modelo aos dados de DTR foi, via de regra, excelente. Para exemplificar a qualidade do ajuste, mostram-se na figura 5.1 os resultados experimentais e calculados para três ensaios.

Figura 5.1 – Ajuste do modelo de dispersão axial aos dados de DTR.

Na tabela 5.1 estão mostradas as condições dos ensaios utilizados na exemplificação do ajuste do modelo.

Tabela 5.1 – Ensaios para Verificação do Ajuste do Modelo.

Ensaio	Q (L/h)	A (mm)	f (s ⁻¹)	D_{ea} (cm ² /s)	Pe
B42	11,76	15	0,20	0,779	30
B51	3,81	25	3,38	2,44	3,1
B117	5,54	25	3,56	2,81	3,9

Na tabela 5.2 estão mostrados os valores experimentais dos coeficientes de dispersão axial obtidos para se verificar a reprodutibilidade dos mesmos para as condições operacionais especificadas e também os valores de coeficiente de dispersão axial calculados, $D_{ea,calc}$, a partir das equações (2.8) e (2.10) para fins de comparação.

Analisando a tabela 5.2 constata-se que as condições operacionais especificadas apresentaram variações pequenas, pois os valores de vazão e de frequência têm desvio padrão correspondente a, no máximo, 0,25% e 0,87% dos respectivos valores médios e os valores mais afastados das médias situam-se a 2,0 desvios padrões. A amplitude foi ajustada uma vez para cada vazão ensaiada e seu erro não foi superior a 0,5 mm. Analisando os valores de coeficiente de dispersão

mostrados na tabela 5.1 constata-se que houve boa reprodutibilidade. Os desvios padrões dos valores de coeficiente de dispersão obtidos variaram de 6 a 11% dos valores médios e os valores mais afastados das médias variaram de 1,4 a 1,8 desvios padrões.

Tabela 5.2 – Reprodutibilidade dos Resultados de Coeficientes de Dispersão Axial na CPPP ($h = 50$ mm, $A = 25$ mm).

Ensaio	Q (L/h)	f_{pu} (s ⁻¹)	D_{ea} (cm ² /s)	$D_{ea,calc}$ (cm ² /s)
B148	9,89	0,19	1,08	
B59	9,89	0,20	1,43	
B15	9,86	0,21	1,27	
B52	9,89	0,21	1,19	
B81	9,89	0,23	1,30	
Média	9,88	0,21	1,25	0,54
Desvio Padrão	0,01	0,01	0,13	-----
B12	11,82	2,28	2,72	
B50	11,85	2,28	2,65	
B66	11,85	2,28	2,53	
B72	11,78	2,28	2,71	
B95	11,82	2,31	3,00	
B104	11,88	2,33	2,72	
Média	11,83	2,29	2,72	3,90
Desvio Padrão	0,03	0,02	0,15	-----
B108	11,85	4,45	4,05	
B101	11,90	4,48	4,71	
B107	11,88	4,49	3,98	
B09	11,79	4,50	4,56	
B87	11,88	4,50	5,24	
B97	11,83	4,53	4,33	
B105	11,87	4,54	5,06	
Média	11,83	4,50	4,56	7,19
Desvio Padrão	0,03	0,03	0,48	-----

Os valores dos coeficientes de dispersão axial, calculados pelas equações (2.8) e (2.10) na Tabela 5.2, diferiram de -57 a +58% dos valores experimentais.

A figura 5.2 mostra a influência da frequência de pulsação, f_{pu} , e da amplitude de pulsação, A , para espaçamento entre pratos $h = 25$, 50 e 100 mm, para vazão $Q = 11,8$ L/h.

Observa-se desta figura que para os três espaçamentos entre pratos, D_{ea} aumenta com f_{pu} para valores moderados e elevados de A (10 a 25 mm). Para baixos

valores de amplitude, $A = 5$ mm, a frequência tem pequena influência sobre a dispersão axial. Os coeficientes de dispersão axial crescem com a redução do espaçamento. Para $h = 25$ mm, os valores de D_{ea} são cerca de 1,5 vezes maiores do que para aqueles obtidos para $h = 50$ mm, ambos grupos de ensaios para $A = 25$ mm; para amplitudes menores as diferenças diminuem e para $A = 5$ mm, os valores de D_{ea} são praticamente iguais para todos os espaçamentos estudados. Para espaçamento entre pratos $h = 100$ mm os valores dos coeficientes de dispersão axial foram um pouco menores do que para $h = 50$ mm. O aumento da dispersão axial com a frequência de pulsação, amplitude de pulsação e com a redução do espaçamento entre pratos pode ser explicada através da teoria da Turbulência Isotrópica de **KOLMOGOROFF (1941)**. Esta teoria fornece a seguinte expressão:

$$D_{ea} = L_m^{4/3} \varepsilon_m^{1/3} \quad (5.1)$$

Onde L_m é o comprimento de mistura de Prandtl e ε_m é a dissipação de energia devido à agitação mecânica no sistema. O aumento da amplitude ou da frequência de pulsação aumentam a dissipação de energia mecânica no sistema e, com base na equação (5.1), isto leva ao aumento da dispersão axial. A redução do espaçamento entre pratos, aumenta a turbulência e o tamanho dos turbilhões e, conseqüentemente, o comprimento de mistura L_m , aumentando a dispersão axial.

Observa-se na figura 5.2b, para $h = 50$ mm e $A = 25$ mm, uma queda da dispersão axial, para baixos valores de frequência, seguida de um aumento. Isto pode dever-se ao efeito conjunto de L_m e ε_m . Para f_{pu} próximo de zero, o aumento de f_{pu} provoca diminuição de L_m e aumento de ε_m , sendo que nesta situação, predomina o efeito de L_m , causando diminuição de D_{ea} . A partir deste ponto, o aumento da pulsação aumenta L_m , ε_m e a dispersão axial.

Também estão incluídos na figura 5.2 dois dados experimentais obtidos por **INGHAM et al. (1995)**.

Figura 5.2 – Influência da frequência de pulsação, f , e da amplitude de pulsação, A , sobre o coeficiente de dispersão axial, D_{ea} ($Q = 11,8 \text{ L/h}$)

Estes dados foram originalmente obtidos para condições sem escoamento e foram corrigidos para a vazão $Q = 11,8$ L/h através da equação (2.10). Observa-se uma concordância razoável com os dados experimentais obtidos neste trabalho para $h = 25$ e 50 mm; para $h = 100$ mm os dados obtidos por **INGHAM et al. (1995)** são cerca de duas vezes maiores do que os obtidos neste trabalho.

Na figura 5.2 também estão mostrados os resultados calculados pela correlação de **INGHAM et al. (1995)**, dada pelas equações (2.8) e (2.10). Os resultados calculados exibem a mesma tendência de crescimento com a amplitude e frequência de pulsação que os resultados experimentais.

Os resultados calculados exibem boa concordância com os dados experimentais para $h = 25$ mm, para valores moderados a elevados de f_{pu} . Para $h = 50$ e 100 mm os valores calculados são maiores do que os experimentais para $A = 25$ mm e menores para $A = 5$ mm. Esta diferença aumenta com o espaçamento entre pratos.

A correlação de **INGHAM et al. (1995)** é inadequada para calcular a dispersão axial para frequência nula, porque exhibe uma descontinuidade neste ponto.

A figura 5.3 mostra os resultados experimentais de dispersão axial em função da vazão do escoamento. A figura 5.2a mostra os resultados para alta intensidade de pulsação ($A = 25$ mm e $f_{pu} = 3,5$ s⁻¹) e a figura 5.2b para baixa intensidade de pulsação ($A = 5$ mm e $f_{pu} = 0,2$ s⁻¹).

A figura 5.3 mostra que há uma tendência de crescimento de D_{ea} com a vazão, o que concorda com a equação (2.10) de **MYAUCHI e OYA (1965)**. Conforme verificado por **INGHAM et al. (1995)**, para muitas condições práticas, $u \ll 2Af$, assim espera-se uma pequena influência da vazão sobre a dispersão axial.

A figura 5.3 mostra que as maiores dispersões axiais ocorrem, para alta intensidade de pulsação, para $h = 25$ mm; o inverso é observado para baixa intensidade de pulsação. Isto mostra que houve uma inversão dos padrões de escoamento com a intensidade de pulsação e que a equação (2.14) é incapaz para prever este comportamento complexo.

Na figura 5.3 também estão mostrados os resultados calculados pela correlação de **INGHAM et al. (1995)**. A correlação prevê para alta intensidade de pulsação, figura 5.3a, valores de D_{ea} maiores do que os experimentais e o aumento de

D_{ea} com h , o que não é mostrado pelos dados experimentais. Observa-se ainda da figura 5.3a que os valores calculados são pouco sensíveis à vazão.

Figura 5.3 - Influência da vazão, Q , sobre o coeficiente de dispersão axial.

Os resultados calculados para baixa intensidade de pulsação, figura 5.3b, são menores do que os valores experimentais e são pouco sensíveis à vazão e ao espaçamento entre pratos.

A figura 5.4 mostra os resultados para frequência nula obtidos para duas vazões e três espaçamentos entre pratos.

Figura 5.4 – Influência da velocidade média do escoamento, u , e espaçamento entre pratos, h , sobre os coeficientes de dispersão axial, D_{ea} , para o escoamento sem pulsação ($f_{pu} = 0$).

A análise da figura 5.4 mostra que os valores experimentais de D_{ea} crescem com o espaçamento entre pratos variando de 25 para 50 mm, para as duas velocidades médias estudadas. A dispersão axial diminui com o espaçamento variando de 50 para 100 mm. Para as condições estudadas as duas curvas exibem um máximo.

É interessante notar que o espaçamento entre pratos tem efeitos opostos nos sistemas com e sem pulsação. Para os sistemas com pulsação observam-se valores maiores de D_{ea} para o menor espaçamento entre pratos. Para os sistemas sem pulsação o aumento de h resulta em um valor máximo de D_{ea} , para cada velocidade média estudada. Para sistemas com baixa intensidade de pulsação, o comportamento é parecido com o do sistema sem pulsação

Verificou-se a influência das folgas entre os pratos e a parede interna dos tubos sobre o coeficiente de dispersão axial e, com esta finalidade, foram realizados 5 ensaios para $h = 50$ mm, $Q = 11,8$ L/h, $A = 25$ mm e $f_{pu} = 0, 0,2, 1,2, 2,3$ e $3,5$ s⁻¹.

Constatou-se, como mostra a figura 5.5, que não houve influência significativa ao se variar as folgas de 0,6 mm, na condição original, para 2,0 mm.

Figura 5.5 – Verificação da influência do diâmetro interno do tubo sobre o coeficiente de dispersão axial.

Todos os dados de coeficientes de dispersão axial obtidos para espaçamentos $h = 25, 50$ e 100 mm e viscosidade 1 cP (água a 20°C), estão mostrados na figura 5.6.

Este gráfico, feito na forma do grupo adimensional $D_{ea}/(uh)$ em função do grupo adimensional Af/u , mostra curvas distintas, uma para cada espaçamento entre pratos. O grupo $D_{ea}/(uh)$ pode ser interpretado como o inverso de um número de PECLET modificado para a coluna. O grupo Af/u é a relação entre a velocidade de pulsação do fluido escoando na coluna pela velocidade de convecção. A figura 5.6 mostra que $D_{ea}/(uh)$ cresce com Af/u . Os efeitos das variáveis A , f_{pu} e u são razoavelmente quantificados por estes dois grupos adimensionais, embora a inclusão da mesma variável (u) em ambos grupos adimensionais favoreçam um certo grau de correlação entre os grupos (ROWE, 1963).

Figura 5.6 – Correlação dos dados experimentais para viscosidade (água a 20°C, $\mu_m = 1$ cP).

Observa-se na figura 5.5 que a curva para $h = 100$ mm está entre as curvas para $h = 25$ mm e $h = 50$ mm, indicando um efeito não linear desta variável. Isto pode dever-se a mudanças do comportamento do escoamento na coluna.

5.2.2 Ensaios com Soluções Aquosas de PVA

Com o objetivo de se determinar a influência da viscosidade sobre a dispersão axial foram realizados 39 ensaios com soluções aquosas de PVA de 1%, 2,5%, 3,25%, 4% e 5,5%, correspondentes às viscosidades de 1,4; 2,3; 3,0; 4,0 e 9,0 cP, medidas a 25°C.

Estes ensaios com diferentes viscosidades auxiliam no melhor entendimento do fenômeno de escoamento e mistura no reator. Quando a CPPP é usada para o processo de polimerização em emulsão do acetato de vinila de modo contínuo a viscosidade da emulsão varia ao longo do reator e com as condições do processo. As emulsões aquosas de PVA têm viscosidades maiores do que a da água.

Os resultados de dispersão axial em função da viscosidade para as condições de $A = 25$ mm, $f_{pu} = 3,5$ s⁻¹ e vazão total $Q = 11,8$ L/h, estão mostrados na figura 5.7.

Figura 5.7 - Influência da viscosidade do fluido sobre o coeficiente de dispersão axial para escoamento com pulsação ($A = 25$ mm, $f_{pu} = 3,5$ s⁻¹, $Q = 11,8$ L/h).

A dispersão axial cresce com a viscosidade para $h = 25$ mm; para $h = 50$ mm há uma queda no valor de D_{ea} para viscosidades variando de 1,4 para 2,3 cP e, então, há um pequeno crescimento de D_{ea} com a viscosidade; para $h = 100$ mm, também há uma queda de D_{ea} para viscosidades variando de 1,4 para 2,3 cP e, então, D_{ea} é insensível ao aumento da viscosidade.

Para as condições ensaiadas na figura 5.7 a dispersão axial cresce com a diminuição do espaçamento.

Na figura 5.7 também estão mostrados os resultados calculados pela correlação de **INGHAM et al. (1995)**, equações (2.8) e (2.10). A correlação reproduz bem os resultados para $h = 25$ mm e viscosidades até 4,0 cP e mostra a tendência de crescimento de D_{ea} com a viscosidade, também qualitativamente verificado com os resultados experimentais.

A correlação prevê o crescimento de D_{ea} com o espaçamento entre pratos, enquanto os resultados experimentais mostram, para as condições ensaiadas, um comportamento inverso. A queda nos valores experimentais de D_{ea} na Figura 5.5

para $h = 50$ e 100 mm e viscosidade $2,3$ cP podem dever-se à diminuição do comprimento de mistura, L_m . O aumento da viscosidade aumenta a dissipação de energia mecânica no sistema, que provocaria a diminuição do tamanho dos turbilhões e queda de D_{ea} , segundo a equação (5.1). A partir deste ponto para viscosidades maiores há o aumento de D_{ea} , devido ao aumento da dissipação de energia mecânica e do comprimento de mistura.

Na caracterização do escoamento no reator utilizou-se o “modelo de escoamento pistonado com dispersão axial”, que tem apenas um parâmetro, o coeficiente de dispersão axial, D_{ea} . O ajuste do modelo foi muito bom, principalmente, porque se utilizaram dois parâmetros ajustáveis adicionais, a velocidade axial, u , e a concentração média de traçador no reator, M/V .

No entanto, os valores dos coeficientes de dispersão axial, D_{ea} , obtidos são válidos para fluidos Newtonianos. Na polimerização do acetato de vinila na CPPP, a viscosidade varia ao longo do reator e o meio é não-Newtoniano (§ 5.3.6).

A viscosidade e o tipo de fluido (dilatante, pseudoplástico ou Newtoniano) não devem ter grande influência sobre o coeficiente de dispersão axial para baixas viscosidades.

Para viscosidades elevadas a influência sobre o D_{ea} pode ser significativa e, neste caso, será necessário utilizar outro modelo de dispersão com parâmetros que caracterizam a viscosidade do fluido.

5.3 Polimerização do Acetato de Vinila na CPPP

Além dos ensaios exploratórios foram realizados 8 ensaios de polimerização de acetato de vinila em emulsão de modo contínuo em CPPP, para frequência de pulsação $3,5\text{ s}^{-1}$, amplitude de pulsação 5 , 15 e 25 mm e espaçamento entre pratos 50 mm.

Um resumo das condições de operação dos ensaios realizados está mostrado na Tabela 5.3.

Como discutido no Capítulo 2, a dispersão axial é o parâmetro operacional mais importante na utilização da CPPP como reator de polimerização em emulsão de modo contínuo, pois permite reduzir as oscilações de conversão e de concentração de partículas, observadas em CSTRs. Assim, a tabela 5.3 traz os dados de coeficientes

de dispersão axial obtidos anteriormente na coluna de vidro para água destilada; estes valores também são válidos para a coluna de aço por serem mantidas as geometrias da coluna e dos pratos.

Tabela 5.3 - Condições Operacionais dos Ensaio de Polimerização.

Ensaio	τ (min)	A (mm)	T (°C)	Q_A (L/h)	Q_M (L/h)	t_{ensaio} (min)
05	30	5	55	10,0	2,5	160
06	30	5	55	10,0	2,5	189
07	30	25	55	10,0	2,5	185
08	60	25	55	4,9	1,2	363
09	30	15	55	10,0	2,5	175
10	60	15	55	4,9	1,2	181
12	60	5	55	4,9	1,2	187
13	30	5	55	10,0	2,5	180

OBS.: 1- Q_A , Q_M e T são as vazões e temperatura de set-point. A porcentagem volumétrica de monômero na receita, %V, é 20 para todos os ensaios.

2-Os ensaios 1 a 4 foram exploratórios; no ensaio 11 ocorreu problema operacional.

Tabela 5.4 - Coeficientes de Dispersão Axial, D_{ea} , para o Escoamento de Água Destilada na Coluna a 20°C ($f_{pu} = 3,5 \text{ s}^{-1}$, $\mu_m = 1,0 \text{ cP}$).

Ensaio	τ (min)	A (mm)	D_{ea} (cm ² /s)	Pe
05	30	5	1,53	93
06	30	5	1,53	93
07	30	25	3,71	39
08	60	25	2,84	25
09	30	15	2,25	54
10	60	15	1,72	41
12	60	5	0,76	92
13	30	5	1,53	93

Os valores de D_{ea} obtidos para a água a 20°C ($\mu_m = 1 \text{ cP}$), serão utilizados como parâmetros do modelo matemático para o escoamento da emulsão de poli (acetato de vinila) durante a reação na coluna. É possível utilizar os resultados de

D_{ea} , obtidos para a água, para caracterizar o escoamento e a mistura no reator nos ensaios de polimerização, com base nas seguintes considerações:

- A viscosidade das emulsões é inferior a 2 cP na temperatura de 55°C, mantida durante os ensaios de polimerização, como será visto em §5.3.6.
- Os resultados experimentais obtidos de influência da viscosidade sobre os coeficientes de dispersão axial mostrados na figura 5.6 indicam que a influência da viscosidade é desprezível para valores de μ_m variando de 1,0 a 3,6 cP.

5.3.1 Verificação do Regime Permanente de Operação

A verificação do regime permanente pode ser feita através do acompanhamento da conversão de monômero e do tamanho médio das partículas de polímero Na saída do reator em função do tempo; o acompanhamento da conversão ao longo do tempo, em vez do tamanho médio das partículas, permite acompanhar melhor o estabelecimento do regime permanente pela facilidade e precisão da medida (a medida de tamanho médio das partículas é mais imprecisa nas amostras de baixa conversão).

Na figura 5.8 estão mostrados os resultados de conversão de monômero na saída do reator em função do tempo para os ensaios 6, 7, 8, 9, 10, 12 e 13.

A partir dos resultados mostrados na figura 5.8 obtiveram-se os tempos para se atingir regime permanente de operação, t_{RP} , mostrados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Tempo para Regime Permanente, t_{RP} , dos Ensaios Realizados.

Ensaio	A (mm)	τ (min)	t_{RP} (s)	$(t_{RP}/\tau)_{exp}$	D_{ea} (cm ² /s)	Pe
06	5	30	3000	1,67	1,53	93
09	15	30	3000	1,67	2,25	64
13	5	30	3000	1,67	1,53	93
07	25	30	3600	2,00	3,71	39
12	5	60	6600	1,83	0,76	92
10	15	60	7800	2,17	1,72	41
08	25	60	8400	2,33	2,84	25

Figura 5.8 – Verificação do regime permanente de operação. Conversão de monômero na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

A comparação dos resultados de t_{RP} dos ensaios 7, 9 e 13 para amplitude de pulsação 25, 15 e 5 mm, respectivamente, e $\tau = 30$ minutos, mostra que t_{RP} diminui com a amplitude de pulsação. Isto ocorre devido à diminuição da mistura axial na coluna, que diminui com a amplitude.

O aumento da mistura axial, o que corresponde a valores maiores de D_{ea} e menores de Pe , provoca o aumento da mistura dentro do reator. Assim, o escoamento se afasta do pistonado e tende ao de um CSTR, no qual a DTR é mais larga.

5.3.2 Verificação da Reprodutibilidade

A reprodutibilidade do processo foi verificada com os ensaios 5, 6 e 13, através das seguintes comparações:

- Conversão de monômero na saída do reator em função do tempo.
- Conversão de monômero ao longo do reator para regime permanente.
- Diâmetro médio das partículas de polímero na saída do reator em função do tempo.
- Diâmetro médio das partículas de polímero ao longo do reator para regime permanente.
- Concentração de partículas de polímero na saída do reator em função do tempo.
- Concentração de partículas de polímero ao longo do reator para regime permanente.

A verificação da reprodutibilidade deve considerar também os dados do comportamento do controle das temperaturas ao longo da coluna e das vazões da solução aquosa e de monômero.

A Tabela 5.6 mostra os valores das temperaturas médias ao longo do reator para cada ensaio.

Da tabela 5.6 constata-se que as temperaturas médias da seção de saída do reator ($H = 5$ m) são sempre inferiores às demais, de cerca de 0,3 a 4,8°C, como consequência do sistema de controle de temperatura, que não permitia controle individual da temperatura para cada seção.

Tabela 5.6 - Temperaturas Médias (°C) em cada Seção do Reator para os Ensaios Realizados.

	Ensaio							
<i>H</i> (m)	05	06	07	08	09	10	12	13
0	53,9	53,7	54,9	55,4	54,5	54,2	53,3	54,5
1	54,8	55,1	54,2	56,0	54,8	55,3	54,9	54,2
2	56,3	56,1	55,1	55,6	56,1	55,5	55,8	56,1
3	55,2	55,4	55,0	54,7	55,3	54,1	54,1	55,2
4	54,9	55,2	55,0	54,4	54,0	54,1	54,0	53,1
5	52,8	52,4	50,2	49,6	53,1	53,8	51,0	50,4

Devido a esta limitação é razoável considerar nas comparações as temperaturas entre a entrada da coluna e a seção 4.

Com base nesta argumentação apresentamos na tabela 5.6 os resultados de temperaturas médias da entrada à seção 4 da coluna, e as vazões médias de solução aquosa e de monômero, para os ensaios 5, 6 e 13.

Tabela 5.7 - Temperaturas Médias, Vazões Médias de Solução Aquosa e de Monômero para os Ensaios de Verificação da Reprodutibilidade ($A = 5 \text{ mm}$; $f_{pu} = 3,5 \text{ s}^{-1}$; $\tau = 30 \text{ min}$)

Ensaio	T_{e4med} (°C)	T_{max} (°C)	T_{min} (°C)	$\sigma_{T,rel,med}$ (%)	$Q_{A,med}$ (L/h)	$\sigma_{A,rel,med}$ (%)	$Q_{M,med}$ (L/h)	$\sigma_{M,rel,med}$ (%)
05	53,8	58	53	1,5	10,0	1,8	2,5	1,8
06	55,1	57	53	1,3	10,0	2,3	2,5	1,2
13	54,5	57	53	1,3	10,0	0	2,5	0

OBS.: T_{e4med} = temperatura media na coluna da entrada à seção 4 (°C)

T_{max} = temperatura máxima na coluna observada no ensaio (°C)

T_{min} = temperatura mínima na coluna observada no ensaio (°C)

$\sigma_{T,rel,med}$ = desvio padrão relativo médio da temperatura nas coluna da entrada à seção 4 (%)

$Q_{A,med}$ = vazão media de solução aquosa (L/h);

$\sigma_{A,rel,med}$ = desvio padrão relativo médio da vazão de solução aquosa (%)

$Q_{M,med}$ = vazão media de monômero (L/h)

$\sigma_{M,rel,med}$ = desvio padrão relativo médio da vazão de monômero (%)

A tabela 5.8 mostra os resultados de temperaturas médias da entrada à seção 4 da coluna, e as vazões médias de solução aquosa e de monômero, para os ensaios 7, 8, 9, 10 e 12.

Tabela 5.8 - Temperaturas Médias, Vazões Médias de Solução Aquosa e de Monômero para os Ensaios 7, 8, 9, 10 e 12.

Ensaio	T_{e4med} (°C)	T_{max} (°C)	T_{min} (°C)	$\sigma_{T,rel,med}$ (%)	$Q_{A,med}$ (L/h)	$\sigma_{A,rel,med}$ (%)	$Q_{M,med}$ (L/h)	$\sigma_{M,rel,med}$ (%)
07	54,9	56	54	0,9	10,0	0	2,5	0
08	55,2	57	53	1,1	4,9	0	1,3	0
09	54,9	59	53	1,4	10,0	0	2,5	0
10	54,6	57	53	1,6	4,9	0	1,3	0
12	54,4	57	53	1,1	4,9	0	1,3	0

Verificação da Reprodutibilidade do Processo em Regime Dinâmico

Esta verificação pode ser feita através dos resultados experimentais de X , D_p e N_p na saída do reator em função do tempo, mostrados na figura 5.9.

Da figura 5.9a verifica-se uma boa reprodutibilidade dos resultados experimentais dos ensaios em termos de X em função de t . Esta boa reprodutibilidade deve-se ao bom controle das condições operacionais dos ensaios, propiciando pequenas variações de vazões e de temperatura durante os ensaios. Da tabela 5.6 verifica-se que os desvios padrões relativos médios das temperaturas e das vazões, para os ensaios 6 e 13 foram bastante baixos, inferiores a 2,3%.

Da figura 5.9b verifica-se uma boa reprodutibilidade dos resultados dos ensaios 5, 6 e 13 em termos de D_p em função de t , particularmente para a região de regime permanente ($t > 3000$ s). Esta maior variabilidade dos resultados de D_p para regime dinâmico podem dever-se à maior imprecisão das determinações de tamanho médio das partículas com a técnica de PCS (§3.5.4) quando as conversões são baixas. Para baixas conversões, as partículas de polímero estão inchadas com monômero, o que favorece a coalescência das partículas.

Figura 5.9 – Verificação da reprodutibilidade do processo. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

É possível que a coalescência, bem como a difusão do monômero para fora das partículas sejam importantes durante a análise, o que poderia contribuir para a variação observada.

É interessante notar que a maior dispersão dos resultados de D_p coincide com a máxima inclinação da curva de conversão, mostrada na figura 5.9a.

A figura 5.9c mostra os resultados de concentração de partículas, N_p , na saída do reator em função do tempo. Verifica-se que a reprodutibilidade é boa, sobretudo para os resultados em regime permanente. A maior dispersão dos resultados para regime dinâmico devem-se, provavelmente, às mesmas causas discutidas para os resultados de D_p em função do tempo, figura 5.9b. A isto, deve-se considerar também que N_p é calculado pela equação (3.13), como função de X e de D_p^3 . Assim, pequenas imprecisões na determinação de D_p provocariam uma imprecisão maior nos resultados de N_p .

O pico de concentração de partículas observado na figura 5.89 é usual para o acetato de vinila e foi observada também por **MEULDIJK et al. (1992)** trabalhando com a polimerização em batelada.

Neste trabalho o pico de concentração pode dever-se às características do processo em estudo, particularmente da condição de partida do reator com água.

As seguintes considerações podem explicar este fenômeno.

Monômeros como o acetato de vinila que seguem cinética do Caso I, tendem a exibir uma dependência do número de partículas com a concentração de emulsificante e taxa de iniciação, segundo a expressão (**ODIAN, 1991**):

$$N_p \propto R_i^{0,4} S_T^{0,4-1,2} \quad (5.2)$$

onde

$$R_i = 2fk_d I_w \quad (5.3)$$

é a taxa de iniciação.

A taxa de decomposição do iniciador ($k_d I_w$) é função da concentração de emulsificante, monômero, concentração de partículas e da concentração de iniciador.

PATSIGA (1962) estudando a decomposição do persulfato em meio aquoso com 0,67% de lauril sulfato de sódio, determinou um valor de $k_d = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, a 60°C . **KOLTHOFF e MILLER (1951)** estudando a mesma reação, a mesma temperatura, na ausência de emulsificante obtiveram $k_d = 3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

PATSIGA (1962) também determinou que a taxa de decomposição do persulfato era 10 vezes maior ao se adicionar monômero no meio já contendo

emulsificante. **LITT e CHANG (1981)** estudando a decomposição do persulfato em meio aquoso contendo emulsificante e monômero determinaram que a taxa de decomposição era função de $N_p^{0,11}$ e de $V_{pt}^{-0,64}$ e que $k_d = 2,1 \cdot 10^{17}$ L/gmol/s. O valor elevado de k_d mostra que a reação é controlada por difusão e implica que ocorre reação do persulfato com radicais monoméricos na fase aquosa através do mecanismo de transferência de elétrons. Assim, os radicais monoméricos presentes na fase aquosa após desorção das partículas de polímero, podem reagir com o persulfato gerando radicais $SO_4^{\cdot-}$.

KIM (1983) sugeriu a seguinte expressão para a eficiência do iniciador:

$$f = 5,87 \cdot 10^{-3} (M_w)^{-0,5} \exp\left(\frac{3530}{R(T+273)}\right) \quad (5.4)$$

Embora a equação (5.4) forneça valores razoáveis de f apenas para valores típicos de M_w , é interessante notar que ela prevê o aumento de f com a queda de M_F .

Na partida da operação do reator o mesmo está cheio de água à temperatura da reação.

Com o início do processo é alimentada ao reator a pré-emulsão contendo monômero, iniciador e emulsificante. Dentro do reator, em regime dinâmico, estabelece-se uma região de mistura da alimentação com a água do reator. Esta interface percorre o reator com a velocidade média do escoamento.

Nesta região de mistura há uma menor concentração de monômero, emulsificante e de iniciador. No entanto, a reação inicia-se. Considerando as observações experimentais relatadas anteriormente e citadas na literatura, conclui-se que o salto de concentração de N_p pode dever-se, em parte, à menor concentração de monômero e ao aumento da concentração de partículas. Tanto a baixa concentração de monômero quanto o crescimento da concentração de partículas promovem o aumento da concentração de partículas na região de mistura.

A menor concentração de monômero e o aumento da concentração de partículas promovem o aumento da taxa de decomposição do iniciador e o aumento da eficiência do iniciador (equação 5.4).

É muito importante considerar também que é necessário que haja emulsificante suficiente na região de mistura da interface do látex com a água. A concentração de emulsificante livre para formar micelas deveria, nesta interface, ser relativamente alta. Isto seria possível se fosse considerado, por exemplo, que a concentração micelar crítica, CMC, tivesse um valor inferior aos tabelados. Isto poderia ocorrer, hipoteticamente, se a cinética de dissolução das micelas fosse um processo lento em relação ao tempo médio de residência no reator.

Verificação da Reprodutibilidade do Processo em Regime Permanente

Esta verificação pode ser feita através dos resultados experimentais de conversão, tamanho médio de partículas e de concentração de partículas ao longo do reator em regime permanente, mostrados na figura 5.10.

A análise da figura 5.10a mostra que houve boa reprodutibilidade dos resultados de conversão ao longo do reator, exceto para a posição $H = 3$ m. Esta discrepância pode dever-se a erros experimentais na etapa de coleta de amostra ou na análise gravimétrica (pesagem ou secagem da amostra). Não parece razoável atribuir este erro ao processo porque as condições operacionais foram muito bem controladas e o desvio só ocorreu em um ponto.

Os resultados de tamanho médio de partículas ao longo do reator, figura 5.10b, exibem excelente concordância, também já verificadas na figura 5.10b para regime permanente.

Até mesmo os resultados para baixa conversão ($X < 0,20$) apresentaram dispersão pequena, evidenciando que a dispersão dos resultados de D_p em regime dinâmico, figura 5.10b, pode ter outras causas.

Os resultados de concentração de partículas, figura 5.10c, são as que apresentam maior dispersão, exceto para a região próxima à saída do reator ($H = 4$ e 5 m). Isto se deve ao fato de N_p ser calcula com uma função de X e D_p . Ou seja, as discrepâncias observadas em X e D_p são propagadas e ampliadas no cálculo de N_p .

Figura 5.10 - Verificação da reprodutibilidade do processo. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

5.3.3 Verificação da Influência da Amplitude de Pulsção.

A verificação da influência da amplitude de pulsação e, analogamente, do coeficiente de dispersão axial e do número de PECLET, Pe , na saída do reator em regime dinâmico e permanente, está mostrada nas figuras 5.11 e 5.12.

Figura 5.11 – Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($\tau = 30$ minutos).

A análise dos resultados de conversão para $\tau = 30$ minutos, figura 5.11a, mostra que a conversão em regime permanente cai com a amplitude: $X = 0,90$ a $0,95$ para $A = 5$ e 15 mm e $X = 0,80$ para $A = 25$ mm. A queda é pequena ao se variar a amplitude de 5 para 15 mm e, significativamente, maior para $A = 25$ mm. Isto é

consequência da maior dispersão axial para $A = 25$ mm. Os dados de dispersão axial estão mostrados na tabela 5.4.

Figura 5.12 - Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($\tau = 60$ minutos).

Os valores de D_{ea} são 1,53; 2,25 e 3,71, correspondendo a Pe iguais a 93, 64 e 39, para amplitudes de pulsação $A = 5, 15$ e 25 mm, respectivamente, para $\tau = 30$ minutos. O coeficiente de dispersão aumenta com a amplitude A .

A figura 5.11b mostra que o tamanho médio das partículas cresce com a amplitude; para $A = 5$ mm, $D_p = 160$ nm e para $A = 25$ mm, $D_p = 180$ nm. Conseqüentemente, a concentração de partículas, mostrada na figura 5.11c, diminui com o aumento da amplitude. A influência de A sobre N_p é maior do que sobre os resultados de X e D_p , devido ao modo de cálculo de N_p pela equação (3.13), que combina e amplia os efeitos de X e D_p . A concentração de partículas, em regime permanente, caiu de 6.10^{16} /L látex, para $A = 5$ e 15 mm, para $3,5.10^{16}$ /L látex, para $A = 25$ mm. É possível observar alguma oscilação periódica nos resultados de conversão, que tende a aumentar com o aumento da amplitude de pulsação. Nos resultados de D_p e N_p observa-se um aumento da oscilação periódica com o aumento da amplitude de pulsação, A , de 5 para 15 mm.

Os valores de D_p e N_p para $A = 25$ mm são poucos para se verificar a oscilação dos resultados com o tempo. O aumento das oscilações com a dispersão axial deve-se ao alargamento da DTR do escoamento o que poderia favorecer nucleações de partículas. A queda da conversão pode ser explicada pelo aumento da mistura axial. Para agitação muito elevada o látex é melhor homogeneizado dentro do reator: micelas e gotículas de monômero próximos do ponto de alimentação são misturadas à frente do escoamento; partículas grandes próximas da saída são misturadas para trás. Este efeito de aumentar o grau de mistura dentro do reator faz diminuir a conversão de monômero. Esta constatação também foi verificada por **MEULDIJK et al. (1992)**, trabalhando com uma CRP.

O aumento do tamanho das partículas com a dispersão axial pode ser atribuída à migração, para trás, de partículas grandes, localizadas próximas da saída do reator, e da migração de gotículas de monômero para frente. Conseqüentemente, há diminuição da concentração de partículas pelo mecanismo de nucleação micelar (competição entre partículas já formadas e micelas pelos radicais na fase aquosa) (**GILBERT, 1995**).

Como consequência da dispersão axial, também se espera uma distribuição de tamanhos de partículas, DTP, mais larga.

A análise dos resultados de conversão para $\tau = 60$ minutos, figura 5.12a, mostra que não há diferenças significativas para as três amplitudes estudadas. As conversões para $\tau = 60$ minutos são maiores do que para $\tau = 30$ minutos, e superiores a 95%. Os valores dos coeficientes de dispersão axial neste conjunto de ensaios, para $A = 5, 15$ e 25 mm, são $0,76, 1,72$ e $2,84$ cm²/s, respectivamente, e correspondem a números de PECLET, 92, 41 e 25.

A pequena influência da dispersão axial sobre os resultados de conversão, para os ensaios com $\tau = 60$ minutos, deve-se ao fato de o longo tempo de residência permitir que haja homogeneização do escoamento no reator.

A figura 5.12b mostra que há um pequeno aumento do tamanho médio das partículas com o aumento da amplitude de pulsação; para $A = 5$ mm, $D_p = 210$ nm e para $A = 25$ mm, $D_p = 250$ nm. O comportamento dos tamanhos médios de partículas para $\tau = 60$ minutos é semelhante ao comportamento para $\tau = 30$ minutos, embora para $\tau = 60$ minutos os tamanhos sejam cerca de 25% maiores. Isto ocorre devido ao maior tempo de residência, que possibilita o maior crescimento das partículas.

A análise da figura 5.12c mostra que a concentração de partículas cai com o aumento da amplitude. Em regime permanente a concentração de partículas para $A = 5$ e 15 mm é de cerca de $2,75 \cdot 10^{16}$ /L látex e para $A = 25$ mm, $2 \cdot 10^{16}$ /L látex. É interessante notar que o pico de concentração é significativo apenas para $A = 5$ mm, e praticamente desaparece para $A = 15$ e $A = 25$ mm.

Comparando-se as figuras 5.11c e 5.12c, observa-se que o pico de concentração de partículas cai com o aumento da dispersão axial e com o aumento do tempo médio de residência. Isto é consequência da maior mistura axial e do tempo mais longo para que esta mistura prossiga.

A verificação da influência da dispersão axial sobre a conversão, tamanho médio de partículas e da concentração de partículas ao longo do reator em regime permanente está mostrada na figura 5.13, para $\tau = 30$ minutos, e na figura 5.14, para $\tau = 60$ minutos.

Figura 5.13 – Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($\tau = 30$ minutos).

A análise dos resultados de conversão para $\tau = 30$ minutos, figura 5.13a, mostra que não há influência significativa da amplitude sobre a conversão, para amplitudes 5 e 15 mm. Para amplitude 25 mm a conversão é significativamente menor, devido à maior dispersão axial. A conversão ao longo do reator é cerca de 50% menor para $A = 25$ mm.

Figura 5.14 - Verificação da influência da amplitude de pulsação. Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente ($\tau = 60$ minutos).

A conversão é menor ao longo de todo o reator devido à grande mistura axial o que permite a saída de partículas, monômero e de micelas do reator em quantidade maior do que para baixas misturas axiais. Observa-se ainda que as seções de taxa constante da reação vai desde a primeira seção do reator ($H = 1$ m) até a quarta

seção ($H = 4$ m), para $A = 25$ mm; para $A = 15$ mm, até a terceira seção e para $A = 5$ mm até a segunda seção.

A análise dos resultados de tamanho médio de partículas, figura 5.13b, mostra que eles são máximos para $A = 25$ mm e mínimos para $A = 5$ mm; para $A = 25$ mm os tamanhos são cerca de 15% maiores do que para $A = 5$ mm, ao longo de todo o reator.

O aumento da dispersão axial provoca uma diminuição no número de partículas formadas dentro do reator, as quais, ao crescerem alcançarão tamanhos maiores, comparativamente ao caso de pequena dispersão axial.

A análise dos resultados de concentração de partículas, figura 5.13c, mostra que há uma distinção nítida da influência da amplitude a partir da segunda seção do reator. Observa-se um aumento da concentração de partículas ao longo do reator com a diminuição da amplitude. Isto ocorre devido à menor dispersão axial favorecendo a nucleação do número máximo de partículas.

Na saída do reator as concentrações são, aproximadamente, 6.10^{16} /L látex, para $A = 5$ e 15 mm, e $3,5.10^{16}$ /L látex, para $A = 25$ mm. Observa-se ainda crescimento da concentração de partículas ao longo de todo o reator para $A = 15$ e 25 mm, e estabilização da concentração de partículas a partir do terceiro segmento, para $A = 5$ mm. O crescimento da concentração de partículas para $A = 15$ e 25 mm, implica que há nucleação ao longo de todo o reator.

A estabilização da concentração para $A = 25$ mm implica no desaparecimento das micelas que tanto podem ter sido utilizadas na nucleação de novas partículas quanto serem desfeitas para fornecer emulsificante para a estabilização de partículas de polímero em crescimento.

A análise dos resultados de conversão para $\tau = 60$ minutos, figura 5.14a, mostra que não há influência significativa da amplitude de pulsação sobre a conversão para amplitude 5 e 15 mm ao longo de todo o reator. Isto ocorre porque o tempo de residência é muito longo e a mistura axial proporcionada é suficiente para promover homogeneizações equivalentes. Para amplitude 25 mm a conversão é significativamente maior na seção 1, do que para amplitudes 5 e 15 mm. Próximo a entrada da alimentação a conversão é $X = 0,40$, para $A = 25$ mm e, para $A = 5$ e 15 mm, $X = 0,05$, evidenciando o efeito da elevada dispersão axial sobre o perfil de

conversão. Para $A = 25$ mm e $\tau = 60$ minutos, a mistura axial é máxima dentre os ensaios realizados.

Esta condição de operação tem $Pe = 25$ e é a condição mais afastada do comportamento de um reator tubular ideal.

Para as três amplitudes estudadas a conversão é máxima, $X > 0,95$, a partir da segunda seção do reator.

É interessante observar que a conversão é máxima para $A = 25$ mm, para $\tau = 60$ minutos, enquanto que para $\tau = 30$ minutos, a conversão é mínima, para a mesma amplitude de pulsação. As seções de taxa constante compreendem a primeira seção para $A = 25$ mm, e até a segunda seção, para $A = 5$ e 15 mm.

A análise dos resultados de tamanho médio de partículas, figura 5.14b, mostra que eles são maiores ($D_p = 250$ nm) para $A = 25$ mm. Isto corresponde a um aumento de tamanho médio de cerca de 25% em relação aos resultados para $\tau = 30$ minutos, decorrente da nucleação de um menor número de partículas.

5.3.4 Verificação da Influência do Tempo Médio de Residência.

A influência do tempo médio de residência e do coeficiente de dispersão axial e Pe , sobre a conversão, tamanho médio e concentração de partículas na saída do reator em regime dinâmico está mostrada nas figuras 5.15, 5.16 e 5.17.

A análise dos resultados de conversão mostra que há uma defasagem média de 30 minutos, entre as curvas $\tau = 30$ e $\tau = 60$ minutos, correspondendo à diferença dos tempos médios dos ensaios.

Além disso, os ensaios com $\tau = 60$ minutos apresentaram menor concentração de partículas em regime permanente (e maior tamanho médio de partículas) que os ensaios com $\tau = 30$ minutos.

Novamente evidencia-se o efeito de um maior grau de mistura axial causar redução do número de partículas.

Observa-se uma notável concordância para as conversões em regime permanente entre os ensaios para diferentes tempos espaciais, nos casos $A = 5$ mm e

$A = 15$ mm. Por outro lado, no caso $A = 25$ mm, observou-se uma redução da conversão para o ensaio de $\tau = 30$ minutos

Figura 5.15 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de X , D_p e N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($A = 5$ mm).

Percebe-se também, nas figuras 5.15a, 5.16a e 5.17a, uma diminuição das oscilações na conversão final com o aumento de τ . Este comportamento foi, em condições similares, também observado por MEULDIJK et al. (1992).

Figura 5.16 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de X , D_p e N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($A = 15$ mm).

Observa-se nas figuras 5.15c, 5.16c e 5.17c, que com $\tau = 60$ minutos, na medida em que aumentou a amplitude de pulsação A , ocorreu uma redução no pico de concentração de partículas durante o transiente, em relação ao caso $\tau = 30$ minutos. Nos ensaios com maiores amplitudes ($A = 15$ e 25 mm) este pico praticamente desapareceu.

Figura 5.17 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de X , D_p e N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($A = 25$ mm).

Novamente isto evidencia um efeito do aumento do grau de mistura axial, uma vez que o coeficiente de dispersão axial aumenta com o aumento da amplitude de pulsação.

Para os ensaios com $\tau = 60$ minutos nota-se que o aumento de A provocou um pequeno aumento no tamanho médio das partículas.

A verificação da influência do tempo médio de residência e do coeficiente de dispersão axial, ou Pe , sobre a conversão, tamanho médio de partículas e concentração de partículas ao longo do reator em regime permanente está mostrada nas figuras 5.18, 5.19 e 5.20.

A análise dos resultados de conversão para $A = 5$ mm, figura 5.18a, mostra que a conversão máxima é atingida na segunda seção da coluna, para $\tau = 60$ minutos, e, na quarta seção, para $\tau = 30$ minutos, as conversões finais (na saída do reator) são semelhantes para os dois casos. Analisando o processo em termos de tempo médio de residência de cada ensaio ao longo do reator, constatamos que as conversões têm comportamento semelhante (ver figura 5.21). No ensaio 12, na seção 2, o tempo médio de permanência foi de 24 minutos; no ensaio 13, na seção 4, o tempo médio também foi de 24 minutos. Em ambos os casos a conversão foi $X = 0,90$. A análise dos resultados de tamanhos médios de partículas, figura 5.18b, mostra que há crescimento das partículas com τ , de 150 para 200 nm. A figura 5.18c mostra que há um aumento da concentração de partículas com a diminuição de τ , de $6.10^{16}/L$ látex para $2.75.10^{16}/L$ látex. Observa-se destas figuras que há nucleação de partículas até a seção 3, para $\tau = 30$ minutos, e até a seção 2, para $\tau = 60$ minutos. A análise dos resultados de conversão, tamanho médio de partículas e concentração de partículas, para $A = 15$ mm, figura 5.19, mostra que eles são semelhantes àquela para $A = 5$ mm. A única exceção está nos resultados de concentração de partículas para $\tau = 30$ minutos. Para $A = 15$ mm há nucleação de novas partículas ao longo de todo o reator. Isto é consequência da maior mistura axial e do menor tempo de residência.

A análise dos resultados de conversão para $A = 25$ mm, figura 5.20a, mostra que a conversão máxima ($X > 0,95$) é atingida na segunda seção do reator. Para $\tau =$

30 minutos a conversão máxima atingida ($X = 0,70$) é bastante inferior àquela observada para $\tau = 60$ minutos.

Figura 5.18 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de X , D_p e N_p ao longo do reator em regime permanente ($A = 5$ mm).

Analogamente à reação em um reator em batelada, a taxa de polimerização constante vai até a seção 2, para $\tau = 60$ minutos, e, provavelmente, até a seção 5, para $\tau = 30$ minutos.

Figura 5.19 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de X , D_p e N_p ao longo do reator em regime permanente ($A = 15$ mm).

Os tamanhos médios de partícula para $\tau = 30$ minutos e 60 minutos, figura 5.20b, são praticamente constantes ao longo do reator e mantém a mesma proporção, entre si, que os resultados para $A = 5$ e 15 mm. Os tamanhos médios para $\tau = 60$ minutos são cerca de 40% maiores do que para $\tau = 30$ minutos.

Figura 5.20 - Verificação da influência do tempo médio de residência (τ). Resultados de X , D_p e N_p ao longo do reator em regime permanente ($A = 25$ mm).

A análise dos resultados de concentração de partículas, figura 5.20c, mostra que, para $\tau = 30$ minutos, há nucleação de novas partículas ao longo de todo o reator. Para $\tau = 60$ minutos não há nucleação a partir da segunda seção.

Figura 5.21 – Resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente em função do tempo médio de permanência (H/u).

As concentrações finais de partículas são menores do que para $A = 5$ e 15 mm: para $\tau = 30$ minutos há uma redução de cerca de 25 % e, para $\tau = 60$ minutos, a redução é de 40%.

5.3.5 Comparação entre os Resultados de Polimerização na CPPP com os Obtidos em Batelada.

A seguir são apresentados os comportamentos das reações em batelada e na CPPP. Foram comparadas a conversão do monômero, X , tamanho médio das partículas de polímero, D_p , e a concentração total de partículas, N_p . As comparações foram feitas entre os resultados em função do tempo da batelada com os resultados ao longo da CPPP, em regime permanente. Assim, foram comparadas amostras com os mesmos tempos médios de residência.

Na figura 5.22 estão mostrados os resultados de um ensaio em batelada replicado e dos ensaios, na CPPP, 13 e 9 ($\tau = 30$ minutos e $A = 5$ e 15 mm, respectivamente) e 12 e 10 ($\tau = 60$ minutos e $A = 5$ e 15 mm, respectivamente).

A análise da figura 5.22 mostra que os resultados de conversão dos ensaios em batelada são semelhantes aos dos ensaios na CPPP. Isto se deve à baixa dispersão axial dos ensaios na CPPP.). Além comprova-se que para esta formulação um tempo de residência de 30 minutos é suficiente para atingir a conversão final na CPPP. O aumento do tempo de residência para 60 minutos mostrou um pior aproveitamento da CPPP já que a conversão aumentou muito pouco nas últimas 3 seções da coluna.

A análise da figura 5.22b mostra que os tamanhos médios das partículas nos ensaios em batelada têm valores aproximadamente iguais à metade dos tamanhos médios nos ensaios na CPPP. Isto pode ser explicado como sendo consequência da dispersão axial na CPPP. A taxa de nucleação é reduzida com o aumento da dispersão axial, comparativamente ao processo em batelada.

Figura 5.22 – Resultados de a) X , b) D_{pz} e c) N_p , nos ensaios em batelada e na CPPP.

A análise da figura 5.22c mostra que a concentração de partículas é maior nos ensaios em batelada, devido aos menores tamanhos médios, mostrados na figura 5.22b.

É importante observar que, apesar de as reações na CPPP apresentarem concentrações de partícula mais baixas que as reações em batelada, as evoluções das conversões são muito parecidas. Isto ocorre porque nas reações na CPPP, como é formado um número mais baixo de partículas que na batelada, a área superficial total das partículas formadas é menor que na batelada e, conseqüentemente, a taxa de dessorção dos radicais das partículas poliméricas também é menor resultando num maior número médio de radicais poliméricos por partícula. Como nas reações de polimerização em emulsão a taxa de reação é função do produto entre o número de partículas e o número médio de radicais por partícula, a concentração mais baixa de partículas das reações na CPPP é compensada pelo maior número de radicais por partícula.

Para finalizar é importante comentar que, enquanto na CPPP não houve dificuldades para manter a temperatura do reator a 55°C, no reator em batelada este controle foi mais difícil e a temperatura chegou a subir a 58°C por um curto intervalo de tempo. Isto certamente se deve a maior relação área de troca térmica/volume na CPPP.

5.3.6 Viscosidade das Emulsões de PVAc

Foram determinadas as viscosidades das emulsões aquosas de poli (acetato de vinila) obtidas nos ensaios 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 e 13. Os resultados, em termos de viscosidade aparente, η , em função da taxa de cisalhamento, du/dy , para temperaturas 25 e 55°C, estão mostrados nas figuras 5.23 e 5.24.

A figura 5.23, para $T = 25^\circ\text{C}$, mostra que as emulsões de poli (acetato de vinila) obtidas apresentam desvios pequenos em relação ao comportamento Newtoniano.

Para facilitar a comparação dos resultados de viscosidade, tomaram-se os valores de viscosidade para o valor de du/dy , para os quais houvesse maior distinção entre os valores de viscosidade para todos os ensaios.

Figura 5.23 - Viscosidades aparentes das emulsões aquosas de poli (acetato de vinila) ($T = 25^{\circ}C$).

Figura 5.24 - Viscosidades aparentes das emulsões aquosas de poli (acetato de vinila) ($T = 55^{\circ}C$).

Assim, montou-se a tabela 5.9, na qual também estão mostrados os resultados experimentais de tamanho médio de partículas, concentração de partículas e de polidispersidade da DTP. Na análise dos resultados de viscosidade é importante considerar os resultados de tamanho médio e concentração de partículas, além da polidispersidade, visto que estes parâmetros influenciam a viscosidade.

Para emulsões estáveis a viscosidade aumenta com a diminuição do tamanho médio das partículas, com o aumento da concentração de partículas e com a diminuição da polidispersidade. O aumento da polidispersidade significa que há partículas grandes e pequenas. Assim, as partículas pequenas situam-se entre as grandes, diminuindo o atrito entre elas. Este efeito é análogo à ação de um

“lubrificante”, reduzindo o atrito entre as partículas maiores e, com isso, a viscosidade da emulsão (SCHNEIDER, 2000).

Tabela 5.9 - Viscosidade aparente das emulsões para taxa de cisalhamento $du/dy = 122,3 \text{ s}^{-1}$.

Ensaio	τ (min)	A (mm)	Dea (cm^2/s)	Pe	η (cP)		D_{pz} (nm)	γ_p^*	$N_{p,exp} \cdot 10^{-16}$ (partículas/L látex)
					$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 55^\circ\text{C}$			
12	60	5	0,76	92	1,70	1,31	217,1	1,007	2,9
05	30	5	1,53	93	1,65	1,26	164,4	1,160	—
06	30	5	1,53	93	1,69	1,30	168,6	1,164	6,2
13	30	5	1,53	93	—	1,23	170,5	1,171	5,9
10	60	15	1,72	41	2,02	1,42	220,8	1,243	2,7
09	30	15	2,25	64	2,10	1,25	173,7	1,091	5,6
08	60	25	2,84	25	1,72	1,26	255,0	1,160	1,8
07	30	25	3,71	39	1,71	1,24	190,0	1,117	3,5

* γ_p é a polidispersidade da DTP definida pela equação (5.5)

Com os dados da tabela 5.9 é possível verificar, de modo preliminar, a reprodutibilidade dos resultados e a influência da dispersão axial e do tempo médio de residência sobre a viscosidade. A verificação da reprodutibilidade dos dados de viscosidade pode ser feita com os resultados dos ensaios 5, 6 e 13, para a temperatura de 25 e 55°C. Os resultados para os ensaios 5 e 6, para $T = 25^\circ\text{C}$, e, para os ensaios 5, 6 e 13, para $T = 55^\circ\text{C}$, mostram boa concordância.

O comportamento dilatante das emulsões aquosas de PVAc, para altas taxas de cisalhamento, deve-se à forma das partículas do polímero. Como será visto na figura 5.29 as partículas são predominantemente esféricas e, como visto em §3.6.3, suspensões de partículas simétricas são dilatantes.

As figuras 5.23 e 5.24 mostram que as viscosidades são muito influenciadas pela temperatura de análise.

Considerando que a viscosidade do meio dispersante, água, é 0,89 cP, a 25°C, e 0,51 cP, a 55°C, verifica-se que a viscosidade da emulsão é significativamente

maior, apesar de a concentração de sólidos ser inferior a 20%. Isto ocorre devido às interações entre as partículas.

Com a diminuição da temperatura a região de comportamento Newtoniano alarga-se, devido ao aumento da viscosidade do meio dispersante e diminuição das interações entre partículas.

Talvez seja possível verificar, para receitas com maiores teores de sólidos, a influência das condições operacionais do reator (amplitude de pulsação, A , e tempo médio de residência, τ), sobre a viscosidade das emulsões de PVAc produzidas na CPPP.

5.3.7 Distribuição e Tamanho Médio de Partículas

A distribuição de tamanhos de partículas foi determinada experimentalmente pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e foi descrita no §3.5.5.

A figura 5.25 mostra uma fotografia típica da emulsão aquosa de PVAc obtida para uma amostra do ensaio 13.

A análise da figura 5.25 mostra que a DTP é larga, pois se podem identificar partículas grandes, de cerca de 350 nm, e partículas pequenas, de cerca de 70 nm.

As partículas têm forma predominantemente esférica. Algumas delas, principalmente, as maiores estão coalescidas com outras, enquanto as pequenas estão geralmente isoladas.

A coalescência das partículas é consequência do método analítico de determinação por TEM, visto que, sob o feixe eletrônico as partículas são aquecidas acima da $T_g = 29^\circ\text{C}$, embora a análise tenha sido feita com resfriamento criogênico. Provavelmente, a utilização da técnica de recobrimento com carbono, ouro, etc, já discutido anteriormente, pudesse melhorar a nitidez das microfotografias. Em todo caso, a microfotografia mostrada na Figura 5.29, bem como as demais, não mostradas, é razoável para se proceder a análise de DTP, desde que haja um número total de partículas de pelo menos algumas centenas. Segundo **GILBERT (1995)** deve ser analisado cerca de 1000 partículas por amostra para se obter resultados consistentes de distribuição de tamanhos de partículas por MET.

Figura 5.25 – Fotografia típica da emulsão aquosa de PVAc obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Ensaio 13).

A microfotografia mostrada na figura 5.25 é semelhante à obtida por **KEMMERE (1999)**, embora este autor tenha usado a técnica de recobrimento com ácido fosfotungstico, para evitar a coalescência das partículas e melhorar a nitidez das fotografias. Os tamanhos de partícula obtidos por **KEMMERE (1999)** eram de cerca de 100 nm, trabalhando com a polimerização de acetato de vinila em emulsão em batelada.

A DTP em termos de fração do número total de partículas dividido pelo intervalo de diâmetro de cada classe, F , está mostrada, para os ensaios 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 e 13, nas figuras 5.26 e 5.27.

Figura 5.26 – Distribuição de tamanhos de partículas. a) Ensaio 5. b) Ensaio 6. c) Ensaio 7. d) Ensaio 8.

Figura 5.27 – Distribuição de tamanhos de partículas. a) Ensaio 9. b) Ensaio 10. c) Ensaio 12. d) Ensaio 13.

Antes de se proceder com as discussões sobre as DTPs experimentais, é conveniente tabular os resultados de diâmetros médios, calculados a partir das DTPs, mostrados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Diâmetros Médios Calculados a Partir da Distribuição de Tamanhos de Partículas.

Ensaio	D_a	D_{01}	D_{02}	D_{03}	D_{12}	D_{13}	D_{23}	D_{pz}	γ_p	CV	N
05	144	134	144	153	155	164	174	164	1,160	0,400	92
06	158	146	158	168	170	181	192	169	1,164	0,405	1580
07	167	158	167	175	177	185	194	190	1,117	0,342	282
08	345	320	345	369	371	397	425	255	1,160	0,400	123
09	155	149	155	161	162	168	174	174	1,091	0,301	283
10	136	122	136	150	152	167	184	221	1,243	0,493	342
12	322	321	322	323	323	324	325	217	1,007	0,083	50
13	146	135	146	156	159	168	180	170	1,171	0,414	824

Na tabela 5.10 os diâmetros D_{01} , D_{02} , D_{03} , D_{12} , D_{13} e D_{23} , são valores médios determinados a partir da DTP e da equação (3.12); D_a é o diâmetro numérico médio de área projetada; D_{pz} é o diâmetro médio de partícula obtido experimentalmente pela técnica de espalhamento dinâmico de luz.

A polidispersidade, γ_p , é definida por:

$$\gamma_p = \left(\frac{D_{02}}{D_{01}} \right)^2 \quad (5.5)$$

O coeficiente de variação, CV , é definido por (GILBERT, 1995):

$$CV = \frac{(D_{02}^2 - D_{01}^2)^{1/2}}{D_{01}} \quad (5.6)$$

A polidispersidade, γ_p , e o coeficiente de variação, CV , dão uma indicação da largura da distribuição. Para uma distribuição monodispersa os valores de γ_p e de CV

são 1 e 0, respectivamente. Quanto maiores estes valores, maior será a largura da distribuição.

A análise da figura 5.26a, mostra que os diâmetros têm valores de 50 a 250 nm e o maior pico de concentração ocorre para tamanhos entre 70 e 80 nm. Embora a figura 5.26a tenha vários picos (ou modas), não é cauteloso admitir que todos sejam significativos, pois isto significaria que teriam ocorrido renucleações ao longo do reator. Para se promover renucleações seria necessário injetar emulsificante ao longo do reator, o que não foi feito. É mais razoável admitir que os resultados de DTP seriam mais precisos, analisando-se um maior número de partículas. A DTP do ensaio 6, por exemplo, com $N = 1580$, figura 5.26b, é mais homogênea.

Os diâmetros médios calculados a partir da DTP, para o ensaio 5, mostrados na tabela 5.10 variaram de 144 a 174 nm.

Admitindo que a DTP obtida pela técnica de TEM seja suficientemente precisa para servir de referência ao tamanho médio determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, podemos tentar determinar qual o diâmetro médio fornecido pela técnica de espalhamento dinâmico de luz.

Os diâmetros médios com valores mais próximos ao de $D_{pz} = 164$ nm, para o ensaio 5, são $D_{12} = 155$, $D_{13} = 164$ e $D_{23} = 174$ nm. Foi feita a comparação dos diâmetros D_{13} e D_{23} com D_{pz} para os demais ensaios, e está mostrada na figura 5.28.

Figura 5.28 – Comparação dos diâmetros médios obtidos por TEM e por espalhamento dinâmico de luz.

A análise da figura 5.28 mostra que tanto D_{13} quanto D_{23} têm valores próximos ao de D_{pz} para a maioria dos ensaios. Os ensaios 8 e 12 foram os que apresentaram maiores discrepâncias, mas, coincidentemente, o número de partículas fotografadas para estes ensaios também foi reduzido: $N = 123$ e 50, para os ensaios 8 e 12, respectivamente. Convém salientar que, embora no ensaio 5, apenas 92 partículas foram fotografadas, obteve-se excelente concordância dos diâmetros médios com o valor experimental, D_{pz} .

Assim, conclui-se que o diâmetro médio D_{pz} , fornecido pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (ou de espectrometria de correlação de ftons – PCS) é equivalente ao D_{13} ou D_{23} . Segundo **GILBERT (1995)** o diâmetro médio fornecido pela técnica de espalhamento dinâmico de luz é igual a D_{23} , que tem valores ligeiramente maiores do que os calculados para D_{13} , mostrados na tabela 5.10.

Estes resultados devem ser vistos com cuidado, pois as análises de TEM foram realizadas com um número relativamente pequeno de partículas.

A análise visual das DTPs dos ensaios 5, 6 e 13 (ensaios replicados) mostra que são semelhantes, não se observam diferenças significativas para as três distribuições.

As DTPs dos ensaios 8 e 12 têm comportamento distinto das demais, mas, também foram obtidas para um pequeno número de partículas. Esperava-se que para a condição operacional de alta dispersão axial e tempo de residência longo (ensaio 8) poderia surgir a bimodalidade, devido ao transporte de partículas recém criadas, na entrada do reator, para a região mais próxima à saída. A distribuição mais estreita seria a do ensaio 12, porém, acreditamos que estes resultados tenham muita imprecisão, pois foram analisadas apenas 50 partículas.

Os ensaios 7, 9 e 10 também têm DTPs parecidas com as dos ensaios 5, 6 e 13. Portanto, em princípio, as DTPs não foram significativamente influenciadas pela dispersão axial e pelo tempo médio de residência. Assim, a comparação dos ensaios pode ser feita, de forma preliminar, através dos valores de γ_p , já discutido anteriormente, ou pelos valores de CV.

Os dados da tabela 5.10 não permitem concluir que haja correlação de γ_p , ou de CV, com a dispersão axial, porque, as diferenças observadas são muito pequenas.

As amostras analisadas são nitidamente polidispersas. É importante salientar que a significância dos diâmetros médios é duvidosa quando as DTPs são largas.

PENLIDIS (1986) trabalhando com a polimerização em emulsão do acetato de vinila em reator de batelada obteve DTPs bastante monodispersas. Este autor obteve polidispersidades de 1,010 a 1,060, calculada como a razão D_{34}/D_{01} . A polidispersidade calculada como a razão D_{34}/D_{01} , para os dados deste trabalho são cerca de 20 a 40% maiores do que os calculados pela equação (5.6), mostrados na tabela 5.10.

O aumento da polidispersidade no processo contínuo na CPPP pode dever-se, além da mistura axial de partículas grandes com partículas pequenas, à dessorção de radicais de partículas pequenas seguida de nucleação homogênea (**PRAMOJANEY, 1982**).

5.3.7 Comparação Geral dos Resultados

Na tabela 5.11 estão apresentados todos os resultados das análises no intuito de relacioná-los entre si e verificar a influência das condições operacionais sobre as propriedades do PVAc obtido.

Tabela 5.11 – Resultados das Análises das Emulsões e do PVAc Produzido.

Ensaio	τ (min)	A (mm)	D_{ea} (cm ² /s)	Pe	η^* (cP)	D_{pz} (nm)	D_{I3} (nm)	$N_{p,exp} \cdot 10^{-16}$ (partículas/L látex)	X_{exp}	$\gamma_{p,exp}$	$M_{n,exp} \cdot 10^{-5}$ (g/gmol)
12	60	5	0,76	92	1,70	217	324	2,9	0,939	1,007	3,83
06	30	5	1,53	93	1,69	169	181	6,2	0,930	1,164	2,80
13	30	5	1,53	93	—	170	168	5,9	0,925	1,171	2,82
10	60	15	1,72	41	2,02	221	167	2,7	0,927	1,243	2,50
09	30	15	2,25	64	2,10	174	168	5,6	0,927	1,091	2,49
08	60	25	2,84	25	1,72	255	397	1,8	0,956	1,160	2,45
07	30	25	3,71	39	1,71	190	185	3,5	0,754	1,117	2,84

* $T = 25^{\circ}\text{C}$

Os dados da tabela 5.11 permitem verificar a reprodutibilidade e a influência da dispersão axial e do tempo médio de residência sobre as características das emulsões e do PAV produzido.

A reprodutibilidade pode ser analisada através dos resultados de tamanho médio de partícula, concentração de partículas, conversão, polidispersidade e peso molecular numérico médio.

Os ensaios 6 e 13 são réplicas e apresentam boa concordância dos resultados de D_{pz} , N_p , X , γ_p e M_n , conforme mostrado na tabela 5.11.

A comprovação da reprodutibilidade só pode ser feita com ensaios adicionais, porém, a boa concordância de cinco resultados analíticos independentes dá consistência aos resultados.

A comparação geral dos resultados das análises será feita por uma análise de tendências de crescimento e de diminuição dos valores de algumas propriedades do produto.

Na tabela 5.12 são apresentados os resultados das tendências, das influências da dispersão axial sobre calculados por modelagem matemática (Apêndice H) e os experimentais de η , D_p , γ_p , N_p , M_n , X e R_p .

Tabela 5.12 – Influência da Dispersão Axial (A , D_{ea} e Pe): Análise de Tendências.

			Propriedades	η^*	D_p^{**}	γ_p^{**}	N_p^{**}	M_n^{**}	X^{**}	R_p^{**}
$A \downarrow$ $D_{ea} \downarrow$ $Pe \uparrow$	τ (min)	30,	Esperado	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
		60								
		30	Observado	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow \uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow \uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
		60	Observado	$\uparrow \downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\equiv$	$\uparrow$

* $T = 25^\circ\text{C}$, tabela 5.9.

**Resultados de modelagem matemática (Apêndice H)

A análise das tendências mostradas na tabela 5.12 mostra que os valores experimentais e calculados das propriedades consideradas têm tendências coincidentes em 8 das 14 comparações possíveis.

Na tabela 5.13 são apresentados os resultados calculados e experimentais das tendências da influência do tempo médio de residência sobre η , D_p , γ_p , N_p , M_n e X .

A análise das tendências mostradas na tabela 5.13 mostra que os valores experimentais e calculados das propriedades consideradas têm tendências coincidentes em 14 das 21 comparações possíveis.

Tabela 5.13 – Influência do Tempo Médio de Residência (τ): Análise de Tendências.

			Propriedades	η^*	D_p^{**}	γ_p^{**}	N_p^{**}	M_n^{**}	X^{**}	R_p^{**}
$\tau \uparrow$	A (mm)	5, 15, 25	Esperado	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
		5	Observado	$\cong$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
		15	Observado	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\cong$	$\cong$	$\downarrow$
		25	Observado	$\cong$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$

* $T = 25^\circ\text{C}$, tabela 5.9.

**Resultados de modelagem matemática (Apêndice H)

Os resultados das tabelas 5.12 e 5.13 mostram que a técnica de PCS para a determinação dos diâmetros médios de partícula é apropriada para análise das emulsões obtidas nos ensaios.

A concentração de partículas calculada admitindo-se DTP monodispersa caracteriza bem o processo e as variações das condições operacionais (A e τ).

Os resultados de viscosidade são pouco sensíveis às variações das condições operacionais. Provavelmente, para emulsões com teores de sólidos mais elevados, estas variações poderiam influenciar mais a viscosidade.

A polidispersidade é pouco sensível às variações das condições operacionais. Talvez isto se deva ao pequeno número de partículas analisadas pela técnica de TEM.

O peso molecular numérico médio também foi pouco sensível às variações das condições operacionais, o que é previsto pelo modelo matemático. Para obter dados experimentais mais precisos é necessário aprimorar o método de análise com a técnica de GPC-SEC, utilizando padrões de pesos moleculares mais apropriados. Mais detalhes sobre esta técnica e os resultados experimentais obtidos encontram-se no Apêndice C.

A determinação da conversão por gravimetria foi bastante sensível às variações das condições operacionais. A verificação da influência das condições operacionais sobre a conversão pode ter sido prejudicada, para altas conversões, devido à oscilação periódica comum na polimerização em emulsão de acetato de vinila de modo contínuo.

5.4 Modelagem Matemática

5.4.1 Validação do Modelo Cinético

Inicialmente o modelo cinético utilizado foi validado com os resultados de um ensaio replicado, realizado em reator de batelada de 600 mL de volume. O modelo desenvolvido para a CPPP foi adaptado para o processo em batelada suprimindo-se os termos convectivos e dispersivos das equações (4.3), (4.5), (4.9), (4.10), (4.11), (4.12), (4.13), (4.14), (4.15), (4.16) e (4.17).

A formulação e a temperatura ($T = 55^{\circ}\text{C}$) utilizadas neste ensaio são as mesmas dos ensaios realizados na CPPP. As condições da realização deste ensaio e os resultados tabelados estão apresentados no Apêndice G.

A figura 5.33 mostra os resultados de conversão, X , tamanho médio de partículas, D_p , e de concentração de partículas, N_p , em função do tempo da batelada. Nesta figura também estão apresentados os resultados calculados pelo modelo matemático. Foram otimizados os parâmetros ε e D_w . Os demais parâmetros do modelo estão mostrados na tabela 4.1.

A análise dos resultados experimentais apresentados na figura 5.29 mostra que houve reprodutibilidade razoável para os resultados de conversão e de tamanho médio de partículas. Os resultados experimentais de concentração de partículas mostram um pouco de dispersão devido ao modo de cálculo de N_p , pela equação (3.13), que amplia os desvios de conversão e de tamanho médio de partículas.

O resultados calculados pelo modelo matemático, com otimização dos parâmetros ε e D_w , mostram que houve bom ajuste aos resultados experimentais.

Com base nesta validação, procedeu-se à modelagem matemática dos dados de X , D_p e de N_p obtidos nos ensaios na CPPP.

5.4.2 Processo de Polimerização na CPPP

Na modelagem matemática foram otimizados os parâmetros ε e D_w . Estes parâmetros foram escolhidos para otimização com base na análise paramétrica,

Apêndice E, e nos comentários de **PENLIDIS (1986)**. Segundo aquele autor estes parâmetros, que também foram otimizados por ele no seu trabalho com reator de batelada, são de difícil determinação experimental e, por isso, também são mais imprecisos.

Figura 5.29 – Validação do modelo. Resultados experimentais e calculados de a) X , b) D_p e c) N_p para o ensaio em batelada ($T = 55^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{\text{ótimo}} = 6326$, $D_{w,\text{ótimo}} = 1,555 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$).

O procedimento de otimização do modelo para as condições dos ensaios 7, 8, 9, 10, 12 e 13 (tabela 5.14) foi feita com a Subrotina Módulo OTIM1 (**GIUDICI, 1997**) com duas variáveis independentes (t e z) e três variáveis dependentes (X , D_p e N_p) usando o critério de mínimos quadrados e o método de otimização de Marquardt.

Matematicamente o critério de ajuste foi:

$$\psi = \sum_{i=1}^N \left[W_X (X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{calc}})^2 + W_{Dp} (D_{p,i,\text{exp}} - D_{p,i,\text{calc}})^2 + W_{Np} (N_{p,i,\text{exp}} - N_{p,i,\text{calc}})^2 \right] \quad (5.7)$$

onde os pesos $W_X = 1$, $W_{Dp} = 10^{16}$ e $W_{Np} = 10^{-32}$, foram estabelecidos de modo a valorizar igualmente no critério as variáveis cujos valores são de diferentes ordens de grandeza.

Este procedimento consistiu das etapas:

- Atribuir pesos nulos aos dados de X , D_p e N_p em regime dinâmico (o descarte dos dados na etapa de ajuste deveu-se ao comportamento do pico de concentração de partículas, o qual o modelo não consegue reproduzir de maneira adequada).
- Proceder com a otimização para cada ensaio individualmente e obter valores individuais ótimos de ε e D_w .
- Calcular os valores médios de ε e D_w com os valores individuais.
- Com os valores otimizados médios de ε e D_w , fazer a simulação matemática para cada ensaio.

Os valores otimizados dos parâmetros para cada ensaio estão mostrados na tabela 5.14.

Os resultados mostrados na tabela 5.14 indicam que o ensaio 7 apresentou o maior valor de $D_{w,\text{ótimo}}$ e também o mais afastado da média. O valor de ε , embora também tenha variado razoavelmente para os ensaios, não influencia tanto os resultados quanto D_w , como mostrado na análise paramétrica (Apêndice E). Coincidentemente, os resultados simulados do ensaio 7, com os parâmetros individuais, foram os que apresentaram os maiores desvios dos resultados experimentais. Os resultados dos ajustes individuais de cada ensaio não estão

mostrados. O ajuste do modelo foi ruim para os dados do ensaio 7, com os parâmetros individuais, porque, neste ensaio, havia poucos pontos experimentais de tamanho médio e de concentração de partículas na condição de regime permanente. Com base nesta argumentação, retirou-se do cálculo da média de ε e D_w , os valores correspondentes ao ensaio 7.

Tabela 5.14 – Parâmetros Otimizados pelo Método de Marquardt (GIUDICI, 1997).

Ensaio	τ (min)	A (mm)	Dea (cm ² /s)	Pe	$\mathcal{E}_{ótimo}$	$D_{w,ótimo} \cdot 10^7$ (dm ² /s)
7	30	25	3,71	39	1367	1,42
8	60	25	2,84	25	1438	0,683
9	30	15	2,25	64	1333	1,15
10	60	15	1,72	41	981,0	0,653
12	60	5	0,76	92	1162	0,640
13	30	5	1,53	93	1057	0,793
Valores Médios	$\mathcal{E}_{ótimo} = 1194$ $D_{w,ótimo} = 0,785 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$					-Exceto ensaio 7
$\mathcal{E}_{ótimo} = 783,9$ $D_{w,ótimo} = 1,017 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$						-PENLIDIS (1986) -Reator de batelada

A comparação, na tabela 5.14, de ε e D_w obtidos neste trabalho com os obtidos por **PENLIDIS (1986)** mostra que eles têm valores próximos e dentro da mesma ordem de grandeza e dentro da faixa esperada para estes parâmetros.

Os resultados da modelagem matemática, em termos de conversão, diâmetro médio e de concentração de partículas na saída do reator, em regime dinâmico e permanente, e ao longo do reator em regime permanente estão mostrados nas figuras 5.30 a 5.41, para os ensaios 7, 8, 9, 10, 12 e 13.

Todos os resultados simulados da CPPP foram obtidos com os parâmetros otimizados médios, $\varepsilon = 1194$ e $D_w = 0,785 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$. Os valores fixados dos demais parâmetros estão mostrados na tabela 4.1.

Para se poder comparar melhor os resultados calculados com os experimentais, construiu-se a tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Valores Finais (regime permanente na saída do reator) de Conversão, X , Tamanho Médio de Partícula, D_p e de Concentração de Partículas, N_p .

Ensaio	X_{exp}	X_{calc}	D_{pz} (nm)	$D_{p,m}$ (nm)	$N_{p,exp}$ (nm)	$N_{p,calc}$ (nm)
7	0,754	0,870	190	189	3,5	3,7
8	0,956	0,973	255	223	1,8	2,4
9	0,927	0,902	174	179	5,6	4,7
10	0,927	0,981	221	215	2,7	2,8
12	0,939	0,995	217	198	2,9	3,8
13	0,925	0,904	170	169	5,9	5,7

Os resultados experimentais e calculados apresentados na tabela 5.15 mostram excelente concordância.

O diâmetro médio, $D_{p,calc}$, mostrado na Tabela 5.15 foi calculado pela equação (4.27) e corresponde ao diâmetro médio de partícula não-inchado, ou seja, sem monômero. Outros diâmetros médios podem ser calculados a partir dos momentos da DTP (D_{pt} , A_{pt} e V_{pt}), fornecidos pelo modelo, e estão mostrados no Apêndice F.

A análise das figuras 5.30 a 5.41 mostra que, em linhas gerais, o ajuste do modelo matemático aos resultados experimentais foi satisfatório. O modelo reproduziu muito os resultados em regime permanente. Isto era esperado, porque na otimização dos parâmetros considerou-se apenas os resultados em regime permanente.

Os resultados calculados de conversão na saída do reator em regime permanente foram excelentes para todos os ensaios exceto o ensaio 7, onde um desvio maior ocorreu para a conversão.

As principais características observadas dos resultados modelados de conversão em regime dinâmico foram: as inclinações das curvas de conversão versus tempo calculadas foram, via de regra, maiores do que as experimentais, exceto para os ensaios 9 e 13, nos quais as inclinações foram semelhantes. Coincidentemente, os ensaios 9 e 13 são aqueles que possuem, simultaneamente, menor tempo médio de residência ($\tau = 30$ minutos) e menores dispersões axiais.

Figura 5.30 Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 7).

Figura 5.31 – Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 7).

Figura 5.32 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 8).

Figura 5.33 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 8).

Figura 5.34 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 9).

Figura 5.35 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 9).

Figura 5.36 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 10).

Figura 5.37 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 10).

Figura 5.38 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 12).

Figura 5.39 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 12).

Figura 5.40 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente (Ensaio 13).

Figura 5.41 - Resultados experimentais e de modelagem matemática de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente (Ensaio 13).

Para todos os ensaios simulados, o valor do coeficiente de dispersão usado no modelo foi igual ao valor obtido experimentalmente nos ensaios de DTR, nas mesmas condições (vazão, amplitude e frequência de pulsação, espaçamento entre pratos). No ensaio de polimerização, ocorre variação de viscosidade do fluido (emulsão) com a conversão. Foram feitas simulações nas quais se incluiu o efeito de uma variação na viscosidade da emulsão com a conversão, e da variação do coeficiente de dispersão axial com a viscosidade. Não se observou melhora significativa das previsões do modelo frente aos dados experimentais, neste teste.

Os resultados calculados de tamanho médio de partícula na saída do reator em regime permanente foram bons para todos os ensaios.

As principais características observadas nos resultados de tamanho de partícula foram: as inclinações iniciais das curvas calculadas em regime dinâmico foram sempre maiores do que as experimentais. Isto pode ser explicado, admitindo-se que na etapa de nucleação de partículas a DTP é mais estreita e se alarga com o aumento da conversão.

Os resultados calculados de concentração de partículas na saída do reator em regime permanente foram bons para os ensaios 7, 9 e 13 e razoáveis para os ensaios 8, 10 e 12. Por outro lado o modelo é incapaz de prever o pico de concentração de partículas observado nos ensaios 7, 8, 9, 12 e 13. Esta constatação coincide com os comentários feitos para os resultados de conversão. O modelo representa melhor os resultados experimentais para baixas dispersões e menores tempos médios de residência. Evidentemente os desvios observados durante o transiente para o tamanho de partículas e para a concentração de partículas, estão correlacionados. O comportamento complexo observado durante o transiente para a concentração de partículas não é bem representado pelo modelo.

Os resultados calculados de conversão ao longo de reator em regime permanente foram excelentes em praticamente todos os ensaios, exceto para o ensaio 7. Este bom ajuste era esperado porque a otimização do modelo baseou-se nos dados em regime permanente.

Os resultados de tamanho médio de partículas ao longo do reator em regime permanente foram excelentes exceto para o ensaio 8, para o qual os valores calculados foram cerca de 20% inferiores aos experimentais.

Com exceção do ensaio 8 há uma nítida distinção entre o comportamento dos resultados modelados e os experimentais, no que se refere à curva de concentração de partículas ao longo do reator em regime permanente.

O modelo prevê que a nucleação se completa antes do final da primeira seção do reator e com isso, uma estabilização da concentração de partículas até a saída do reator. Nos dados experimentais, em geral, observa-se um crescimento gradual da concentração de partículas até a saída do reator, indicando que a nucleação de novas partículas continua a ocorrer além da primeira seção do reator.

Para os ensaios 8, 10 e 12 (para $\tau = 60$ minutos) observaram-se um comportamento mais próximo ao previsto pelo modelo.

5.4.3 Discussão sobre o Modelo

Verifica-se, portanto, que o modelo consegue representar satisfatoriamente o comportamento da conversão e tamanho de partícula ao longo do reator (e na saída) em regime permanente.

No entanto, o crescimento do número de partículas ao longo do reator não é reproduzido pelo modelo. Outro aspecto que o modelo não representa corretamente é o pico de concentração de partículas observado durante o regime transiente na partida. Uma tentativa possível seria ajustar um maior número de parâmetros do modelo cinético, parâmetros ligados ao fenômeno de nucleação. Porém, neste trabalho, preferiu-se não alterar valores dos parâmetros cinéticos além daqueles (ε e D_w) sobre os quais havia alguma incerteza, com base nas informações da literatura (PENLIDIS, 1986).

Curiosamente, o valor destes parâmetros ajustados para os ensaios de batelada ($\varepsilon = 6326$ e $D_w = 1,555 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$), embora dentro da faixa de valores da literatura, diferiram significativamente dos valores ajustados dos mesmos parâmetros para os ensaios na CPPP ($\varepsilon = 1194$ e $D_w = 0,785 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$). Esta diferença indica uma possível compensação de outros aspectos não contemplados no modelo de escoamento da CPPP.

De fato, o escoamento na CPPP é complexo, há variação de viscosidade ao longo do escoamento, o fluido tem comportamento não-Newtoniano, e devido a

geometria dos elementos internos, pratos perfurados, o escoamento é distinto na região entre pratos e através dos furos dos pratos (com grande variação da taxa de cisalhamento). Além disso, o escoamento é pulsado, intrinsecamente transiente, e o modelo representa de modo simplificado o efeito global de todos estes fatores através do coeficiente de dispersão axial.

Sobre este aspecto, cabe citar os recentes trabalhos de WESTERTERP et al. (1995a e 1995b) que mostram as limitações do modelo de dispersão e propõe como alternativa o uso do chamado “modelo de onda” o qual se mostra capaz de representar adequadamente diversos fenômenos experimentalmente observados, que não são corretamente descritos pelo modelo de dispersão.

Fenômenos de escala de tempo muito pequena, como a nucleação de partículas na polimerização em emulsão, são mais sensíveis às condições locais de mistura (e podem sofrer maior influência da simplificação da descrição matemática do escoamento pelo modelo de dispersão). Um indício desta sensibilidade pode ser observado nos resultados experimentais comparativos entre polimerização em batelada e realizada na CPPP, mostrados no item 5.3.5.

Mesmo reduzindo ao máximo a mistura axial na CPPP, o que em tese aproximaria o comportamento de um reator tubular ideal, observou-se grande diferença de tamanho de partícula em relação a de um reator de batelada, para condições similares de evolução de conversão versus tempo (batelada) ou tempo espacial (CPPP). Estes resultados só podem ser explicados por diferenças na taxa de nucleação, o que evidencia a sensibilidade do fenômeno de nucleação.

Além disso, o modelo cinético utilizado (PENLIDIS, 1986) não inclui a coagulação, outro fenômeno complexo e sobre o qual pouco se tem na literatura sobre sua previsão quantitativa.

Um aprofundamento dos pontos aqui discutidos mereceria um estudo específico, envolvendo inclusive medições experimentais mais direcionadas a este objetivo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Introdução

Foram montados dois equipamentos sendo que no primeiro, específico para a realização dos ensaios para determinação da dispersão axial, utilizou-se uma coluna de vidro e, no segundo, para os ensaios de polimerização, utilizou-se uma coluna de aço e encamisada para aquecimento e resfriamento.

A coluna de vidro proporcionou a visualização do fenômeno de dispersão axial e, com isso, um melhor entendimento. Os resultados de dispersão axial obtidos na coluna de vidro para escoamento de água e soluções aquosas de álcool polivinílico foram utilizadas na modelagem matemática do escoamento no reator de polimerização (coluna de aço), porque ambas tinham a mesma geometria interna.

As principais conclusões são apresentadas a seguir.

6.2 Conclusões dos Ensaios de Determinação da Dispersão Axial

Os testes com água e soluções aquosas de álcool polivinílico para determinação da dispersão axial na coluna de vidro, levaram às seguintes conclusões:

- Os resultados de dispersão axial em CPPP mostraram-se, em sua maioria, quantitativamente coerentes com os dados publicados na literatura.
- Os coeficientes de dispersão axial aumentam com a frequência e amplitude de pulsação; nos ensaios realizados com frequência nula, os coeficientes de dispersão axial apresentaram um valor maior para $h = 50$ mm do que para $h = 25$ e 100 mm.
- A influência da viscosidade sobre os coeficientes de dispersão axial é pequena para as condições experimentais estudadas.
- Os coeficientes de dispersão axial aumentam com a redução do espaçamento entre pratos, porém, a sua influência é complexa e necessita de mais estudos.

- Os grupos adimensionais $D_{ea}/(uh)$ e Af/u correlacionam muito bem os resultados para cada espaçamento entre pratos.
- Na CPPP utilizada pode-se obter valores de coeficientes de dispersão axial variando de 0,111 à 5,16 cm²/s ou Pe de 13 a 391, para $\mu_m = 1$ cP (água a 20° C); esta variação é bastante ampla, permitindo que a CPPP possa ter comportamento tendendo ao de um reator tubular ideal (PFR) ou de um reator de tanque agitado ideal (CSTR).
- O modelo de escoamento pistonado com dispersão axial permitiu um excelente ajuste aos dados de DTR.
- A CPPP pode ser utilizada como um reator para a polimerização em emulsão de modo contínuo com vantagens sobre o CSTR devido à maior flexibilidade operacional em termos de variação da DTR, permitindo influir no tamanho de partícula do polímero a ser produzido.
- Foram obtidas correlações dos coeficientes de dispersão axial com o espaçamento entre pratos, h , vazão total, Q , amplitude de pulsação, A , e frequência de pulsação, f ; estas correlações poderão ser utilizadas para previsão do coeficiente de dispersão axial em equipamentos semelhantes.
- As folgas entre os pratos e as paredes, testadas neste trabalho, não influenciam significativamente os dados de dispersão axial.

6.3 Conclusões dos Ensaios de Polimerização na CPPP

Dos ensaios definitivos de polimerização, concluiu-se que:

- A CPPP pode ser utilizada com sucesso na polimerização em emulsão de acetato de vinila de modo contínuo, pois pode ter conversões de monômero próximas de 100% e pode operar estavelmente por pelo menos seis horas, sem perturbações nas vazões de alimentação, na frequência e na amplitude de pulsação.
- As oscilações de conversão de monômero e de concentração de partículas podem ser praticamente eliminadas.
- As características do produto em termos de tamanho médio e de concentração de partículas podem ser manipuladas através da dispersão axial e do tempo espacial do escoamento no reator, variando-se a amplitude de pulsação e vazão.

- O tempo necessário para se atingir regime permanente de operação é de cerca de 2 tempos médios de residência, ou seja, de 60 a 120 minutos, nas condições estudadas e, mudanças de receita podem ser feitas sem interrupção do processo com pequena quantidade de produtos fora de especificação.
- A reprodutibilidade do processo e do produto foi comprovada em termos de conversão de monômero, tamanho e concentração de partículas, na saída do reator em regime dinâmico e permanente e ao longo do reator em regime permanente.
- A CPPP pode ser usada para outros sistemas como poli (acrilatos), poliestireno e seus copolímeros, terpolímeros, etc.

6.4 Conclusões da Modelagem Matemática

Dos resultados da modelagem matemática, concluiu-se que:

- As previsões do modelo para regime permanente foram adequadas e reproduzem de modo satisfatório as tendências das variáveis conversão e tamanho médio de partículas.
- As previsões do modelo em regime transiente foram satisfatórias para a conversão de monômero. Entretanto, o modelo não foi capaz de reproduzir o complexo comportamento observado quanto à concentração de partida em regime transiente.

6.5 Sugestões para Continuidade

Com relação à dispersão axial:

- Testar o modelo de tanques agitados ideais em série com retromistura para representar os dados de DTR.
- Estudar experimentalmente a influência da viscosidade sobre a dispersão axial para viscosidades mais elevadas (200 a 300 cP), que pode ter maior interesse industrial.

- Estudar experimentalmente a influência de fluidos não newtonianos sobre a dispersão axial na CPPP.
- Determinar a dispersão axial durante a reação de polimerização, utilizando traçador radioativo.
- Analisar com técnicas de CFD (Fluido Dinâmica Computacional) o escoamento ao longo de elementos da CPPP, para obter informações mais detalhadas sobre o escoamento.

Com relação à polimerização na CPPP:

- Realizar copolimerizações.
- Aumentar o teor de sólidos das receitas de polimerização.
- Realizar ensaios fazendo alimentações (iniciador, emulsificante e monômero) ao longo do reator, bem como variações de temperatura ao longo das diferentes seções, e estudar possíveis renucleações ao longo do reator.
- Modificar o reator para a forma construtiva de feixes tubulares em paralelo, que permitirão aumentar o tempo médio de residência.
- Modificar o sistema de pulsação com junta de expansão de teflon para pistão e cilindro, o que permitirá a reação de polimerização com maiores teores de sólido.

Com relação à modelagem matemática:

- Estudar possíveis melhoramentos no modelo, de maneira a se conseguir representar adequadamente o pico de concentração de partículas durante o transiente de partida do reator.
- Testar o modelo para outras homopolimerizações.
- Adaptar o modelo para copolimerizações e verificar a aplicabilidade da CPPP para estas reações.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, C; DE LA CAL, J.C.; ASUA, J.M. Emulsion polymerization in continuous loop reactors, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 49, nr. 24B, 5025-5037, 1994.

ALLEN, T. **Particle size measurement**, 2. Ed., Chapman & Hall, 1975.

ARAÚJO, P.H.H.; GIUDICI, R. Efeito das condições de operação sobre os pesos moleculares nas reações em semibatelada de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila, **Anais do 6º. Congresso Brasileiro de Polímeros**, 1654-1657, 2001.

ARBINA, L.L.; GUGLIOTA, L.M.; BARANDIARAN, M.J.; ASUA, J.M. Effect of oxygen on emulsion polymerization kinetics: a study by reaction calorimetry, **Polymer**, vol. 39, nr. 17, 4047-4055, 1998.

AUFDERHEIDE, E. **Hydrodynamische Untersuchungen an pulsierten Siebbodenextraktionskolonnen**, Clausthal, 1985, Tese(Doutorado), 209 p., Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal.

BAIRD, M.H.I. Axial dispersion in a pulsed plate column, **Can. J. Chem. Eng.**, vol. 52, 750-757, 1974.

BAUCKHAGE, K.B.; BLASS, E. Zur Auslegung von Apparaten der Flüssig/Flüssig-Extraktion, **Chemie-Ing.-Technik**, vol. 47, nr. 5, 169-222, 1975.

BENNETT, C.O.; MYERS, J.E. **Momentum, heat and mass transfer**, 3rd. Ed., McGraw-Hill, New York, 1982.

- BIRD, B.R.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport phenomena**, 2. Ed., John Wiley & Sons, New York, 2002.
- BOOMEN, F.H.A.M.V.D.; MEULDIJK, J.; THOENES, D. Continuous emulsion polymerization of styrene and methyl acrylate, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 51, nr. 11, 2787-92, 1996.
- BOOMEN, F. H. A. M.; MEULDIJK, J.; THOENES, D. Emulsion copolymerization in a flexible continuously operated reactor, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 54, 3283-3290, 1999.
- BRANDT, H.W.; REISSINGER, K.H.; SCHRÖTER, J. Moderne Flüssig/Flüssig-Extraktoren - Übersicht und Auswahlkriterien, **Chemie-Ing.-Technik**, vol. 50, nr. 5, 345-54, 1978.
- BRUYN, H. De; GILBERT, R.G.; HAWKETT, B.S. Retardation by oxygen in emulsion polymerization, **Polymer**, vol. 41, 8633-8639, 2000.
- CHERN, C.S.; POEHLEIN, G.W. Reaction kinetics of vinyl acetate emulsion polymerization, **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 33, p. 2117-2136, 1987.
- CHIEN, D.C.H.; PENLIDIS, A. On-line sensors for polymerization reactors, **Rev. Macromol. Chem. Phys.**, vol. c30, nr. 1, p. 1-42, 1990.
- COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**, 7^a. Ed., Editora da UNICAMP, Campinas, 1995.
- DUBÉ, M.A.; SOARES, J.B.P.; PENLIDIS, A.; HAMIELEC, A.E. Mathematical modeling of multicomponent chain-growth polymerizations in batch, semibatch, and continuous reactors: a review, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 36, p. 966-1015, 1997.

FRIIS, N.; GOOSNEY, D.; WRIGHT, J.D.; HAMIELEC, A.E. Molecular weight and branching development in vinyl acetate emulsion polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 18, p. 1247-1259, 1974.

FRIIS, N.; HAMIELEC, A.E., Kinetics of vinyl chloride and vinyl acetate emulsion polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 19, p. 97-113, 1975.

FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B. **Chemical reactor analysis and design**. 1. ed., New York, John Wiley & Sons, 1979.

GILBERT, R.G. **Emulsion polymerization a mechanistic approach**, San Diego, Academic Press Inc., 1995.

GIUDICI, R. **Módulo OTIM1-Estimativa de parâmetros de modelo não linear utilizando o método de Marquardt**. São Paulo, DEQ-EPUSP, 1997 (Relatório Interno).

GODFREY, J.C.; HOULTON, D.A.; MARLEY, S.T.; MARROCHELLI, A.; SLATER, M.J. Continuous phase axial mixing in pulsed sieve plate liquid-liquid extraction columns, **Chem. Eng. Res. Des.**, vol. 66, 445-57, 1988.

GÖEBEL, J.C.; BOOIJ, K.; FORTUIN, J.M.H. Axial dispersion in single-phase flow in pulsed packed columns, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 41, nr. 12, 3197-203, 1986.

GOTZ, H.; MASCHKE, U. Comparison of different methods for the determination of the molar mass and molar mass distribution of poly(ethylmethylosiloxane), **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol. 201, nr. 12, p. 1311-1316, 2000.

HAMIELEC, A. E. **Polymer reaction engineering course**, Cap. 4, 1991.

HANSEN, F.K.; UGELSTAD, J. Particle nucleation in emulsion polymerization I. A theory for homogeneous nucleation, **J. Polym. Sci.**, vol. 16, 1953-79, 1978.

HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 69, 1428-1444, 1947.

HIMMELBLAU, D. M.; BISCHOFF, K. B. **Process analysis and simulation – Deterministic systems**, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1968.

HOEDEMAEKERS, G.F.M. **Continuous emulsion polymerization in a pulsed packed column**, Eindhoven, 1990, Tese (Doutorado), 236 p., Technical University Eindhoven.

INGHAM, J.; SLATER, M.J. Single phase axial mixing studies in pulsed sieve plate liquid-liquid extraction columns, **Trans. IChemE**, vol. 73, part A, 492-6, 1995.

JANG, S.S.; YANG, W.L. Dynamic optimization of batch emulsion polymerization of vinyl acetate – an orthogonal polynomial initiator policy, **Chemical Eng. Science**, vol. 44, nr. 3, p. 515-528, 1989.

JANG, S.S.; LIN, P.H.; Discontinuous minimum end-time temperature/initiator policies for batch emulsion polymerization of vinyl acetate, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 46, nr. 12, p. 3153-3163, 1991.

KEMMERE, M.F.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A.A.H.; GERMAN, A.L. Rheology and flow during high solids emulsion polymerization of styrene, **Polymer Reaction Engineering**, vol. 6, nr. 3-4, 243-268, 1998a.

KEMMERE, M.F.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A.A.H.; GERMAN, A.L. Aspects of coagulation during emulsion polymerization of styrene and vinyl acetate, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 69, 2409-2421, 1998b.

KEMMERE, M.F. **Batch emulsion polymerization: A chemical engineering approach**, Eindhoven, 1999. Tese (Doutorado), 153 p. – Universidade Técnica de Eindhoven.

KEMMERE, M.F.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A.A.H.; GERMAN, A.L. Emulsification in batch emulsion polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 74, 3225-3241, 1999a.

KEMMERE, M.F.; MAYER, M. J. J. MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A.A.H. The influence of 4-tert-butylcatechol on the emulsion polymerization of styrene, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 71, 2419-2422, 1999b.

KEMMERE, M.F.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A.A.H.; GERMAN, A.L. Colloidal stability of high solids polystyrene and polyvinylacetate latices, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 74, nr. 7, 1780-1791, 1999c.

KIM, D.M.; NAUMAN, E.B. Nonterminating polymerizations in continuous flow systems, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 36, 1088-1094, 1997.

KIM, C.J. Hamilton, Ontario, 1983. Tese(Doutorado)-Dep. of Chemical Engineering, McMaster University. In: PENLIDIS, A. **Polymer reactor design, optimization and control in latex production technology**, Hamilton, 1986, Tese (Doutorado), 438 p. – McMaster University, Canada.

KIPARISSIDES, C. Polymerization reactor modeling: a review of recent developments and future directions, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 51, nr. 10, p. 1637-1659, 1996.

KIPARISSIDES, C.; MACGREGOR, J.F.; HAMIELEC, A.E. Continuous emulsion polymerization of vinyl acetate. Part I: experimental studies., **Can. J. Chem. Eng.**, vol. 58, 48-55, 1980.

KOLMOGOROFF, A.N. The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers, **Akad. Nauk. U.S.S.R.**, vol. 30, 301, 1941.

- In: NI, X.; PEREIRA, N.E. Parameters affecting fluid dispersion in a continuous oscillatory baffled tube, **AIChE J.**, vol. 46, nr. 1, 37-45, 2000.
- KOLTHOFF, I.M.; MILLER, I.K. The chemistry of persulfate I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium, **J. Amer. Chem. Soc.**, vol. 73, 3055-3059, 1951.
- KREFT, A.; ZUBER, A. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions, **Chem. Eng. Sci.**, 33, 1471-1480, 1978.
- KREFT, A.; ZUBER, A. On the use of the dispersion model of fluid flow, **Int. Journal of Applied Radiation and Isotopes**, vol. 30, 705-708, 1979.
- LEE, C.K.; FORSYTH, T.H. **ACS Symp. Ser.**, 165, Emulsion Polym., 567, 1981.
In: HOEDEMAEKERS, G.F.M. **Continuous emulsion polymerization in a pulsed packed column**, Eindhoven, 1990, Tese (Doutorado), 236 p., Technical University Eindhoven.
- LEVENSPIEL, O.; SMITH, W.K. Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 6, 227-233, 1957.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**, 3. Ed., New York, Wiley, 1999.
- LEVENSPIEL, O.; BISCHOFF, K.B. Patterns of flow in chemical process vessels, **Advances in chemical engineering**, vol. 4, New York, Academic Press, 1963.
- LEVENSPIEL, O.; TURNER, J.C.R. **The interpretation of residence-time experiments**, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 25, 1605-1609, 1970.
- LITT, M.H.; CHANG, K.H.S. The reinvestigation of vinyl acetate emulsion polymerization (II). The induced decomposition of initiator. In: EL-AASSER, M.S.;

VANDERHOFF, J.W. **Emulsion polymerization of vinyl acetate**. New Jersey, Applied Science, 1981. p. 137-158.

LOGSDAIL, D.H.; SLATER, M.J. Pulsed perforated-plate columns. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. **Handbook of solvent extraction**, 1. ed., New York, John Wiley & Sons, 1983, p. 355-72.

MAGALLANES, G.S.; DIMONIE, V.L.; SUDOL, E.D.; YUE, H.J.; KLEIN, A. Characterization of poly (vinyl alcohol) during the emulsion polymerization of vinyl acetate using poly(vinyl alcohol) as emulsifier, **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, vol. 34, p. 849-862, 1996.

MARQUARDT, D.W. An algorithm for least-squares estimation of non-linear parameters, **J. Soc. Indust. Math.**, vol. 11, nr. 2, 431-441. 1963

MARTIN, A.D. Interpretation of residence time distribution data, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 55, 5907-5917, 2000.

MAYER, M.J.J.; MEULDIJK, J. THOENES, D. Emulsion polymerization in various reactor types: recipes with high monomer contents, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 49, nr. 24B, 4971-80, 1994.

MAYER, M.J.J.; MEULDIJK, J. THOENES, D. Application of the plug flow with axial dispersion model for continuous emulsion polymerization in a pulsed packed column, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 51, nr. 13, 3441-8, 1996.

MECKLENBURGH, J.C.; HARTLAND, S. **The theory of backmixing**, 1. ed., Bristol, Wiley, 1975.

MEULDIJK, J.; VAN STRIEN, C.J.G.; VAN DOORMALEN, F.A.H.C.; THOENES, D. A novel reactor for continuous emulsion polymerization, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 47, nr. 9-11, 2603-2608, 1992.

MEULDIJK, J.; GERMAN, A.L. Emulsion polymerization in a pulsed packed column stability, reactor performance and scale-up, **Polymer Reaction Engineering**, vol. 7, nr. 2, 207-230, 1999.

MEULDIJK, J. Technical University Eindhoven, Holanda /**Comunicação Pessoal**/, 2001.

MIYAUCHI, T.; OYA, H. Longitudinal dispersion in pulsed perforated-plate columns, **AIChE J.**, vol. 11, nr. 3, 395-402, 1965.

MURAKAMI, Y.; HAYASHI, S.; TAKEHARA, A. Pulsed column reactor as a novel tool for continuous enzymatic synthesis of peptide in an aqueous/organic biphasic medium, **Biotechnology Techniques**, vol. 13, 165-168, 1999.

NABLI, M. A.; GUIRAUD, P.; GOURDON, C. Numerical experimentation: a tool to calculate the axial dispersion coefficient in discs and doughnuts pulsed solvent extraction columns, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 52, nr. 14, 2353-2368, 1997.

NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R. Um experimento didático para determinação de distribuição de tempos de residência em reator de leito fixo, **Ver. Ensino Eng., São Paulo**, vol. 8, nr. 1, p. 16-22, 1989.

NI, X.; PEREIRA, N.E. Parameters affecting fluid dispersion in a continuous oscillatory baffled tube, **AIChE J.**, vol. 46, nr. 1, 37-45, 2000.

NIEBUHR, D. **Untersuchungen zur Fluidodynamik in pulsierten Siebbodenextraktionskolonnen**, Clausthal, 1982, Tese (Doutorado), 237 p., Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal.

NOMURA, M.; HARADA, M. **ACS Symp. Ser.**, 165, Emulsion Polym., 121, 1981. In: HOEDEMAKERS, G.F.M. **Continuous emulsion polymerization in a**

pulsed packed column, Eindhoven, 1990, Tese (Doutorado), 236 p., Technical University Eindhoven.

NOVOTNY, P.; PROCHAZKA, J.; LANDAU, J. Longitudinal mixing in reciprocating and pulsed sieve-plate column single phase flow, **Can. J. Chem. Eng.**, vol. 48, 405-410, 1970

ODIAN, G. **Principles of polymerization**, 3rd. Ed., New York, John Wiley & Sons, 1991.

OHMURA, N.; KATAOKA, K.; WATANABE, S.; OKUBO, M. Controlling particle size by self -sustained oscillations in continuous emulsion polymerization of vinyl acetate, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 53, nr. 12, 2129-2135, 1998.

PALLASKE, U. Kritik an zwei bekannten Verweilzeitformeln fuer das Diffusionsstroemungsrrohr, **Chem.-Ing.-Tech.**, vol.56, nr. 1, 46-47, 1984.

PALMA, M.S.A. **Contribuição ao estudo de colunas pulsadas de pratos perfurados: aplicação à remoção de fenol de soluções aquosas**, São Paulo, 1991. Dissertação (Mestrado), 180 p. - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

PALMA, M.S.A., GIUDICI, R. A new reactor for continuous emulsion polymerization: characterization of flow non-ideality, **AIChE 2001 Spring National Meeting**, Houston, 2001.

PAQUET, D.A.; RAY, W.H. Tubular reactor for emulsion polymerization: I. Experimental investigation, **AIChE J.**, vol. 40, nr. 1, 72-87, 1994a.

PAQUET, D.A.; RAY, W.H. Tubular reactor for emulsion polymerization: II. Model comparisons with experiments, **AIChE J.**, vol. 40, nr. 1, 88-96, 1994b.

PATSIGA, R. Syracuse, New York, 1962. Tese (Doutorado)-College of Forestry, New York State University. In: PENLIDIS, A. **Polymer reactor design, optimization and control in latex production technology**, Hamilton, 1986, Tese (Doutorado), 438 p. – McMaster University, Canada.

PENLIDIS, A.; MACGREGOR, J.F.; HAMIELEC, A.E. A theoretical and experimental investigation of the batch emulsion polymerization of vinylacetate, **Polym. Proc. Eng.**, vol. 3, 185-218, 1985.

PENLIDIS, A. **Polymer reactor design, optimization and control in latex production technology**, Hamilton, 1986, Tese (Doutorado), 438 p. – McMaster University, Canada.

PENLIDIS, A.; MACGREGOR, J.F.; HAMIELEC, A.E. Continuous emulsion polymerization: design and control of CSTR trains, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 44, nr. 2, 273-281, 1989.

PIETZSCH, W. **Beitrag zur Auslegung pulsierter Siebbodenextraktoren**, München, 1984. Tese (Doutorado), 250 p. - Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München.

PRAMOJANEY, R. Bethlehem, P.A., 1982. Tese (Doutorado)-Lehigh University. In: PENLIDIS, A. **Polymer reactor design, optimization and control in latex production technology**, Hamilton, 1986, Tese (Doutorado), 438 p. – McMaster University, Canada.

PRATT, H.R.C.; BAIRD, M.H.I. Axial dispersion. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. **Handbook of solvent extraction**, 1. ed., New York, John Wiley & Sons, 1983, p. 199-247.

PRATT, H.R.C.; HANSON, C. Selection, pilot testing and scale-up of commercial extractors. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. **Handbook of solvent extraction**, 1. ed., New York, John Wiley & Sons, 1983, p. 475-95.

PRIEST, W. J. Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate, **J. Phys. Chem.**, v. 56, p. 1077-1082, 1952.

QADER, A.; STEVENS, G.W.; PRATT, H.R.C. Transverse dispersion and maldistribution in pulsed perforated-plate extraction column, **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 37, 2087-2092, 1998.

RAO, K.V.K.; JEELANI, S.A.K.; BALASUBRAMANIAN, G.R. Backmixing in pulsed perforated plate columns, **Can. J. Chem. Eng.**, vol. 56, 120-123, 1978.

RAUSCHER, H.J. **Untersuchungen einer pulsierten Siebboden-Extraktions Kolonne bei extremen Phasenverhältnissen**, München, 1992. Tese (Doutorado), 195 p. - Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München.

RAWLINGS, J.B.; RAY, W.H. Emulsion polymerization reactor stability: simplified model analysis, **AIChE J.**, vol. 33, nr. 10, 1663-77, 1987.

ROUYER, H.; LEBOUHELLEC, J.; HENRY, E.; MICHEL, P. Present study of extraction pulsed columns, **Proceedings of the International Solvent Extraction Conference - ISEC**, 2339-53, 1974.

ROWE, P.M. **Trans. Inst. Chem. Eng. (London)**, vol. 41, CE70, 1963. In: HIMMELBLAU, D.M. **Process analysis by statistical methods**, 1st. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1970.

SALINAS, R.M.; FAIR, J.R. Axial mixing in modern packing, gas and liquid phases: I. Single phase flow, **AIChE J.**, vol. 45, nr. 2, 222-239, 1999.

SCHNEIDER, M. **Etude de procédés de synthèse de latex multipopules à haut extrait séc**, Villerbaune, 2000. Tese (Doutorado), 255 p.-Ecole Doctorale de Chimie, CNRS/CPE.

SCHOLTENS, C.A.; MEULDIJK, J.; DRINKENBURG, A.A.H. Production of copolymers with a predefined intermolecular chemical composition distribution by emulsion polymerization in a continuously operated reactor, **Chem. Eng. Sci.**, vol. 56, 955-962, 2001.

SCHOLTENS, C.A. **Process development for continuous emulsion copolymerization**, Eindhoven, 2002. Tese (Doutorado), 182 p.-Eindhoven Technical University.

SILVERSTEIN, R.M. **Spectrometric identification of organic compounds**, 3. Ed., New York, Wiley & Sons, 1974.

SIMONS, A.J.F. Pulsed packed columns in the production routes to caprolactam, **Chemistry and Industry**, 748-57, 1978.

SIMONS, A.J.F. Pulsed packed columns. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. **Handbook of solvent extraction**, 1. ed., New York, John Wiley & Sons, 1983, p. 343-53.

SOUZA, A.M.F.I. **Simulação do processo de polimerização em emulsão usando modelo com distribuição de tamanho de partículas**, São Paulo, 1999. Dissertação (Mestrado), 73 p. - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

STREITWIESER, A; HEATHCOCK, C.H.; KOSOWER, E.M. **Organische chemie**, 2nd. Ed., VCH, Weinheim, Germany, 1994.

TRIBESS, A. **Influência do transporte de massa e do espaçamento entre pratos na hidrodinâmica e na eficiência de separação em colunas pulsadas de pratos**

perfurados, São Paulo, 1995, Tese (Doutorado), 162 p. - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

TSEN, A.Y.D.; JANG, S.S.; WONG, D.S.H.; JOSEPH, B. Predictive control of quality in batch polymerization using hybrid ANN models, **AIChE Journal**, vol. 42, nr. 2, p. 455-465, 1996.

VAN DIJK, W.J.D. **Pulsed column**. U.S. Patent 201.186, 1935. In: LO, T.C.; BAIRD, M.H.I.; HANSON, C. **Handbook of solvent extraction**, 1. ed., New York, John Wiley & Sons, 1983, p. 355-72.

VEGA, J.R.; GUGLIOTA, L.M.; MEIRA, G.R. Continuous emulsion polymerization of styrene and butadiene. Reduction of off-spec product between steady-states, **Latin America Applied Research**, vol. 25, 77-82, 1995.

WEAST, R.C. **CRC Handbook of chemistry and physics**, 68th. Ed., CRC Press, Boca Raton, 1987.

WEN, C. Y.; FAN, L. T. **Models for flow systems and chemical reactors**, New York, Marcel Dekker, 1975.

YOKOTE, A.L.; PALMA, M.; GIUDICI, R. **Polimerização em emulsão do acetato de vinila em batelada: Estudo da influência da temperatura e do tipo de iniciação**, Anais do 6^o. Congresso Brasileiro de Polímeros, 1724-1727, 2001.

WESTERTEP, K.R.; DIL'MAN, V.V.; KRONBERG, A E. Wave model for longitudinal dispersion: Development of the model, **AIChE Journal**, vol. 41, nr. 9, p. 2013-2028, 1995a.

WESTERTEP, K.R.; DIL'MAN, V.V.; KRONBERG, A E., BENNEKER, A H. Wave model for longitudinal dispersion: Analysis and applications, **AIChE Journal**, vol. 41, nr. 9, p. 2029-2039, 1995b.

APÊNDICES

A - Lista de Publicações Decorrentes deste Trabalho.

B - Caracterização das Emulsões Aquosas de PVAc com Espectrometria de Infravermelho (FTIR).

C - Determinação dos Pesos Moleculares Médios do PVAc com Cromatografia de Permeação de Gel -Exclusão de Tamanhos (GPC-SEC).

D - Análise da Sensibilidade do Modelo ao Número de Pontos de Discretização e ao Incremento de Tempo.

E - Análise Paramétrica.

F - Cálculo dos Diâmetros Médios a Partir dos Momentos ou Quantidades Totais (D_{pb} , A_{pb} , V_{pt}).

G - Resultados dos Ensaio em Batelada.

H - Resultados de Modelagem Matemática: Verificação da Influência do Tempo Médio de Residência.

I - Variáveis, Funções e Constantes do Modelo Dinâmico da Polimerização do Acetato de Vinila em Emulsão.

J - Resultados Experimentais dos Ensaio de Polimerização.

APÊNDICE A

Lista de Publicações Decorrentes deste Trabalho

- Sayer, C., Palma, M., Giudici, R., Modeling Continuous Vinyl acetate Emulsion Polymerization Reactions in a Pulsed Sieve Plate Column, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 41, 1733-1744, 2002.
- Palma, M., Giudici, R., A New Reactor for Continuous Emulsion Polymerization: Characterization of Flow Non-Ideality, *AIChE 2001 Spring National Meeting*, Houston, TX, 22-26/04/2001, USA.
- Palma, M., Sayer, C., Giudici, R., Kinetics of Vinyl Acetate Emulsion Polymerizations in a Pulsed Tubular Reactor. Comparison between Experimental and Simulation Results, *3rd ENPROMER*, Santa Fe, 16-20/09/2001, Argentina.
- Palma, M., Sayer, C., Giudici, R., A New Continuous Reactor for Emulsion Polymerization: Effect of Operational Conditions on Conversion and Particle Number, *7th International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, Hamburg, Alemanha, 8-10/10/2001, *DECHEMA Monogr*, 137, 625-631, 2001.
- Palma, M., Giudici, R., Experimental Determination of Axial Dispersion in Pulsed Sieve Plate Column. Poster, *North American Symposium on Chemical Reaction Engineering – NASCRE 1 Conference 2001*, Houston, TX, 6-9/01/2001, USA.
- Brunello, G., Giudici, R., Palma, M., An Experimental Study of Axial Dispersion in Pulsed Sieve Plate Column, *Anais do 13^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Águas de São Pedro, SP, 24-27/09/2000, Brasil.
- Palma, M., Sayer, C., Giudici, R. Comparação entre reações contínuas de polimerização em emulsão em uma coluna pulsada com pratos perfurados com

reações em batelada, *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1628-1631, Gramado, RGS, 11-15/11/2001.

- Yokote, A., Palma, M., Giudici, R., Polimerização em Emulsão do Acetato de Vinila em Batelada: Estudo da Influência da Temperatura e do Tipo de Iniciação, *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1724-1727, Gramado, RGS, 11-15/11/2001.
- Marinangelo, G., Palma, M., Sayer, C., Giudici, R., Efeito da Alimentação Discreta de Emulsificante nas Reações de Polimerização de Acetato de Vinila em Emulsão, *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1650-1653, Gramado, RGS, 11-15/11/2001.
- Marinangelo, G., Palma, M., Sayer, C., Giudici, R., Efeito do Oxigênio nas Reações de Polimerização em Emulsão de Acetato de Vinila com Alimentações Discretas, *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1658-1661, Gramado, RGS, 11-15/11/2001.
- Yokote, A., Palma, M. and Giudici, R., Polimerização em Emulsão do Acetato de Vinila: Estudo Comparativo de Diferentes Temperaturas, Tipos de Iniciação e Quantidades de Iniciadores, Poster, **MENÇÃO HONROSA** pela participação no *8º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 8º SIICUSP*, São Carlos, 8-10/11/2000.
- Marinangelo, G., Palma, M. and de Paiva, J. L., Polimerização em Emulsão do Acetato de Vinila em Processo Semi-Batelada: Estudo da Influência da Adição Discreta de Monômero e de Emulsificante. Poster, *9º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 9º SIICUSP*, São Paulo, 5-7/11/2001.
- Yokote, A., Palma, M., Giudici, R., Polimerização em Emulsão do Acetato de Vinila: Estudo Comparativo de Diferentes Temperaturas, Tipos de Iniciação e

Quantidades de Iniciadores, *Relatório Interno (Estágio Supervisionado)*, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, 2000.

- Marinangelo, G., Palma, M., de Paiva, J. L. Polimerização em Emulsão do Acetato de Vinila em Processo Semi-Batelada: Estudo da Influência da Adição Discreta de Monômero e de Emulsificante, *Relatório de Bolsa PIBIC*, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da USP, 2001.

APÊNDICE B

Caracterização das Emulsões de PVAc com Espectrometria de Infravermelho (FTIR)

Esta análise foi feita exploratoriamente com o intuito de se familiarizar com esta técnica de análise química qualitativa.

A análise das emulsões aquosas de PVAc, obtidas no final de cada ensaio, para a mesma formulação fornecerá, apenas neste caso, informações qualitativas. No futuro esta técnica poderá ser utilizada, na continuidade deste trabalho, por exemplo, no acompanhamento da reação de polimerização e relacionar a análise de infravermelho com a conversão.

A Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), ou simplesmente IR, identifica qualitativamente pares de átomos ou grupos funcionais e consiste na incidência de radiação eletromagnética, na faixa de comprimento de onda de 2.500 a 15.000 nm, sobre a amostra a ser analisada, e determinação da absorbância (ou transmitância) desta radiação. Ao atravessar a amostra, a radiação poderá ser absorvida ou transmitida, dependendo de sua frequência e da estrutura das moléculas. A energia ganha pela molécula pode produzir aumento da vibração ou da rotação dos átomos ou transferir elétrons para níveis de energia mais altos. A frequência de radiação que determinada molécula pode absorver depende das variações de vibração, rotação ou estado eletrônico permitidos de acordo com sua estrutura. Assim, o espectro de um composto é uma indicação da energia absorvida (ou transmitida) pela substância, para cada frequência.

A amostra é analisada como um filme líquido, com espessura da ordem de 0,01 mm, e os resultados são apresentados na forma de gráficos de transmitância em função do comprimento de onda ou o seu inverso, denominado número de onda.

O IR é uma propriedade altamente característica do composto e esta técnica pode ser utilizada tanto para estabelecer a identidade de dois compostos, como para estabelecer a estrutura de um novo composto.

Esta técnica indica a presença dos átomos usualmente aos pares, sendo que cada grupo de átomos absorve radiação em uma faixa estreita de número de onda, tabelados e disponíveis para comparação.

A faixa de números de onda de 2.000 a 500 cm^{-1} é conhecida como faixa de impressão digital e caracteriza perfeitamente cada composto.

As análises de IR têm a finalidade de identificar de maneira inequívoca certos grupos funcionais pertencentes a uma molécula. Porém, a identidade definitiva do produto só poderá ser feita mediante comparação com o padrão nas mesmas condições.

As alturas dos picos não são determinantes de concentração, mas uma resposta específica de determinados grupamentos em resposta a determinadas frequências de radiação.

Foram feitas análises de IR do acetato de vinila, utilizado na reação de polimerização, e das emulsões aquosas de PVAc produzido. Será feita a comparação dos espectros do PVAc com o do acetato de vinila com o objetivo de identificar a presença dos grupos funcionais de cada composto.

Resultados das Análises de IR.

As análises foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da USP- Laboratório de Infravermelho. O aparelho utilizado é da marca BOMEM, modelo MB-100, com resolução 4 cm^{-1} , faixa de operação de 4000 a 400 cm^{-1} , com transformada de Fourier em co-senos, número de varreduras 96 e frequência de varredura 21 min^{-1} .

Na Figura B.1 apresentam-se os resultados de IR para o acetato de vinila utilizado nos ensaios. Na Figura B.2 apresentam-se os resultados de IR para a emulsão aquosa de PVAc do ensaio 13, que são iguais aos dos ensaios 6, 7, 8, 9, 10 e 12. Nas tabelas B.1 e B.2 estão mostrados os maiores picos de absorção do acetato de vinila e do PVAc, respectivamente.

Figura B.1 - Espectro de infravermelho do acetato de vinila.

Figura B.2 - Espectro de infravermelho da emulsão aquosa de PVAc (Ensaio 13).

O espectro da emulsão aquosa de PAV, Figura B.2, é comum a todos os ensaios realizados, ou seja, não há distinção química provocada pelas condições do processo. A análise da Figura B.2, também como no espectro do acetato de vinila, mostra a presença de hidroxila, ligações simples, carbonila e dupla ligação, porém as diferenças entre as transmitâncias de ambos os espectros são bastante distintas. A presença da dupla ligação no espectro do PAV deve-se à presença de AV não reagido.

O que diferencia o espectro do acetato de vinila, Figura B.1, do espectro da emulsão aquosa de PAV, Figura B.2, é a forte absorção da hidroxila, no segundo espectro, devido à presença de água, e de ligações C—C. A carbonila está presente tanto no acetato de vinila quanto no PAV, o que é evidenciado pelos espectros.

APÊNDICE C

Determinação dos Pesos Moleculares Médios do PAV com Cromatografia de Permeação de Gel-Exclusão de Tamanhos (GPC-SEC)

Esta importante técnica de análise, usualmente, utilizada na determinação da distribuição de pesos moleculares, foi utilizada exploratoriamente neste trabalho com o intuito de se familiarizar com ela e utilizá-la, eventualmente, na continuidade deste trabalho. Os fundamentos desta técnica podem ser vistos em **COLLINS et al. (1995)**.

O equipamento utilizado é um Cromatógrafo Líquido de Alta Pressão (HPLC) SHIMADZU modelo LC-10AD, que consiste de cromatógrafo líquido, forno modelo CTO-10A, detector de radiação UV-VIS, comprimentos de onda 230 e 254 nm, modelo SPD-10A, bomba modelo DGU-2A, 3 colunas cromatográficas supelco Progel TSK-HXL (G5000, G4000 e G3000) em série, de gel de poli(estireno-divinilbenzeno) e software de análise. O eluente utilizado é o tetrahidrofurano (THF) Mallin Krodtt Chrom Ar-HPLC com vazão de 0,9 a 1,0 mL/min. A temperatura utilizada no forno foi de 45°C. Os padrões utilizados são usualmente os poliestirenos. Nesta análise estavam disponíveis poliestirenos, de baixa polidispersidade, de pesos moleculares médios 2.500, 5.000, 17.500, 30.000, 50.000, 95.800 e 184.200 g/gmol. Os padrões devem ser o menos polidispersos possíveis, no entanto, do ponto de vista prático, basta que sejam menos polidispersos do que as amostras a serem analisadas (**GILBERT, 1995**).

MAGALLANES et al. (1996) também utilizou esta técnica com padrões de poliestireno na caracterização de homopolímeros de acetato de vinila ramificados com poli (álcool vinílico), que também era um protetor coloidal do sistema.

Ao se utilizar as colunas descritas acima o equipamento recebe a denominação de Cromatógrafo de Permeação de Gel (GPC) ou Cromatógrafo de Exclusão de Tamanho (SEC) e destina-se à determinação da distribuição de pesos moleculares ou de pesos moleculares médios.

A análise consiste, resumidamente, em ligar o equipamento e seus acessórios, ajustar a vazão do eluente e a temperatura do forno e aguardar (de 2 a 3 horas) até

que o detector de UV-VIS estabilize o que é evidenciado pela linha base horizontal mostrada no painel do computador.

Após a estabilização do aparelho injetava-se uma solução dos padrões de poliestireno e aguardava-se o tempo necessário para a conclusão da análise (cerca de 1 hora), o que corresponde ao retorno da linha de resposta à base do gráfico. Então era possível injetar a amostra a ser analisada (cerca de 20 μL). A injeção tem transbordo e a inicialização da análise é automática.

O peso molecular das amostras deve ter valor próximo ao dos padrões, caso contrário as análises serão imprecisas.

Embora a técnica de GPC-SEC seja a mais apropriada para a determinação da distribuição de pesos moleculares, faremos agora, com o intuito de não fornecer dados imprecisos, apenas o cálculo do peso molecular numérico médio. Esta imprecisão deve-se ao fato de os padrões utilizados na calibração terem peso molecular máximo de 184.000 g/gmol, enquanto nossas amostras tinham pesos moleculares significativamente maiores.

Os pesos moleculares numéricos médios foram calculados com a seguinte expressão:

$$M_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i} \quad (\text{C.1})$$

onde M_i é o peso molecular e n_i o número de mols de cada espécie.

Embora os valores de peso molecular sejam imprecisos, a mesma imprecisão ocorre igualmente em todas as análises e, assim, poderemos comparar os resultados entre si.

Resultados das Análises

Embora a técnica de GPC-SEC seja a mais apropriada para a determinação da distribuição de pesos moleculares, agora, forneceremos apenas os valores de peso molecular numérico médio, M_n , visto que, dispúnhamos de padrão com peso

molecular máximo de 184.200 g/gmol, enquanto que os valores de M_n determinados para as nossas amostras foram significativamente maiores, gerando imprecisões. No entanto, são possíveis comparações dos resultados entre si.

A Tabela C.1 mostra os resultados de M_n para os produtos obtidos em cada ensaio e os calculados obtidos por modelagem matemática.

Diversos fatores podem influenciar os pesos moleculares durante a reação de polimerização (ARAÚJO e GIUDICI, 2001). Por exemplo, ao modificar a temperatura de reação podem-se modificar os pesos moleculares, pois, dependendo das taxas de decomposição do iniciador, da constante da taxa de propagação e da taxa de terminação com a temperatura, os radicais poliméricos podem crescer mais ou menos antes de sofrer uma reação de terminação. No caso de monômeros que apresentam uma constante de transferência de cadeia ao polímero muito elevada, como o acetato de vinila, o aumento da concentração de polímero nas partículas causa um aumento da taxa de transferência ao polímero e, conseqüentemente, um aumento do peso molecular numérico médio.

A temperatura e a concentração de monômero são dois fatores importantes que influenciam os pesos moleculares. Baixas temperaturas e baixas concentrações de monômero conduzem a polímeros com altos pesos moleculares. Neste trabalho a temperatura e a concentração de monômero foram mantidas constantes. A seguir procura-se verificar a influência das condições operacionais (τ e D_{ea}) sobre o peso molecular numérico médio.

Tabela C.1 – Pesos Moleculares Numéricos Médios do PVAc.

Ensaio	τ (min)	D_{ea} (cm ² /s)	$M_{n,exp} \cdot 10^{-5}$ (g/gmol)	$M_{n,calc} \cdot 10^{-5}$ (g/gmol)
6	30	1,53	2,80	6,87
7	30	3,71	2,84	6,19
8	60	2,84	2,45	19,7
9	30	2,25	2,49	6,80
10	60	1,72	2,50	22,2
12	60	0,76	3,83	46,5
13	30	1,53	2,82	6,87

Na Tabela C.1, os ensaios 6 e 13 são réplicas e os resultados de peso molecular numérico médio experimentais têm valores muito próximos, evidenciando uma boa reprodutibilidade do método de analítico e do processo.

Da Tabela C.1 pode-se verificar que M_n cresce com a diminuição da dispersão axial, como mostram os resultados dos ensaios 8, 10 e 12, para $\tau = 60$ minutos. O mesmo é observado para os resultados calculados.

Esta influência não é clara para os ensaios 7, 9 e 13, para $\tau = 30$ minutos.

O aumento de M_n com a diminuição da dispersão axial pode ser explicado como consequência da queda de concentração de monômero ao longo do reator. Para dispersões axiais mais elevadas, o monômero localizado mais a montante do escoamento no reator, é conduzido, por mistura axial, para as regiões mais a jusante, homogeneizando a concentração de monômero no reator: há diminuição da concentração de monômero próximo à entrada e aumento próximo à saída.

A influência de τ sobre M_n não pode ser verificada com os resultados experimentais da Tabela C.1, pois, para cada par de ensaios, com $\tau = 30$ e 60 minutos, as dispersões axiais foram diferentes, devido às diferentes vazões. O efeito da velocidade média do escoamento sobre a dispersão axial é dado pela equação (2.10).

Calculou-se M_n para $D_{ea} = 1,53 \text{ cm}^2/\text{s}$ e para $\tau = 60$ minutos e obteve-se $M_{n,calc} = 15,4 \cdot 10^5 \text{ g/gmol}$, o qual, comparado com $M_{n,calc} = 6,87 \cdot 10^5 \text{ g/gmol}$, do ensaio 13 para $\tau = 30$ minutos, verifica-se que, teoricamente, M_n cresce com o aumento de τ . Este resultado teórico justifica-se com o aumento da conversão de monômero.

A comparação dos resultados experimentais obtidos neste trabalho com os obtidos por **PENLIDIS (1986)**, trabalhando com reator de batelada e formulação semelhante ao do nosso trabalho, mostra que eles têm a mesma ordem de grandeza. Aquele autor, trabalhando também com a técnica de GPC-SEC, obteve valores de M_n de cerca de 400.000 g/gmol.

APÊNDICE D

Análise da Sensibilidade do Modelo ao Número de Pontos de Discretização e ao Incremento de Tempo

A análise da sensibilidade foi feita com base nas condições do ensaio 13. Os valores dos parâmetros utilizados nesta verificação são mostrados na Tabela 4.1 e 5.15 ($\varepsilon = 783,9$ e $D_w = 1,1017 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$).

A verificação da influência do incremento de tempo está mostrada na Figura D.1.

A Figura D.1 mostra que as diferenças obtidas nas curvas calculadas de conversão, tamanho médio e de concentração de partículas é desprezível para $N = 500$.

A verificação da influência do número interno de pontos de discretização está mostrada na Figura D.2

A análise da Figura D.2 mostra que o modelo é sensível ao aumento de N de 25 a 500. Porém, a variação de N de 250 para 500 provocou uma variação da concentração de partículas, N_p , inferior a 5%, em regime permanente. Para a mesma variação de N , as variações nos resultados calculados de conversão e de tamanho médio de partículas, também em regime permanente, foram desprezíveis.

Assim, optou-se pela utilização de $\Delta t = 0,1 \text{ s}$ e $N = 500$ na otimização e simulação numérica dos ensaios. Assim, procuramos garantir que a imprecisão numérica fosse inferior a 5% nos resultados de concentração de partículas, N_p , em regime permanente. A imprecisão numérica nos resultados de conversão e de tamanho médio de partículas será inferior a 5% porque, como se pode ver da Figura D.2, estas grandezas são menos sensíveis ao número de pontos internos de discretização.

Figura D.1 – Influência do intervalo de integração, Δt , sobre a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($N = 500$).

Figura D.2 – Influência do número interno de pontos de discretização, N , sobre a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente ($\Delta t = 0,1$ s).

APÊNDICE E

Análise Paramétrica

A análise paramétrica do modelo foi feita para os parâmetros m_0 , CMC , D_{ea} , T , ε e D_w para as condições do ensaio 13 (Tabela 5.3). A temperatura foi variada em $\pm 4^\circ\text{C}$ sobre a temperatura média e os demais parâmetros em $\pm 20\%$ dos valores mostrados na Tabela 4.1.

Os valores dos parâmetros utilizados na análise paramétrica estão mostrados na Tabela E.1.

Tabela E.1 – Valores dos Parâmetros.

Parâmetro	Valor Original	Valor Mínimo	Valor Máximo
m_0	27,2	21,8	32,6
CMC (gmol/L água)	3,20E-03	2,56E-03	3,84E-03
D_{ea} (dm ² /s)	1,53E-02	1,22E-02	1,84E-02
T_m (°C)	55	51	59
ε	1194,4	955,5	1433,3
D_w	7,85E-08	6,28E-08	9,42E-08

Foi verificada a influência das variações dos parâmetros sobre os resultados de conversão, tamanho médio e concentração de partículas na saída do reator em regime dinâmico e permanente e ao longo do reator em regime permanente.

Os resultados estão mostrados nas Figuras E.1 a E.12.

Figura E.1 – Influência do parâmetro m_0 nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

Figura E.2 – Influência do parâmetro m_0 nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

Figura E.3 – Influência do parâmetro CMC nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

Figura E.4 – Influência do parâmetro CMC nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

Figura E.5 – Influência do parâmetro D_{ea} nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

Figura E.6 – Influência do parâmetro D_{ea} nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

Figura E.7 – Influência do parâmetro T nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

Figura E.8 – Influência do parâmetro T nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

Figura E.9 – Influência do parâmetro ε nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

Figura E.10 – Influência do parâmetro ε nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

Figura E.11 – Influência do parâmetro D_w nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p na saída do reator em regime dinâmico e permanente.

Figura E.12 – Influência do parâmetro D_w nos resultados de a) X , b) D_p e c) N_p ao longo do reator em regime permanente.

A análise das figuras E.1 a E.12 mostra que a influência dos parâmetros estudados é desprezível sobre os resultados de conversão. A única exceção é a influência da temperatura sobre a conversão.

As influências das variações de todos os parâmetros estudados são significativas, e semelhantes, para os resultados de diâmetro médio de partículas, D_p , e concentração de partículas, N_p .

As variações de $\pm 20\%$ dos parâmetros μ e L , não mostrados nesta análise paramétrica, tiveram influências desprezíveis sobre os resultados de conversão, diâmetro médio e concentração de partículas.

APÊNDICE F

Cálculo dos Diâmetros Médios a Partir dos Momentos ou Quantidades Totais

(D_{pt} , A_{pt} , V_{pt})

$$D_{01} = D_{NL} = \frac{D_{pt}}{N_{pt}} \quad \text{Diâmetro Inchado} \quad (F.1)$$

$$D_{02} = D_{NS} = \sqrt{\frac{A_{pt}}{\pi N_{pt}}} \quad \text{Diâmetro Inchado} \quad (F.2)$$

$$D_{03} = D_{NV} = \sqrt[3]{\frac{6 V_{pt}}{\pi N_{pt}}} \quad \text{Diâmetro Inchado} \quad (F.3)$$

$$D_{03,sm} = D_{NV,sm} = \sqrt[3]{\frac{6 V_{pt} (1 - \phi)}{\pi N_{pt}}} \quad \text{Diâmetro Não Inchado} \quad (F.4)$$

$$D_{13} = D_{LV} = \sqrt{\frac{6 V_{pt}}{\pi D_{pt}}} \quad \text{Diâmetro Inchado} \quad (F.5)$$

$$D_{13,sm} = D_{LV,sm} = \sqrt{\frac{6 V_{pt} (1 - \phi)}{\pi D_{pt}}} \quad \text{Diâmetro Não Inchado} \quad (F.6)$$

$$D_{12} = D_{LS} = \frac{A_{pt}}{\pi D_{pt}} \quad \text{Diâmetro Inchado} \quad (F.7)$$

$$D_{23} = D_{SV} = 6 \frac{V_{pt}}{A_{pt}} \quad \text{Diâmetro Inchado} \quad (F.8)$$

$$D_{23,sm} = D_{SV,sm} = 6 \frac{V_{pt}}{A_{pt}} (1 - \phi) \quad \text{Diâmetro Não Inchado} \quad (F.9)$$

APÊNDICE G

Resultados dos Ensaios em Batelada.

Os ensaios em batelada foram realizados com o intuito de validar o modelo matemático, desenvolvido originalmente para esse tipo de processo (PENLIDIS, 1986). A receita da reação de polimerização utilizada nos ensaios está apresentada na Tabela G.1, e também foi utilizada nos ensaios de polimerização no reator contínuo.

Tabela G.1 – Receita da Reação de Polimerização dos Ensaios em Batelada.

Produto	Função	Quantidade (g)	Fração Mássica
Água	Dispersante	480,8	0,8060
Acetato de Vinila	Monômero	112,1	0,1879
Lauril Sulfato de Sódio	Emulsificante	1,73	0,0029
Carbonato de Sódio	Regulador de pH	0,42	0,0007
Persulfato de Sódio	Iniciador	1,43	0,0024

O monômero, emulsificante, regulador de pH e iniciador foram utilizados como fornecidos. A carga inicial do reator foi degaseificada com nitrogênio por um período de 20 minutos a temperatura da reação antes do início da reação. Os resultados dos ensaios estão apresentados na Tabela G.2

Tabela G.2 – Resultados dos Ensaio em Batelada

t (s)	Ensaio TM1			Ensaio TM2		
	X	D_p (nm)	$N_p \cdot 10^{-17}$ (partículas/L látex)	X	D_p (nm)	$N_p \cdot 10^{-17}$ (partículas/L látex)
360	0,2486	73,8	1,91	0,2977	77,2	2,00
540	0,3825	84,0	1,99	0,5647	90,3	2,37
720	0,5269	91,0	2,16	0,6834	96,1	2,38
900	0,6665	98,9	2,13	0,8122	99,9	2,52
1080	0,8037	----	----	0,9112	102,5	2,61
1260	0,9019	107,8	2,22	0,9641	103,7	2,67
1440	0,9539	111,3	2,14	0,9851	105,0	2,63
1620	0,9801	109,4	2,31	0,9895	103,2	2,78
1800	0,9835	112,6	2,13	0,9919	106,6	2,53
2100	0,9875	----	----	0,9960	----	----
2400	0,9951	111,2	2,24	0,9990	106,3	2,57
3000	0,9999	----	----	0,9991	----	----
3600	0,9960	107,8	2,46	0,9982	108,3	2,43
4200	0,9958	----	----	0,9977	----	----
4800	0,9971	105,7	2,61	0,9973	111,4	2,23
5400	0,9971	----	----	0,9957	----	----

APÊNDICE H

Resultados de Modelagem Matemática: Verificação da Influência do Tempo Médio de Residência

Para se verificar teoricamente através do modelo matemático a influência do tempo médio de residência sobre vários resultados, foi feita a simulação mostrada na tabela H.1.

Nesta tabela os resultados para $\tau = 30$ minutos correspondem a situações reais de operação do reator, enquanto que os resultados para $\tau = 60$ minutos, são situações hipotéticas.

Os diâmetros médios mostrados na Tabela H.1 foram calculados a partir dos momentos (ou quantidades totais) através das expressões mostradas no Apêndice F.

A polidispersidade da DTP foi calculada através da seguinte expressão:

$$\gamma_p = \left(\frac{D_{02}}{D_{01}} \right)^2 \quad (\text{H.1})$$

**Tabela H.1 – Verificação da Influência do Tempo Médio de Residência sobre
Os Resultados Calculados.**

<i>Ensaio</i>	D_{eg} (cm ² /s)	τ (min)	X	$N_p \cdot 10^{-16}$ (partícula s/L látex)	R_p (gmol mon/L látex)	$M_n \cdot 10^{-5}$ (gmol)	γ_p	D_{01} (nm)	D_{02} (nm)	D_{03} (nm)	$D_{03,sm}$ (nm)	D_{12} (nm)	D_{13} (nm)	$D_{13,sm}$ (nm)	D_{23} (nm)	$D_{23,sm}$ (nm)
5,6,13	1,53	30	0,904	5,65	1,81	6,87	1,047	167,7	171,6	175,8	168,8	175,6	180,0	169,3	184,6	163,2
----	1,53	60	0,981	2,91	1,32	23,1	1,078	198,5	206,1	214,5	212,8	214,1	222,9	220,4	232,2	226,8
9	2,25	30	0,902	4,71	1,74	6,80	1,057	175,6	180,8	186,3	178,6	185,9	191,7	180,0	198,8	174,1
----	2,25	60	0,975	2,55	1,27	19,9	1,088	204,2	213,0	222,4	220,1	222,2	232,1	228,5	242,6	235,1
7	3,71	30	0,870	3,74	1,67	6,19	1,073	186,5	193,1	200,4	189,4	200,0	208,8	190,9	215,9	182,3
----	3,71	60	0,963	2,26	1,21	16,6	1,101	207,9	218,2	229,0	225,4	229,0	240,3	234,7	252,1	240,6

APÊNDICE I

Variáveis, Funções e Constantes do Modelo Dinâmico da Polimerização do Acetato de Vinila em Emulsão

Área superficial total das micelas

$$A_m(t, z) = (S_T(t, z) - S_{CMC})a_s N_A - A_p(t, z) \quad (\text{dm}^2/\text{L látex})$$

Área superficial inicial da partícula

$$a_{pt} = 3,14159d_{pt}^2 \quad (\text{dm}^2)$$

Área de cobertura de uma molécula de emulsificante

$$a_s = 5.10^{-17} \quad (\text{dm}^2/\text{molécula})$$

Área superficial total das partículas de polímero

$$A_p(t, z) \quad (\text{dm}^2/\text{L látex})$$

Número médio de ramificações de cadeia longa por molécula de polímero

$$B_N$$

Relação entre as constantes de transferência a monômero e a constante de propagação

$$C_m = k_{jm}/k_p$$

Relação entre as constantes de transferência a polímero e a constante de propagação

$$C_p = k_{fp}/k_p$$

Densidade do monômero

$$d_M = 930 \quad (\text{g/L})$$

Densidade do polímero

$$d_{po} = 1150 \quad (\text{g/L})$$

Diâmetro inicial da partícula de polímero

$$d_{pt} = 50.10^{-9} \quad (\text{dm})$$

Diâmetro total das partículas de polímero

$$D_{pt}(t,z) \quad (\text{dm/L látex})$$

Coeficiente de difusão dos radicais monoméricos na água

$$D_w \quad (\text{dm}^2/\text{s})$$

Fator de eficiência de decomposição do iniciador

$$f = 0,7$$

Taxa de geração líquida de partículas

$$f(t, z) = \rho(t, z) \frac{A_m(t, z)k_v + \mu(1 - LA_p(t, z)k_v / 4)}{A_m(t, z)k_v + \mu(1 - LA_p(t, z)k_v / 4) + \varepsilon A_p(t, z)k_v} \quad (\text{partículas/s L látex})$$

Concentração do iniciador na fase aquosa

$$I_w(t, z) \quad (\text{gmol/L látex})$$

Constante da taxa de captura de radicais

$$k_{ab} \quad (\text{dm/s})$$

Constante da taxa de decomposição do iniciador

$$k_d = 2,54.10^{17} \exp(-33320/ R(T + 273)) \quad (\text{s}^{-1})$$

Constante da taxa de transferência para o monômero

$$k_{fm} = 3,7237.10^6 \exp(-9895/ R(T + 273)) \quad (\text{L/gmol s})$$

Constante da taxa de transferência para o polímero

$$k_{fp} = 1,4183 \cdot 10^6 \exp(-8947 / R(T + 273)) \quad (\text{L/gmol s})$$

Constante da taxa de nucleação homogênea

$$k_{ho} \quad (\text{s}^{-1})$$

Constante específica da taxa de nucleação homogênea

$$k_h \quad (\text{s}^{-1})$$

Constante da taxa de nucleação micelar

$$k_m \quad (\text{dm/s})$$

Constante da taxa de propagação

$$k_p = 1,8669 \cdot 10^7 \exp(-5606 / R(T + 273)) \quad (\text{L/gmol s})$$

Constante da taxa de propagação com dupla ligação

$$k_p^* = (k_p^*)_0 \exp(-(A_1 X(t, z) + A_2 X(t, z)^2 + (A_3/2) X(t, z)^3)) \quad (\text{L/gmol s})$$

Termo pré-exponencial da constante da taxa de propagação com dupla ligação

$$(k_p^*)_0 \quad (\text{L/gmol s})$$

Razão entre o volume da fase de emulsão pela fase aquosa

$$k_v = 1 + \frac{M_F MW}{d_M} \quad (\text{L látex/L água})$$

Relação entre a constante de propagação em dupla ligação terminal e a constante de propagação

$$K = k_p^* / k_p$$

Comprimento crítico de difusão

$$L = 8 \cdot 10^{-5} \quad (\text{dm})$$

Coeficiente de partição dos radicais monoméricos entre as fases aquosa e partícula

$$m_0 = 27,2$$

Concentração de monômero na alimentação

$$M_F \quad (\text{gmol/L água})$$

Peso molecular numérico médio

$$M_n(t, z) = \frac{Q_1^1(t, z)}{Q_0^1(t, z)} MW \quad (\text{g/gmol})$$

Concentração de monômero nas partículas de polímero

$$M_p = \phi(t, z) \frac{d_M}{MW} \quad (\text{gmol/L})$$

Concentração total de partículas de polímero

$$N_p(t, z) \quad (\text{partículas/L látex})$$

Enésimo momento da distribuição de pesos moleculares

$$Q_n(t, z)$$

Momento modificado

$$Q_n^1(t, z) = Q_n(t, z) V_p(t, z)$$

Constante universal dos gases

$$R = 1,987 \quad (\text{cal/gmol K})$$

Variável auxiliar

$$RATIO = \frac{(1 + KQ_{1m}(t, z) / M_p)}{C_m + C_p Q_{1m}(t, z) / M_p}$$

Taxa de polimerização global

$$R_p(t, z) = (1 - \phi(t, z)) \frac{d_p}{MW} \lambda' \xi(t, z) A_p(t, z) \quad (\text{gmol monômero/ L látex s})$$

Concentração micelar crítica

$$S_{CMC} = 3,2 \cdot 10^{-3} \quad (\text{gmol/L água})$$

Concentração total de emulsificante no reator

$$S_T(t, z) \quad (\text{gmol/L látex})$$

Volume total das partículas de polímero

$$V_p(t, z) \quad (\text{L/ L látex})$$

Volume inicial das partículas de polímero

$$v_{pi} = 3,14159 d_{pi}^3 / 6 \quad (\text{dm}^3)$$

Conversão total de monômero

$$X(t, z)$$

Conversão crítica de monômero na qual as gotículas de monômero desaparecem

$$X_c = 0,2$$

Número médio de radicais por volume de partícula

$$Y_{AVE} = \frac{Y_{OTOR}(t, z)}{V_p(t, z)} \quad (\text{radicais/L})$$

Concentração total de radicais por litro de látex

$$Y_{OTOR} = \lambda' \xi(t, z) A_p(t, z) \left(\frac{d_p}{k_p d_M} \right) \left(\frac{1 - \phi(t, z)}{\phi(t, z)} \right) \quad (\text{gmol/L látex})$$

Razão da constante de captura de radicais pela constante de nucleação micelar

$$\varepsilon$$

Função de tempo

$$\varepsilon(t, z) = \frac{1}{1 - \phi(t, z)} \frac{\left(1 - \frac{d_M}{d_{po}}\right) - 1}{\left(1 - \left(1 - \frac{d_M}{d_{po}}\right) X(t, z)\right)^2} \frac{k_V R_p(t, z)}{M_F} \quad (\text{s}^{-1})$$

onde $\varepsilon(t, z) = 0$ para $X(t, z) \leq X_c$

Constante

$$\lambda' = \left(\frac{k_p d_M}{N_A d_p} \right) \left(\frac{f k_d m_0 k_p N_A}{12 \pi D_w \delta k_{fm}} \right)^{1/2} \quad (\text{dm}^2/\text{gmol}^{1/2}\text{s})$$

Razão da constante de nucleação homogênea pela constante de nucleação micelar

$$\mu = k_{ho}/k_m \quad (\text{dm}^{-1})$$

Função de tempo

$$\xi(t, z) = \frac{\phi(t, z)}{1 - \phi(t, z)} \frac{I_w(t, z)^{1/2}}{A_p(t, z)^{1/2}} \quad (\text{gmol}^{1/2}/\text{dm})$$

Taxa de produção de radicais pela decomposição de iniciador e pela desorção das partículas

$$\rho(t, z) = 2 f k_d I_w(t, z) + \left(\frac{12 \pi f k_d N_A D_w \delta k_{fm}}{m_0 k_p} \right)^{1/2} \frac{I_w(t, z)^{1/2}}{A_p(t, z)^{1/2}} N_p(t, z) \quad (\text{radicais/s L látex})$$

Fração volumétrica de monômero na partícula de polímero

$$\phi(t, z) = \frac{1 - X(t, z)}{1 - X(t, z) \left(1 - \frac{d_M}{d_{po}}\right)}$$

onde $X(t, z) = X_c$ para $X(t, z) \leq X_c$

APÊNDICE J

Resultados Experimentais dos Ensaio de Polimerização.

Todos os resultados dos ensaios de polimerização estão apresentados nas tabelas J.1 a J.16.

Tabela J.1 - Resultados de Diâmetro Médio de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 5).

t (s)	X	D_{pz} (nm)
360	----	----
960	----	----
1260	----	124,7
1560	----	----
1860	----	----
2160	----	156,7
2460	----	----
2760	----	167,8
3360	----	----
3960	----	----
4560	----	----
5160	----	165,3
5760	----	----
6360	----	----
6960	----	174,3

Tabela J.2 - Resultados de Diâmetro Médio de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 5).

H (m)	X	D_{pz} (nm)
0	----	
1	----	147,0
2	----	152,7
3	----	163,4
4	----	165,2
5	----	164,4

Tabela J.3 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 6).

t (s)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
360	0	----	----
960	0	----	----
1260	0	----	----
1560	0,06071	131,3	8,5E+15
1860	0,42247	135,8	5,4E+16
2160	0,72854	139,5	8,5E+16
2460	0,84510	----	----
2760	0,91473	152,8	8,1E+16
3360	0,92421	----	----
3960	0,92018	----	----
4560	0,93353	166,1	6,5E+16
5160	0,95074	----	----
5760	0,95641	----	----
6360	0,95880	----	----
6960	0,91229	166,7	6,3E+16
7560	0,93134	----	----
8160	0,94567	----	----
8760	0,93208	----	----
9360	0,93448	----	----
9960	0,90990	----	----
10560	0,93013	168,6	6,2E+16

Tabela J.4 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 6).

H (m)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
0	----	----	----
1	0,22093	153,6	1,6E+16
2	0,48142	155,9	3,6E+16
3	0,82374	161,5	5,0E+16
4	0,92856	166,4	6,2E+16
5	0,94848	168,6	6,2E+16

Tabela J.5 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 7).

t (s)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
360	0	----	----
960	0	----	----
1260	0,0394	90,8	1,63E+16
1560	0,2107	100,1	6,49E+16
1860	0,4089	119,9	7,33E+16
2160	0,5779	140,7	6,41E+16
2460	0,6744	----	----
2760	0,7044	----	----
3360	0,7541	----	----
4020	0,7724	----	----
4560	0,7494	190,2	3,36E+16
5160	0,7372	----	----
5760	0,7675	----	----
6360	0,7861	----	----
6960	0,7977	190,7	3,55E+16
7560	0,7815	----	----
8160	0,7659	----	----
8760	0,7923	----	----
9360	0,7902	----	----
9960	0,7478	----	----
10560	0,7544	190,0	3,40E+16

Tabela J.6 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 7).

H (m)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
0	0,00707	----	----
1	0,09924	169,2	6,33E+15
2	0,27483	169,2	1,75E+16
3	0,44883	177,8	2,47E+16
4	0,64884	186,4	3,09E+16
5	0,75442	190,0	3,40E+16

Tabela J.7 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 8).

t (s)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
120	0	----	----
720	0	----	----
1320	0	----	----
1620	0	123,4	0,00E+00
1920	0,02753	129,4	3,93E+15
2220	0,09260	134,8	1,17E+16
2520	0,19720	149,5	1,82E+16
2820	0,27931	159,7	2,12E+16
3120	0,36053	167,9	2,35E+16
3420	0,45057	178,2	2,46E+16
3720	0,53851	188,7	2,48E+16
4020	0,60122	199,6	2,34E+16
4320	0,65299	204,0	2,38E+16
4920	0,74790	225,4	2,02E+16
5520	0,81817	236,2	1,92E+16
6120	0,87058	236,6	2,03E+16
6720	0,90371	239,7	2,03E+16
7380	0,93535	242,0	2,04E+16
7920	0,94106	237,7	2,16E+16
8520	0,95148	241,3	2,09E+16
9120	0,94425	247,5	1,92E+16
9720	0,94786	246,8	1,95E+16
10320	0,93429	240,3	2,08E+16
10920	0,98325	245,9	2,04E+16
11520	0,96322	245,6	2,01E+16
12120	0,97128	244,8	2,05E+16
12720	0,96243	246,5	1,98E+16
13320	0,95213	238,0	2,18E+16
13920	0,95732	243,5	2,05E+16
14520	0,96001	245,9	1,99E+16
15120	0,96302	----	----
15720	0,95406	243,0	2,05E+16
16380	0,95896	----	----
16980	0,95599	255,6	1,77E+16
17520	1,00968	----	----
18120	0,97407	261,0	1,69E+16
18720	0,94703	----	----
19320	0,95247	257,8	1,72E+16
19920	0,95032	----	----
20520	0,94845	258,5	1,70E+16
21300	0,95654	255,0	1,78E+16

Tabela J.8 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 8).

H (m)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
0	0	0	----
1	0,72229	252,2	1,39E+16
2	0,95110	252,0	1,84E+16
3	0,81901	250,0	1,62E+16
4	0,97376	258,8	1,74E+16
5	0,95654	255,0	1,78E+16

Tabela J.9 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 9).

t (s)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
360	0	----	----
960	0	----	----
1170	0	103,8	0,00E+00
1380	0	112,7	0,00E+00
1560	0,19530	120,8	3,42E+16
1860	0,47213	124,3	7,59E+16
2160	0,82048	135,6	1,02E+17
2460	0,83681	152,2	7,33E+16
2760	0,89880	169,5	5,70E+16
3360	0,89926	181,1	4,68E+16
3960	0,91868	174,5	5,34E+16
4560	0,92471	173,8	5,44E+16
5160	0,89253	170,0	5,61E+16
5760	0,89925	178,9	4,85E+16
6360	0,9106	175,1	5,24E+16
6960	0,93477	172,0	5,67E+16
7560	0,90610	175,5	5,18E+16
8160	0,93283	184,9	4,56E+16
8760	0,93349	----	----
9360	0,92710	175,2	5,33E+16
9960	0,92721	173,7	5,47E+16

Tabela J.10 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 9).

H (m)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
0	0	0	----
1	0,234189	135	2,94E+16
2	0,462132	154,5	3,87E+16
3	0,715976	169,3	4,56E+16
4	0,909924	177,2	5,05E+16
5	0,927212	173,7	5,47E+16

Tabela J.11 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 10).

t (s)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
120	0	----	----
720	0	----	----
1320	0	----	----
1620	0	458,8	0,00E+00
1920	0	----	----
2220	0,03846	134,4	4,89E+15
2520	0,11964	----	----
2820	0,19209	152,8	1,66E+16
3120	0,29238	----	----
3420	0,38848	172,4	2,34E+16
3720	0,46707	----	----
4020	0,55890	193,8	2,37E+16
4320	0,62683	----	----
4620	0,69448	210,3	2,31E+16
4920	0,74894	----	----
5520	0,84939	223,7	2,34E+16
6120	0,91138	----	----
6720	0,93289	228,5	2,42E+16
7320	0,94947	----	----
7920	0,94981	222,8	2,65E+16
8520	0,96310	----	----
9120	0,95716	218,5	2,83E+16
9720	0,94373	----	----
10320	0,92715	220,8	2,66E+16

Tabela J.12 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 10).

H (m)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
0	0,03740	199,7	1,45E+15
1	0,46265	200,2	1,78E+16
2	0,90453	211,5	2,95E+16
3	0,92733	214,5	2,90E+16
4	0,93326	220,2	2,70E+16
5	0,92715	220,8	2,66E+16

Tabela J.13 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 12).

t (s)	X	D_{pz} (nm)	N_p (partículas/L látex)
120	0	----	----
720	0	----	----
1320	0	----	----
1920	0	----	----
2520	0	----	----
2820	0,03719	133,2	4,86E+15
3120	0,17555	----	----
3420	0,34303	136,8	4,14E+16
3720	0,50878	----	----
4020	0,63313	151,7	5,60E+16
4320	0,76054	----	----
4620	0,82985	169,7	5,25E+16
4920	0,88055	----	----
5220	0,91193	187,7	4,26E+16
5520	0,93061	----	----
5820	0,94191	203,3	3,46E+16
6120	0,94805	----	----
6420	0,95565	213,0	3,06E+16
6720	0,96563	----	----
7020	0,96178	211,0	3,16E+16
7320	0,96225	----	----
7920	0,94761	----	----
8520	0,94053	216,5	2,86E+16
9120	0,94767	218,0	2,83E+16
9720	0,94268	----	----
10320	0,93942	217,1	2,84E+16

Tabela J.14 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 12).

H (m)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
0	0	148,1	0,00E+00
1	0,41486	192,8	1,79E+16
2	0,87141	216,5	2,65E+16
3	0,88728	214,3	2,78E+16
4	0,92328	218,1	2,75E+16
5	0,93942	217,1	2,84E+16

Tabela J.15 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas na Saída do Reator em Regime Dinâmico e Permanente (Ensaio 13).

t (s)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
960	0	----	----
1260	0	----	----
1560	0,04143	124,7	6,60E+15
1860	0,52346	121,0	9,13E+16
2160	0,79333	123,7	1,29E+17
2460	0,88081	144,0	9,11E+16
2760	0,92470	156,0	7,52E+16
3060	0,93267	----	----
3480	0,93838	162,3	6,78E+16
3660	0,96869	----	----
3960	0,93719	----	----
4260	0,93702	----	----
4560	0,95334	168,6	6,14E+16
4920	0,94310	----	----
5160	0,95688	----	----
5460	0,93758	----	----
5760	0,92583	164,7	6,40E+16
6420	0,97147	----	----
6660	0,96734	----	----
6960	0,95713	169,7	6,05E+16
7260	0,96115	----	----
7560	0,94053	----	----
7860	0,94223	----	----
8160	0,94848	171,1	5,85E+16
8580	0,94677	----	----
8760	0,95621	----	----
9060	0,93863	----	----

9360	0,92324	170,9	5,71E+16
9660	0,93570	----	----
10020	0,91635	----	----
10260	0,92465	----	----
10560	0,92429	170,5	5,76E+16

Tabela J.16 - Resultados de Conversão, Diâmetro Médio de Partículas e Concentração de Partículas ao longo do Reator em Regime Permanente (Ensaio 13).

H (m)	X	D _{pz} (nm)	N _p (partículas/L látex)
0	0,00673	200,8	2,57E+14
1	0,22093	142,2	2,37E+16
2	0,48142	147,2	4,66E+16
3	0,82374	161,0	6,10E+16
4	0,92856	168,5	6,00E+16
5	0,94848	170,5	5,91E+16